



**HAL**  
open science

# Les liaisons halogènes en solution : de l'activation électrochimique à l'organocatalyse

Marie Stacey Alvarez

► **To cite this version:**

Marie Stacey Alvarez. Les liaisons halogènes en solution : de l'activation électrochimique à l'organocatalyse. Catalyse. Université Paris Cité, 2021. Français. NNT : 2021UNIP7076 . tel-03642792

**HAL Id: tel-03642792**

**<https://theses.hal.science/tel-03642792>**

Submitted on 15 Apr 2022

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

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



Université de Paris  
**THÈSE DE CHIMIE**

**LES LIAISONS HALOGENES EN SOLUTION :  
DE L'ACTIVATION ELECTROCHIMIQUE A  
L'ORGANOCATALYSE**

Écrite et soutenue par

**Marie Stacey ALVAREZ**

**le 13 décembre 2021**

*Spécialité: Electrochimie*

Directrice de Thèse: Docteur Claire Fave

École Doctorale de Chimie Physique et Chimie Analytique de Paris Centre – ED388

Laboratoire d'électrochimie moléculaire (LEM)-UMR 7591

Équipe électrochimie et ingénierie d'assemblages supramoléculaires (ELIAS)

**JURY:**

Pr. Xavier BUGAUT	Université de Strasbourg	Rapporteur
Dr. Neus VILÀ	Université de Nancy	Rapportrice
Pr. Hyacinthe RANDRIAMAHAZAKA	Université de Paris	Examinateur
Pr. Hélène GÉRARD	Sorbonne Université	Examinatrice
Dr. Christophe BUCHER	Ecole Normale Supérieure de Lyon	Examinateur
Dr. Claire FAVE	Université de Paris	Directrice
Pr. Bernd SCHÖLLHORN	Université de Paris	Co-encadrant



# RÉSUMÉ

La liaison halogène (XB) est une interaction faible, non-covalente et attractive entre un atome d'halogène présentant une région électrophile et une base de Lewis. La molécule halogénée est définie comme donneur de liaison halogène (XBD). Les travaux présentés dans cette thèse, intitulée « La liaison halogène en solution : De l'activation électrochimique à la catalyse », ont pour objectif principal de mettre en évidence le rôle fondamental que peut apporter l'utilisation de l'électrochimie aussi bien pour des études dans le domaine de la reconnaissance moléculaire vis-à-vis d'anions et de molécules neutres, que de la réactivité chimique et de la catalyse. Ainsi, cette thèse se divise en 6 chapitres:

Le premier chapitre propose, via une étude bibliographique, de définir la XB et de mettre en avant quelques applications et méthodes analytiques utilisées pour sa mise en évidence et sa quantification en solution. Une attention plus particulière est apportée sur les études électrochimiques, et plus particulièrement l'activation et le contrôle électrochimique des XBs en solution.

Afin de développer des méthodes et analyses dans l'idée d'aller vers une chimie « plus verte » et plus respectueuse de l'environnement, le chapitre 2 est centré sur l'étude de 3 liquides ioniques à base de sels d'imidazolium et leur utilisation dans le domaine de la détection de la XB. En effet, l'utilisation des liquides ioniques (ILs) est une alternative aux solvants organiques généralement toxiques et polluants. Ainsi, une courte introduction présente les caractéristiques principales, notamment électrochimiques, de ces systèmes et leur utilisation dans le domaine des XBs. Une seconde partie décrit la synthèse et la caractérisation de ces différents composés.

La détection et l'activation de la XB par électrochimie dans ces milieux complexes sont ensuite étudiées. Le chapitre 3 présente un bref état de l'art de quelques dérivés électrochimiquement détectables en milieu ILs, puis l'impact de leur nature sur l'oxydation de différentes bases de Lewis est étudié. Dans cette étude, plusieurs méthodes analytiques ont été utilisées telles que la RMN, la diffraction de rayons X et des techniques électrochimiques afin de mettre en évidence le caractère XBD du IL mono iodé synthétisé.

Une étude complémentaire d'un système XB plus complexe est présentée dans le chapitre 4. Dans une première partie est décrit l'impact de la nature des ILs, en tant qu'électrolyte support dans un solvant organique, sur l'activation et le suivi électrochimique de la formation d'un complexe XB entre l'anion chlorure et des dérivés iodo-tétrathiafulvalènes. Dans une seconde partie, cette même étude est réalisée directement dans les ILs purs.

Le cinquième chapitre se propose de comparer la force de différents XBDs, électroactifs ou non, via un dosage compétitif. Trois dérivés sont étudiés à savoir le dérivé imidazolium iodé ( $[I-EMim^+][NTF_2^-]$ ) décrit précédemment, un dérivé iodoperfluoroalcane ( $I-C_6F_{13}$ ), et un dérivé iodolium (molécule iodée (III) hypervalente). Les résultats montrent que le dérivé iodolium peut être considéré comme le plus fort XBD dans les conditions utilisées. Son affinité est étudiée et quantifiée vis-à-vis de différentes bases de Lewis et des variations structurelles du cœur iodolium permettent d'établir des relations structures/activité.

Enfin, un chapitre d'ouverture présente quelques résultats préliminaires sur des réactions d'organocatalyse gouvernées par la XB. La capacité de différents donneurs est testée notamment sur la réaction de transformation du CO<sub>2</sub> en dérivés carbonates cycliques via l'ouverture d'un époxyde. De plus, de nouveaux catalyseurs XBDs pour des réactions d'abstraction d'halogène sont décrits et quelques résultats préliminaires sont présentés.

Pour finir, une conclusion et des perspectives sont discutées.

Mots clés : Liaison halogène, électrochimie, chimie supramoléculaire, interaction faible, constante de liaison, catalyse, organocatalyse, liquide ionique.

# SUMMARY

The halogen bond (XB) is a weak, non-covalent and attractive interaction between a halogen atom with an electrophilic region and a Lewis base. The halogenated molecule is defined as a halogen binding donor (XBD). The main objective of the work presented in this thesis, entitled « Halogen Bond in solution: from electrochemical activation to organocatalysis », is to highlight the fundamental role that electrochemistry can bring for studies in the field of molecular recognition, chemical reactivity, and catalysis. This thesis is divided into 6 chapters:

The first chapter proposes, through a bibliographical study, to define the XB and show some applications and analytical methods used for its detection and quantification in solution. Particular attention is paid to electrochemical studies, for the electrochemical activation and control of XBs in solution

In order to develop methods and analyses with the idea of moving towards a «greener» and more environmentally friendly chemistry, the second chapter focuses on the study of 3 ionic liquids based on imidazolium salts and their use in the field of XB detection. The use of ionic liquids (ILs) is an alternative to generally toxic and polluting organic solvents. Thus, a short introduction presents the main characteristics, particularly electrochemical, of these systems and their use in the field of XBs. A second part describes the synthesis and characterization of these different compounds.

The detection and activation of XB by electrochemistry in these environments is then investigated. Chapter 3 presents a brief state-of-the-art of some electrochemically detectable compounds in ILs, then the impact of their nature on the oxidation of different Lewis bases is studied. In this study, several analytical methods were used such as NMR, X-ray diffraction and electrochemical techniques to investigate the XBD properties of the synthesized mono-iodized IL.

A further study of a more complex XB system is presented in Chapter 4. The first part described the impact of the nature of the ILs, as a supporting electrolyte in an organic solvent, on the activation and electrochemical monitoring of the formation of an XB complex between chloride anion and iodine-tetrathiafulvalene derivatives. The second part, this same study is carried out directly in the pure ILs.

The fifth chapter proposes to compare the strength of different XBDs, electroactive or not, via a competitive titration. Three derivatives are studied: the previously described iodized imidazolium derivative ([I-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]), an iodoperfluoroalkane derivative (I-C6F13), and an iodolium derivative. The results show that the iodolium derivative can be considered the strongest XBD under the conditions used. Its affinity is studied and quantified vis-à-vis different Lewis bases and structural variations of the iodolium core allow to establish structural/activity relationships.

Finally, an opening chapter presents some preliminary results on organocatalysis reactions governed by XB. The capacity of different donors is tested on the reaction of CO<sub>2</sub> insertion into styrene oxide. In

addition, new XBDs catalysts for halogen abstraction reactions are described and some preliminary results are presented.

Finally, a conclusion and perspectives are discussed.

Keywords: Halogen bond, electrochemistry, supramolecular chemistry, weak interaction, bonding constant, catalysis, organocatalysis, ionic liquid.

# REMERCIEMENT

Après une grève des transports, les gilets jaunes, une nouvelle grève des transports, les gilets jaunes à nouveau, le confinement, le déconfinement et le reconfinement, ma thèse est enfin terminée. Cette page est consacrée à toutes les personnes avec qui j'ai pu travailler, échanger ou juste croiser.

Dans un premier temps, je souhaite remercier la Pr Neus Vilà et le Pr Xavier Bugaut qui ont accepté d'être les rapporteurs de ma thèse, ainsi que le Pr Hyacinthe Randriamahazaka, la Pr. Hélène Gérard et le Dr. Christophe Bucher pour leur présence dans mon jury. Vos remarques et questions ont été très enrichissantes.

Je souhaiterais ensuite remercier ma directrice de thèse, la Dr Claire Fave et mon co-encadrant le Pr Bernd Schollhörn, tout d'abord pour m'avoir acceptée dans leur équipe, ensuite pour leur encadrement scientifique, leur disponibilité et leurs conseils. Je vous remercie de m'avoir fait confiance et de m'avoir soutenue malgré les différentes responsabilités que j'ai prises au laboratoire, à l'école doctorale et à l'université en parallèle de mes travaux.

Je remercie chaleureusement le reste de l'équipe, Irène, Sylvain, et Audrey, avec qui j'ai pu échanger et qui m'ont aidée lorsque j'en ai eu besoin. Un grand merci également au Dr Sihem Groni, pour son optimisme, son empathie et sa joie de vivre qui m'ont été d'un grand secours aux moments les plus difficiles de ma thèse. Je n'oublie pas les autres membres qui sont passés brièvement dans notre équipe pendant ces trois ans, notamment Simon, Max, et Cédric. Avec une pensée particulière pour Cédric Houzé qui a su en un rien de temps maîtriser la manip sèche-cheveux et qui a tellement bien travaillé que j'ai dû écrire un chapitre supplémentaire à mes travaux à la dernière minute, ENJOY !

Je remercie par ailleurs les membres du LEM, tout d'abord la directrice, Elodie Anxolabéhère et le directeur adjoint Julien Bonin pour m'avoir accueillie et supporté mes réclamations syndicalistes à chaque conseil de laboratoire. Je remercie tous les autres membres de l'UFR de chimie, chercheurs et enseignants-chercheurs qui ont été présents pour répondre à toutes mes questions ainsi que l'équipe technique notamment Mustapha, Esther, Daniel, Julie, Rabia et Alexandra sans qui les laboratoires ne sauraient fonctionner.

J'en profite pour remercier les ressources humaines et la sécurité de l'université qui n'ont pas manqué d'ingéniosité pour compliquer la vie des nombreux doctorants et post-doctorants en panique que j'ai pu recevoir dans mon bureau ainsi qu'à la diversité des problèmes qu'ils ont pu créer. Grace à eux j'ai appris la diplomatie et la patience (ou pas).

Ce paragraphe se consacre à mes collègues et camarades dans la douleur. D'abord, je vous remercie de m'avoir fait confiance pendant 2 ans pour vous représenter. Ensuite je m'excuse pour toutes les fois où j'ai pu vous tourmenter, c'est plus fort que moi je suis une emmerdeuse mais « qui aime bien, châtie bien ». Merci à notre père Noël suicidaire Thomas pour toutes les blagues trop longues et sinistres, comment survivre sans toi ? Justine pour avoir enrichie mon vocabulaire en perchois justinien, langue parlée que par un groupe très sélecte vivant non loin de Chicago ; Mikachou ma licorne mélenchoniste au rire ravageur ; Grace ma partenaire des longues soirées au laboratoire, Aude



la mangeuse de graines, Francesco le deuxième rayon de soleil du laboratoire (après Sihem bien sûr), Julian toujours présent pour un conseil en relation conjugale tout droit sorti de playboy magazine édition 1931 ; et Nikos pour les nombreux « j'ai une question » et ses mélanges culinaires révolutionnaires. Enfin, je remercie Dorian et Martin pour le nombre incalculable d'heures à boire du café, faire des mots croisés, et récurer les endroits les plus improbables de ce labo. Ce RDV « 8H30 café » a souvent été LA raison pour me lever le matin et ne pas lire de publi entre deux injections. Je remercie également tous les autres que je n'ai pas cité, partenaires de bureau, de labo, de bar ... que ce soit pour quelques mois ou plusieurs années, pour les rires et les engueulades !

Je remercie bien évidemment ma mère et toute ma belle-famille pour leur soutien. Mes derniers mots de remerciement iront à Sarah, mon amie de toujours, et Clément mon compagnon et partenaire dans la vie, pour leur présence, leur écoute tout au long de cette thèse ainsi que leur aide précieuse lors de la rédaction de ce manuscrit.

# TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ .....	1
REMERCIEMENT .....	5
TABLE DES MATIÈRES .....	7
ABRÉVIATIONS .....	9
<b>CHAPITRE 1 : LA LIAISON HALOGÈNE EN SOLUTION, UN RAPIDE ÉTAT DE L'ART .....</b>	<b>11</b>
1.1 INTRODUCTION ET CONTEXTE .....	13
1.2 LES LIAISONS HALOGENES (XB).....	13
1.2.1 Définition de la liaison halogène.....	13
1.2.2 Histoire de la liaison halogène.....	13
1.2.3 Aspects et nature de la liaison halogène.....	15
1.3 METHODES DE CARACTERISATION EN SOLUTION .....	18
1.3.1 La résonance Magnétique Nucléaire (RMN).....	18
1.3.2 La spectroscopie ultra-violet (UV-vis).....	26
1.3.3 La spectroscopie infra rouge (IR).....	28
1.3.4 La titration calorimétrique isotherme (ITC) .....	30
1.3.5 Avantages et inconvénients des différentes techniques présentées .....	31
1.4 CARACTERISATION DE LA LIAISON HALOGENE PAR ELECTROCHIMIE .....	32
1.4.1 Liaison halogène et électrochimie : concepts et méthodes.....	33
1.4.2 Accepteurs et donneurs de liaison halogène rédox actifs.....	34
1.4.3 Les points à retenir sur la détection de la liaison halogène par électrochimie.....	43
1.5 CONCLUSION .....	44
<b>CHAPITRE 2 : LA LIAISON HALOGÈNE ET LES LIQUIDES IONIQUES .....</b>	<b>45</b>
2.1 LES INTERACTIONS NON-COVALENTES DANS LES LIQUIDES IONIQUES .....	48
2.1.1 Interactions ioniques et dispersives.....	48
2.1.2 Liaison hydrogène (HB).....	50
2.1.3 Liaison halogène (XB) .....	50
2.2 PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES CLES POUR L'ÉTUDE ELECTROCHIMIQUE DES LIQUIDES IONIQUES .....	53
2.3 SYNTHÈSE ET CARACTERISATION DES LIQUIDES IONIQUES ETUDIÉS .....	57
2.3.1 Synthèse des dérivés imidazolium.....	57
2.3.2 Caractérisations physico-chimiques des ILs.....	61
2.3.3 Comportement électrochimique des trois liquides ioniques .....	66
2.4 CONCLUSION .....	70
<b>CHAPITRE 3 : L'OXYDATION D'ANIONS DANS LES LIQUIDES IONIQUES .....</b>	<b>71</b>
3.1 ÉTAT DE L'ART SUR L'OXYDATION DE QUELQUES ANIONS DETECTÉS PAR ELECTROCHIMIE EN MILIEU LIQUIDE IONIQUES .....	73
3.1.1 Les Halogénures.....	73
3.1.2 Autres anions.....	76
3.1.3 Ce qu'il faut retenir .....	78
3.2 LES ANIONS COMME ACCEPTEURS DE LIAISON HALOGENE .....	79
3.2.1 Affinité entre les liquides ioniques et les bases de Lewis. ....	79
3.2.2 Comportement électrochimique des différentes bases de Lewis dans les liquides ioniques .....	83
3.3 CONCLUSION .....	91

<b>CHAPITRE 4 : DÉTECTION DE COMPLEXES XB DANS LES LIQUIDES IONIQUES PAR ÉLECTROCHIMIE .....</b>	<b>92</b>
4.1 L'ÉTAT DE L'ART DU COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DES TTF DANS LES LIQUIDES IONIQUES.....	94
4.2 MISE EN EVIDENCE DE LA LIAISON HALOGENE EN MILIEU ORGANIQUE AVEC LES LIQUIDES IONIQUES COMME ELECTROLYTE SUPPORT.....	95
4.3 MISE EN EVIDENCE ET ACTIVATION DE LA LIAISON HALOGENE EN MILIEU LIQUIDE IONIQUE.....	106
4.3.1 <i>Influence de la nature du TTF dans le [Me-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] à 40°C.....</i>	107
4.3.2 <i>Influence de la température .....</i>	110
4.3.3 <i>Influence de la nature du liquide ionique.....</i>	113
4.4 CONCLUSION .....	115
<b>CHAPITRE 5 : DÉRIVÉS IODÉS HYPERVALENTS VERS DES XBD FORTS ?.....</b>	<b>116</b>
5.1 DONNEUR DE LIAISONS HALOGENES A BASE DE DERIVES IODES (III) : PROPRIETES ET APPLICATIONS .....	118
5.1.1 <i>Synthèses des iodoliums.....</i>	119
5.1.2 <i>Relation structure/réactivité.....</i>	120
5.1.3 <i>Quantification de la liaison halogène : Stœchiométrie et constante d'affinité.....</i>	122
5.1.4 <i>Conclusion.....</i>	124
5.2 DETERMINATION DE LA FORCE DES DONNEURS DE LIAISON HALOGENE ETUDIES .....	124
5.3 DETERMINATION DE LA FORCE DONNEUSE DE LIAISON HALOGENE DES IODOLIUMS PAR ELECTROCHIMIE .....	129
5.3.1 <i>Interactions avec l'anion chlorure. ....</i>	131
5.3.2 <i>Interactions avec la tétrachloroquinone (TCQ).....</i>	138
5.3.3 <i>Interaction avec le tétraméthyl-phénylènediamine (TMPD).....</i>	145
5.4 CONCLUSION .....	148
<b>CHAPITRE 6: RÉSULTATS PRÉLIMINAIRES ET PERSPECTIVES : ORGANOCATALYSE PAR LIAISON HALOGÈNE ASSISTÉE ÉLECTROCHIMIQUEMENT.....</b>	<b>150</b>
6.1 FORMATION CATALYTIQUE DE CARBONATES VIA L'OUVERTURE D'ÉPOXYDES PAR LE CO <sub>2</sub> .....	152
6.1.1 <i>Couplage CO<sub>2</sub>/époxyde à l'aide de catalyseurs non métalliques.....</i>	153
6.1.2 <i>Couplage CO<sub>2</sub>/Epoxyde XB par le biais de catalyseurs XB donneurs.....</i>	157
6.1.3 <i>Vers l'activation électrochimique du catalyseur XBD .....</i>	161
6.2 ORGANOCATALYSE PAR LIAISON HALOGENE .....	162
6.2.1 <i>La liaison halogène en organocatalyse.....</i>	163
6.2.2 <i>Synthèse et caractérisation de différents donneurs de liaison halogènes pour l'organocatalyse.</i>	
167	
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>172</b>
<b>PARTIE EXPERIMENTALE .....</b>	<b>174</b>
<b>ANNEXES.....</b>	<b>178</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>216</b>

# ABRÉVIATIONS

Liaison hydrogène	HB
Donneur de liaison hydrogène	HBD
Accepteur de liaison hydrogène	HBA
Liaison halogène	XB
Donneur de liaison halogène	XBD
Accepteur de liaison halogène	XBA
DCM	Dichlorométhane
DMSO	Diméthylsulfoxyde
ACN	Acétonitrile
DMF	Diméthylformamide
D	Coefficient de diffusion ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )
$v$	Vitesse de balayage ( $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ )
C	Concentration molaire ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )
A	Aire ( $\text{cm}^2$ )
$T_v$	Température de transition vitreuse ( $^{\circ}\text{C}$ )
$\eta$	Viscosité dynamique ( $\text{Pa} \cdot \text{s}$ )
$\sigma$	Conductivité ( $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ )
d	Densité ( $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )
SCE	Electrode au calomel saturé
GC	Carbone Vitreux
AC	Electrode de carbone activé
Fc	Ferrocène
DMFc	Décaméthylferrocène
RMN	Résonance magnétique nucléaire
CV	Voltamétrie cyclique
UV-vis	Ultraviolet-visible
SWV	Voltamétrie à vague carrée
DRX	Diffraction des rayons X
ITC	Titration calorimétrique isotherme
CA	Chronoampérométrie
EMim <sup>+</sup>	N,N'-éthyl-méthyl-imidazolium
MMIm <sup>+</sup>	N,N'-diméthyl-imidazolium
BMim <sup>+</sup>	N,N'-butyl-méthyl-imidazolium
OctMIm <sup>+</sup>	N,N'-octyl-méthyl-imidazolium
Br <sub>2</sub> PMim <sup>+</sup>	4,5 dibromo-1-Propyl-3-methylimidazolium
BrMMim <sup>+</sup>	2-bromo-1,3-dimethylimidazolium
BMpy <sup>+</sup>	N,N'-butyl-méthyl-pyridinium
TEA <sup>+</sup>	Tétra-éthylammonium

TBA <sup>+</sup>	Tétra-buthylammonium
IDL <sup>+</sup>	Iodolium
IDL <sup>+</sup> (Me) <sub>2</sub>	Diméthyl-iodolium
IDL <sup>+</sup> (Me) <sub>4</sub>	Tétraméthyl-iodolium
TFSI	Bis-trifluoromethane sulfonimide
NTF <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Bis-trifluoromethane sulfonimide
BETI <sup>-</sup>	Bis-perfluoroethane sulfonimide
BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Tétrafluoroborate
PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	Hexafluorophosphate
Barf <sup>-</sup>	Tétrakis[3,5-bis(trifluorométhyl)phényl]borate
OTf <sup>-</sup>	Triflate
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Nitrate
NO <sub>2</sub> PhO <sup>-</sup>	Nitrophénolate
TTF	Tétrathiafulvalène
I-TTF	Iodotétrathiafulvalène
I-Me <sub>3</sub> TTF	Triméthyl-iodotétrathiafulvalène
TCQ	Tétrachloroquinone
TMPD	Tétraméthylphénylène diamine

**CHAPITRE 1 :**  
**LA LIAISON HALOGÈNE EN SOLUTION,**  
**UN RAPIDE ÉTAT DE L'ART**



## 1.1 Introduction et contexte

Tout comme la liaison hydrogène (HB), la liaison halogène (XB) est « connue » depuis le début de la chimie moderne au XIX<sup>ème</sup> siècle. Cependant, une compréhension structurale et théorique n'a été développée qu'en 1992. Alors que la liaison hydrogène a fait l'objet d'études approfondies dans le passé et fait partie intégrante d'innombrables applications dans tous les domaines de la chimie, les études concernant la XB restent peu répandues.

Malgré un intérêt accru pour la théorie et l'ingénierie des cristaux à partir des années 1990, les applications en solution ne sont apparues que depuis une dizaine d'années. Depuis lors, inspiré par les résultats probants obtenus à l'état solide, l'utilisation et l'application de la liaison halogène en solution a prospéré de façon remarquable, et des publications apparaissent à une fréquence qui ne cesse de croître. Ainsi, ce premier chapitre propose de fournir un aperçu des recherches sur les liaisons halogènes en solution.

## 1.2 Les liaisons halogènes (XB)

### 1.2.1 Définition de la liaison halogène

La liaison halogène (XB) est une interaction faible, non-covalente. C'est une interaction attractive entre une région électrophile portée par un atome d'halogène définie comme donneur de liaison halogène (XBD) et une région nucléophile (Figure 1). [1]

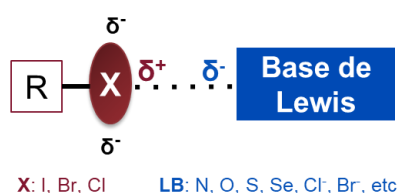


Figure 1: Représentation schématique de la liaison halogène.[1]

L'interaction de type XB est aujourd'hui reconnue comme un outil important pour des applications en ingénierie cristallographique, science des matériaux, ainsi qu'en chimie supramoléculaire[2-5] et en catalyse.[6]

### 1.2.2 Histoire de la liaison halogène

L'histoire de la liaison halogène a véritablement commencé il y a deux siècles, lorsque le premier complexe XB [ $I_2 \cdots NH_3$ ] a été synthétisé par J. J. Colin. En 1814, il publie ses travaux sur la formation de ce complexe de couleur bleue/noire[7] en combinant l'iode avec des substances végétales ou animales contenant du  $NH_3$ . La formation de complexes de type liaison halogène impliquant le brome ou le chlore a été pour la première fois rapportée à la fin du 19<sup>ème</sup> siècle par I. Remsen et J. F. Norris. Ils décrivent des complexes 1:1 formés entre  $Br_2$  ou  $Cl_2$  et différentes amines.[8] À partir de là, il est apparu que la force de la XB était proportionnelle à la polarisabilité de l'atome d'halogène, c'est-à-dire  $F < Cl < Br < I$ .



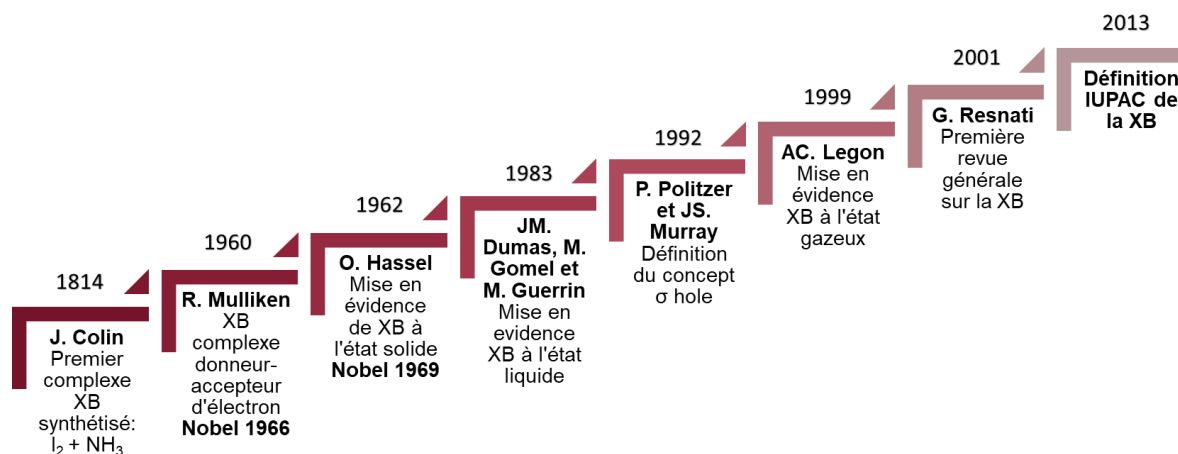


Figure 2: Frise chronologique des recherches scientifiques sur la liaison halogène.

Ce n'est qu'un siècle plus tard, en 1948, que A. Benesi et J. H. Hildebrand ont rationalisé le phénomène de changement de couleur de  $I_2$  en fonction du solvant organique utilisé<sup>[9,10]</sup> et mis en évidence la participation des interactions intermoléculaires de type donneur-accepteur. Dix ans plus tard, Mulliken a classé les liaisons halogènes participant à la formation de complexes moléculaires du type donneur-accepteur d'électron. Il a montré par spectroscopie UV-visible que le transfert de charge se faisait de la base de Lewis vers l'atome d'halogène.<sup>[11,12]</sup> En parallèle, les travaux de Hassel en cristallographie ont été cruciaux dans l'identification de nombreux complexes intermoléculaires de type XB et de leurs caractéristiques principales. En 1954, il a ainsi décrit la structure de l'adduit  $Br_2 \cdots O(CH_2CH_2)_2O$ <sup>[13]</sup> (Figure 3) comme une chaîne infinie contenant des « ponts de molécule halogénée » entre des molécules de dioxane. Dans cet adduit, la distance intermoléculaire  $Br \cdots O$  (2.72 Å) est plus courte que la somme des rayons de van der Waals (VDW) (3.37 Å). Enfin, l'angle formé par  $Br-Br \cdots O$  (178.34°) est proche de 180°.<sup>[14]</sup> Ces trois caractéristiques sont essentielles dans la définition d'un complexe XB et seront détaillées plus loin dans ce chapitre.

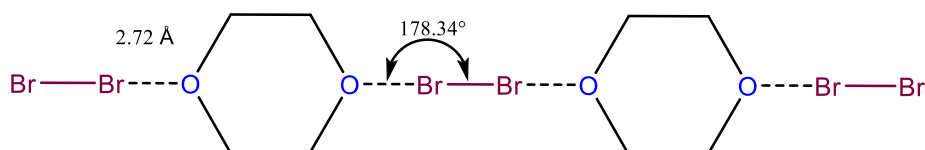


Figure 3: Représentation de l'adduit  $Br_2 \cdots O(CH_2CH_2)_2O$ . L'adduit est formé par une chaîne infinie qui se compose de dibrome (XBD bidenté) et de dioxane (XBA bidenté).<sup>[13]</sup>

En 1983, J-M. Dumas, M. Gomel et M. Guerin<sup>[15]</sup> ont démontré, au travers de l'utilisation de multiples techniques (UV-vis, IR, Raman, RMN ...) que les caractéristiques des XB définies par Hassel en phase solide étaient similaires en phase liquide à savoir une distance entre les atomes XBA et XBD inférieure à la somme de leur rayon de VDW, et un angle formé proche de 180°C. Quinze ans plus tard, A. Legon et son équipe ont été les premiers à entreprendre l'étude, par spectroscopie rotationnelle, d'une large variété d'adduits XB en phase gaz. Leurs résultats ont mis en évidence de fortes similarités, en termes de géométrie et de distribution des charges, entre les adduits obtenus en phase gaz et ceux en phase liquide condensée.<sup>[16]</sup> L'ensemble de ces travaux prouvent que le comportement électrophile des

atomes d'halogène peut conduire à la formation d'interactions hautement directionnelles que ce soit en milieu solide, liquide, ou gaz.

Le caractère électrophile des atomes d'halogène, éléments les plus électronégatifs du tableau périodique, peut cependant sembler étrange et contre intuitif. Les travaux de P. Politzer et J. S. Murray, en 1992, ont permis d'éclaircir et d'expliquer cette caractéristique. En effet, les atomes d'halogènes, formant une liaison covalente avec un groupement R, présentent une distribution anisotrope des charges.[17,18] Ainsi, il existe une région appauvrie en densité électronique appelée «  $\sigma$ -hole » présentant un potentiel électrostatique positif (Figure 4).[19,20] L'origine du  $\sigma$ -hole sur les atomes d'halogène provient d'un déficit d'électrons dans une couche externe d'une orbital  $p$  semi-occupée. De ces études, il en ressort que plus l'atome est polarisable, moins il est électronégatif et plus le  $\sigma$ -hole est positif. Ainsi, l'atome d'iode possède le  $\sigma$ -hole le plus grand dans des séries de dérivés comparables (Charge sur X (NBO)  $\text{CF}_4 = -0.332$  ;  $\text{CF}_3\text{-Cl} = -0,004$  ;  $\text{CF}_3\text{-Br} = 0.041$  ;  $\text{CF}_3\text{-I} = 0.107$ ).

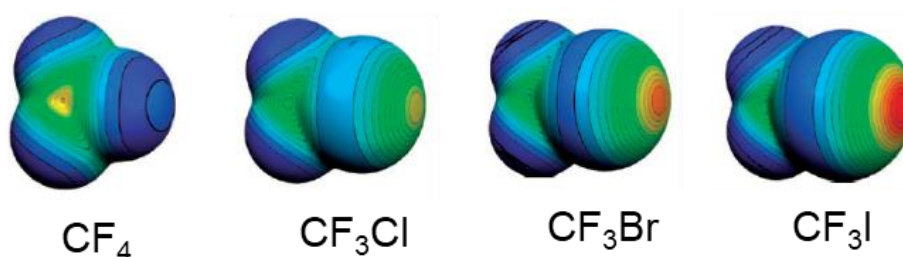


Figure 4: Distribution du potentiel électrostatique moléculaire à la surface du  $\text{CF}_4$ ,  $\text{CF}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CF}_3\text{Br}$  et  $\text{CF}_3\text{I}$ . Échelle de couleur: Rouge, supérieur à  $27 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  ; Jaune, entre 20 et 14  $\text{Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  ; Vert, entre 12 et 6  $\text{Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  ; Bleu, négatif [19]

En 2001, G. Resnati a publié un article tentant de réunir les découvertes scientifiques majeures concernant les XB dans un papier intitulé « Halogen Bonding: A paradigm in electrophilic Chemistry ».[21] Ce papier décrit comment le comportement électrophile existe quelle que soit la nature de l'atome d'halogène et impacte tous les domaines où la conception et la manipulation des processus d'agrégation jouent un rôle clé comme la chimie supramoléculaire. Cette interaction a depuis pris un essor très important au sein de la communauté scientifique grâce notamment à sa force et sa possible modulation intrinsèque (différents atomes d'halogène utilisables). Ces dernières années, le nombre de papiers traitant ou utilisant les XB a très fortement augmenté, et l'interaction est rapidement passée de curiosité scientifique à un outil reproductible et prédictible dans les phénomènes d'autoassemblages[22] et d'ingénierie des cristaux.

### 1.2.3 Aspects et nature de la liaison halogène

La force de la XB peut être modulée en fonction de la nature du XBD et plus particulièrement de la nature de l'atome d'halogène. Elle augmente avec la polarisabilité et diminue avec l'électronégativité de l'atome d'halogène (Figure 4) suivant l'ordre  $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$ .

La XB a pour particularité d'être plus directionnelle que la liaison hydrogène (HB) qui peut, elle, varier entre  $40^\circ$  et  $180^\circ$ . [23] Cette forte directionnalité est une conséquence directe de la localisation du  $\sigma$ -hole sur l'atome d'halogène. Des études expérimentales[24] et théoriques[25] montrent que la zone du  $\sigma$ -hole est située le long de l'élongation de la liaison R-X avec laquelle un nucléophile (Y) interagit et forme un angle  $\text{R-X}\cdots\text{Y}$  proche de  $180^\circ$ . [25,26] En réduisant la polarisabilité de l'atome d'halogène du

XBD, la linéarité peut cependant légèrement diminuer. Par exemple, l'angle dans C-X...N est de 171.4° quand X = I, de 161.1° quand X = Br et de 154.6° dans le cas où X = Cl.

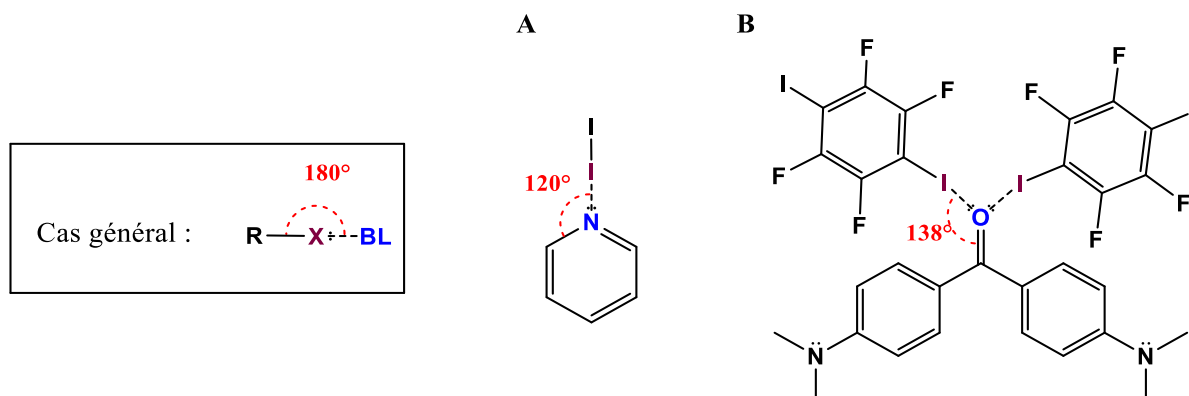


Figure 5: Géométrie angulaire des complexes formés par I<sub>2</sub>...Pyridine (A), 1,4-Diiodotetrafluorobenzene avec 4,4'-Bis(diméthylamino)benzophénone I...O...I (B) [3,27–29]

La nature du XBA utilisé peut également impacter la directionnalité de l'interaction. Lorsque celle-ci implique un hétéroatome Y ayant des doublets non-liants, la XB se forme préférentiellement le long de l'axe de celui-ci. Par exemple, pour des adduits XB avec des pyridines, N-X est quasiment coplanaire à l'anneau pyridyle, et les deux angles C-N...X sont proches de 120° [27] (Figure 5.A). L'oxygène, portant deux doublets non-liants, peut agir en tant que XBA monodente [30] ou bidente [28] (Figure 5.B). Un changement de l'hybridation du carbone lié à l'halogénure peut également permettre d'induire une modularité de la XB. Les expériences et les calculs théoriques ont démontré que la force de donneur suivait l'ordre suivant : C(sp)-X > C(sp<sup>2</sup>)-X > C(sp<sup>3</sup>)-X. [31] De manière plus générale, la force de la XB peut varier selon toutes modifications structurales ou compositionnelles qui affectent la distribution électronique

Enfin, plus les rayons de VDW des atomes d'halogène sont grands, avec F (1.47 Å) < Cl (1.75 Å) < Br (1.85 Å) < I (1.98 Å), [32] et plus ils vont induire une gêne stérique importante. De plus, l'encombrement stérique lors de la formation du complexe entre le XBA et le XBD peut donner lieu à une variation importante de la distance entre les deux entités du complexe. Ainsi, dans une chaîne infinie formée par 1,4-diiodotetrafluorobenzene avec le 4,4'-bipyridine, la distance C-I...N est de 2.64 Å alors qu'elle est de 3.16 Å pour celle formée par le 1,4-diiodotetrafluorobenzene avec le 2,2'-bipyridine (Figure 6) [33,34] Dans les deux cas, une interaction de type XB a été mise en évidence.

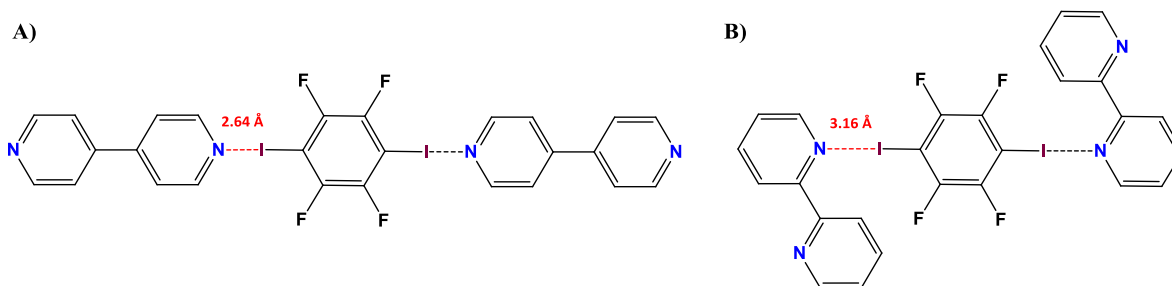


Figure 6: Sensibilité des XB à la gêne stérique. Complexes formés entre le 1,4-diiodotetrafluorobenzene et le 4,4'-bipyridine (A) ; 2,2'-bipyridine (B) [33,34].

Le concept de  $\sigma$ -hole[19] rationalise le comportement des atomes d'halogènes comme électrophiles. Néanmoins, il existe quelques caractéristiques de la XB difficilement explicables en utilisant seulement le  $\sigma$ -hole. D'autres principes (transferts de charge, électrostatique, dispersion et polarisabilité) sont nécessaires pour déterminer la force et la directionnalité de la XB. La composante électrostatique de la XB joue un rôle crucial sur la distribution de la densité électronique. Les analyses de structures cristallines révèlent le caractère amphotère de la liaison covalente d'un atome d'halogène mettant en évidence la possibilité qu'il présente une interaction attractive aussi bien avec un nucléophile qu'avec un électrophile. Ces derniers interagissent orthogonalement à la liaison C-X, alors que les nucléophiles ont une préférence le long de l'axe de l'élongation de la C-X. En étudiant les angles des liaisons formées pour des liaisons covalentes et non-covalentes, on retrouve les différentes zones de densité électronique réparties sur l'atome d'halogène. Les liaisons covalentes forment des angles compris entre 90° et 120° alors que les liaisons non-covalentes, type XB, forment des angles compris entre 160° à 180° (Figure 7)[17,18] Ainsi, pour un même atome d'halogène, plus le  $\sigma$ -hole sera petit plus l'angle de la liaison sera proche de 180° et plus la XB sera forte, l'amplitude du  $\sigma$ -hole peut-être corrélée à la force de la XB.

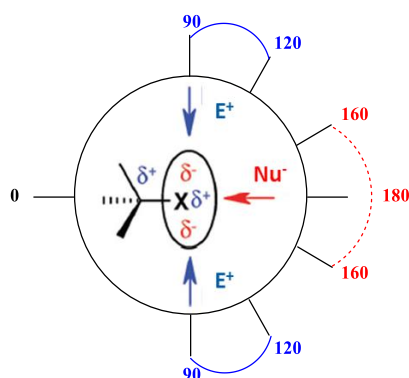


Figure 7: Représentation schématique de la distribution anisotrope de la densité électronique autour d'une liaison covalente Halogène-Carbone. Électrophile ( $E^+$ ) et Nucléophile ( $Nu^-$ )[35]

De nombreux adduits, considérés comme contrôlés par une XB, ont longtemps été interprétés comme adduits de type transfert de charge (CT). La théorie du transfert de charge a été développée par Mulliken.[11] Selon lui, il existe deux types de complexes CT : le complexe externe, caractérisé par des interactions faibles et un faible CT entre les composants, et le complexe interne, caractérisé par des interactions fortes et une importante redistribution des charges.[36] D'après cette théorie, les complexes XB seraient des complexes externes. De nombreuses expériences utilisant des techniques spectroscopiques (Exemple : UV-vis[37], RMN[38]) confirment la théorie de Mulliken.

Il est communément accepté que la force d'attraction dans les systèmes XB provient de l'interaction électrostatique entre une charge positive de l'halogène et une charge négative du donneur d'électrons. Dans les systèmes XB, l'attraction électrostatique est importante, mais lorsque deux atomes hautement polarisables sont plus proches que la somme de leurs rayons de VDW, la contribution de la polarisation et la dispersion comptent également. En général, la reconnaissance du rôle de la polarisation et de la dispersion est essentielle pour interpréter correctement les interactions non-covalentes. Dans le cas de la XB, il a été montré que la dispersion jouait un rôle important dans la stabilisation des contacts R-X...X-R notamment lorsque deux atomes d'halogènes grands et

polarisables sont proches. La composante électrostatique est, elle, responsable de la directionnalité et de la modularité de la XB<sup>[39]</sup>

Par conséquent on peut dire que la force du donneur de liaison halogène et la taille du  $\sigma$ -hole porté par l'atome d'halogène sont proportionnelles, et que toutes deux augmentent selon l'ordre suivant : I > Br > Cl.

### 1.3 Méthodes de caractérisation en solution

Depuis le nouvel élan qu'a pris la recherche sur les XB à la fin des années 1990, la formation de cette interaction a été mise en évidence grâce à différentes techniques comme la spectroscopie infrarouge (IR) et ultra-violet (UV-vis), la résonance magnétique nucléaire (RMN), et bien d'autres encore. Ces méthodes ont permis de mieux comprendre le comportement de la XB en solution et de la mettre en évidence.

#### 1.3.1 La résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

La spectroscopie RMN est sans doute la technique la plus utilisée pour mettre en évidence la XB en solution<sup>[40]</sup> Contrairement à d'autres techniques spectroscopiques et calorimétriques, la RMN en solution fournit des informations précises sur les atomes formant la liaison halogène. En outre, les titrages RMN permettent d'accéder à la stœchiométrie des complexes formés ainsi qu'à des informations sur l'aspect thermodynamique du système. La liaison halogène en solution est généralement mesurée par RMN via l'ajout d'un XBD à un XBA (ou vice-versa), dans le solvant le moins perturbant possible. L'interaction peut être détectée sur une variété de noyaux, soit directement sur les noyaux  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$  et  $^{31}\text{P}$  ou indirectement par des techniques bidimensionnelles (2D) sur les noyaux  $^{15}\text{N}$ , par exemple.

Pour caractériser la force de la liaison halogène en solution, des études de titrage sont souvent utilisées. Un large éventail de noyaux peut être utilisé, chacun possédant simultanément des caractéristiques souhaitables et des limitations indésirables.

Les études de titrage utilisant des noyaux de RMN  $^1\text{H}$  ou  $^{19}\text{F}$  font partie des expériences les plus courantes pour déterminer la thermodynamique de la liaison halogène en solution. En raison de sa sensibilité élevée, de l'abondance élevée de l'isotope  $^1\text{H}$  (99,98%), et de la facilité de mise en œuvre, la RMN  $^1\text{H}$  est sans doute la plus utilisée même si elle présente certaines limitations comme une gamme de déplacement chimique, d'environ 15 ppm, étroite par rapport à d'autres noyaux. La RMN  $^{19}\text{F}$  est aussi très utilisée. Une abondance naturelle absolue (100 %) de  $^{19}\text{F}$  et une sensibilité intrinsèque élevée (85 % de  $^1\text{H}$ ), couplée à une plage de déplacement chimique élevée (800 ppm), font de  $^{19}\text{F}$  un noyau très attrayant dans la mesure des interactions non-covalentes faibles en solution. Il est doublement avantageux d'utiliser des noyaux RMN  $^{19}\text{F}$  en raison de l'utilisation abondante de donneurs de liaison halogène perfluorés et de l'absence fréquente d'incorporation de  $^{19}\text{F}$  dans les bases de Lewis.

Les noyaux  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$  et  $^{31}\text{P}$  ont également été utilisés dans des titrages RMN impliquant une liaison halogène en solution. Les noyaux  $^{13}\text{C}$  et  $^{15}\text{N}$  sont moins utilisés en raison de leur faible sensibilité et de leur faible abondance naturelle. Peu d'exemples décrivent l'utilisation de la RMN  $^{31}\text{P}$ . Cependant, les espèces  $\text{R}_3\text{P}=\text{O}$  sont de bons accepteurs de liaison halogène en raison de la nature riche en électrons de l'oxyde de phosphine et la liaison halogène a pu être quantifiée<sup>[41,42]</sup> Dans le domaine de la

reconnaissance des anions, la RMN  $^{31}\text{P}$  a également été utilisée pour suivre l'interaction entre divers anions phosphatés et des XBD.[43–45]

Généralement, la technique de titrage consiste à préparer une concentration connue d'une solution de donneurs ou d'accepteurs de liaison halogène dans un solvant choisi. Une solution étalon préparée au préalable du donneur/accepteur de liaison halogène complémentaire de concentration connue et du même solvant doit ensuite être titrée dans la première solution, en commençant le plus souvent par un excès de donneur/accepteur de liaison halogène initial et en passant par incréments à un excès de titrant ou d'« invité ». Les spectres RMN sont ensuite enregistrés entre les ajouts de titrant. Ces types d'expériences ont été largement adoptés dans l'étude de la liaison halogène jusqu'à présent.[31,46,47]

Il est important de maintenir la force ionique (FI) globale de la solution constante tout au long de l'expérience.[48] Une variation de la FI peut avoir un impact important sur la mise en évidence d'interaction faible.[49,50]

### *Mise en évidence de la liaison halogène*

Les interactions intermoléculaires sont intrinsèquement défavorables dans la solution, ce qui rend difficile leur observation.[51] En outre, pour les liaisons halogènes faibles, il est fréquent d'utiliser un excès de l'un ou l'autre des partenaires qui interagissent pour pousser l'équilibre vers une formation complexe.[31,52] Cela peut modifier la polarité du solvant, ce qui introduit une variable indésirable dans l'étude. Bowling et al ont réussi à minimiser ses effets en introduisant à la fois donneur et accepteur de liaison halogène sur la même molécule afin de mesurer la liaison halogène intramoléculaire.[53] Pour les systèmes optimaux, où le donneur et l'accepteur de liaison halogène ont été synthétisés dans une relation presque linéaire entre eux (Figure 8), les valeurs de variation du déplacement chimique ( $\Delta\delta$ )  $^{19}\text{F}$  observées ont été soustraites à celles dont la géométrie était défavorable afin d'obtenir un  $\Delta\delta$  précis uniquement en raison de la liaison halogène, allant de  $\Delta\delta = -0.77$  ppm dans l'acétone à  $\Delta\delta = -1.86$  ppm dans le cyclohexane, à 25°C. En utilisant une combinaison de RMN  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$  et  $^{19}\text{F}$ , ils ont détecté de façon fiable de très petits effets de solvant sur la liaison halogène. La liaison halogène avec un donneur de liaison halogène de brome analogue était également détectable intramoléculairement ( $\Delta\delta = -0.51$  ppm dans l'acétone à 25 °C), alors qu'aucune interaction attractive n'a été observée lorsque le fluor a été utilisé comme donneur de liaison halogène.

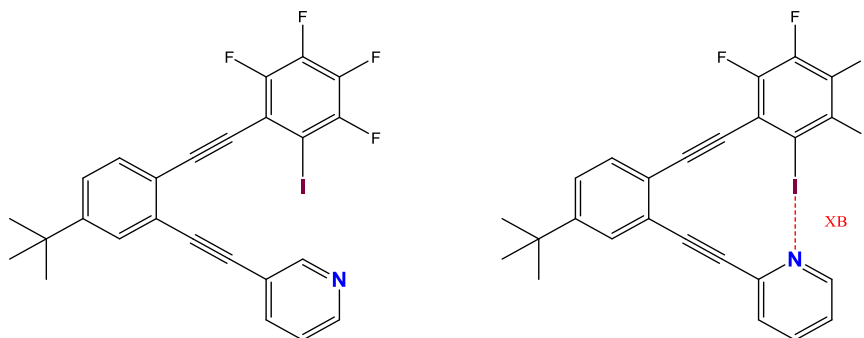


Figure 8 : Système de Bowling pour l'étude de liaison halogène intramoléculaire.[53]

La RMN peut également permettre de mettre en évidence des complexes intermoléculaires. Huber et al. ont synthétisé des espèces XBD tridentates conçues pour lier un accepteur de liaisons halogènes triamine (Figure 9).[54] Il a été constaté que la variation de déplacement chimique maximale des liaisons tridentates, mesurée dans le toluène- $d_8$ , est nettement supérieure (2.3 ppm) et nécessite un excès de XBA plus faible (5 Eq) pour être atteinte que l'amine monodente (0.32 ppm à 500 Eq), ce qui traduit une interaction forte. De ces données peuvent être extraite une constante d'affinité de  $634 \text{ M}^{-1}$  pour une stoechiométrie 1 : 1 dans le cas du tridentate et  $K = 0.5 \text{ M}^{-1}$  pour l'amine monodente.

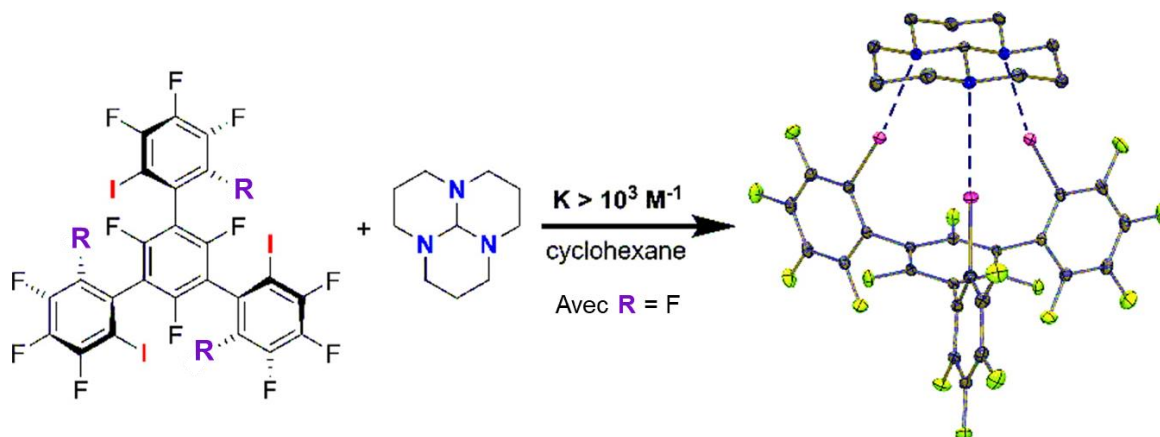


Figure 9: Système XBD multidente développé par Huber et al. Lorsque  $R = F$ , observation d'une liaison tridentée de stoechiométrie 1:1. Lorsque  $R = I$  observation d'une liaison hexadentée de stoechiométrie 1:2.[54] Copyright © 2014, American Chemical Society

Certains groupes de recherche se sont penchés sur la combinaison de différentes interactions faibles pour favoriser l'association de différentes molécules. Dans cette approche, Berryman et al. ont démontré l'existence d'une liaison intramoléculaire hydrogène-halogène sur des dérivés pyridinium bidentate iodé (Figure 10).[55] En plus de préorganiser les XBD, ces molécules ont également permis l'amélioration de la polarisation de la XB, entraînant une augmentation d'un facteur 9 de la force de la liaison XB par rapport aux XBD dépourvus de liaison hydrogène. Cette forte interaction a été quantifiée par titrage en RMN  $^1\text{H}$  avec un  $\Delta\delta$  de -0.11 ppm pour 1.6 Eq de TBAI en présence du  $\text{NH}_2$  vs -0.06 ppm pour 3.8 Eq en présence du  $\text{CF}_3$ . Des constantes d'affinités de stoechiométrie 1 : 2 ont été déterminées avec  $K_{1:1} = 36.9 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$  et  $K_{1:2} = 28 \text{ M}^{-1}$  pour l'interaction intramoléculaire HB-XB et  $K_{1:1} = 4.4 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$  et  $K_{1:2} = 28 \text{ M}^{-1}$ . Ces résultats ont été corroborés par des études UV-vis et de fluorescence sur le dichlorométhane.[56]

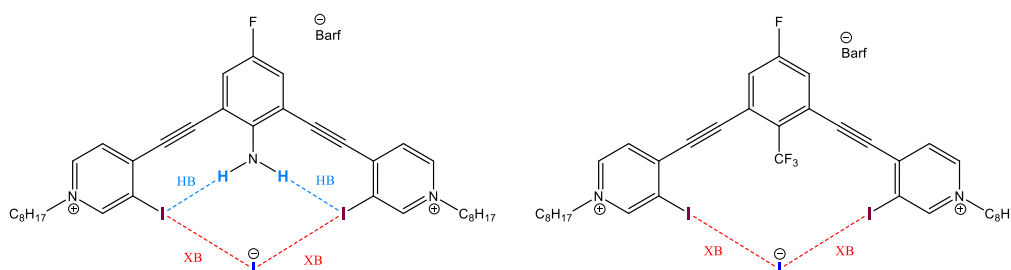


Figure 10: Liaison hydrogène intramoléculaire et liaison XB anionique avec l'iodure.[55]

Les domaines de la chimie supramoléculaire et de la reconnaissance des anions ont récemment prospéré en utilisant le principe de liaison non-covalentes multidentes. Ainsi, on peut concevoir des

molécules qui contiennent de multiples sites potentiels de liaisons halogènes et/ou hydrogènes, qui, lorsqu'elles sont combinées, créent des interactions intermoléculaires plus favorables entropiquement entre deux espèces ou plus (en solution). Par exemple, dans une étude récente, Diederich et al. ont démontré que la HB, assistée par des molécules de méthanol, pouvait stabiliser deux hémisphères d'une capsule supramoléculaire liée aux halogènes (Figure 11).[57]

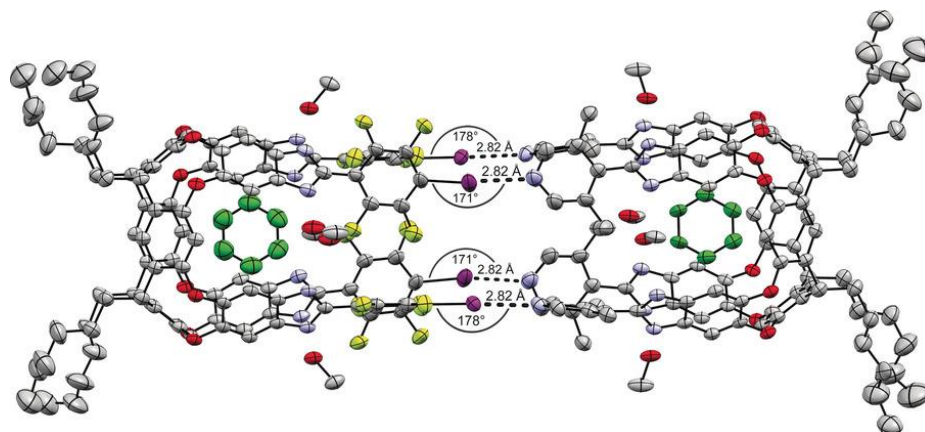


Figure 11: Structure monocristalline d'une capsule XB  $1C_6 \cdots 2C_6$ . L'assemblage supramoléculaire se constitue de douze composant individuel : l'hémisphère donneur  $1C_6$ , l'hémisphère accepteur  $2C_6$  composé de benzène (vert) Oxygène (rouge), Azote (bleu), Iode (violet) Fluor (jaune) et Carbone (gris).[57] © 2017 Wiley - VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Des titrages RMN  $^{19}F$  ont montré la diminution des pics des F en position ortho et méta (respectivement -121.2 ppm et -141.6 ppm) et l'apparition de nouveaux signaux (-122.9 ppm et -142.8 ppm) lors de la complexation et non une variation des pic initiaux, la constante d'affinité mesurée est de  $K = (1.03 \pm 0.11) \times 10^4 M^{-1}$ . En ajoutant du MeOH dans le système, ils ont observé la participation de 4 molécules de MeOH à la stabilisation de la structure par la formation de liaison HB. Ainsi, grâce à la participation de la HB et le pré-agencement de cette géométrie ont permis une association XB très forte a été mesurée ( $K_a = (2.11 \pm 0.39) \times 10^5 M^{-1}$ ) dans un mélange de benzène/acétone/méthanol (70 : 30 : 1) à 10°C (Figure 11).

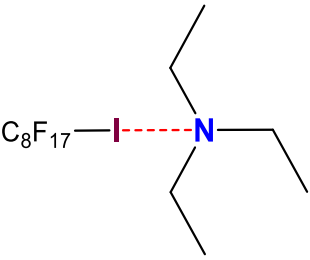
### Effets de solvant

Les XBA et XBD étudiés existent en solution en équilibre sous forme libres et complexés. Les signaux RMN correspondent généralement à la moyenne des composants complexés et dissociés ; il est donc difficile de détecter séparément les signaux attribués aux complexes. En raison de cela et du fait que la quantité de molécules de solvant dépasse largement celle du XBD et/ou XBA, le choix du solvant est essentiel dans la conception d'une étude RMN de liaison halogène.

Lorsque des molécules neutres sont étudiés, le complexe créé est souvent de nature polaire et peut donc être stabilisé dans un environnement polaire. Par conséquent, on constate que les solvants tel que l'acétonitrile vont favoriser l'interaction XB.[58,59] Une légère amélioration de la stabilité du complexe XB a été observée dans les solvants aprotiques hautement polaire (Tableau 1). Par exemple, dans le cas du complexe XB formé entre le iodoperfluoroctane et la triéthylamine, la constante d'affinité mesurée est plus faible dans le propanol ( $K_a = 0.3 M^{-1}$ ) et le Tert-butanol ( $K_a = 0.7 M^{-1}$ ) que l'acétone ( $K_a = 1.3 M^{-1}$ ) ou l'acétonitrile ( $K_a = 1.9 M^{-1}$ ).



Tableau 1: Effet du solvant sur la liaison halogène entre le **iodoperfluoroctane** et la **triéthylamine**.<sup>[58]</sup>

Structure	Solvant	$K_a$ ( $M^{-1}$ )
	Acétonitrile	$1.9 \pm 0.4$
	Dichlorométhane	$1.8 \pm 0.3$
	Acétone	$1.3 \pm 0.3$
	Tétrahydrofurane	$1.2 \pm 0.2$
	Dioxane	$1.1 \pm 0.2$
	Tert-butanol	$0.7 \pm 0.3$
	Chloroforme	$0.6 \pm 0.4$
	2-Propanol	$0.3 \pm 0.7$

A contrario, lors de la mesure des complexes de liaison halogènes impliquant des espèces chargées, les solvants apolaires sont préférés en raison de la stabilisation qu'ils exercent. Les solvants polaires vont plutôt favoriser la dissociation de ces complexes « chargés », les déstabilisant.<sup>[60]</sup>

Par ailleurs, des mécanismes de compétition HB/XB directement avec le solvant peuvent apparaître en fonction de la nature du solvant utilisé. En 1979, Bertràn et Rodriguez ont étudié des haloformes ( $H-C-X_3$  avec trois atomes halogènes identiques),  $CHCl_3$ , le  $CHBr_3$  et le  $CHI_3$  dans différents solvants. Si le déblindage ( $\Delta\delta > 0$ ) du proton des haloformes a été associé à la formation d'une liaison hydrogène avec la base de Lewis, alors la XB de l'iodoforme entraîne normalement un blindage ( $\Delta\delta < 0$ ) de ce même proton. Ainsi, la variation du proton de l'haloforme traduit la compétitivité des deux effets opposés.<sup>[52]</sup> Lors de l'ajout de triéthylamine, la variation du proton du  $CHCl_3$  est de  $\Delta\delta_{Cl} = 1.158$  ppm et avec celle du  $CHI_3$  de  $\Delta\delta_I = 0.269$  ppm, ils observent que plus la force du XBD sera grande plus la variation le déblindage du proton sera limité puisque le  $\Delta\delta$  sera plus faible (Figure 12 A et B). Cette différence montre que si la variation de déplacement chimique dans le cas du  $CHI_3$  est plus faible c'est qu'elle provient d'une compétition entre deux interactions HB et XB qui induisent des variations opposées.

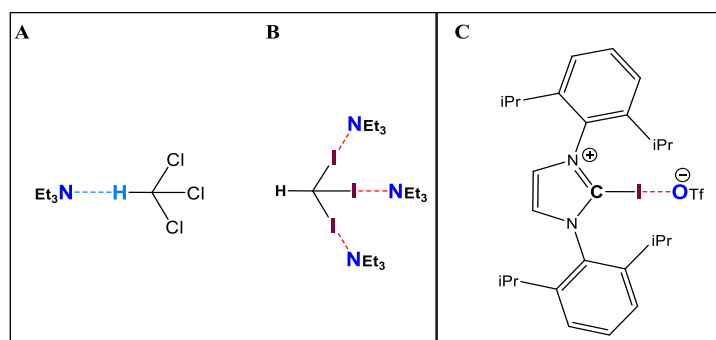


Figure 12: **A)** Liaison hydrogène entre la triéthylamine et le chloroforme. **B)** Liaison halogène formée entre la triéthylamine et l'iodoforme **C)** Liaison halogène formée entre le 2-haloimidazolium et l'ion triflate.<sup>[52,61]</sup>

Dans de récents travaux de Huber, la spectroscopie RMN a été couplée à l'ITC et à des méthodes de calcul pour élucider les modes d'interaction des sels de 2-haloimidazolium avec divers anions en solution.<sup>[61]</sup> Les interactions anion- $\pi$  ont été écartées, tandis que la liaison halogène et la liaison

hydrogène se sont avérées présentes. Alors que les titrages RMN  $^1\text{H}$  ont révélé un déblindage des protons du cycle imidazolium, causé vraisemblablement par la liaison hydrogène, ils se sont révélés insuffisants pour mesurer la XB en raison d'une distance trop grande entre le proton le plus proche et le site présumé de l'interaction XB. C'est pourquoi, des titrages RMN  $^{13}\text{C}$  sur le carbone adjacent à l'halogène XBD ont été réalisés. Ainsi, un blindage des protons (avec  $\Delta\delta_{\text{C,max}} -1.06$  ppm) pour le 2-haloimidazolium a été observé lors de l'ajout d'anions triflates faiblement coordonnés (Figure 12 C). Ainsi, dans cette étude, les études RMN  $^{13}\text{C}$  permettent de mieux isoler l'effet des XB et sont complémentaires à la RMN  $^1\text{H}$ .

Les effets des solvants sur la liaison XB ont fait l'objet d'une étude plus poussée par Goroff et ses collaborateurs. À l'aide de la RMN  $^{13}\text{C}$ , [62] ils ont montré que lors du titrage de iodoalkynes vis-à-vis de différentes solvant afin d'étudier leur basicité de Lewis en étudiant le déplacement chimique du  $\alpha$ -carbone. Le  $\alpha$ -carbone du  $\text{I-C}_6\text{H}_9$  en présence d'ajout croissant de DMSO varie de 3.55 ppm révélant la formation d'une XB (Figure 13. A). Le  $\text{I-C}_6\text{F}_5$  peut former à la fois une liaison XB et une liaison  $\pi$ , ils obtiennent donc une variation de  $\Delta\delta = 2.5$  ppm dans le DMSO [63] et  $\Delta\delta = 0.7$  ppm dans le benzène [64] (Figure 13. B et C). Ces résultats montrent l'impact du solvant choisit sur la variation de déplacement chimique ainsi que la sensibilité de la RMN  $^{13}\text{C}$  pour la détection des interactions faibles, les variations mesurées sont plus fortes dans le cas d'une XB qu'une interaction  $\pi$ .

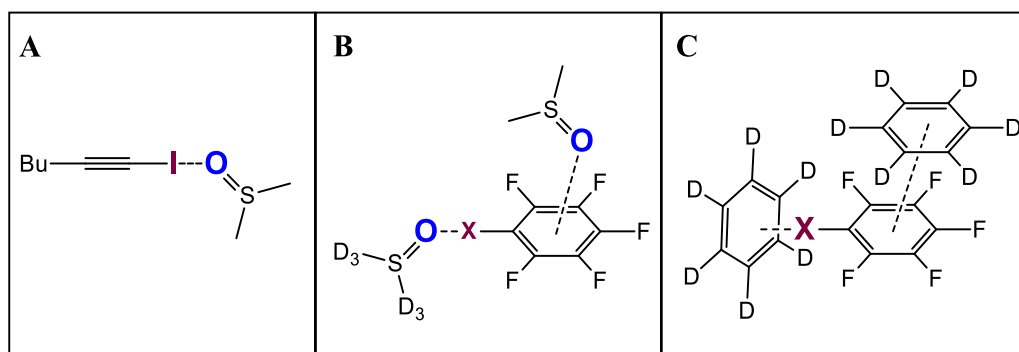


Figure 13: Exemples d'interaction entre des XBD et des molécules de solvants. A)  $\text{I-C}_6\text{H}_9$  vs DMSO. (XB) B)  $\text{C}_6\text{F}_5\text{-X}$  vs DMSO- $\text{d}_6$  (liaison  $\pi$  et XB). C)  $\text{C}_6\text{F}_5\text{-X}$  vs  $\text{C}_6\text{D}_6$  (liaison  $\pi$ - $\pi$  et XB)[62-64]

Des problèmes peuvent survenir lors de la mesure de la liaison halogène en solution si l'eau, un solvant protique polaire, est présente comme impureté mineure. Les effets compétitifs ou déstabilisateurs sur les systèmes de liaison halogènes sensibles ou faibles peuvent être détectés lorsque l'eau est présente en faible pourcentage [60,65,66] et a conduit par le passé à des valeurs de déplacement chimique peu fiables. Par conséquent, il est suggéré d'utiliser des solvants anhydres, en particulier lorsqu'on incorpore de l'acétonitrile ou du DMSO (car ils sont particulièrement hygroscopiques), lors de la conception d'études de RMN sur la liaison halogène.

Ainsi, le choix du solvant est primordial dans l'étude de la liaison XB par RMN. Même si certains complexes de liaisons halogènes sont suffisamment forts pour résister aux effets des solvants, celui-ci peut favoriser ou défavoriser l'interaction.

### Détermination des constantes d'affinité et nature des complexes XB

Les constantes d'affinité des systèmes étudiés sont extraites des données de titration. Il est important de noter que l'exploitation des titrages se base sur l'hypothèse que le déplacement chimique observé lors de l'addition de chaque donneur/accepteur de liaison halogène à l'autre est entièrement dû à la liaison halogène, ce qui n'est pas toujours vrai. D'autres adduits peuvent être présents en raison d'autres interactions non-covalentes faibles concurrentes dans la solution comme présenté précédemment.

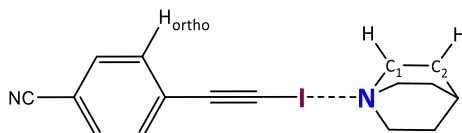


Figure 14: formation d'une XB entre des dérivés de l'iodoéthynylbenzène (XBD) en solution et la quinuclidine (XBA) en  $C_6D_6$ [51]

Diederich et al ont démontré dans leurs travaux la formation d'une XB entre des dérivés de l'iodoéthynylbenzène (XBD) en solution et la quinuclidine (XBA) en  $C_6D_6$  à 25°C (Figure 14).[51] Des valeurs de  $K_a$  différentes ont été déterminé pour les protons  $H_{ortho}$  ( $K_{ortho}=16.7 M^{-1}$ ),  $H_{C1}$  ( $K_{C1-H}=28.6 M^{-1}$ ) et  $H_{C2}$  ( $K_{C2-H}=28.1 M^{-1}$ ). Ainsi, afin d'obtenir des valeurs  $K_a$  fiables pour les liaisons halogènes entre donneur et accepteur, la moyenne de  $K_a$  de trois signaux observés a été déterminée ( $K_a= 25.7 M^{-1}$ ) selon l'équation suivante :

$$K_a = \frac{K_{a,ortho} + K_{a,C1-H} + K_{a,C2-H}}{3} \quad (1)$$

Le  $K_{a,ortho}$  est la constante d'association obtenue du proton ortho au groupe donneur de la liaison halogène iodoéthynyle et les constantes d'association  $K_{a,C1-H}$  et  $K_{a,C2-H}$  celles des protons des groupes méthylène C1 et C2 de la quinuclidine, comme le montre la Figure 14.

Il est préférable de confirmer les valeurs extrapolées à partir des variations de déplacements chimiques dans les expériences de titrage en y ajoutant des méthodes telles que la calorimétrie ou l'analyse Van't Hoff. Les analyses de Van't Hoff permettent d'accéder aux termes enthalpiques et entropiques des équilibres en effectuant des mesures de RMN à différentes températures.

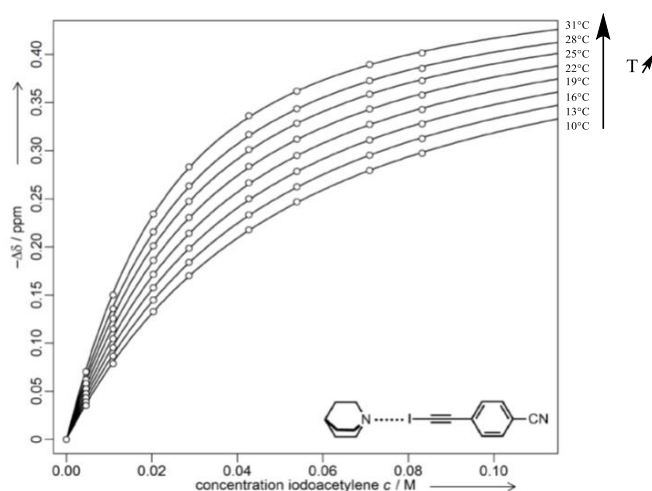


Figure 15: formation d'une XB entre des dérivés de l'iodoéthynylbenzène (XBD) en solution et la quinuclidine (XBA) en  $C_6D_6$  à différentes températures.[51]

À partir des constantes  $K_a$  déterminés, il est possible de calculer l'enthalpie libre  $\Delta G$  de la liaison à chaque température (2) avec  $\Delta G = -1.95 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  à  $T = 25^\circ\text{C}$  et  $\Delta G = -2.23 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  à  $T = 10^\circ\text{C}$ .

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (2)$$

Enfin, par une combinaison linéaire des équations (2) et (3), un graphique Van 't Hoff représentant  $\ln(K_a)$  par rapport à l'inverse de la température peut être tracée et les termes l'enthalpie standard ( $\Delta H$ ) et l'entropie ( $\Delta S$ ) de la liaison peuvent alors être déterminés ( $\Delta H = -7.67 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  et  $\Delta S = -18.9 \text{ cal mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ).

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (3)$$

Beer et al ont également utilisé cette technique pour la reconnaissance de l'anion de perrhénate en milieu aqueux vis-à-vis de récepteur HB ou XB.[67] Le récepteur XBD présenté Figure 16 et son analogue HBD montre tout deux des effets Hofmeister[68] pour les ions halogénures, l'iodure devenant ainsi le XBA le plus fort. Les constantes d'affinités du  $\text{Br}^-$  et du  $\text{I}^-$  sont plus grandes en présence du récepteur XB que du récepteur HB. Plus important encore, le XBD se lie aussi fortement avec le perrhénate que l'iodure. Alors que le HBD, lui, ne montre pas de complexation avec le perrhénate. Ceci montre la sélectivité du XBD pour l'anion perrhénate. Des études de type Van't Hoff ont été faite pour mieux comprendre l'aspect thermodynamique de la formation de la liaison XB avec le perrhénate entre 25 et  $65^\circ\text{C}$ . Cette complexation a une contribution enthalpique favorable ( $\Delta H = -12 \pm 1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) et entropique défavorable ( $\Delta S = 9 \pm 3 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) et a été corroborée par d'autres études de calcul et de fluorescence. Les analyses de Van 't Hoff sont donc particulièrement efficaces pour mesurer les interactions de liaison halogène fortes en solution mais elles ne peuvent pas fournir une description aussi précise des liaisons halogènes plus faibles en solution en raison du manque de fiabilité de la variation de déplacement chimique observée.

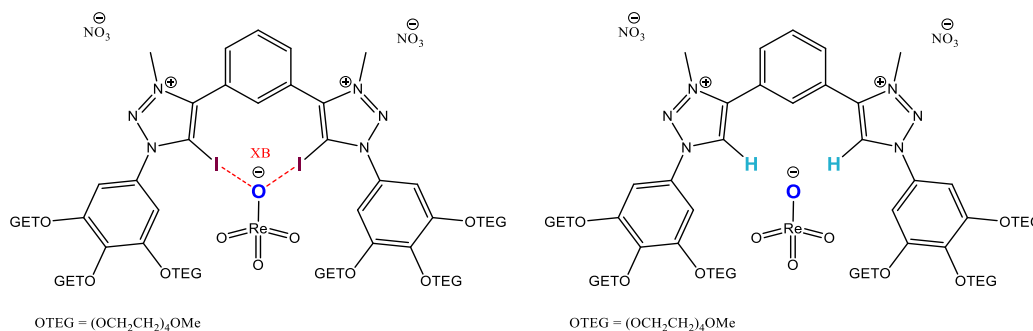


Figure 16 : Récepteur Acyclique donneur de liaison halogène et hydrogène pour l'anion perrhénate.[67]

La technique RMN elle-même est incapable de fournir la stœchiométrie de l'association. Pour cela, des analyses supplémentaires doivent être exécutées, telles que l'application d'un Job Plot. La méthode de Job[69] a été couramment utilisée pour déterminer la stœchiométrie des complexes XB. La méthode consiste à faire varier les fractions molaires de chaque partenaire de liaison tout en maintenant constante la concentration molaire globale en solution. En traçant chaque fraction molaire sur l'axe des abscisses par rapport au déplacement chimique d'un noyau arbitraire (en ppm), multiplié par cette fraction molaire sur l'axe des ordonnées, on obtient un Job Plot. La Figure 17 présente un exemple de Job Plot. La courbe possède un maximum à 0.5 ce qui correspond à une stœchiométrie 1:1.

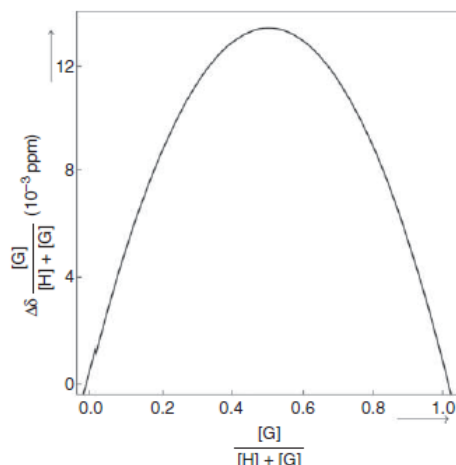


Figure 17: Job plot pour un complexe de stœchiométrie 1 : 1 correspondant à la fraction molaire en fonction du déplacement chimique de l'espèce multiplié par sa fraction molaire. [G] = concentration du titrant "Guest" et [H]= concentration du titré "host" dans l'expérience.[69]

En résumé, la spectroscopie RMN est la technique la plus utilisée pour mettre en évidence des interactions faibles en solution. Grâce à une grande diversité d'expériences, il est possible d'obtenir une image complète de l'interaction, de repérer les liaisons halogènes parmi une variété d'interactions faibles, ainsi que d'éclaircir sur la stœchiométrie des complexes. De plus, des informations thermodynamiques peuvent être extraites.

### 1.3.2 La spectroscopie ultra-violet (UV-vis)

Il existe peu d'exemples dans la littérature de l'utilisation de la spectroscopie UV-vis pour la caractérisation de la liaison XB.[70–72] On peut noter la formation de XB soit via l'apparition d'une nouvelle bande lors de la formation d'un complexe, soit par un déplacement de la bande d'un des composés. En s'appuyant sur les impressionnantes données de la littérature sur les complexes de liaison halogènes impliquant I<sub>2</sub>, Gogoi et al. ont fait état des spectres UV-vis d'un complexe de transfert de charge à liaison halogène entre le 2-chloropyridine et le monochlorure d'iode (I-Cl) (Figure 18), dans des solvants polaires et non polaires. L'apparition d'une bande absorption supplémentaire à 324 nm, bien séparée des absorbances des espèces libres 453 nm et 256 nm, a été assignée à la formation d'un complexe de transfert de charge de type XB. De plus le spectre d'absorption du complexe [2-chloropyridine...I-Cl] est sensible à la nature du solvant utilisé, résultats cohérents avec une interaction faible.

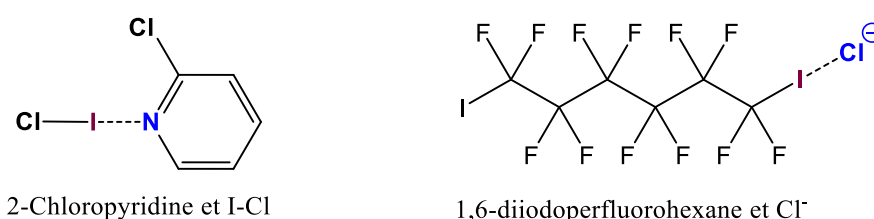


Figure 18: Exemples de complexes XB[38,70]

Jin Shen et Jun Jin[38] ont publié un article sur la caractérisation des complexes 1:1 de 1,2-diiodoperfluoroéthane et 1,6-diiodoperfluorohexane (DIPFH) et des anions halogénures, révélés par une étude combinée UV-vis, FTIR, RMN et DRX. Dans cet exemple, pour l'analyse UV, la concentration de chlorure (200 nm) est imposé à 0.5 mM et des concentrations croissantes de DIPFH (218 nm et 224 nm) sont ajoutés de 1 à 20 mM. Une nouvelle bande d'absorption apparaît à 260 nm assignée à la formation d'un complexe XB.

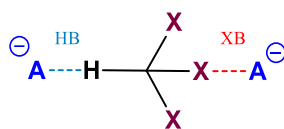


Figure 19: Coexistence de liaison HB et XB[73]

Rosokha et al.[73] ont montré qu'en combinant les méthodes (UV vis et RMN) et les données spectroscopiques pour un ensemble bien choisi de trihalométhanés et de bases de Lewis ( $I^-$ ,  $Br^-$ ,  $Cl^-$ ,  $BF_4^-$ ...), des informations uniques sur la dichotomie des liaisons halogène-hydrogène dans les solutions peuvent être obtenues (Figure 19). Ainsi, des complexes XB et HB entre des trihalométhanés comme le  $CHI_3$ , le  $CHBr_3$  et  $CHCl_3$  et les anions pseudo-halogénures ( $A^-$ ) coexistant dans des solutions d'acétonitrile ont été identifiés et caractérisés au moyen d'une combinaison de mesures spectrales (UV-vis et RMN), et par l'analyse théorique (DFT). Il a été démontré que les complexes  $[CHX_3 \cdots A^-]$  liés aux halogènes  $A^-$  présentaient de fortes bandes d'absorption dans les spectres UV ( $[CHI_3; Cl^-]$  279 et 333 nm) et un blindage des protons en RMN de trihalométhanés ( $[CHI_3; Cl^-]$   $\Delta\delta_{XB} = -0.61$  ppm). En revanche, la liaison hydrogène a conduit à l'inverse à un déblindage des protons en RMN ( $[CHI_3; Cl^-]$   $\Delta\delta_{HB} = 2.98$  ppm) et des bandes d'absorption UV-vis des complexes  $CHX_3 \cdots A^-$  de type HB de même intensité que celles des molécules  $CHX_3$  libres. Le traitement multivariable simultané des résultats des titrages UV-vis et RMN de  $CHX_3$  avec des anions  $A^-$  ont permis de déterminer des constantes de formation de liaison halogène ( $[CHI_3; Cl^-]$   $K_{XB} = 11.0 M^{-1}$ ) et hydrogène ( $[CHI_3; Cl^-]$   $K_{HB} = 1.4 M^{-1}$ ). Dans le cas du  $CHI_3$ , un fort XBD, on observe la prédominance de la liaison XB ( $[CHI_3; I^-]$   $K_{XB} = 7.7 M^{-1}$  et  $K_{HB} = 1.1 M^{-1}$ ), alors qu'avec le  $CHBr_3$ , les constantes HB sont légèrement plus élevés que les XB ( $[CHBr_3; I^-]$   $K_{XB} = 0.39 M^{-1}$  et  $K_{HB} = 0.60 M^{-1}$ ).

Hunter et al.[74] ont décrit une étude intéressante portant sur l'effet du solvant sur la stabilité des complexes comportant une seule liaison halogène. Dans leur étude, les auteurs ont fait état des constantes d'association pour les complexes binaires de tétraméthylthiourée qui ont été mesurés dans différents solvants par des expériences d'absorption UV-vis et de titrage  $^1H$  RMN. Lors de la complexation, on observe l'apparition de deux bandes d'absorption à transfert de charge à 348 nm et 540 nm dans l'octane à 25°C (Figure 20. A). Les résultats suggèrent que, les interactions charge-transfert apportent une contribution majeure à la stabilité de ces complexes liés aux halogènes, les rendant plus résistant aux augmentations de la polarité des solvants ( $K_{octane} = 8\ 800 M^{-1}$  et  $K_{chloroforme} = 20\ 000 M^{-1}$ ).

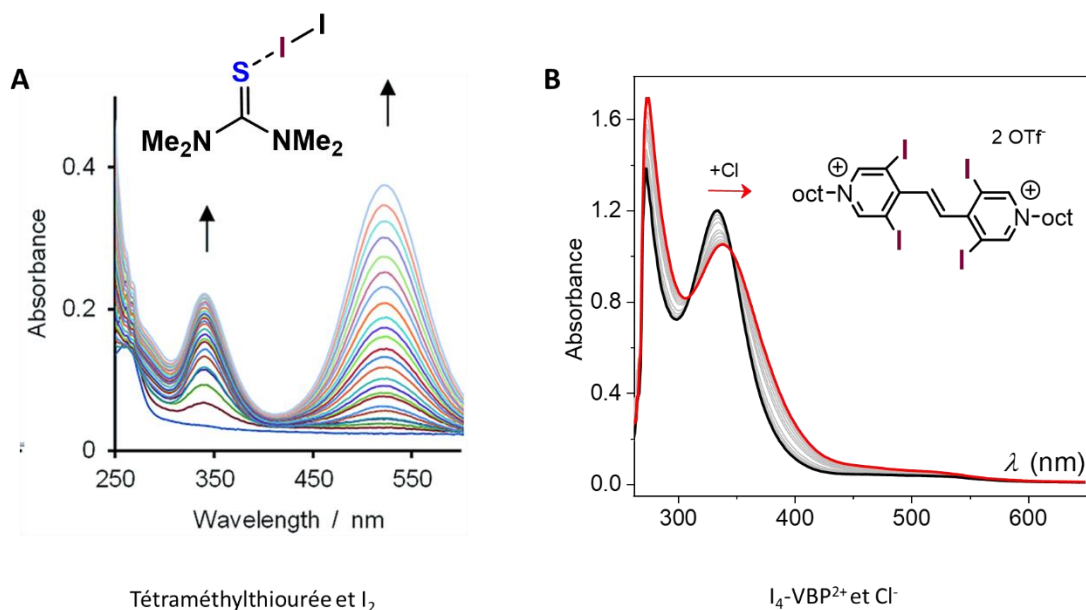


Figure 20: **A)** Spectre UV du dosage du diiode dans une solution de tétraméthylthiourée à 0.01 mM dans n-octane à 25°C[74] et **B)** Spectre UV-vis de 0.1 mM I<sub>4</sub>-VBP<sup>2+</sup>, dans 0.1 M TBAPF<sub>6</sub>/DMF en absence (noire) et en présence (gris) d'équivalent croissant de chlorure jusqu'à 300 Eq (rouge)[75]

Enfin, un dernier exemple a mis en évidence la formation de liaison XB entre des dérivés halopyridinium XBD et différents halogénures par UV-vis, RMN et voltamétrie cyclique (CV).[75] La formation d'une XB est observée en UV-Vis par le déplacement bathochrome et une diminution de l'intensité de la bande d'absorption de l'halopyridinium (I<sub>4</sub>-VBP<sup>2+</sup>) après ajout de chlorure dans le DMF (Figure 20. B). Des constantes d'affinité ont été extraites en absence (1466 M<sup>-1</sup>) et en présence (187 M<sup>-1</sup>) de 0.1 M de TBAPF<sub>6</sub> pour permettre la comparaison avec l'électrochimie. Dans les mêmes conditions, des constantes d'affinités du même ordre de grandeur sont calculées pour [I<sub>4</sub>-VB<sup>2+</sup>; Cl<sup>-</sup>] par UV et en voltamétrie cyclique (187 M<sup>-1</sup> et 255 M<sup>-1</sup>, respectivement). A contrario, une constante nettement plus faible est déterminée en RMN (34 M<sup>-1</sup>). On peut noter que cette constante est beaucoup plus faible que lorsque l'étude est réalisée sans TBAPF<sub>6</sub> en solution (K = 1466 M<sup>-1</sup> par UV et K = 313 M<sup>-1</sup> par RMN). Cette différence s'explique par la nature même des techniques utilisées. Dans le cas de l'UV et la CV, une « vision » globale de la molécule est obtenue alors par RMN, c'est une analyse locale qui est effectuée.

La spectroscopie UV a pour avantage d'être un outil peu coûteux et facile à mettre en œuvre, cependant sa capacité à fournir des informations structurales approfondies est limitée.

### 1.3.3 La spectroscopie infra rouge (IR)

En raison des changements de distribution électronique et de fréquences vibratoires lors d'une complexation, la spectroscopie infrarouge (IR) peut-être une technique utilisée pour l'étude des interactions faibles. Elle permet d'observer des variations vibrationnelles mettant en évidence la présence d'un complexe XB. Bien que la formation de liaisons halogènes ait été suggérée dans diverses études théoriques et expérimentales, y compris des expériences de diffraction des rayons X de monocristaux, les données spectroscopiques sur les complexes de liaisons halogènes en solution sont très limitées.[10]

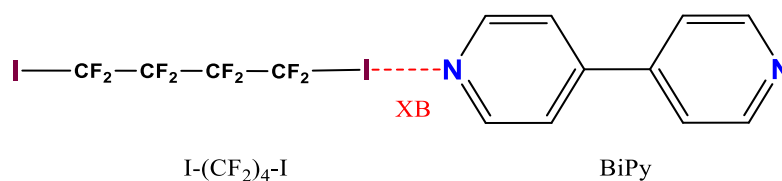


Figure 21: Etude par Spectroscopie IR du complexe XB entre un **iodoperfluoroalcane** et une **bipyridine** dans l'acétone.[76]

Dans les années 90s, Metrangolo, Resnati et leurs équipes ont étudié des complexes halogénés contenant des iodoperfluoroalcane[21,76] et des iodoperfluoroarènes.[21,33,76] Lors de la formation d'un complexe XB, leurs observations sont les suivantes : (i) l'apparition d'une bande à basse fréquence de la liaison XBA...XBD ( $[\text{I}-(\text{CF}_2)_4-\text{I};\text{BiPy}]$   $360\text{ cm}^{-1}$ ), (ii) l'effet Hypsochrome de la bande C-X du XBD ( $\text{I}-(\text{CF}_2)_4-\text{I}$  :  $\nu_{\text{libre}} = 1196\text{ cm}^{-1}$  et  $\nu_{\text{complexe}} = 1182\text{ cm}^{-1}$ ) et (iii) l'effet Bathochrome des bandes du XBA ( $\text{BiPy}$  :  $\nu_{\text{libre}} = 3027\text{ cm}^{-1}$  et  $\nu_{\text{complexe}} = 3033\text{ cm}^{-1}$ ) (Figure 21).

Il convient de noter qu'en raison de la faiblesse de l'interaction de certains complexes étudiés, les nouvelles bandes ne sont souvent que légèrement décalées par rapport à celle des produits libres avec souvent des chevauchements considérables entre les bandes. Pour séparer les contributions du produit libre et complexé, des techniques de soustraction sont souvent nécessaires. Les résultats typiques obtenus pour une solution d'argon liquide contenant à la fois de l'éther diméthylque (DME) et du  $\text{CF}_3\text{Cl}$  sont résumés dans la Figure 22. Afin d'obtenir le signal IR du complexe XB isolé à  $926\text{ cm}^{-1}$  (Figure 22.D), on soustrait le signal du XBD seul (Figure 22.C) et du XBA seul (Figure 22.B) du signal obtenu lorsque les deux produits sont mélangés (Figure 22.A).[77]

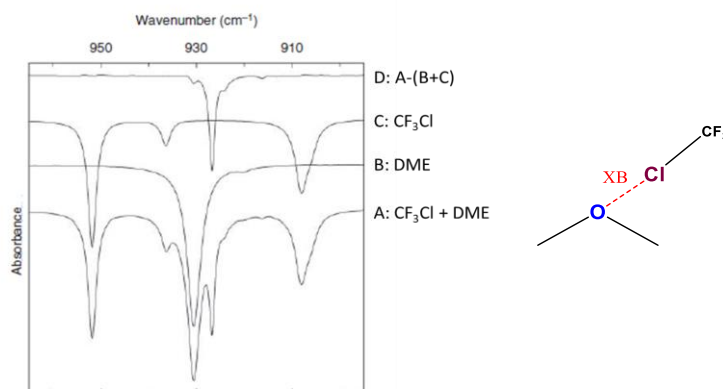


Figure 22: Décomposition du spectre IR d'une solution d'argon liquide contenant un mélange 1 :1 d'éther diméthylque (DME) et de Chlorotrifluorométhane ( $\text{CF}_3\text{Cl}$ ) à  $-185^\circ\text{C}$ . **A**) le mélange DME +  $\text{CF}_3\text{Cl}$  ; **B**) DME seul ; **C**)  $\text{CF}_3\text{Cl}$  seul ; et **D**) Soustraction des spectres seul du DME (**A**) et  $\text{CF}_3\text{Cl}$  (**B**) du mélange (**A**).[77]

Ainsi, ces quelques exemples montrent que la spectroscopie IR permet la mise en évidence de la XB en solution. Un des problèmes majeurs de la spectroscopie IR pour l'étude des interactions faibles est que, en solution, elles sont systématiquement sous l'influence du milieu environnant, ce qui modifie les fréquences observées.



### 1.3.4 La titration calorimétrique isotherme (ITC)

Les études calorimétriques mesurent des changements de température d'un échantillon. Le principe de la calorimétrie repose sur la mesure du gain ou de la perte de chaleur lors du titrage d'une complexation, par rapport à une référence ce qui permet d'extraire une constante de complexation. Sa variante la plus couramment utilisée est la calorimétrie à balayage différentiel (DSC) qui permet la mesure directe de l'enthalpie des processus se déroulant dans les solutions, des entropies et des énergies libres de Gibbs. Son utilisation est très répandue pour la détermination de données thermodynamiques et devient de plus en plus populaire pour l'étude et la mise en évidence de complexe XB.

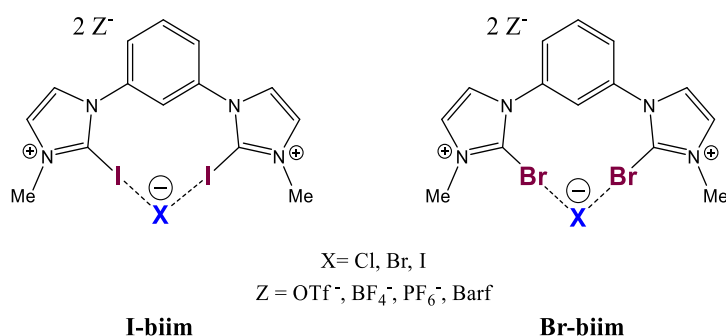


Figure 23: Donneurs de liaison halogène dicationique bidentés iodé (**I-Biim**) et bromé (**Br-Biim**).[78]

Huber et al. ont effectué des titrages calorimétriques isothermes pour étudier la force de la liaison halogène entre des dérivés imidazoliums (I-biim, Br-biim Figure 23) et des halogénures X<sup>-</sup>. [78] Dans tous les cas examinés à 30°C dans l'ACN, la constante d'affinité ([I-biim OTf<sup>-</sup>; Cl<sup>-</sup>],  $K = 5.20 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ ), l'entropie ([I-biim OTf<sup>-</sup>; Cl<sup>-</sup>] à 30°C dans l'ACN,  $\Delta S = 19.7 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), l'enthalpie ([I-biim OTf<sup>-</sup>; Cl<sup>-</sup>] à 30°C dans l'ACN,  $\Delta H = -13.5 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), et la variation d'énergie libre ([I-biim OTf<sup>-</sup>; Cl<sup>-</sup>] à 30°C dans l'ACN,  $\Delta G = -33.2 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) ont pu être déterminés. En présence de chlorure, la constante d'association obtenue pour le Br-biim ( $1.26 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ ) est plus faible que celle obtenue pour le I-biim ( $5.20 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ ). Le dérivé iodé est donc un meilleur XBD que le dérivé bromé, ce qui est en accord avec la théorie du  $\sigma$ -hole. De plus, pour un même XBD, la constante d'association mesurée est bien corrélée à la basicité de Lewis du XBA (pour Br-biim OTf<sup>-</sup>,  $K_{\text{Cl}} = 1.26 \times 10^3 \text{ M}^{-1} > K_{\text{Br}} = 1.01 \times 10^3 \text{ M}^{-1} > K_{\text{I}} = 4.89 \times 10^2 \text{ M}^{-1}$ ) ainsi qu'à la force du XBD ( $K_{\text{I-Biim}} = 5.2 \times 10^5 \text{ M}^{-1} > K_{\text{Br-Biim}} = 1.26 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$  en présence de chlorure).

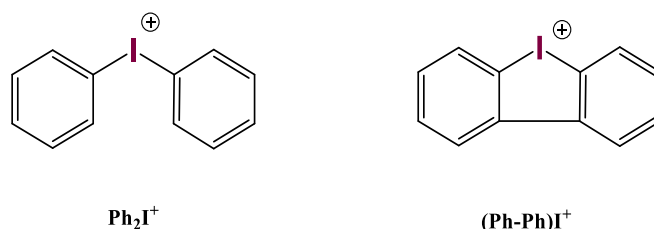


Figure 24: Cation diaryliodonium **Ph<sub>2</sub>I<sup>+</sup>** étudié en ITC[79]

Plus récemment, les constantes d'équilibre pour les associations de 17 sels de diaryliodonium Ph<sub>2</sub>I<sup>+</sup>X<sup>-</sup> avec 11 bases de Lewis différentes (ions halogénures, carboxylates, p-nitrophénolate, amines et tris(p-anisyl)-phosphine) ont été étudiées par titrage suivi de méthodes photométriques ou

conductimétriques ainsi que par calorimétrie de titrage isotherme (ITC) dans l'acétonitrile à 20°C (Figure 24).[79] L'ensemble des constantes K mesurés par ITC couvre 3 ordres de grandeurs, allant de  $(9.97 \pm 2.12) \times 10^2 \text{ M}^{-1}$  pour le complexe  $[\text{Mes}_2\text{I}^+; \text{I}^-]$  à  $(2.27 \pm 0.14) \times 10^6 \text{ M}^{-1}$  pour le complexe  $[(\text{Ph-Ph})\text{I}^+; \text{Cl}^-]$ .

Il y a un grand avantage à utiliser la calorimétrie (ITC ou DSC) avec des études de titrage. On peut déterminer avec précision les constantes d'association et l'énergie libre de Gibbs de liaison de l'interaction. Cependant, elle nécessite des concentrations relativement élevées et doit généralement être associée à une autre technique. En effet, il est souvent difficile par ITC de dissocier la HB de la XB. Contrairement à la spectroscopie RMN, elle ne fournit pas des informations structurales détaillées.

### 1.3.5 Avantages et inconvénients des différentes techniques présentées

Il existe de nombreuses techniques analytiques permettant de caractériser la liaison halogène en solution. Différents facteurs sont essentiels et doivent être pris en compte pour obtenir des résultats fiables et exploitables. Le premier facteur majeur à prendre en compte est le solvant d'étude. Il a été prouvé que sa nature pouvait défavoriser la détection d'une XB. Pour minimiser les effets concurrentiels des solvants, on peut étudier des molécules possédant des interactions XB intramoléculaires ou multiples. D'autres considérations doivent être prises en fonction des caractéristiques inhérentes des molécules à étudier, comme le choix des noyaux et des types de liaison présentes autour du site de la XB. La technique spectroscopique et calorimétrique choisie doit alors être d'une sensibilité appropriée et doit permettre d'obtenir des informations aussi claires que possibles sur le site de liaison.

La spectroscopie RMN est sans aucun doute la technique la plus largement utilisée dans les études de solutions des interactions faibles. Elle offre une grande diversité d'expériences permettant d'obtenir une image plus complète de cette interaction en solution. Des titrages faisant varier la température permettent d'effectuer une analyse de Van 't Hoff pour obtenir des informations thermodynamiques. La RMN permet de détecter les liaisons halogènes parmi une variété d'interactions faibles, ainsi que d'éclairer sur la stœchiométrie des complexes.

En raison de la capacité limitée à fournir des informations structurales approfondies, les études utilisant uniquement la spectroscopie UV-vis pour la détection de XB sont actuellement rares. Cependant, les données obtenues via la spectroscopie UV-vis apportent souvent des informations complémentaires à celles obtenues par IR et/ou RMN.

En raison de la sensibilité limitée, les applications de la spectroscopie IR de routine sont quelque peu limitées. Cependant, en combinant les avantages d'une basse température, d'un équilibre chimique et du solvant adéquat, il est possible d'utiliser cette technique pour mettre en évidence des complexes XB.

L'ITC permet de déterminer avec précision à la fois l'énergie libre de Gibbs de liaison de l'interaction et les constantes d'association des complexes formés. Cependant, elle nécessite des concentrations relativement élevées et ne permet pas de distinguer la XB des autres interactions concurrentes.

Ainsi, les limites de détection de la liaison halogène en solution sont constamment repoussées. Le domaine a progressé en grande partie grâce au travail à l'état solide des systèmes plus idéalisés en

solution, amenant de nouvelles applications possibles ce qui augmente l'intérêt scientifique sur le sujet. La recherche se dirige désormais vers la caractérisation des interactions plus faibles dans des environnements plus compétitifs, comme les solvants protiques polaires. L'utilisation de l'électrochimie comme méthode d'analyse de complexe XB se développe de plus en plus. Celle-ci est peu coûteuse, et permet l'étude d'interactions faibles dans des milieux polaires protiques, et à de faibles concentrations. De ce fait, la dernière partie de ce chapitre se concentre sur la présentation de l'état de l'art de l'étude des liaisons XB par électrochimie.

## 1.4 Caractérisation de la liaison halogène par électrochimie

Comme dans toutes les réactions chimiques, les interactions non-covalentes se sont toujours avérées cruciales dans le domaine de l'électrochimie moléculaire. En effet, celles-ci jouent un rôle important aussi bien dans la double couche électrique, sur les effets de solvant, l'interaction avec l'électrolyte support, les phénomènes d'agrégation en solution, l'adsorption sur la surface de l'électrode etc.

Depuis longtemps déjà, les interactions non-covalentes ont été étudiées en solution par des techniques électrochimiques et notamment la liaison hydrogène (HB). Des sondes redox communes sont utilisées comme la quinone (Q)[80–82], la phénylènediamine (PD)[83,84], le tétrathiafulvalène (TTF)[85] ou les dérivés du ferrocène (Fc).[86] Dans ce manuscrit, je vais seulement décrire quelques exemples concernant les quinones et la phénylènediamine.

Les dérivés quinoniques subissent deux réactions successives réversibles de transfert d'électron (ET) dans les solvants aprotiques, conduisant au radical anionique  $Q^{\cdot-}$  puis au dianion  $Q^{2-}$  augmentant ainsi la basicité de Lewis. Ainsi, dans ces expériences la sonde électrochimique est l'accepteur de HB (HBA).

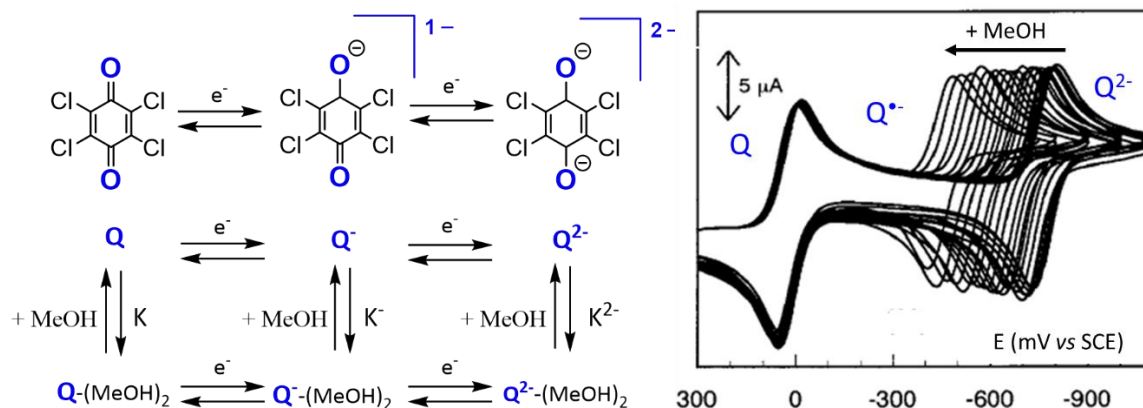


Figure 25: **Gauche**) Schéma carré représentant le processus électrochimique à l'équilibre de la **TCQ** en présence de **Méthanol**. **Droite**) CV de la **TCQ** en présence de concentration croissante de méthanol dans 0.1 M  $TPAClO_4/ACN$ ,  $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . [81]

En fonction de la force et de la nature du donneur HB (HBD) ajouté, la formation d'un complexe  $[HBD \cdots Q^{2-}]$  a été décrite dans plusieurs exemples. Linschitz et al [80] ont reportés des constantes d'affinité thermodynamique particulièrement élevées autour de  $2.5 \times 10^6 \text{ M}^{-1}$  entre le dianion de la 2,5-dichloroquinone (DCQ) et l'méthanol dans le benzonitrile avec une variation de potentiel observée de  $\Delta E^{\circ}_{Q^{2-}} = 300 \text{ mV}$  en présence de plus de 366 Eq. Avec une base de Lewis plus faible comme la tétrachloroquinone (TCQ), la constante d'affinité ( $2.6 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ ) et la variation de potentiel (270 mV)

sont moins importantes. On peut également observer que la première vague de réduction de la quinone, un XBA plus faible, n'est pas impactée par l'atout de l'éthanol.

D'autres sondes redox actives ont été testées, principalement dans des solvants organiques. Par exemple, il a été reporté que la seconde vague d'oxydation des dérivés PD ( $PD^+/PD^{2+}$ ) est significativement déplacée vers des valeurs moins positives après l'ajout de pyridine comme HBA avec une variation de potentiel de -650 mV sur la seconde vague pour 100 eq.[83,84] Les constantes d'affinité pour les dérivés  $PD^{2+}$  et la dichloropyridine ont été estimées autour de  $1.5 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$  dans l'acétonitrile au lieu de  $1000 \text{ M}^{-1}$  pour le composé neutre.[87] Ces résultats confirment bien qu'il est possible de moduler la force d'une base de Lewis par électrochimie.

Le défi d'explorer les réactions électrochimiques dans le contexte de la XB est un domaine nouveau et attrayant, et certaines questions n'ont été abordées que récemment, comme l'activation du XB pour la reconnaissance moléculaire en solution et à l'interface. Tout l'enjeu est de confirmer, ou non, si l'électrochimie peut permettre de moduler ou d'activer une liaison de type XB entre un donneur et un accepteur.

### 1.4.1 Liaison halogène et électrochimie : concepts et méthodes

Les processus de transfert d'électron (ET) sont au cœur de l'électrochimie. Les techniques électrochimiques se concentrent sur les phénomènes se déroulant à l'interface électrode/électrolyte ou à proximité. Les mesures peuvent être effectuées dans des conditions d'équilibre sans aucun flux de courant à travers la cellule électrochimique. En revanche, des conditions de non-équilibre sont nécessaires pour les méthodes dynamiques, qui sont particulièrement intéressantes, non seulement pour l'analyse mais aussi pour stimuler les systèmes supramoléculaires.

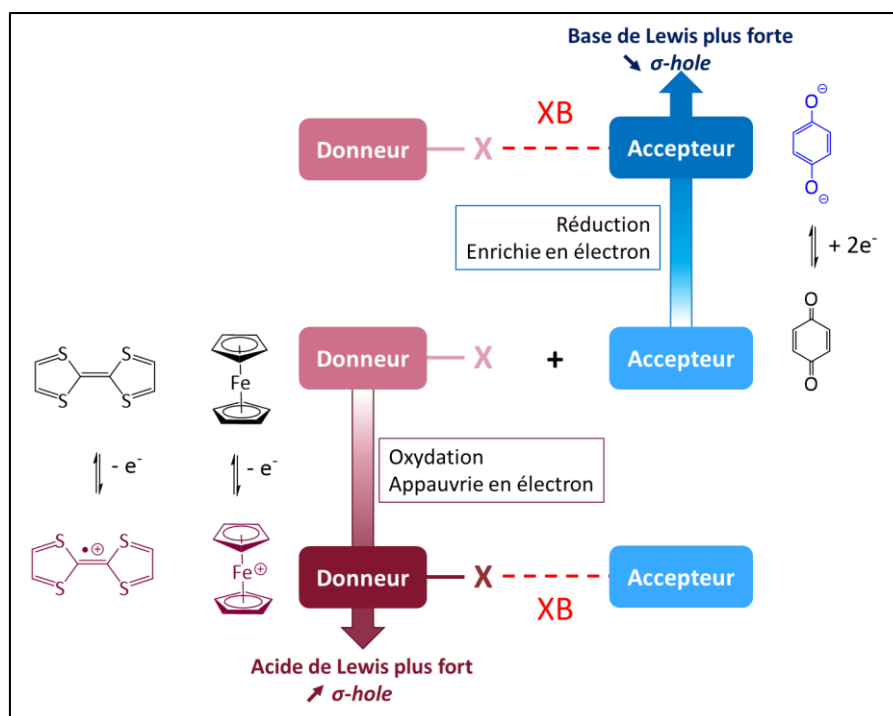


Figure 26: Concept de l'activation des liaisons halogènes par électrochimie proposé par l'équipe de B. Schollhorn et C. Fave.

Des interactions entre analytes et récepteurs intermoléculaires spécifiques peuvent déclencher un changement de l'activité redox. Au cours des dernières décennies, de nombreux récepteurs ont été décrit pour la reconnaissance moléculaire et la détection des cations, anions ou espèces neutres. [67,88–90] La CV est un puissant outil d'analyse, particulièrement riche en informations sur la thermodynamique et la cinétique des réactions ET. En travaillant avec des sondes redox possédant un ET réversible, il est possible de déterminer, à partir des décalages de potentiels standard ( $\Delta E^\circ$ ) mesurés par CV et sur la base d'un modèle classique,[91] les constantes d'affinité thermodynamique et les enthalpies libres correspondant à l'interaction entre l'analyte et le récepteur dans son état réduit ( $K_{ox}$ ) et oxydé ( $K_{red}$ ). La mesure de constante d'affinité précise et révélatrice de la constante réelle est parfois difficile, c'est pourquoi le ratio  $K_{ox}/K_{red}$  qui définit l'amplification due à la facilité de former un complexe en fonction de l'état redox du XBD (ou XBA), est une valeur régulièrement utilisée.

La modularité de la force XB d'un récepteur redox-actif en solution via une réaction électrochimique réversible est un moyen simple mais efficace de changer son affinité vis-à-vis de divers hôtes (Figure 26). En 2014, la validation de ce principe a été démontrée par le groupe de Schöllhorn et Fave sur des XBA redox-actifs.[92] La réduction électrochimique des quinones en espèces dianioniques entraîne une augmentation significative de leur basicité de Lewis et augmente ainsi leur affinité vis-à-vis des différents XBD. Afin d'augmenter l'électrophilie des XBD, des modifications chimiques peuvent être apportées au squelette carboné, (ajout de groupes électroattracteurs ou cationiques, modification de la nature de l'atome d'halogène) mais également une oxydation électrochimique peut-être réalisée. Ainsi, l'oxydation de dérivés TTF ou Fc a permis d'accroître sensiblement la force du XBD vis-à-vis de différentes bases de Lewis et mettre en évidence la formation de complexes XB...BL.

### 1.4.2 Accepteurs et donneurs de liaison halogène redox actifs

L'étude de la liaison halogène par électrochimie a été faite sur de nombreux systèmes, trois groupes se sont spécialisés dans le domaine, Fave et Schöllhorn,[89,90] Beer[88] et Molina.[93] Les molécules principalement étudiées, représentées ci-dessous (Figure 27), sont décrites dans cette partie.

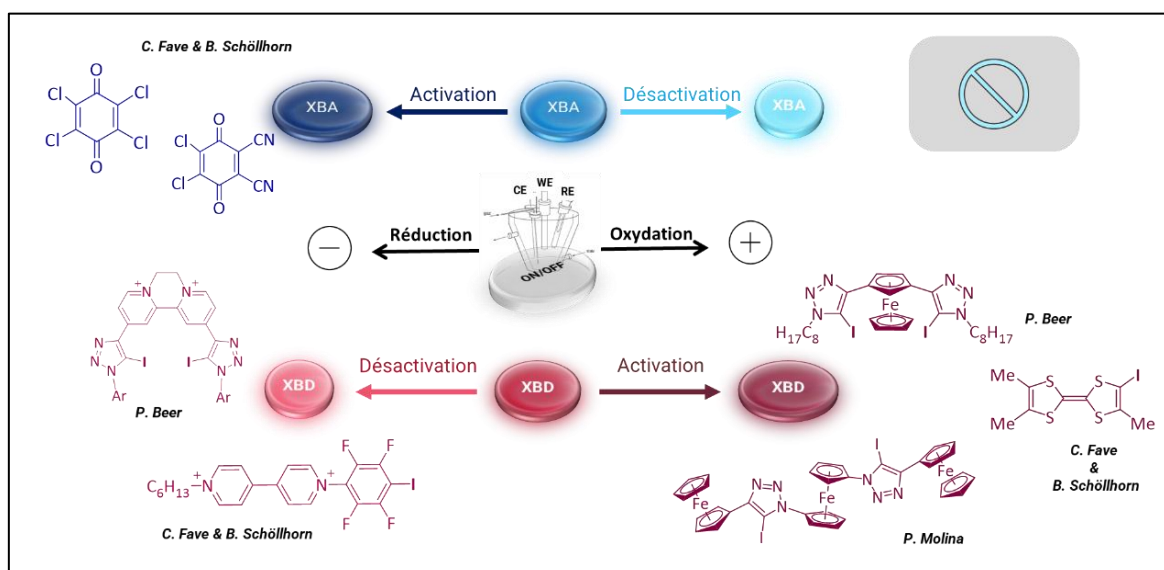


Figure 27: Espèces électroactives utilisées pour l'étude de la liaison halogène.

Au cours des dernières années, certains groupes de recherche ont étudié différents types de XBA et XBD basés sur le concept d'activation et de désactivation électrochimique. Nous verrons de façon non exhaustive quelques exemples: (i) L'étude des dérivés quinoniques pour l'activation d'un XBA, (ii) l'étude des dérivés ferrocènes et TTF pour l'activation d'un XBD et (iii) l'étude des dérivés bipyridines pour la désactivation de XBD.

### Accepteurs de liaison halogène : Quinones

Schöllhorn et Fave ont montré que la force de l'accepteur XB quinone pouvait être augmentée par réduction électrochimique.[92] Dans ce travail, la détection de la XB ne se fait que lorsque la quinone est dans son état dianionique. La tétrachloro-p-quinone (TCQ) présente (Figure 28), dans un solvant aprotique deux vagues réductrices mono-électroniques entièrement réversibles centrées à +16 mV ( $TCQ^0/TCQ^-$ ) et -779 mV ( $TCQ^-/TCQ^{2-}$ ) vs SCE. L'ajout de  $I-C_6F_{13}$ , dans la solution induit un déplacement progressif vers des potentiels moins négatifs pour la seconde vague ( $\Delta E^o = 140$  mV pour 100 équivalents).

Différents XBD ont été testés et les résultats obtenus permettent de dégager les tendances suivantes: (i) les dérivés aliphatiques ainsi que la présence d'atomes de fluor sur la chaîne carbonée induisent des variations plus importantes que les composés aromatiques (Figure 29.A); (ii) les dérivés iodés permettent d'obtenir des  $\Delta E$  plus grands que ceux obtenus avec les dérivés bromés et chlorés. La nature de la quinone joue également un rôle important.

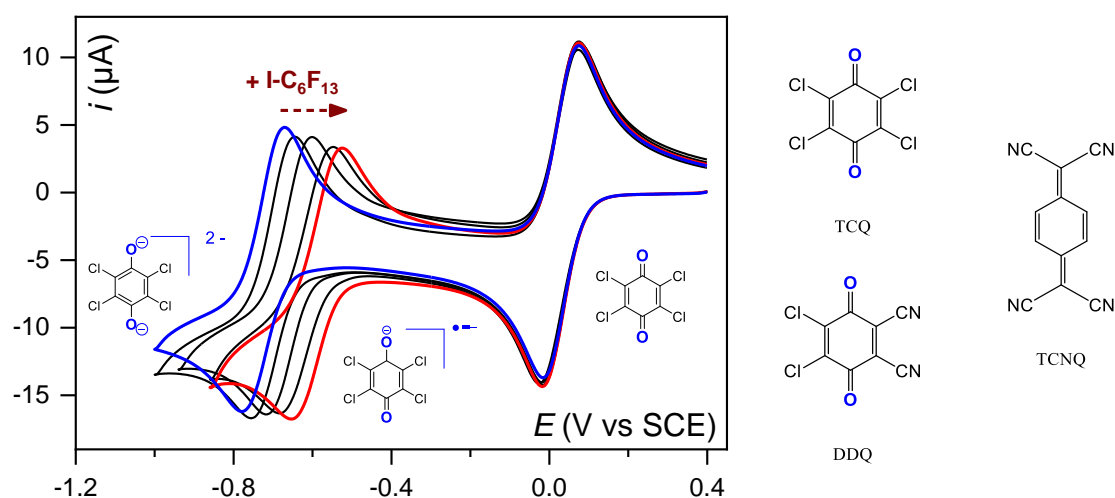


Figure 28: CV (scan 2) de la **TCQ** à 0.25 mM dans une solution de 0.1 M TBAPF<sub>6</sub>/ACN (courbe bleue). Ajout de quantité croissante de **I-C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>** de 0.5, 5, 25, 50 équivalents (courbes noires) jusqu'à 100 équivalents (courbe rouge). GC (d = 3,3 mm) ref : SCE, CE : Pt,  $\nu = 100$  mV.s<sup>-1</sup>. [92]

Dans le cas de la dichloro-dicyano-p-quinone (DDQ), une variation plus faible (+53 mV) a été mesurée pour 100 équivalents de  $I-C_6F_{13}$ . Ce phénomène est encore plus prononcé avec la tétracyanoquinodiméthane (TCNQ) avec  $\Delta E^o = +8$  mV. Les formes réduites  $DDQ^{2-}$  et  $TCNQ^{2-}$  sont en effet des bases de Lewis plus faibles, et donc des XBA plus faibles, du fait d'une plus grande la délocalisation de la charge négative sur le cycle aromatique.

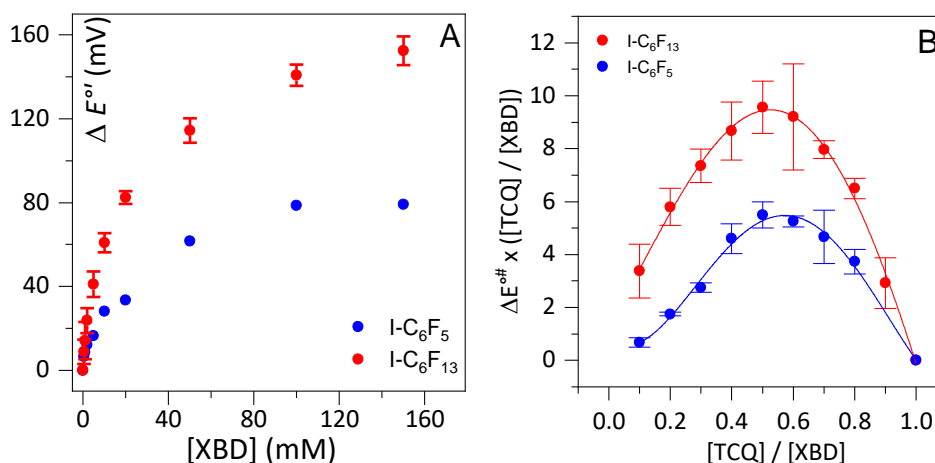


Figure 29: **A)** variation du potentiel standard apparent  $\Delta E^{\circ'}$  de la seconde vague de réduction de la TCQ à 0.25 mM dans TBAPF<sub>6</sub>/ACN en fonction de la concentration de XBD ajouté. **B)** Job Plot correspondant. Avec I-C<sub>6</sub>F<sub>13</sub> (courbe rouge) et I-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> (courbe bleue).[92]

Des Job plots ont été réalisés afin de déterminer la stœchiométrie du complexe XB (Figure 29.B). Les courbes symétriques avec des maxima à 0.5 molaire suggèrent la formation d'un complexe accepteur-donneur de 1 : 1 XB. Sur la base d'un modèle classique plan carré (Figure 25), d'une stœchiométrie [1 :1] et via la simulation des CVs un rapport  $K_{ox}/K_{red}$  de 1000 (TCQ<sup>-</sup> /TCQ<sup>2-</sup>, I-C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>), 350 (TCQ<sup>-</sup> /TCQ<sup>2-</sup>, I-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>) et 50 (DDQ<sup>-</sup> /DDQ<sup>2-</sup>, I-C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>) ont été calculés. À notre connaissance, ce travail est le seul exemple associant une base de Lewis électrocommutable à la formation de XB.

### Donneurs de liaison halogène

L'électrochimie permet aussi bien d'augmenter la force des donneurs XB comme le Fc ou le TTF mais aussi de la diminuer ou de la désactiver avec des dérivés de type pyridine. Dans cette sous-partie, nous nous concentrons essentiellement sur deux médiateurs redox courants : Fc et TTF. La stabilité chimique des groupements Fc et leur grand potentiel synthétique ont permis une incorporation facile de plusieurs architectures moléculaires contenant de l'iode. Le TTF a l'avantage de former un radical cation et un dication en deux étapes d'oxydation réversible. L'oxydation électrochimique de dérivés TTF iodés de ces sondes a permis de contrôler la force des XBD correspondants. Une présentation rapide des systèmes pyridines sera cependant résumée.

#### a. Les dérivés ferrocènes

Le Fc est probablement l'un des médiateurs électrochimiques le plus étudié en raison de sa stabilité chimique et de la réversibilité de la vague monoélectronique Fc/Fc<sup>+</sup>. De plus, par modification chimique sur le cœur du cyclopentadiényle, il est possible d'obtenir une vaste gamme de composés permettant ainsi d'étudier l'influence des substituants. En tenant compte des propriétés géométriques uniques de Fc, il est possible de concevoir des XBD bidentates pouvant participer à la formation d'un effet chélate, amplifiant la XB. Divers systèmes de XBDs neutres et cationiques à base de Fc ont été préparés et étudiés par les groupes de Beer[94,95] et de Molina[93] (Figure 30). Certains de ces XBD présentent des interactions hôtes-invités suggérant une contribution majeure de la XB dans la formation d'un complexe. Les constantes d'affinité ( $K_a$ ) des complexes avec le ferrocène (état neutre), ont été déterminées par spectroscopie et avec le Fc<sup>+</sup> (état oxydé) par électrochimie. Sur les exemples décrits

dans cette thèse, les constantes d'affinité n'ont pas été déterminées par électrochimie, seule la variation de potentiel observée est discutée.

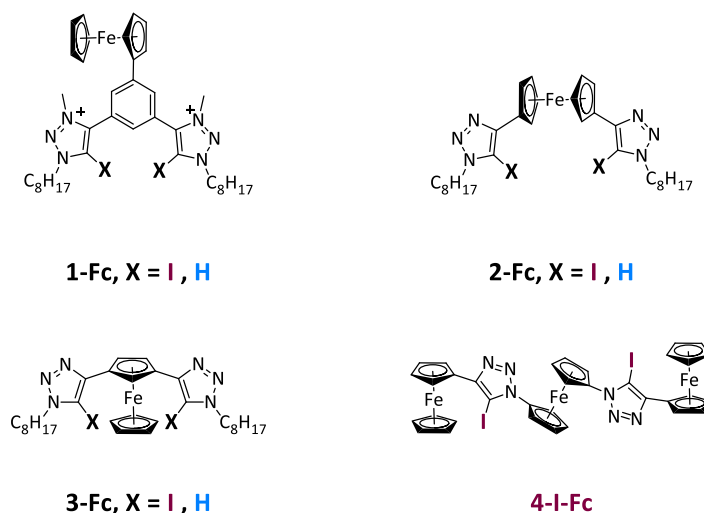


Figure 30: Donneur de liaison halogène Ferrocénium[94,95]

Beer a mis en évidence avec l'étude des dérivés **1-Fc-Cl** et **1-Fc-Br** (Figure 30) que le déplacement de la vague  $Fc/Fc^+$  était plus grand en présence de  $Cl^-$  (-32 mV pour **1-Fc-Cl**) qu'en présence de  $Br^-$  (-19 mV pour **1-Fc-Br**) (Tableau 2).[95] Cette différence est en accord avec une plus grande basicité de Lewis pour l'anion chlorure que pour l'anion bromure. De plus, pour tous ces dérivés (1, 2 et 3-Fc) la valeur du  $\Delta E^{\circ'}$  est plus grande pour les dérivés avec  $X = I$  que ceux avec  $X = H$ .[96] Ces résultats mettent en avant une liaison  $XB$  plus forte que son homologue  $HB$ .

De manière intéressante, le dérivé **3-Fc** a permis de détecter non seulement les anions  $Cl^-$  et  $Br^-$  mais également des anions azotures  $N_3^-$  et acétate  $AcO^-$  et ce même en présence d'eau.

Tableau 2: Variation de potentiel du couple  $Fc/Fc^+$  ( $\Delta E^{\circ'}$  en mV) après ajout de différentes bases de Lewis en présence de 0.5 mM de XBD/HBD dans 0.1 M TBAPF<sub>6</sub>/ACN sur GC à T= 20°C.[95,96]

		$Cl^-$	$Br^-$	$N_3^-$	$AcO^-$
<b>1-Fc</b>	<b>XB</b>	-32 <sup>[a]</sup> , -12 <sup>[b]</sup>	-19 <sup>[a]</sup> , -15 <sup>[b]</sup>	--	--
	<b>HB</b>	-17 <sup>[a]</sup> , -6 <sup>[b]</sup>	-11 <sup>[a]</sup> , -6 <sup>[b]</sup>	--	--
<b>2-Fc</b>	<b>XB</b>	-30 <sup>[a]</sup>	-18 <sup>[a]</sup>	--	--
	<b>HB</b>	-6 <sup>[a]</sup>	0 <sup>[a]</sup>	--	--
<b>3-Fc</b>	<b>XB</b>	-21 <sup>[c]</sup>	-22 <sup>[c]</sup>	-40 <sup>[c]</sup>	-19 <sup>[c]</sup>
	<b>HB</b>	0 <sup>[c]</sup>	0 <sup>[c]</sup>	-15 <sup>[c]</sup>	-18 <sup>[c]</sup>

[a]ACN, [b] ACN + 10 % H<sub>2</sub>O, [c] ACN + 1% H<sub>2</sub>O

Parallèlement à ces travaux, le groupe de Molina a proposé un dérivé **4-I-Fc** contenant trois Fc interconnectés par des groupes iodotriazoles.[93] La formation de complexes  $XB$  avec le dérivé **4-I-Fc** a été étudiée vis-à-vis de divers anions par SWV dans une solution  $CH_3CN/CH_2Cl_2$  50/50 contenant 0.1 M de TBAPF<sub>6</sub>. La molécule présente deux vagues d'oxydation, la première correspondant à un processus à deux électrons à +556 mV (vs Ag/AgCl) attribuée aux deux unités périphériques de Fc, la seconde à un processus à un électron à +972 mV attribuée au noyau central de Fc. L'addition d'halogénures dans



la solution n'a montré aucun effet sur les potentiels d'oxydation des couples Fc/Fc<sup>+</sup>. Les oxoanions ont induit des variations significatives sur la vague correspondant au Fc central avec  $\Delta E^{o'} = -52$  mV pour le SO<sub>4</sub><sup>-</sup> et  $\Delta E^{o'} = -65$  mV pour OAc<sup>-</sup>. L'addition de H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> et HP<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> a induit des variations sur les deux vagues du **4-I-Fc**. Ces différences ont été attribuées à la stœchiométrie variable des complexes récepteurs-anions correspondants.

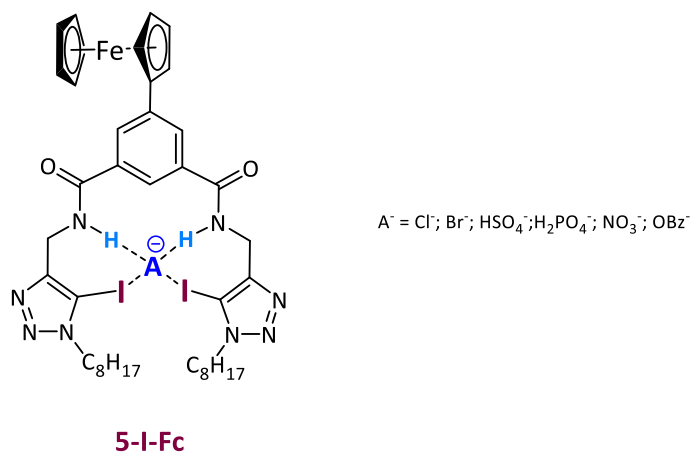


Figure 31: Donneur de liaison halogène Ferrocénium proposé par Beer.[97]

Dans les exemples présentés, aucun ratio  $K_{ox}/K_{red}$  par électrochimie en solution n'a été calculé par les groupes de Beer ou Molina, cependant, ils peuvent être extraits des données fournies dans leur publication. Seule la constante  $K$  à l'état neutre via spectroscopie et la variation de potentiel observée sont déterminées. Récemment, Beer propose une étude complète des nouveaux récepteurs redox-actifs halogène (XB) ferrocène-isophthalamide-(iodo)triazole (**5-I-Fc**) en solution et *via* des monocouches auto-assemblées.[97] Pour la première fois, des ratios  $K_{ox}/K_{red}$  sont mesurés et compris entre 7 pour le NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ( $K_{ox}/K_{red} = 132$  M<sup>-1</sup> / 20 M<sup>-1</sup>) et 1331 pour le H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> ( $K_{ox}/K_{red} = 161\ 000$  M<sup>-1</sup> / 121 M<sup>-1</sup>) dans l'ACN.

### b. Les dérivés TTF

L'utilisation des dérivés TTF pour la détection électro assisté de la liaison XB a été uniquement étudié par notre équipe. La sonde redox TTF présente plusieurs avantages décisifs notamment par rapport au ferrocène: (i) trois états d'oxydation commutables (**TTF<sup>0</sup>/TTF<sup>•+</sup>/TTF<sup>2+</sup>**) sont accessibles et compatibles avec de nombreux solvants organiques et aqueux, (ii) en général, les réactions électrochimiques sont parfaitement réversibles, et (iii) la fonctionnalisation du noyau TTF est réalisable. Ces dérivés présentent dans un solvant organique (Figure 33) deux vagues d'oxydation mono-électroniques entièrement réversibles formant successivement le radical cation **TTF<sup>•+</sup>** puis le dication **TTF<sup>2+</sup>** augmentant ainsi l'acidité de Lewis du donneur de liaison halogène.[98,99]

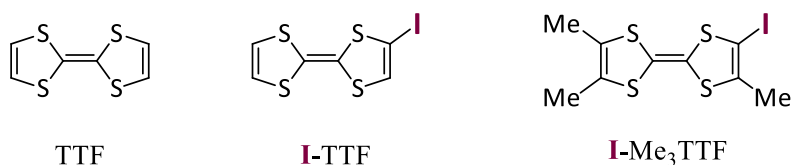


Figure 32 : Dérivés TTF

Lors de l'oxydation, la proximité entre l'atome d'iode et le noyau TTF chargé positivement devrait conduire à une forte amélioration de l'électrophilie de l'iode et donc de la force du XBD. Cette hypothèse a été vérifiée par des calculs de potentiel de surface. En effet, dans le cas des dérivés iodo-TTF (**I-Me<sub>3</sub>TTF** ou **I-TTF**; Figure 32), les potentiels de surface électrostatiques calculés des trois états d'oxydation respectifs (**I-TTF<sup>0</sup>/I-TTF<sup>•+</sup>/I-TTF<sup>2+</sup>**, Figure 33) confirment clairement une influence significative sur le  $\sigma$ -hole, augmentant progressivement de l'état neutre à l'état dicationique (+28.96 Kcal/mol **I-Me<sub>3</sub>-TTF**, +89.45 Kcal/mol **I-Me<sub>3</sub>-TTF<sup>•+</sup>**, +155.62 Kcal/mol **I-Me<sub>3</sub>-TTF<sup>2+</sup>**).[98] Le groupe de Schöllhorn et Fave[98,99] a ainsi récemment prouvé le concept d'activation de XB par activation réversible de l'état redox des dérivés iodo-TTF. Ces travaux ont mis en évidence que les dérivés iodo-TTF (**I-Me<sub>3</sub>TTF** et **I-TTF**) pouvaient conduire à la formation de complexes XB entre différentes bases de Lewis et leurs espèces oxydées (radical, cation et dication) en milieu polaire.

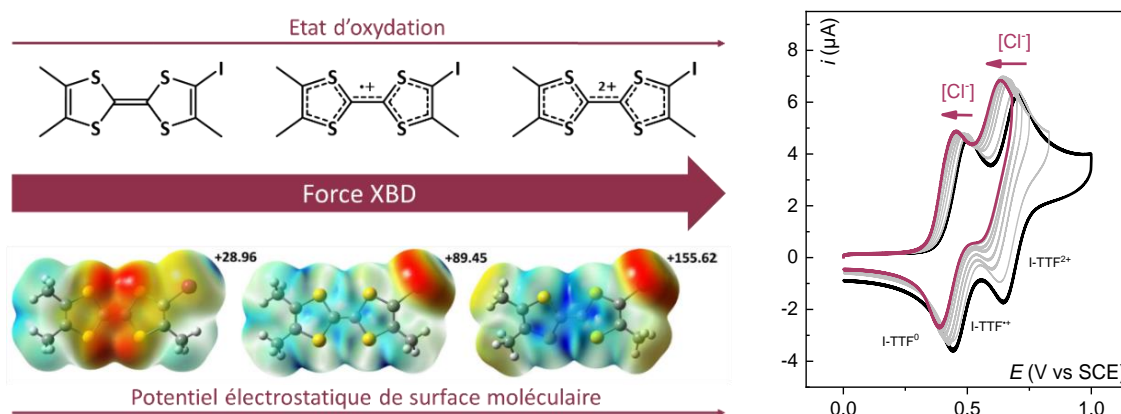


Figure 33: **Droite**) Potentiel électrostatique à la surface du **I-Me<sub>3</sub>TTF** aux différents états d'oxydation. **Gauche**) CV (SCAN 2) **I-TTF** [0.25 mM] dans 0.1 M TBAPF<sub>6</sub>/DMF en absence (courbe noire) et en présence d'ajout croissant de TBACl de 0 à 25 mM (courbe bordeaux), T = 20°C, GC (d = 3,3 mm) ref : SCE, CE : Pt,  $\nu = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . [98]

En présence de 100 eq de chlorure, la vague d'oxydation du **I-TTF** et **I-Me<sub>3</sub>TTF** est respectivement déplacée à des potentiels considérablement moins positifs avec des valeurs  $\Delta E^{\circ}$  de -53 mV et -44 mV pour la première vague et -85 mV et -82 mV pour la seconde vague. Même après seulement 10 équivalents de chlorure dans la solution de 0.1 M TBAPF<sub>6</sub>/DMF, une variation de potentiel est perceptible ( $\Delta E^{\circ}_{10\text{eq}} = -17 \pm 4 \text{ mV}$ ), confirmant l'électrochimie comme un outil sensible pour la détection d'interactions faibles. Le fait qu'aucun changement potentiel n'ait été observé pour le **TTF** non substitué, quel que soit la quantité de chlorures ajoutée, valide les conclusions portant sur la formation d'un complexe XB en présence des dérivés iodo-TTF (Figure 33 Gauche).

L'ajout de bromure a entraîné de plus faible variation de potentiels par rapport au chlorure, tandis que l'impact du triflate, du nitrate ou même de l'eau était négligeable. Ces résultats montrent que, la détection de l'anion est sélective et peut-être corrélée avec la force de la base de Lewis étudiée. Sur la base d'un schéma carré (Figure 34.B), les constantes d'affinité des XBD oxydés vis-à-vis d'halogénures ont été déterminées en ajustant l'équation (Figure 34.c) aux données expérimentales (Figure 34.A).[99]

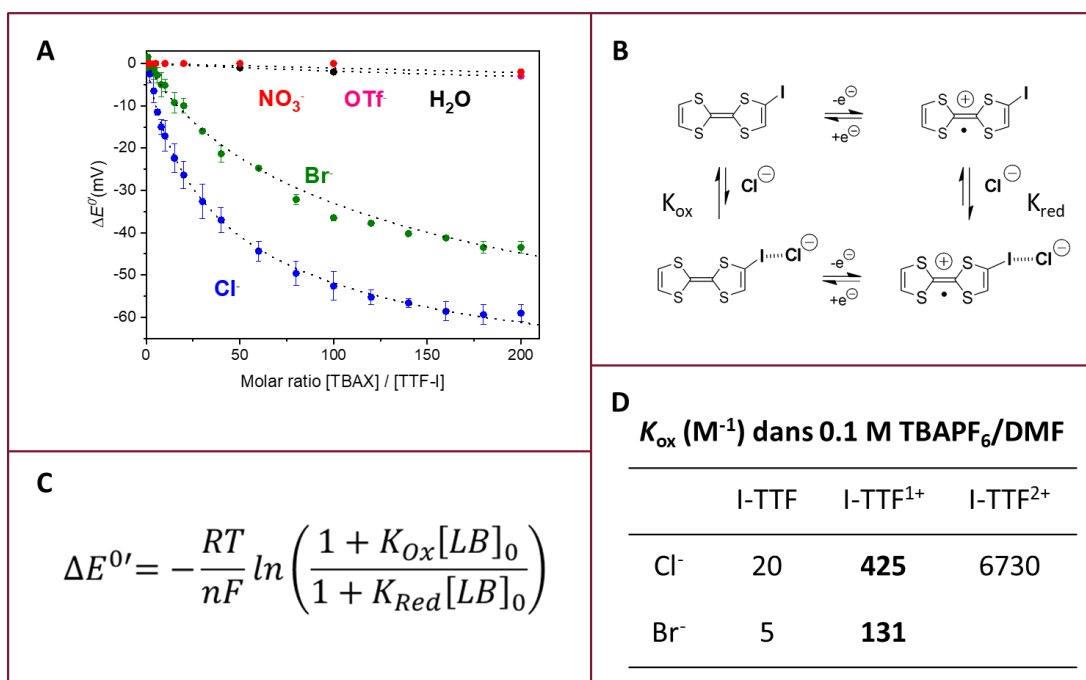


Figure 34: **A**) Courbes de titrage représentant la variation de potentiel de la première vague du I-TTF en fonction de la concentration de TBAX ajoutée. **B**) Schéma carré : équilibre électrochimique et formation de la liaison halogène entre le I-TTF et le chlorure. **C**) Equation d'équilibre. **D**) Constante d'affinité  $K_{ox}$  déterminée pour le I-TTF dans le 0.1 M TBAPF<sub>6</sub>/DMF à 25°C.[99]

La constante d'affinité de **I-TTF<sup>•+</sup>** ( $K_{ox}^1 = 425 M^{-1}$ ) vis-à-vis du chlorure est légèrement plus élevée que dans le cas de **I-Me<sub>3</sub>TTF<sup>•+</sup>** ( $K_{ox}^1 = 273 M^{-1}$ ) (Figure 34.D). Ces valeurs correspondent à des enthalpies de liaison libre comprises entre 12 et 15 kJ·mol<sup>-1</sup>. La constante d'affinité inférieure obtenue dans le cas du **I-Me<sub>3</sub>TTF<sup>•+</sup>** peut s'expliquer par l'effet inductif électron-donneur des groupement méthyles, diminuant ainsi la magnitude du  $\sigma$ -hole sur l'atome d'iode. Comme attendu, des constantes d'affinité plus faibles pour le bromure ont été déterminées ( $K_{ox}^1 = 131 M^{-1}$ ). Une constante de  $K_{ox}^2 = 6730 M^{-1}$  a été calculée pour [I-TTF<sup>2+</sup>; Cl<sup>-</sup>], cette plus grande valeur est cohérente avec une augmentation de la charge calculée par ESP. Cependant, cette valeur demeure approximative car la réversibilité de la seconde vague d'oxydation est limitée par l'ajout de concentrations élevées de chlorure, comme le montre la Figure 33. Toutefois, grâce à cette acidité de Lewis plus importante, la détection du chlorure a pu également réalisée dans des milieux protiques tels que des mélanges H<sub>2</sub>O/DMF à 5/95 v/v ( $\Delta E^{o'}_2 = 17$  mV) ou H<sub>2</sub>O/DMF à 30/70 v/v ( $\Delta E^{o'}_2 = 12$  mV). Ainsi, ces études ont permis pour la première fois de déterminer les constantes d'affinité relatives à la formation de complexe XB aussi bien avec la forme neutre ( $K_{red}$ ), radical cation ( $K_{ox}^1$ ) ou dication ( $K_{ox}^2$ ).

En outre, les premières mesures spectroélectrochimiques ainsi que des calculs TD-DFT valident la formation de complexes XB lors de la génération du radical cation.[98] Dans une étude plus systématique, l'influence du milieu a été analysée. Deux solvants classiques en chimie, à savoir l'acétonitrile et le DMF, ont donné des résultats similaires avec systématiquement un déplacement  $\Delta E^{o'}$  plus grand pour le chlorure que pour le bromure. L'influence de la nature de l'électrolyte support sur la formation de complexes XB a également été étudié. Il ressort de ces travaux que quel que soit l'électrolyte utilisé (TBAX avec X= BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, Barf<sup>-</sup>, OTf<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, OMs et Cl<sup>-</sup>), les anions Cl<sup>-</sup> et Br<sup>-</sup> donnent lieu aux constantes d'affinités les plus grandes et qu'elles sont d'autant plus grandes que X est

faiblement coordonnant (PF<sub>6</sub> ou BF<sub>4</sub>). Les auteurs ont également démontré la possibilité de réduire drastiquement la concentration en électrolyte support et ce jusqu'à 25 mM en utilisant des microélectrodes afin de minimiser les interactions électrostatiques. Ces expériences ont confirmé la pertinence de l'électrochimie en tant qu'outil puissant pour détecter la XB en solution.[99]

Par la suite, Schöllhorn et Fave ont montré que l'électrochimie pouvait également être un outil puissant pour détecter la formation d'un complexe XB entre deux espèces non électroactives selon l'équation Figure 35.A. Le principe est le suivant : Après avoir ajouté 50 eq de Cl<sup>-</sup> dans la solution, le CV présente comme décrit précédemment une vague réversible à des potentiels moins positifs centrés à +435 mV et caractéristique du complexe [I-TTF<sup>•+</sup>;Cl<sup>-</sup>]. Si maintenant dans la solution est ajouté un XBD plus fort (LA) que I-TTF<sup>•+</sup>, un nouvel équilibre va se former avec l'apparition d'un nouveau complexe [LA,Cl<sup>-</sup>] et le radical cation I-TTF<sup>•+</sup> se retrouve libre en solution.[99]

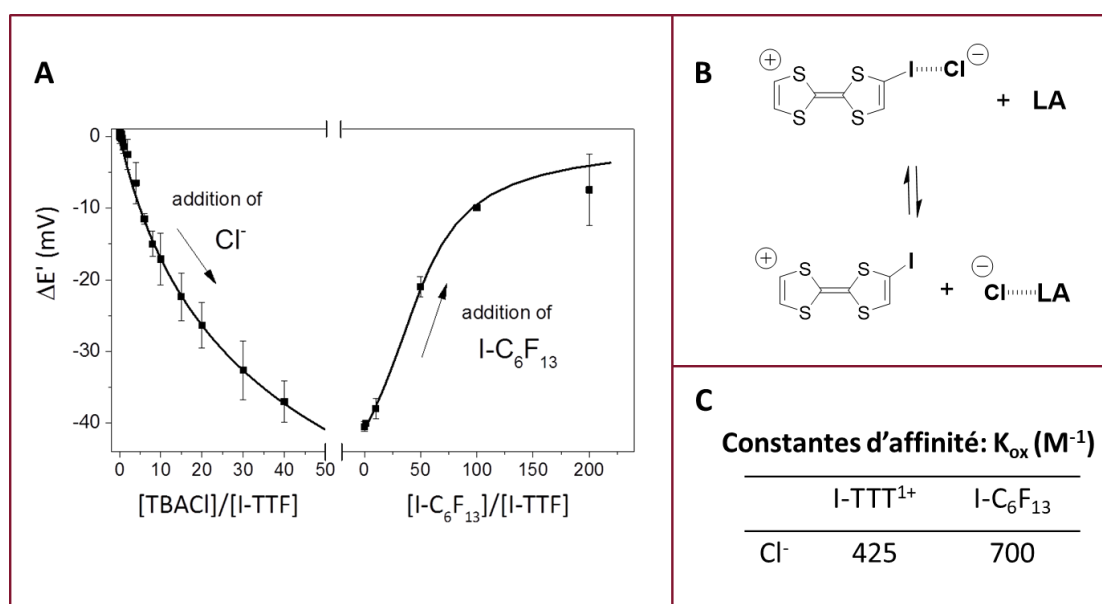


Figure 35: **A**) Variation de potentiel ( $\Delta E'$ ) de la première vague du I-TTF (0.25 mM) après ajout de concentration croissante de TBACl puis I-C<sub>6</sub>F<sub>13</sub> dans 0.1 M TBAPF<sub>6</sub>/DMF **B**) Equilibre de compétition entre les XBDs I-TTF et I-C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>. **C**) Constante d'affinité mesurée entre les chlorures et les XBD mis en jeu dans 0.1M TBAPF<sub>6</sub>/DMF à T=25°C.[99]

Ce principe est validé lors de l'ajout de I-C<sub>6</sub>F<sub>13</sub> (Figure 35.B) en solution avec un déplacement vers de potentiel plus positif de la vague I-TTF/ I-TTF<sup>•+</sup>; qui retrouve sa valeur initiale pour 200 équivalents de I-C<sub>6</sub>F<sub>13</sub> ajoutés. En fittant les courbes selon l'équation D, la constante d'association [I-C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>;Cl<sup>-</sup>] a été calculée et confirme que le I-C<sub>6</sub>F<sub>13</sub> est un meilleur XBD que I-TTF<sup>•+</sup> dans les conditions utilisées ( $K_{ox}$  (I-C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>;Cl) = 700 M<sup>-1</sup> et  $K_{ox}$  (I-TTF<sup>•+</sup>;Cl) = 425 M<sup>-1</sup>). En utilisant le même protocole la constante calculée avec I-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> est plus faible et indéterminable pour le dérivé C<sub>6</sub>F<sub>14</sub>. [99]

### c. Les dérivés bipyridiniums :

Les dérivés pyridinium sont une autre classe importante de sondes redox largement utilisées dans des domaines tels que la catalyse et l'élaboration de complexes supramoléculaires.[100] Ces composés dicationiques peuvent être réduits de manière réversible en deux étapes monoélectroniques successives en radical cation, puis en molécule neutre. Cette réaction induit une diminution de la force du XBD menant à un processus de désactivation de la XB. En effet, l'état dicationique initial correspond

au donneur XB le plus fort avant réduction. Ainsi, il est a priori possible de déterminer les constantes d'affinité par spectroscopie RMN et par UV-vis à l'état initial ce qui n'était pas le cas des dérivés Fc et TTF. Il est ensuite possible de comparer ces valeurs à celles obtenues par électrochimie permettant ainsi une étude de la XB en fonction de la technique utilisée.

Le premier exemple rapporté dans la littérature par le groupe de Beer (Figure 36) explore les propriétés XB et HB de deux dérivés diquat, **1-I-BiPy** et **1-H-BiPy**, pour la reconnaissance et la détection des anions.[101] Dans cette étude, la première étape de réduction, correspondant au couple redox diquat<sup>2+</sup>/diquat<sup>+</sup>, a été étudiée dans une solution à 0.1 M TBAPF<sub>6</sub>/ACN en présence de trois halogénures: Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> et I<sup>-</sup>. Le **1-I-BiPy** présente un  $\Delta E^{\circ'}$  plus élevé avec le chlorure (-40 mV pour 10 équivalents) que le bromure ou l'iodure (-15 mV et -20 mV, respectivement). Le récepteur analogue HBD, **1-H-BiPy**, a montré des valeurs de déplacement beaucoup plus importantes et jusqu'à deux fois plus élevées dans le cas du chlorure (-80 mV). Dans ce travail, l'ordre des affinités d'halogénures déduites des données de déplacement chimique et les décalages potentiels obtenus par titrage RMN <sup>1</sup>H et CV n'ont pas pu être complètement corrélés. La sélectivité du XBD à l'état dicationique (observé en RMN,  $\Delta\delta_{Cl} > \Delta\delta_{Br} > \Delta\delta_I$ ) est diminuée lors du processus de désactivation électrochimique ( $\Delta E^{\circ'_{Cl}} > \Delta E^{\circ'_{Br}} \approx \Delta E^{\circ'_{I}}$ ).

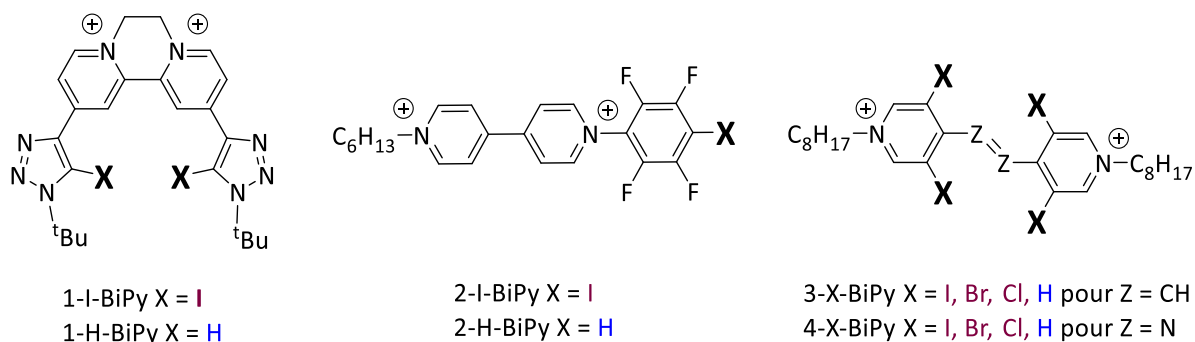


Figure 36: Dérivés bipyridine.[75,100,101]

Le groupe de Schöllhorn et Fave a préparé plusieurs dérivés diarylviologènes (Figure 36) pour une étude systématique de diverses interactions non-covalentes avec les anions des halogénures à l'aide de la spectroscopie CV, <sup>1</sup>H NMR et <sup>19</sup>F NMR.[102] Dans le cas du **2-I-BiPy**, une contribution importante de la XB a été observée en présence de chlorure (déplacement cathodique  $\Delta E^{\circ'} = -31$  mV) et de bromure ( $\Delta E^{\circ'} = -19,5$  mV). Les travaux ont également clairement mis en évidence les interactions non-covalentes concurrentes, telles que l'HB, l'appariement des ions et les interactions  $\pi$ -anions. Cependant, la façon dont la formation de XB influence le potentiel standard du **2-X-BiPy** n'a pas été entièrement comprise et exige certainement une étude plus approfondie impliquant la spectroscopie UV-Vis et IR et les calculs de DFT.

D'autres dérivés bipyridine comme le **3-X-BiPy** et **4-X-BiPy** (Figure 36) ont pu être étudiés à la fois en CV, UV-vis et RMN. Ainsi des constantes d'affinités ont pu être extraites et comparées selon les différentes techniques utilisées. Par exemple, pour le [**3-I-BiPy**<sup>2+</sup>; Cl<sup>-</sup>] une constante de  $K_{ox}=255$  M<sup>-1</sup> est mesurée en électrochimie,  $K_a= 187$  M<sup>-1</sup> en UV-vis et  $K_a= 34$  M<sup>-1</sup> en RMN. Les constantes mesurées en UV et électrochimie sont du même ordre de grandeur, alors que celles obtenues par RMN sont plus

faibles.[75] Ceci peut s'expliquer par le fait que l'électrochimie et l'UV-vis mesurent l'affinité globale de la molécule alors que la RMN mesure une affinité localisée.

Ainsi, la réduction électrochimique du dérivé pyridinium, fort XBD à l'état initial et faible XBD à l'état réduit, conduit à un phénomène de désactivation électrochimique. Cependant, l'utilisation de telles molécules permet la comparaison directe des constantes thermodynamiques extraites par différentes techniques à savoir, CV, RMN et UV-vis.

### 1.4.3 Les points à retenir sur la détection de la liaison halogène par électrochimie

L'utilisation de méthodes électrochimiques pour la recherche de XB est récente. La plupart des travaux a été publié au cours des cinq dernières années et de nombreux aspects restent encore à explorer. Le concept fondamental de l'activation et désactivation électrochimique de XB pour la reconnaissance et la détection moléculaires est maintenant bien établi. Des récepteurs rédox électroactifs basés sur des médiateurs communs (quinone, Fc, TTF...) ont été conçus et utilisés afin de moduler électrochimiquement la force du XBD ou XBA en solution. La possibilité d'étendre le contrôle réversible de deux à trois états redox différents ( $0 / 1^\pm / 2^\pm$ ) représente un progrès décisif pour la détection potentielle d'un panel d'analytes plus large. Le couplage de méthodes électrochimiques à des techniques spectroscopiques serait une approche intéressante pour l'étude des équilibres récepteur-ligand pour différents états redox. Malgré les premiers résultats concluants des expériences spectroélectrochimiques, de telles mesures sont encore nécessaires. L'utilisation de XBD électrochimiquement actifs pour la reconnaissance et la détection de bases de Lewis neutres[103] demeure un problème particulièrement difficile, principalement en raison des interactions concurrentes avec les molécules de solvants polaires ou les ions de l'électrolyte support.

Le concept d'activation électrochimique XB a été transféré de la solution à la surface d'une électrode. On peut maintenant entreprendre la mise au point de nouveaux capteurs électrochimiques. Ce n'est que récemment que la communauté a commencé à considérer la XB dans la synthèse organique et l'organocatalyse.[5,104] La recherche sur le XB avec des méthodes électrochimiques sera certainement étendue à d'autres types de liaison  $\sigma$ -hole tels que chalcogène[105] ou pnictogène.[106]

## 1.5 Conclusion

Bien que le domaine de la chimie supramoléculaire se soit longtemps concentré sur la liaison hydrogène, les caractéristiques uniques des interactions XB peuvent compléter et même fournir de nombreux avantages grâce à leur directionnalité, leur hydrophobicité inhérente, et la modularité de la force de l'interaction. De nombreux travaux ont contribué à définir la compréhension fondamentale de la liaison XB. Les travaux de cette thèse se proposent de mettre en évidence le rôle fondamental que peut apporter l'utilisation de l'électrochimie aussi bien pour des études dans le domaine de la reconnaissance moléculaire vis-à-vis d'anions et de molécules neutres, que de la réactivité chimique et de la catalyse. Ainsi, cette thèse se divise en 6 chapitres

Ce premier chapitre résume brièvement les caractéristiques de la XB et les moyens utilisés pour mettre en évidence la liaison halogène.

Afin de développer des méthodes « plus vertes » et plus respectueuses de l'environnement, le chapitre 2 est centré sur l'étude de 3 liquides ioniques à base de sels d'imidazolium et leur utilisation dans le domaine de la détection de la XB.

Le chapitre 3 présente la détection et l'activation de la XB par électrochimie dans ces milieux complexes sont ensuite étudiées. Plusieurs méthodes analytiques sont utilisées telles que la RMN, la diffraction de rayons X et la CV afin de mettre en évidence le caractère XBD du IL mono iodé synthétisé.

Une étude complémentaire d'un système XB plus complexe est présentée dans le chapitre 4.

Le cinquième chapitre se propose de comparer la force de différents XBDs, électroactifs ou non, à savoir le dérivé imidazolium iodé ([I-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]) décrit précédemment, un dérivé iodoperfluoroalcane (I-C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>), et un dérivé iodolium (molécule iodée (III) hypervalente). Les résultats obtenus présentent le dérivé iodolium comme étant un fort XBD. Son affinité est étudiée et quantifiée vis-à-vis de différentes bases de Lewis.

Enfin, un chapitre d'ouverture présente quelques résultats préliminaires sur des réactions d'organocatalyse gouvernées par la XB et donnera les perspectives à ce travail.

**CHAPITRE 2 :**  
**LA LIAISON HALOGÈNE ET LES LIQUIDES**  
**IONIQUES**





Les liquides ioniques (ILs) sont des matériaux composés uniquement de cations et d'anions possédant une température de fusion inférieure à 100°C.[107] Ils sont en général très stables chimiquement, non volatiles, possèdent une faible pression de vapeur et sont conducteurs. Ils peuvent être une excellente alternative pour les solvants organiques volatils en réduisant la pollution, et en éliminant les risques d'explosion, d'inflammation et d'inhalation accidentelle.

Les liquides ioniques constituent une large classe de substances chimiques. Ce sont des solvants capables de dissoudre de nombreux matériaux insolubles dans les solvants organiques ou aqueux. Une multitude d'interactions (liaisons H, polaires, apolaires...) sont en équilibre au sein des ILs fournissant ainsi un environnement stabilisant. Grâce à l'ingénierie moléculaire, il est possible de moduler les propriétés d'un IL par la nature des ions ou par une fonctionnalisation ciblée. Les cations les plus communs sont dérivés d'imidazolium, de pyridinium et de tetra-alkyl-ammonium (Figure 37).

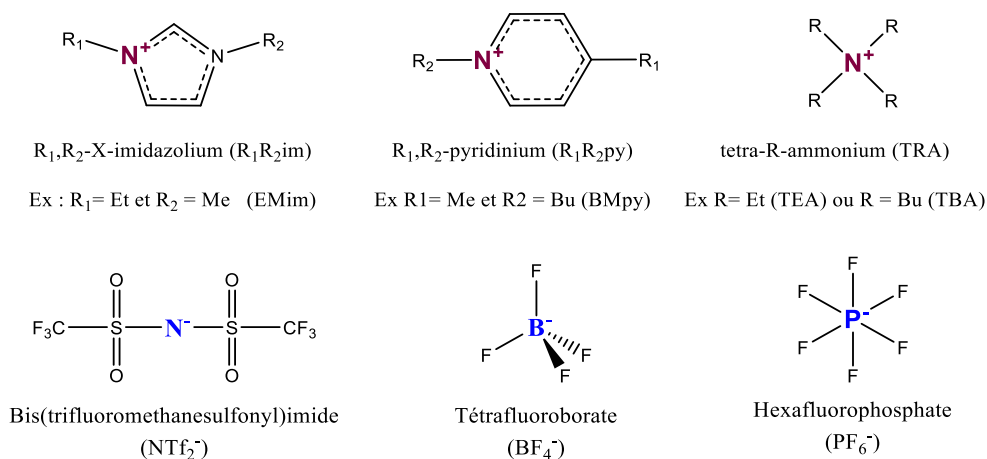


Figure 37: Exemples de cation et d'anion communément utilisés dans la synthèse de liquides ioniques.

Dans ce document, les cations sont nommés selon les groupements fonctionnalisés sur le cœur cationique. Par exemple, le N,N'-éthyl-méthyl-imidazolium sera nommé [EMim<sup>+</sup>], le N,N'-butyl-méthyl-pyridinium [BMPy<sup>+</sup>] et le tétra-éthylammonium [TEA<sup>+</sup>]. Les anions les plus utilisés sont le tétrafluoroborate (BF<sub>4</sub><sup>-</sup>), hexafluorophosphate (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>), et le bis-trifluorométhane sulfonimide (NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>). Mes travaux de thèse se concentrent sur différents sels d'imidazolium ayant pour contre-ion le NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>.

## 2.1 Les interactions non-covalentes dans les liquides ioniques

Les interactions caractéristiques les plus étudiées dans les liquides ioniques sont les interactions ioniques, de van der Waals, HB et  $\pi$ . Dans cette partie, la contribution de chaque type d'interactions non-covalentes rentrant dans la composition des ILs et leurs propriétés seront brièvement discutées.

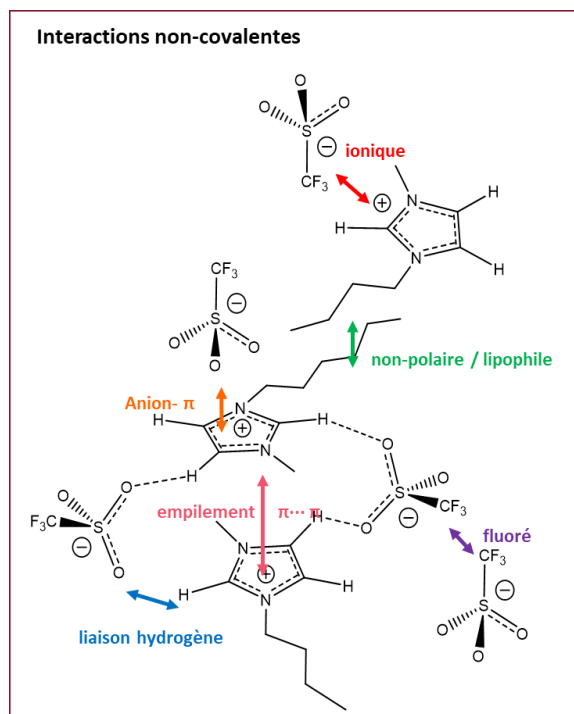


Figure 38: Représentation des interactions non-covalentes les plus importantes dans le  $[BMim^+][OTf^-]$

Les interactions intermoléculaires existent du fait de la charge globale du groupe fonctionnel (ionique), de la densité électronique dans le cycle hétéroaromatique (dispersive) et des chaînes aliphatiques (lipophiles). Les interactions non-covalentes, présentes dans les ILs, sont en équilibre. Ainsi, il suffit d'un léger changement de structure, de la répartition électronique, de la nature des ions ou d'ajout de petites quantités d'additifs peut modifier d'une manière significative les propriétés du liquide ionique.

### 2.1.1 Interactions ioniques et dispersives

Des études ont montré la présence d'une interaction coulombique complexe dans les milieux liquides ioniques. Ils sont stabilisés par les forces d'induction, de dispersion ainsi que des transferts de charge.[108,109] En général, la charge individuelle d'un ion est modélisée par une boule de charge sphérique. Néanmoins, ce modèle appliqué à un IL est erroné (Figure 39.A) puisque le cation d'un IL possède des chaînes alkyles composées de régions polaires et non-polaires, autrement dit, une distribution non uniforme de la charge. Les liquides ioniques étant des solvants densément chargés, il est important de prendre en considération la distribution de charge partielle atomique locale plutôt que l'ion entier (Figure 39.B). De plus, des interactions ioniques fortes entre les différentes molécules ainsi que le confinement des chaînes alkyles dans les domaines lipophiles limite les mouvements rendant les ILs très visqueux.

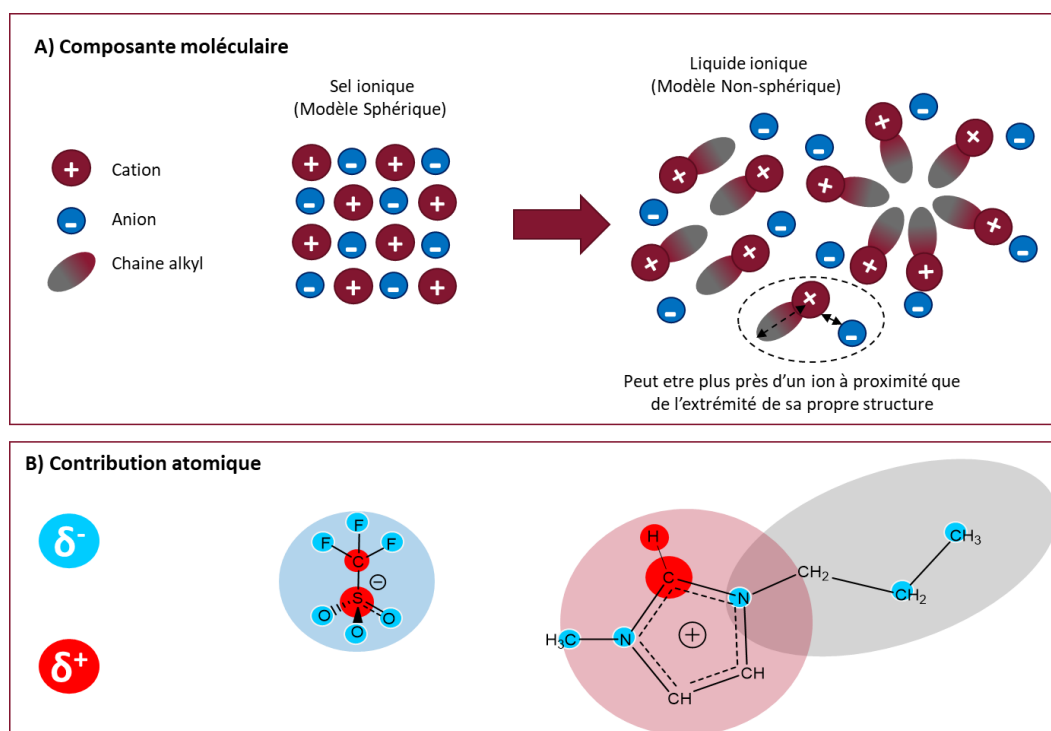


Figure 39: Représentation de **A)** la complexité à l'échelle nano et moléculaire dans un liquide ionique ; **B)** la distribution non uniforme des charges à l'échelle atomique dans un liquide ionique.[110]

La longueur de des chaînes alkyles des ILs permet de contrôler l'hydrophobicité du milieu et influence la structure dans le IL à l'échelle nanométrique. Lorsque les chaînes sont très longues, le IL se présente généralement sous forme de cristaux liquides. La longueur de la chaîne, le groupe fonctionnel terminal ainsi que le contre ion peuvent être choisis pour contrôler la morphologie du cristal liquide.[111,112] La formation des domaines lipophiles et hydrophiles vont influencer les caractéristiques de solvatation et de diffusion dans le liquide.[113,114]

Les interactions  $\pi$  sont également présentes dans ces systèmes. Elles incluent les interactions  $\pi \cdots \pi$ , cation  $\cdots \pi$ , anion  $\cdots \pi$ , doublet  $\cdots \pi$ , C-H  $\cdots \pi$ , Polaire  $\cdots \pi$ , hole  $\cdots \pi$  ainsi que  $\pi^+ \cdots \pi^+$ ,  $\pi \cdots \pi^-$  et  $\pi^- \cdots \pi^+$ . Les cations imidazoliums sont aromatiques et peuvent former des interactions  $\pi^+ \cdots \pi^+$ . La présence de la charge positive sur le cycle aromatique attire la densité électronique des atomes présents et augmente positivement la charge sur les atomes H périphériques.[115] L'empilement  $\pi^+ \cdots \pi^+$  des cycles aromatiques cationiques a été décrit pour le [EMim<sup>+</sup>][NO<sub>3</sub><sup>-</sup>],[116] [MMim<sup>+</sup>][OTf<sup>-</sup>],[117] et [MMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>].[118] Cependant, de plus grands anions possédant une charge diffuse comme le NTF<sub>2</sub> et présentant une énergie d'interaction du type paire d'ion plus faible.[109] L'anion peut interagir avec la chaîne lipophile du cation, mais a une préférence pour le groupe de tête polaire, en particulier si le cation est formé d'un imidazolium aromatique.[115,119,120] Dans le cas des petits anions à charge localisée, il a été observé une diminution des interactions de dispersions et une contribution dominante HB. Le choix de l'anion affecte fortement l'interaction non-covalente dominante, donc la structure interne du liquide ionique.[121] Par exemple, pour un IL portant le cation [BMim<sup>+</sup>], la force de l'interaction  $\pi^+ \cdots \pi^+$  est décroissante suivant la gamme d'anion [Cl<sup>-</sup>] (0.86) > [MeSO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> (0.65) > [OTf<sup>-</sup>] (0.46) > [NTF<sub>2</sub>]<sup>-</sup> (0.25).[122]

## 2.1.2 Liaison hydrogène (HB)

Les liaisons hydrogènes sont des interactions non-covalentes entre un atome électronégatif et un atome d'hydrogène rattaché à un atome relativement électronégatif.[123–126] Les ILs peuvent présenter d'importantes interactions HB, en particulier les donneurs ammoniums ( $^+N-H$ ). Les cations fournissent des groupes donneurs comme les C-H et N-H (hétéroaromatiques, chaînes alkyles...) alors que les anions fournissent des groupes accepteurs (bases de Lewis) comme Cl, Br, N, C-O, etc.

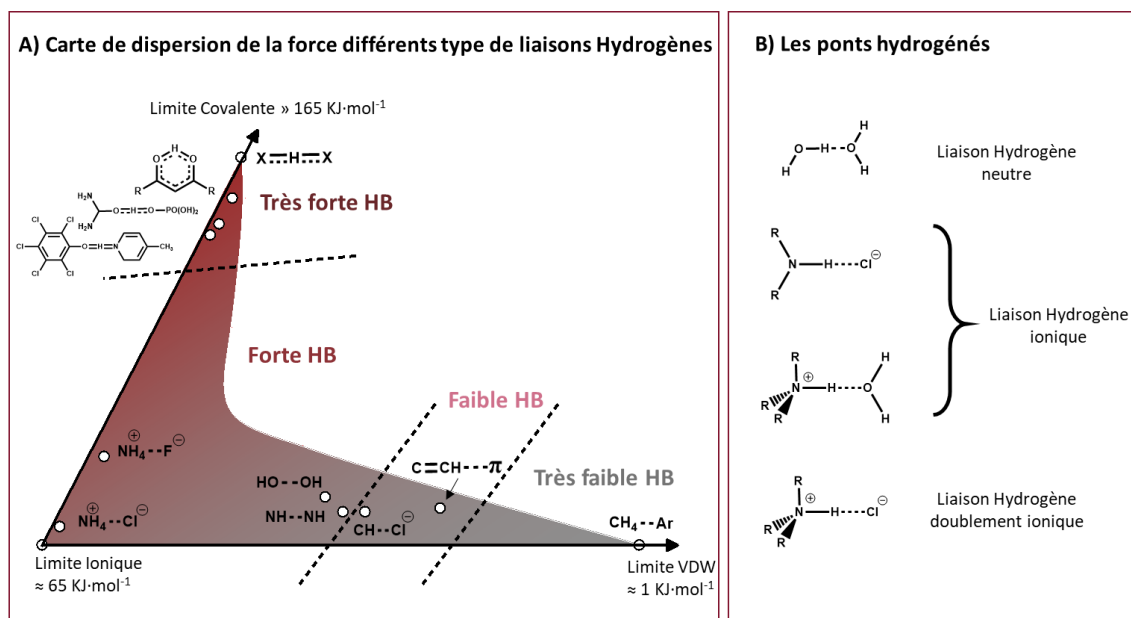


Figure 40: Les liaisons hydrogène dans les ILs. A) Carte de dispersion de la force des différents types de HB observés. B) Les ponts hydrogénéés observés en milieu ILs.[127]

Les interactions de type HB sont nettement plus présentes dans les ILs que dans les solvants organiques. Ainsi, la formation de certaines non détectables dans un complexe neutre, est rendue possible par la présence des charges portées par le cation ou l'anion du IL, comme la formation d'une HB doublement ionique (Figure 40.B).[128] Les HB ont un impact significatif sur l'entropie des systèmes IL. Ainsi, alors que l'ingénierie moléculaire utilise de fortes HB pour stabiliser la structuration d'un réseau cristallin, les liquides ioniques montrent une large gamme de HB faibles facilitant la formation et le maintien d'un état liquide dans un système ionique. C'est l'une des raisons pour laquelle de nombreux ILs ne cristallisent pas mais forment des états liquides amorphes.[127]

## 2.1.3 Liaison halogène (XB)

### *La liaison XB dans les ILs*

Pour rappel, une liaison halogène se produit lorsqu'il y a une interaction attractive entre une région électrophile associée à un atome halogène ( $X = F, Cl, Br, I$ ) dans une entité moléculaire ( $R-X$ ) et une région nucléophile, une base de Lewis.[1] Il existe peu d'études dans la littérature associant liaison halogène et liquide ionique. En se basant sur nos travaux précédents, nous avons voulu évaluer quel pouvait être l'impact de remplacer un solvant organique par un IL dans le contexte de l'activation et de la formation de complexes XB par électrochimie. Avant de présenter mes travaux, je décris ici brièvement quelques propriétés fondamentales des ILs et quelques exemples associant XB et ILs. Je

me suis focalisée sur les ILs à cœur imidazolium portant ou non un atome d'halogène et pouvant être considéré comme un XBD ou non.

Il existe peu d'études sur la substitution halogénée de liquide ionique composé d'un cation imidazolium aussi bien sur les chaînes alkyles[129] que sur le cycle imidazolium.[130–132] La présence d'atomes de brome sur les atomes C4 et C5 du 1-Propyl-3-méthylimidazolium [PMim<sup>+</sup>] amène, en présence d'ions bromures, à une organisation cristalline par la formation de HB et XB. Les anions Br<sup>-</sup> agissent en tant que base de Lewis et forment à la fois une liaison HB avec des atomes H placés en C2 ainsi qu'une liaison XB avec les deux Br placés en C4 et C5. La longueur de la liaison XB Br<sup>-</sup>⋯Br<sup>-</sup> ( $d = 3.2 \text{ \AA}$ ) (Figure 41.A) est inférieure à la somme des rayons de VDW ( $r_{VDW} = 1.9 \text{ \AA}$ ). L'angle formé par la liaison XB C4-Br<sup>-</sup>⋯Br<sup>-</sup> ( $175^\circ$ ) est plus proche de  $180^\circ$  que celui formé par la liaison HB C2-H<sup>+</sup>⋯Br<sup>-</sup> ( $163^\circ$ ), confirmant la forte linéarité de la liaison XB.[130]

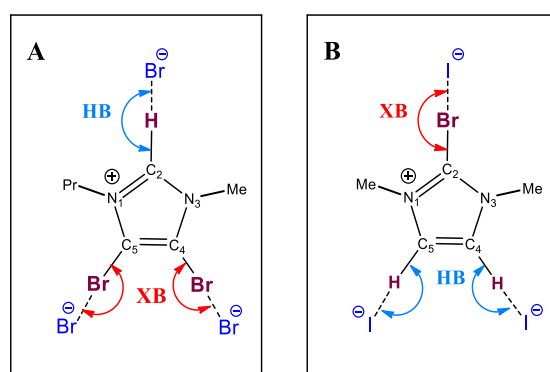


Figure 41: Interactions de HB et XB dans des ILs bromés. **A)** Bromure de 4,5 dibromo-1-Propyl-3-méthylimidazolium [Br<sub>2</sub>PMim<sup>+</sup>][Br<sup>-</sup>], **B)** Iodure de 2-bromo-1,3-diméthylimidazolium [BrMMim<sup>+</sup>][I<sup>-</sup>]. [130]

Comme attendu, la formation des XB stabilise la paire d'ion entre le cation et l'anion, ce qui se traduit par une température de transition vitreuse plus grande ( $T_v$ ). Dans le cas du [BMim<sup>+</sup>][OTf<sup>-</sup>] iodé en position C2, la  $T_v$  mesurée est de  $125^\circ\text{C}$  alors que celle du dérivé bromé en C2 est de  $73.2^\circ\text{C}$ . [133] La formation de la liaison XB a également été étudiée en position C2 entre le cation 2-bromo-1,3-diméthylimidazolium et les ions iodures (Figure 41.B). Celle-ci forme une liaison ( $d = 3.5 \text{ \AA}$ ) linéaire avec un angle de  $168^\circ$ . [134]

La réactivité de la position de l'atome d'halogène en position C2 du cycle entre les deux atomes d'azote a été décrite comme plus grande que celle sur les positions C4 et C5 par Zhang et al. [135] Ce groupe étudie d'un point de vue théorique la capacité XBD de différents composés méthylimidazolium substitués par des chlores, des bromes ou des atomes d'iode, ainsi que l'influence de leur position, le tout vis-à-vis des anions halogénures ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  et  $\text{I}^-$ ). Par exemple, la liaison XB formée par le [MMIm<sup>+</sup>] bromé (XBD) vis-à-vis de l'ion  $\text{Br}^-$  (XBA) est plus forte en position C2 ( $d = 2.731 \text{ \AA}$  et  $179.8^\circ$ ) qu'en position C4 ( $d = 2.763 \text{ \AA}$  et  $177.1^\circ$ ). Ce résultat tend à démontrer que dans cette interaction XB, la contribution covalente est plus importante lorsque l'atome d'halogène est en position C2 qu'en position C4/C5. De plus, la composante électrostatique joue un rôle dominant dans l'attraction de la paire d'ions, alors que la contribution des interactions dispersives est très faible. [135]

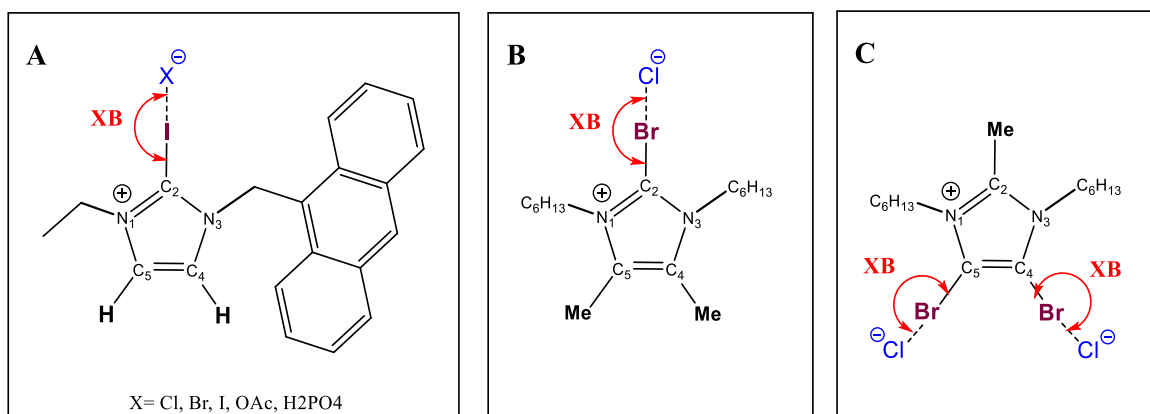


Figure 42: Liaison halogène sur les sels halo-imidazolium.[136,137]

D'autres études sur des sels d'imidazolium ont été réalisées. Le groupe de Resnati[136] étudié par RMN  $^1\text{H}$  la capacité XBD du 2-iodo-imidazolium dans le  $\text{DMSO-d}_6$  vis-à-vis de différents anions et attribue les affinités observées à une liaison halogène  $\text{C-I}\cdots\text{X}$  forte (Figure 42.A). Une liaison plus forte a été observée pour les oxoanions ( $K_{\text{OAc}} = 260 \pm 30 \text{ M}^{-1}$ ) que les halogénures ( $K_{\text{Cl}} = 150 \pm 12 \text{ M}^{-1}$ ). La force de la XB en fonction du positionnement de l'halogène a été étudiée par Beer et al.[137,138] Des titrage RMN  $^1\text{H}$  dans le  $\text{CDCl}_3$  ont été effectués pour les XBD imidazolium bromé en position C2 (Figure 42.B) et dibromé en position C4/C5 (Figure 42.C) vis-à-vis du macrocycle isophthalamide–hydroquinone. La présence de chlorure dans le mélange bromo-imidazolium/ hydroquinone permet la formation d'un pont d'interaction anionique entre ces deux molécules. Le  $\text{Cl}^-$  forme à la fois une liaison XB avec l'imidazolium et une HB avec l'hydroquinone. Ainsi l'interaction bromo-imidazolium/hydroquinone peut être mesurée en suivant le déplacement chimique des protons de l'hydroquinone après ajout de bromo-imidazolium chlorure. Une constante d'affinité a pu être extraite dans le cas du mono bromé avec  $K_a = 254 \pm 6 \text{ M}^{-1}$  alors que pour le di-bromé, celle-ci est négligeable. La formation d'une liaison XB forte entre le cation imidazolium et le chlorure est montrée comme nécessaire à la complexation de ce sel avec l'hydroquinone, puisqu'en présence de  $\text{PF}_6^-$ , le cation imidazolium n'interagit pas avec l'hydroquinone.[137]

### Quelques applications :

Au cours de ces dernières années, l'intérêt scientifique pour la liaison halogène en solution a considérablement augmenté et quelques applications même en milieu ILs ont été décrites. Le IL peut être utilisé comme XBA via sa partie anionique ou comme XBD avec son cœur cationique.

Avec le développement de l'énergie nucléaire pour la génération d'électricité, la production de déchets radioactifs provenant des centrales nucléaires devient un risque majeur pour l'environnement. Parmi les polluants, les isotopes radioactifs de l'iode ( $^{125}\text{I}$ ,  $^{129}\text{I}$ , et  $^{131}\text{I}$ ) sont hautement volatils et peuvent causer de nombreuses maladies et cancers. Les liquides ioniques font partie des matériaux non-inflammables capables d'absorber l'iode sous forme  $\text{I}_2$  et possèdent une pression de vapeur très faible. Yan et Mu[139] ont étudié la capacité du 1-butyl-3-méthyl-imidazolium  $[\text{BMim}^+]$  à extraire  $\text{I}_2$ . Ces ILs composés des anions  $\text{AcO}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OTf}^-$ ,  $\text{I}^-$  et  $\text{Br}^-$  permettent l'extraction de 84 à 96% de l'iode contenu dans une solution de cyclohexane, par le biais d'une liaison halogène  $\text{I}_2\cdots\text{X}^-$ , alors que ceux composés des anions  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NTF}_2^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  et  $\text{BF}_4^-$  sont beaucoup moins efficaces (3 à 39%). La formation de la liaison XB est confirmée par spectroscopie-UV avec la disparition de la bande d'absorption de l'espèce  $\text{I}_2$  à 509

nm.[139] Par conséquent, les ILs composés d'une base de Lewis forte, et jouant le rôle de XBA, solubilisent d'avantage le I<sub>2</sub> par la formation d'une XB.

La capture et le relargage contrôlé de substances jouent un rôle vital dans la vie de tous les jours. Les molécules organiques fluorées sont de plus en plus utilisées dans les domaines comme la pharmacologie, l'agroalimentaire et les matériaux. Les iodures perfluorés (CF<sub>3</sub>-I), des réactifs hautement volatils et précieux, ont montré une complexation avec les anions des ILs via une XB. En utilisant la non-volatilité des ILs, Gaspard et al.[140] ont démontré que les iodures perfluorés pouvaient être stockés et libérés de manière contrôlée, sur demande, à partir d'une matrice IL. Le relargage du C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>-I, préalablement dissous dans différents ILs, est suivi dans le temps par gravimétrie. La vitesse du relargage est nettement plus faible dans les ILs composés d'anions halogénures (Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>) que ceux avec OTf<sup>-</sup> ou CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Dans le 1<sup>er</sup> cas, la liaison XB permet d'avoir 90-99% wt de produit restant après 190 min, alors qu'en présence de faible base de Lewis, le 2<sup>nd</sup> cas, seulement 30-50% wt de produit est perdu en 190 min.[140] La force de la base de Lewis choisie permet ainsi de contrôler la vitesse de relargage des iodures perfluorés dans un IL par la formation d'une XB.

Pour conclure, les ILs sont riches en interactions non-covalentes, coulombiques, VDW, HB, XB, et  $\pi$  et présentent de très intéressantes caractéristiques rendant possible des applications variées. L'étude de la liaison halogène en milieu IL est aujourd'hui encore très limitée. Ces travaux ont pour objectif de montrer que la détection et la quantification de la liaison XB en milieu IL sont possibles, ouvrant ainsi des perspectives sur leurs utilisations.

## 2.2 Propriétés physico-chimiques clés pour l'étude électrochimique des liquides ioniques

L'électrochimie est souvent utilisée pour l'étude d'espèces dissoutes en solution. Le choix du solvant utilisé permet aux électrochimistes de contrôler d'importantes conditions de réaction comme le pH, la vitesse du transfert de masse, la solubilité, etc. L'utilisation du liquide ionique adapté stabilise certains réactifs ou produits, ainsi des réactions rédox normalement impossibles à observer dans l'eau ou dans les solvants organiques deviennent possibles[141] comme par exemple, l'utilisation d'intermédiaires réactionnels stabilisés en milieu ILs comme le O<sub>2</sub><sup>•-</sup> pour la réduction du CO<sub>2</sub>. Néanmoins, certains concepts fondamentaux électrochimiques généralement utilisés ne sont pas toujours valides dans les liquides ioniques et doivent être adaptés.

Les liquides ioniques ont montré un grand intérêt en électrochimie,[142-144] que ce soit pour leur utilisation en tant qu'électrolyte support[145,146] ou en solution ainsi que pour leur utilisation en électrosynthèse.[147,148] Cette partie se concentre sur quelques propriétés physicochimiques des ILs (la viscosité, la conductivité, la fenêtre électrochimique, etc) et leur influence sur la réactivité électrochimique en solution.

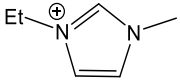
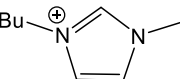
### *La viscosité*

Les ILs sont généralement des liquides visqueux, de 1 à 3 fois plus que les solvants classiques.[149] Cette donnée est importante en électrochimie car elle peut avoir un effet important sur la vitesse du transport de masse dans la solution ainsi que sur la conductivité du sel.



La viscosité d'un IL est essentiellement définie par la nature de l'anion.[150–154] En générale, la viscosité sera plus faible pour un IL possédant un anion de grande taille comme le  $[\text{NTF}_2^-]$  (ex :  $[\text{BMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  ] 52 mPa·s) et plus grande pour un IL composé d'anions symétriques non-planaires comme le  $\text{BF}_4^-$  (ex :  $[\text{BMim}^+][\text{BF}_4^-]$  154 mPa·s ) (Tableau 3). Les ILs les plus visqueux sont ceux contenant des anions  $\text{PF}_6^-$  (ex :  $[\text{EMim}^+][\text{PF}_6^-]$  308 mPa·s ). La taille, la forme ainsi que la masse molaire de l'anion contribuent à la viscosité.[155,156] Cependant, l'anion  $\text{BETI}^-$  ( $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{-SO}_2\text{-N-SO}_2\text{-CF}_2\text{CF}_3$ ), plus grand que le  $\text{NTF}_2^-$  ( $\text{CF}_3\text{-SO}_2\text{-N-SO}_2\text{-CF}_3$ ) augmente la viscosité d'un cation donné jusqu'à 100 mPa·s.[152,153] Ce résultat laisse à penser que d'autres paramètres en plus de la taille sont à considérer. En effet, la basicité de l'anion a un effet important sur la viscosité.[150,152] Ainsi, les anions combinant une basicité de Lewis et une petite taille comme le  $\text{BF}_4^-$  ou  $\text{PF}_6^-$  seraient plus visqueux, alors que ceux possédant une basicité de Lewis très faible et une taille moyenne comme le  $\text{NTF}_2^-$  ont une viscosité plus faible.[150,152,153] En conclusion l'anion  $\text{NTF}_2^-$  est une base faible qui possède des charges délocalisées sur les liaisons S-N-S,[157] et forme des ILs à faible viscosité.[150,152,158] Ces résultats ont en partie déterminé notre choix à utiliser dans nos travaux le  $\text{NTF}_2^-$  comme anion dans nos ILs.

Tableau 3 : Propriétés physico-chimiques de deux familles de sel d'imidazolium.[144]

Cation	Anion	T <sup>[a]</sup>	$\eta$ <sup>[b]</sup>	$\sigma$ <sup>[c]</sup>	d <sup>[d]</sup>	M <sup>[e]</sup>	C <sup>[f]</sup>
 EMim <sup>+</sup>	$\text{BF}_4^-$	25	37-66.5	1.38-1.58	1.28	197.97	6.46
	$\text{NTF}_2^-$	25	24-34	0.91	1.52	391.32	3.88
	$\text{PF}_6^-$	26	**[g]	0.52	1.52	256.23	6.01
	OTf <sup>-</sup>	22	45	0.86	1.39	260.24	5.34
 BMim <sup>+</sup>	$\text{BF}_4^-$	25	154	0.35	1.26	226.01	5.58
	$\text{NTF}_2^-$	25	47-52	0.40	1.43	419.37	3.41
	$\text{PF}_6^-$	25	308	0.1-0.15	1.35	284.18	4.75
	OTf <sup>-</sup>	25	90	0.29	1.29	288.29	4.48

[a] Température de mesure (°C), [b] viscosité (mPa·s), [c] Conductivité ( $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ ), [d] densité ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ), [e] Masse molaire ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), [f] Concentration molaire ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) et [g] non référencé.

Les cations aussi influencent la viscosité des ILs. Pour n'importe quel type de cation, l'allongement de la longueur de la chaîne alkyle induit une augmentation de la viscosité du fait de fortes interactions de VDW.[150,155,159] Pour un anion donné, la viscosité est toujours plus grande pour le cation  $[\text{BMim}^+]$  contenant une chaîne butyle que pour le cation  $[\text{EMim}^+]$  contenant une chaîne éthyle (Tableau 3). De plus, la substitution d'un proton par un groupement méthyle en position 2 d'un cation 1-alkyl-2,3-diméthyl-imidazolium provoque également une augmentation de la viscosité. Ce résultat est surprenant car l'ajout d'un groupement méthyle éliminant la possibilité de former une liaison HB forte devrait réduire la viscosité du sel. Des expériences de modélisation montrent que le  $[\text{BMMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  (88 mPa·s) possède une plus grande viscosité que  $[\text{BMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  (47 mPa·s).[160] Deux facteurs importants contribuent à ce résultat : le premier est la baisse significative de l'entropie dans le sel méthylé, le second est le blocage de la rotation de la chaîne butyle par la répulsion stérique avec le

groupement méthyle. Ces facteurs amènent à une augmentation de l'arrangement moléculaire et donc la viscosité augmente.[160] Ceci se confirme expérimentalement avec une viscosité de 24 mPa·s pour le [EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] et de 74 mPa·s pour le [EMMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>].[161]

Ainsi, pour des ILs de structure similaire, les différences de viscosité sont majoritairement influencées par la présence de HB et les interactions de VDW.[150,159]

### *La conductivité*

De nombreuses publications ont mis en évidence le rôle primordial de la conductivité dans les ILs.[146,162] Ils sont entièrement composés d'ions et par conséquent conduisent le courant. Ils présentent une large gamme de conductivité allant de 0.1 à 36 mS·cm<sup>-1</sup>. [146,150,163] Une conductivité moyenne de 10 mS·cm<sup>-1</sup> peut-être mesurée dans des ILs de type imidazolium.[164] Ceux possédant la plus haute conductivité sont composés d'anions tricyanomethanides et dicyanamides[165,166] avec une valeur allant jusqu'à 36 mS·cm<sup>-1</sup>. Cependant, il est important de noter que ces valeurs sont largement inférieures à celles mesurées dans un solvant classique contenant un électrolyte support (ex : 0.1 TBAPF<sub>6</sub>/DMF  $\sigma = 310 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ).

La viscosité et la conductivité sont deux propriétés étroitement liées puisqu'elles sont généralement inversement proportionnelles.[152,156,167] Ainsi, pour une série de ILs [NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] donnée, le moins visqueux d'entre eux aura la plus haute conductivité.[163] Néanmoins, même si généralement une corrélation directe entre la viscosité et la conductivité a été observée, celle-ci n'est pas toujours vraie. Par exemple, [EMim<sup>+</sup>][OTf<sup>-</sup>] et [BMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] ont des viscosités et des densités similaires, cependant leurs conductivités diffèrent d'un facteur 2 (Tableau 3).[150] De nombreux facteurs contribuent à la conductivité : la taille de l'ion,[150–152] la délocalisation de la charge anionique,[150] la densité,[151,152,159] la capacité d'agrégation et le déplacement des ions excités.[153,156,158]

L'influence de l'anion sur la conductivité a été étudiée par exemple pour BF<sub>4</sub><sup>-</sup> et NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>. Par la combinaison de spectroscopie RMN et d'impédance, il a été montré que l'interaction cation-anion est plus forte pour les ILs avec NTF<sub>2</sub><sup>-</sup> que BF<sub>4</sub><sup>-</sup>. [158] Le degré d'ionicité, qui correspond à la charge du dipôle en unité d'électron, est évalué à 0.6-0.8 dans le cas de NTF<sub>2</sub><sup>-</sup> et 0.3-0.5 pour le BF<sub>4</sub><sup>-</sup>. Si l'effet paire d'ion est fort entre le cation et l'anion, la paire forme une espèce « neutre », or les espèces neutres ne contribuent pas à la conductivité du ILs, par conséquent les sels de NTF<sub>2</sub><sup>-</sup> présentent une plus faible conductivité que ses homologues BF<sub>4</sub><sup>-</sup>.

La dilution de ILs purs par différents solvants (ACN, DMF, Acétone, etc), ou l'addition de cations (Li<sup>+</sup>) permet d'augmenter la conductivité pour des applications en batterie ou condensateur.[151,168] Cependant, à température ambiante, la conductivité des ILs purs est généralement suffisante pour des expériences électrochimiques.

### *La diffusion*

Diverses méthodes électrochimiques permettent de déterminer le coefficient de diffusion d'espèces électroactives dans les ILs : la voltamétrie cyclique (CV), la chronoampérométrie (CA), la voltamétrie à vague carrée (SWV) etc.[169–173] L'ensemble de ces méthodes a été comparé pour l'étude de la diffusion du triiodure dans deux ILs imidazolium,[171] et donne des valeurs plutôt similaires comprises entre 1.6 et 1.8 10<sup>-7</sup>cm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>. Plus la méthode électrochimique sera rapide, plus le calcul du coefficient de diffusion sera précis. C'est pourquoi de meilleurs résultats sont obtenue en chronoampérométrie.

La diffusion d'espèces dans les ILs est généralement de deux ordres de grandeur plus petits que dans les solvants organiques avec électrolytes ( $D_c$  :  $2.24 \cdot 10^{-5} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  dans ACN[174] vs  $6.6 \cdot 10^{-7} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  dans [EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub>]<sup>[175]</sup> à 25°C). Bien évidemment, la faible diffusion observée dans les ILs sont majoritairement due à leur grande viscosité. La diffusion du N,N,N',N'-tétraméthyl-para-phénylènediamine (TMPD) et N,N,N',N'-tétrabutyl-para-phénylènediamine (TBPD) a été déterminée par chronoampérométrie dans différents ILs [NTF<sub>2</sub>]<sup>-</sup> de viscosité croissante (EMIm<sup>+</sup> > BMIm<sup>+</sup> > OctMIm<sup>+</sup> > DecMIm<sup>+</sup> > Et<sub>3</sub>HexN<sup>+</sup>).<sup>[176]</sup> Pour les deux composés, la diffusion s'est trouvée être inversement proportionnelle à la viscosité, en accord avec l'équation de Stokes-Einstein: <sup>[159,176]</sup>

$$D(T) = \frac{K_B T}{\rho \pi \eta r} \quad (4)$$

$K_B$  la constante de Boltzmann ( $\text{Kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{S}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ ),  $T$  la température (K),  $r$  le rayon hydrodynamique (cm) et  $\eta$  la viscosité dynamique (Pa·s).

Le respect de l'équation de Stokes-Einstein de la part des ILs montrent de façon quantitative qu'ils peuvent être étudiés comme des solvants conventionnels.

### *Fenêtre électrochimique*

Les ILs ont communément une large fenêtre de potentiel d'étude allant de 4 à 5, et pouvant atteindre 7 V.<sup>[150,151,167,177]</sup> Cette gamme de potentiel est nettement supérieure à celle observée dans les milieux organique (2 V) ou aqueux (1.5 V). Il a été démontré que l'oxydation des anions et la réduction des cations sont respectivement responsables des limites anodiques et cathodiques observées dans les ILs.<sup>[150,151,167,177-179]</sup> Néanmoins, une comparaison des diverses fenêtres de potentiel recensées dans la littérature est difficile. Tout d'abord, la purification des ILs a une influence considérable sur la largeur de la fenêtre. Ensuite, la nature de l'électrode utilisée peut modifier la décomposition potentielle de l'électrolyte. Par exemple, la fenêtre de potentiel du [BMIm<sup>+</sup>][CF<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>] est décrite comme étant plus petite avec une électrode de platine (1.5 V) qu'avec une électrode de carbone vitreux (3.5 V).<sup>[177]</sup> Enfin, les valeurs des potentiels sont souvent référées en fonction de différentes pseudo-références et donc difficilement comparables.

Des tendances générales peuvent tout de même être extraites : 1) les sels d'ammonium quaternaire et pyrrolidium sont décrits comme étant plus stables en réduction que leur analogue imidazolium.<sup>[150,167]</sup> 2) la réduction du cation imidazolium est liée à l'acidité du proton C<sub>2</sub>-H, qui mène à la formation de carbène.<sup>[150,177]</sup> Plus ce proton sera acide plus ça réduction sera facile et son potentiel proche de 0 V.<sup>[150]</sup> 3) du côté de l'oxydation, les ILs ont l'avantage d'être composés d'anions fluorés généralement très stable comme le PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, ou le NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>. BF<sub>4</sub><sup>-</sup> dans le [BMIm<sup>+</sup>][BF<sub>4</sub><sup>-</sup>] se décompose en BF<sub>3</sub> et en fluorocarbones à l'anode.<sup>[178]</sup>

La présence d'eau dans les liquides ioniques peut modifier les propriétés et notamment la fenêtre de potentiel.<sup>[180]</sup> Ce sont en particulier les anions qui sont affectés par la quantité d'eau présente, plus l'anion sera hydrophobe, moins la fenêtre de potentiel sera réduite. L'hydrophobicité des anions suit la tendance suivante : [NTF<sub>2</sub>]<sup>-</sup> > [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> > [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> > I<sup>-</sup> > Br<sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup>. Ces données confortent à nouveau notre choix d'utiliser NTF<sub>2</sub><sup>-</sup> comme anion pour nos travaux.

## 2.3 Synthèse et caractérisation des liquides ioniques étudiés

Pour l'étude nous avons choisi de travailler avec des dérivés imidazoliums facilement modulables chimiquement.[181] Les trois dérivés cationiques synthétisés (Figure 43) sont N,N'-dialkylés (éthyle et méthyle) et diffèrent par la nature du substituant sur le carbone C2 portant soit un hydrogène [EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>], un iode [I-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] ou un groupement méthyle [Me-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]. La synthèse des composés [EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] et [Me-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] est décrite dans la littérature[150,182], contrairement à celle du nouveau dérivé iodé [I-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>].[131,132]

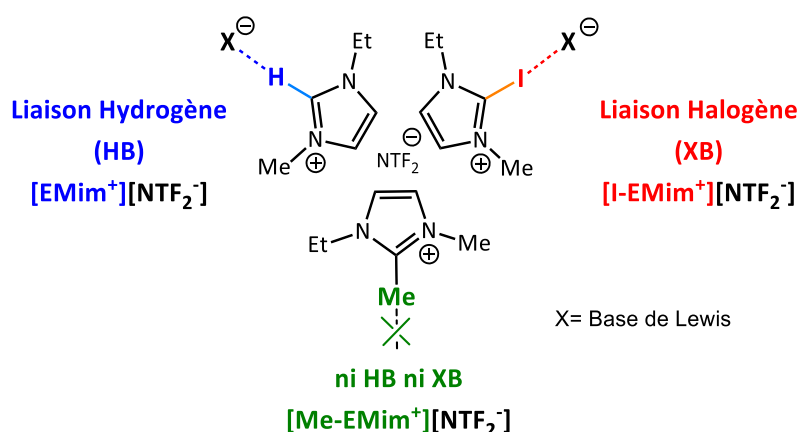


Figure 43: Interactions spécifiques entre bases de Lewis et les dérivés (N,N')-1-Ethyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhyl)sulfonylimide avec R=H ([EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]), Me ([Me-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]), ou I ([I-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]).

Avec ces trois composés, l'objectif est de comprendre si des interactions non-covalentes type HB et XB peuvent être mises en évidence au moyen de l'électrochimie. Le composé [Me-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] servira de système de référence présentant essentiellement des interactions électrostatiques. L'anion choisi est le NTF<sub>2</sub><sup>-</sup> car c'est une faible base de Lewis ayant une très faible tendance à former des paires d'ions, en plus d'une viscosité faible et une conductivité élevée.

### 2.3.1 Synthèse des dérivés imidazolium

#### 1-Ethyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhyl)sulfonylimide ([EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>])

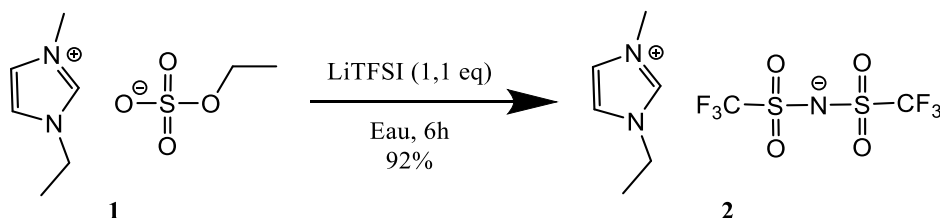


Schéma 1: Schéma de synthèse du dérivé 2 ([EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]).

Le premier composé 2 ou [EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] possède un proton acide en position C2. Il est synthétisé par simple changement anionique par métathèse[150,182,183] à partir du composé commercial 1 (Schéma 1). La synthèse est suivie par RMN (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C et <sup>19</sup>F). Les spectres RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C montrent la disparition du groupement éthyle de l'anion sulfate (<sup>1</sup>H : 3.87 ppm et 1,16 ppm <sup>13</sup>C : 63.1 ppm et 31.7 ppm), alors

qu'en RMN  $^{19}\text{F}$  on note l'apparition des groupements fluorés du  $\text{NTF}_2^-$  à -80.2 ppm (Figure 44). Ces résultats sont conformes à ceux de la littérature avec l'obtention de signaux similaires obtenus dans l'acétone deutérée.[150,182]

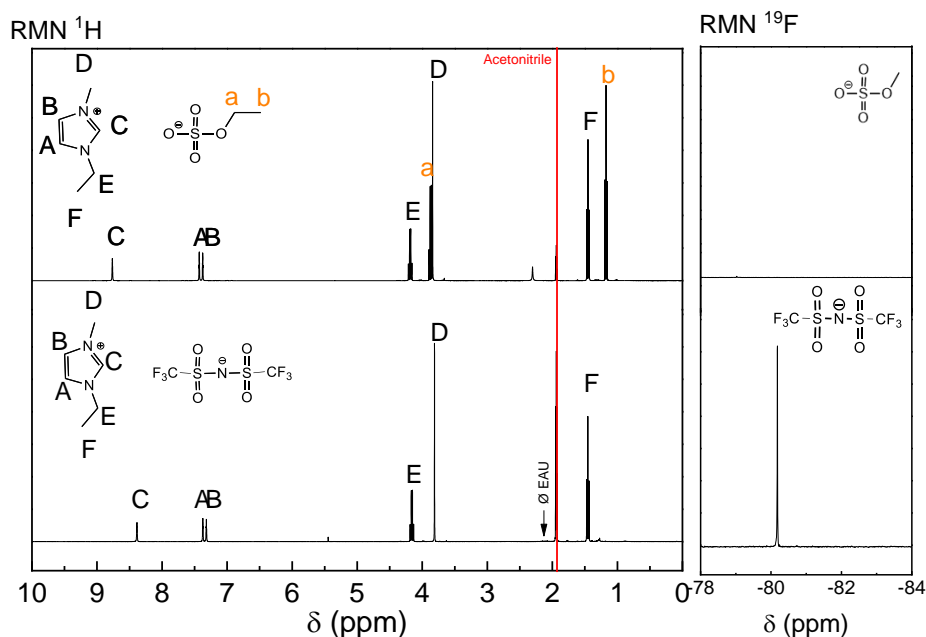


Figure 44: Spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{19}\text{F}$  de **1** (en haut) et **2** (en bas) dans  $\text{CD}_3\text{CN}$

Le produit a été obtenu avec un rendement de 92% sous la forme d'un liquide incolore. Le spectre RMN montre l'absence d'eau dans le système dont le signal devrait être observé à 2.13 ppm.

### *1-Ethyl-2,3-diméthylimidazolium bis(trifluorométhyl)sulfonylimide ([Me-EMim $^+$ ][NTF $_2^-$ ])*

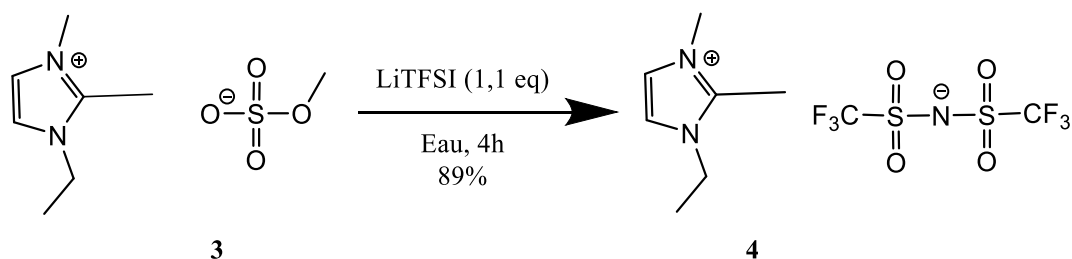


Schéma 2: Schéma de synthèse du dérivé **3** ([Me-EMim $^+$ ][NTF $_2^-$ ]).

Le composé **4**, ou [Me-EMim $^+$ ][NTF $_2^-$ ], présentant un groupement méthyle en position C2 est obtenu par métathèse[150,182,183] à partir du dérivé **3** commercial (Schéma 2). La synthèse est suivie par RMN ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  et  $^{19}\text{F}$ ). Comme précédemment, un suivi spectroscopique permet de mettre en évidence l'apparition des groupements fluorés du  $\text{NTF}_2^-$  à -80.2 ppm en RMN  $^{19}\text{F}$ . Ces résultats sont conformes à ceux présentés dans de la littérature (Figure 45).[150,182]

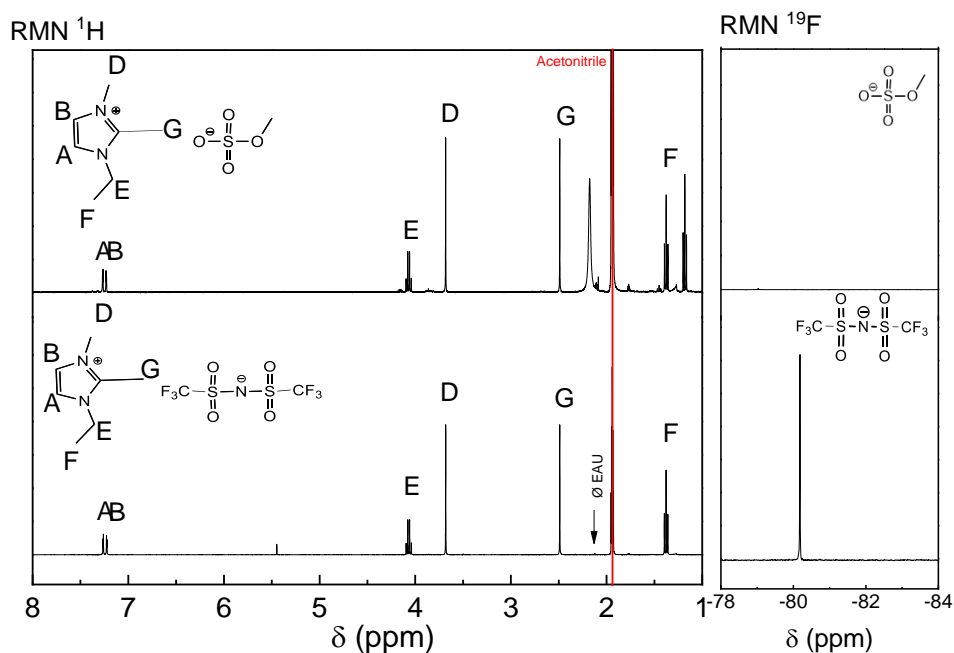


Figure 45: Spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{19}\text{F}$  de **3** (en haut) et **4** (en bas) dans  $\text{CD}_3\text{CN}$

Le produit a été obtenu avec un rendement de 89% sous la forme de cristaux liquides de couleur jaune. Le spectre RMN montre à nouveau l'absence d'eau dans le système.

### *2-iodo-1-Ethyl-3-méthyleimidazolium bis(trifluorométhyl)sulfonylimide ([I-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>])*

En partant du 1-Ethylimidazole **5**, le liquide ionique **8**, ou [I-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>], est synthétisé en 3 étapes avec un rendement global de 21%. La première étape consiste en la déprotonation de **5** en présence de butyllithium (Schéma 3), suivie par l'iodation en position C2 formant une liaison C-I.[184] Le mélange réactionnel obtenu est purifié sur colonne chromatographique après la neutralisation totale des ions iodures présents dans le mélange par une solution saturée de thiosulfate de sodium. Les spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  du produit **6** montrent la disparition du proton acide à 7.46 ppm ainsi que le déblindage du carbone C2 lors de la formation de C-I (Figure 46).

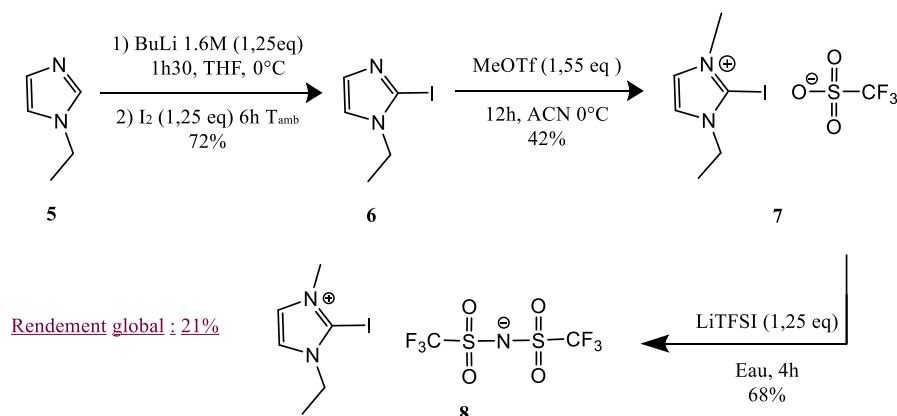


Schéma 3: Synthèse multi-étapes du composé **8** ([I-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]).

Le produit **6** a été obtenu avec 72% de rendement après purification. Le groupe de Takemoto a publié un rendement de 65 % pour la iodation du 1-dodecylimidazolium effectué dans les mêmes conditions

expérimentales.[132] Ce produit est très similaire au notre et ne diffère que par la longueur de la chaîne alkyle.

La deuxième étape de synthèse est la méthylation de **6** sur l'azote en présence de méthyltriflate (Schéma 3).[185] La réaction est confirmée par la présence d'un singulet supplémentaire à 3.78 ppm en RMN  $^1\text{H}$ , attestant la présence du groupement méthyle ainsi qu'un pic à -79.3 ppm en RMN  $^{19}\text{F}$  correspondant au groupement  $\text{CF}_3$  de l'anion triflate dans  $\text{CD}_3\text{CN-d}_3$ . **7** a été obtenu avec un rendement de 42 % sous la forme d'un solide marron/jaune (Figure 46). Pour cette étape, Takemoto et al ont obtenu un rendement de 59%.[132] Ils observent l'apparition du groupement méthyle à 3.95 ppm dans du  $\text{CDCl}_3$  en RMN  $^1\text{H}$ . La différence de rendement peut s'expliquer par la présence d'un excès plus important de  $\text{MeOTf}$  (2 eq) dans le cas de l'équipe de Takemoto, favorisant la réaction. Nous avons choisi de ne mettre que 1.55 eq de  $\text{MeOTf}$  afin de minimiser des réactions parasites possibles.

Enfin, dans une dernière étape, le produit **7** subit un changement anionique (Schéma 3).[150,182,183] La réussite de la métathèse est confirmée par RMN  $^{19}\text{F}$  avec la disparition du signal du triflate et l'apparition du  $\text{NTF}_2^-$  à -80,2 ppm. Le produit **8** a été obtenu avec un rendement de 68 % sous forme de cristaux marron à température ambiante (Figure 46).

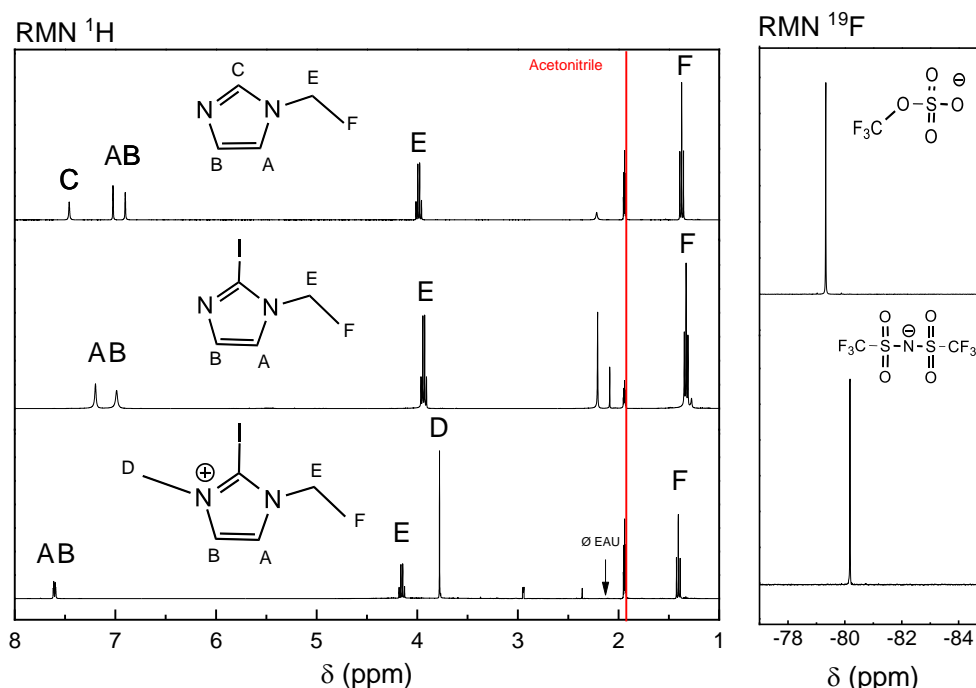


Figure 46: À gauche, superposition des spectres RMN  $^1\text{H}$  de **5** (en haut), **6** (centre) et **7** (en bas). À droite, superposition des spectres RMN  $^{19}\text{F}$  de **7** (en haut) et **8** (en bas) dans  $\text{CD}_3\text{CN}$

Il est important de noter que nous avons porté une attention particulière à la pureté du composé **[I-EMim $^+$ ][NTF $_2^-$ ]**. En effet, la présence résiduelle d'anions  $\text{I}^-$  pourrait se révéler un problème important dans le cadre de notre étude. Les ions  $\text{I}^-$ , base de Lewis, pourraient participer à la formation d'une liaison XB avec le cœur iodo-imidazolium et de ce fait limiter la formation d'une XB avec une autre base de Lewis. De plus, les potentiels d'oxydation des couples  $\text{I}^-/\text{I}_2$  et  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  sont proches de celui des sondes rédox utilisées pour la suite de l'étude à savoir les dérivés TTF, et la superposition des signaux

pourrait induire des difficultés dans l'interprétation des résultats. L'élimination de l'eau a également été menée avec précaution puisqu'elle peut jouer un rôle sur la fenêtre de potentiel du IL.

Ainsi, les trois composés imidazoliums ont été synthétisés avec des rendements corrects et dans des quantités suffisantes.

### 2.3.2 Caractérisations physico-chimiques des ILs

Avant d'étudier plus précisément l'impact de l'utilisation de ces ILs sur nos travaux, nous les avons entièrement caractérisés. Le [EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] et [Me-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] étant connus dans la littérature, les données calculées ou mesurées ont pu facilement être comparées aux données préalablement publiées.

#### *Densité*

La densité des ILs a été mesurée en utilisant une balance de précision et des micropipettes. Des volumes (V) connus compris entre 100 et 1000 µL de IL sont prélevés et pesés à de multiples reprises. La densité (d) est ensuite calculée suivant l'expression suivante :

$$d = \frac{m}{V} \quad (5)$$

Avec m la masse pesée (g) et V le volume (L) du IL

Chaque mesure a été effectuée une vingtaine de fois, les moyennes et écartypes standards sont indiqués dans le **Tableau 4**. La densité mesurée est de  $1.52 \pm 0.03 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  pour le [EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] et  $1.49 \pm 0.01 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  [Me-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]. Ces valeurs sont identiques à celles de la littérature.<sup>[144,161,186]</sup> La densité du [I-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] mesurée au laboratoire est de  $1.58 \pm 0.05 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , supérieure au [EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] et [Me-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]. La valeur est cohérente puisque la masse molaire du [I-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] ( $517 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) est nettement supérieure à celle du [EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] ( $391 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) et [Me-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] ( $405 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

#### *Température de transition*

Une des caractéristiques importantes des ILs est la température de transition vitreuse (T<sub>v</sub>) faible. Elle est souvent décrite comme étant la température à travers laquelle la matière passe d'un état solide à un état liquide. Cette mesure a été faite sur un appareil à mesure de température de fusion. Le [EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] restant liquide au réfrigérateur, nous n'avons pas pu mesurer sa T<sub>v</sub> mais d'après la littérature, elle est de -20°C.<sup>[144]</sup>

Cette quantification a été effectuée à 3 reprises pour [Me-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] et [I-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] et répertoriée dans le **Tableau 4**. La T<sub>v</sub> mesurée pour [Me-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] est de 22-25 °C proche des valeurs de la littérature. La différence de T<sub>v</sub> entre [Me-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] et [EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] est contre intuitive. En effet, la perte de HB entre le cation et l'anion devrait induire une diminution de la T<sub>v</sub> mais, un comportement inverse est observé. Ce phénomène peut être expliqué par différents travaux de la littérature qui mettent en évidence par modélisation une réduction significative de l'entropie due à la perte de variation configurationnelle. En effet, le nombre de conformères stables entre le cation et l'anion diminue et la rotation libre de la chaîne éthyle est restreinte du fait de la gêne stérique provoquée par le groupement méthyl.<sup>[160,161]</sup>



La température de transition du **[I-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]** a été mesurée entre 53 et 57°C, valeur nettement supérieure à celle du **[Me-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]**. Cette plus grande valeur est probablement la conséquence d'une forte interaction entre l'anion et le cation de **[I-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]**.

### Concentration molaire

La concentration C (mol·L<sup>-1</sup>) des ILs a été calculée par le rapport de la densité d (g·L<sup>-1</sup>) et la masse molaire M (g·mol<sup>-1</sup>) selon l'équation suivante :

$$C = \frac{d}{M} \quad (6)$$

Les concentrations molaires sont décroissantes selon l'ordre suivant : **[EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]** (3.88 mol·L<sup>-1</sup>) > **[Me-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]** (3.51 mol·L<sup>-1</sup>) > **[I-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]** (3.06 mol·L<sup>-1</sup>). Les densités des trois composés étant proches, la concentration molaire est inversement proportionnelle à la masse molaire (Tableau 4).

Tableau 4: Caractérisation physico-chimique des ILs **[EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]**, **[Me-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]** et **[I-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]** et comparaison avec les données de la littérature.

	Unité	<b>[EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]</b>	<b>[Me-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]</b>	<b>[I-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]</b>
<b>M</b>	<b>g·mol<sup>-1</sup></b>	<b>391.32</b>	<b>405.32</b>	<b>517.22</b>
<b>d</b> littérature	<b>g·L<sup>-1</sup></b>	<b>1.5213 ± 0.0023</b> <sup>[186]</sup>	<b>1.4913 ± 0.0008</b> <sup>[186]</sup>	--
<b>d</b> mesurée	<b>g·L<sup>-1</sup></b>	<b>1.52 ± 0.03</b>	<b>1.49 ± 0.01</b>	<b>1.58 ± 0.05</b>
<b>T<sub>v</sub></b> littérature	<b>°C</b>	<b>(-17) – (-27)</b> <sup>[186]</sup>	<b>25-27</b> <sup>[186]</sup>	--
<b>T<sub>v</sub></b> mesurée	<b>°C</b>	<b>**</b>	<b>22-25 ± 0.5</b>	<b>53-57 ± 1</b>
<b>[C]</b>	<b>mol·L<sup>-1</sup></b>	<b>3.88</b>	<b>3.51</b>	<b>3.06</b>

M : la masse molaire, d : la densité, T<sub>v</sub> : la température de transition vitreuse et [C] : la concentration molaire

### Conductivité

La mesure de la conductivité (σ) est réalisée dans des petites cellules, présentées Figure 47, placées sur une plaque chauffante. Un volume de 200 μL de IL est placé dans le compartiment dans lequel plonge deux fils de platine. Les fils de platine sont connectés sur un Autolab (Partie Expérimentale 0), l'un en tant qu'électrode de travail et l'autre en tant que référence et contre électrode. L'Autolab nous permet de mesurer la résistance ohmique entre les électrodes, caractéristique de la résistance (R) de l'électrolyte lorsqu'un courant le traverse. Cette résistance dépend de la distance entre les électrodes (d) ainsi que de l'aire des électrodes (A). L'épaisseur des électrodes (∅) a été mesurée à l'aide d'un pied à coulisse, alors que (d) et la longueur immergée des électrodes (ℓ), sont mesurées sur le logiciel IMAGE J à partir des clichés pris pour chaque expérience. Afin de simplifier le calcul, la longueur de l'électrode la plus courte est choisie pour déterminer la constante de cellule (k) selon les équations (7) à (9) définies ci-dessous.



Figure 47: Mesure de la conductivité des ILs. A droite photo prise du dessus. A gauche prise de face.

$$\text{On a: } k = \frac{d}{A} = \frac{d}{\pi \times \left(\frac{\phi}{2}\right)^2 \times l} \quad (7)$$

$$\text{or, } \sigma = \frac{1}{R} \times k \quad (8)$$

$$\text{donc, } \sigma = \frac{\pi \times \left(\frac{\phi}{2}\right)^2 \times l}{R \times d} \quad (9)$$

Avec  $\sigma$  la conductivité ( $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ ),  $R$  la résistance ( $\Omega$ ),  $d$  la distance entre les électrodes (m),  $A$  l'aire des électrodes ( $\text{m}^2$ ),  $\phi$  l'épaisseur des électrodes (m),  $l$  la longueur immergée des électrodes (m), et  $k$  la constante de cellule ( $\text{m}^{-1}$ )

Chaque mesure a été réalisée entre trois et cinq fois. La méthode utilisée n'est pas idéale et amène à quelques approximations. Afin de prendre en compte au maximum les erreurs de chaque mesure, les incertitudes des valeurs de conductivité trouvées sont calculées suivant l'équation suivante :

$$\Delta\sigma = \sigma \times \sqrt{\left(\frac{\Delta R}{R_{moy}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta l}{l_{moy}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta d}{d_{moy}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta\phi}{\phi_{moy}}\right)^2} \quad (10)$$

Avec  $\sigma$  la conductivité ( $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ ),  $R$  la résistance ( $\Omega$ ),  $d$  la distance entre les électrodes (m),  $\phi$  épaisseur des électrodes (m), et  $l$  la longueur immergée des électrodes (m).

La conductivité a été calculée à différentes températures entre 20°C et 60°C. Pour **[EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]**, Magee et al.[187] ont obtenu des valeurs autour de 0.912  $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$  à 25°C dans des conditions expérimentales similaires aux nôtres. Ainsi, les valeurs que nous avons obtenues pour ce dérivé (1.36  $\pm$  0.10  $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$  à 25°C), même si elles sont légèrement supérieures à celles de la littérature (0.912  $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$  à 25°C), restent du même ordre de grandeur. Cependant, on peut noter que la conductivité mesurée croît avec la T, preuve que même si notre méthode reste peu précise, il est quand même possible pour une température donnée de comparer la conductivité de nos 3 ILs entre eux. Pour chaque température, on a obtenu  $\sigma_{\text{[EMim}^+]} > \sigma_{\text{[Me-EMim}^+]} > \sigma_{\text{[I-EMim}^+]}$  (Tableau 5) avec des valeurs de conductivité proportionnelles à la concentration molaire des ILs. La conductivité du **[I-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]** reste nettement plus faible que pour les deux autres, ce qui peut peut-être s'expliquer par des effets paire-d'ions plus forts.

Tableau 5 : Valeurs de conductivité mesurées sur les ILs à différentes températures.

T <sup>[a]</sup>	Données de la littérature <sup>[144]</sup>	Données expérimentales obtenues		
	[EMim <sup>+</sup> ][NTF <sub>2</sub> <sup>-</sup> ] <sup>[b]</sup>	[EMim <sup>+</sup> ][NTF <sub>2</sub> <sup>-</sup> ] <sup>[b]</sup>	[Me-EMim <sup>+</sup> ][NTF <sub>2</sub> <sup>-</sup> ] <sup>[b]</sup>	[I-EMim <sup>+</sup> ][NTF <sub>2</sub> <sup>-</sup> ] <sup>[b]</sup>
20	0.773	ND <sup>[c]</sup>	ND <sup>[c]</sup>	ND <sup>[c]</sup>
25	0.912	1.36 ± 0.10	ND <sup>[c]</sup>	ND <sup>[c]</sup>
40	1.229	1.89 ± 0.16	1.68 ± 0.18	0.19 ± 0.02
50	1.789	nd <sup>[c]</sup>	nd <sup>[c]</sup>	nd <sup>[c]</sup>
60	ND <sup>[c]</sup>	2.53 ± 0.22	1.13 ± 0.12	0.34 ± 0.04

[a] Température en °C, [b] IL étudié, [c] Non déterminé

### Coefficient de diffusion

Dans un IL, pour un couple redox donné, le coefficient de diffusion peut-être très différent entre l'espèce réduite et celle oxydée. Par exemple, le rapport  $D_{red}/D_{ox}$  de l'oxygène et du super oxyde est de 30.<sup>[188]</sup> Par conséquent, le calcul du coefficient de diffusion suivant la loi de Randles Sevcik ne peut être appliqué. Nous avons calculé le coefficient de diffusion (D) du **DMFc** dans les différents milieux. D est déterminé à partir de la loi de Cottrell **(11)**,<sup>[173,189]</sup> qui s'établit dans le cas d'une réaction rédox réversible. Le potentiel d'équilibre est tel que seul le **DMFc** est présent en solution à l'équilibre.

$$i(t) = nFAC \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \quad (11)$$

i le courant (A), t le temps (s), F la constante de Faraday ( $C \cdot mol^{-1}$ ), A la surface de l'électrode ( $cm^2$ ), C la concentration de l'espèce ( $mol \cdot cm^{-3}$ ), D le coefficient de diffusion ( $cm^2 \cdot s^{-1}$ ).

Un potentiel correspondant au pic de réduction du DMFc ( $E_{appliqué} = -0.55$  V vs Fc) est appliqué pendant une durée de  $t = 20$ s par chronoampérométrie (CA) (Figure 48). La diffusion des espèces est plus lente dans les ILs, il est donc préférable d'effectuer la CA pendant une période plus longue qu'en milieu organique ( $t = 5$ s). Le potentiel appliqué étant avant le pic de diffusion de l'espèce, la concentration de DMFc à l'électrode est donc non nulle. Par conséquent, on a :

$$i(t) = nFA(C_{solution} - C_{electrode}) \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \quad (12)$$

Or la concentration d'espèces à l'électrode est négligeable par rapport à la concentration de produit en solution, puisque moins de 0.01% de la quantité de produit est consommé pendant la toute la durée de la chronoampérométrie (0.006% dans [EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>], 0.008% dans [Me-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] et 0.004 % dans [I-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]). L'intégration de la CA permet d'extraire la charge totale (C) passée pendant l'électrolyse et de la constante de Faraday ( $C \cdot mol^{-1}$ ), il est possible de déterminer la quantité de mole de produit électrolysé.

La droite présentée dans la Figure 48:C est obtenue par régression linéaire  $i = f(\sqrt{1/t})$  du courant mesuré en fonction du temps. Ainsi, la diffusion (D) est contenue dans la pente de la droite (a) et isolée selon l'équation suivante :

$$a = nFAC \sqrt{\frac{D}{\pi}} \Leftrightarrow D = \frac{a^2 \pi}{(nFAC)^2} \quad (13)$$

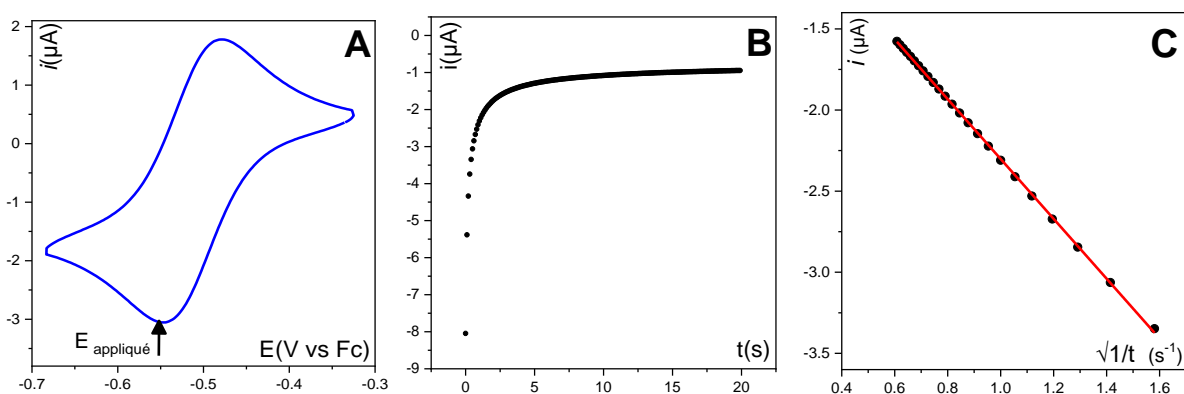


Figure 48: Détermination du coefficient de diffusion de  $\text{DMFc}^+$  (4 mM) dans  $[\text{EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  à  $40^\circ\text{C}$ . **A**) CV (SCAN 2) à  $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , **B**) CA  $E_{\text{appliqué}} = -0.55 \text{ V}$  pendant  $t = 20 \text{ s}$  **C**) Régression linéaire. WE : GC 1.6 mm  $\phi$ , CE : Pt, Ref : AC.

La valeur calculée dans le  $[\text{EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  est de  $18 \times 10^{-8} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ , et de  $5 \times 10^{-8} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$  dans  $[\text{Me-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  à  $T = 40^\circ\text{C}$ . Ces données sont en accord avec une conductivité plus faible pour  $[\text{Me-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  que  $[\text{EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$ . La température de transition du  $[\text{I-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  étant supérieure à  $40^\circ\text{C}$  ( $T_v = 53\text{-}57^\circ\text{C}$ ), les expériences électrochimiques ont été réalisées à  $60^\circ\text{C}$ . On obtient pour le DMFc un  $D_{[\text{I-EMim}^+]} = 11 \times 10^{-8} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ . Cette valeur est située entre celles obtenues pour  $[\text{Me-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  et  $[\text{EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$ . L'augmentation de la température pouvant modifier la diffusion des espèces, la mesure du coefficient de diffusion du  $\text{DMFc}^+$  dans  $[\text{Me-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  a été réalisée à  $60^\circ\text{C}$ . La valeur obtenue ( $4.7 \times 10^{-8} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ) reste très similaire à celle obtenue préalablement à  $40^\circ\text{C}$  ( $5.1 \times 10^{-8} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ). La diffusion du DMFc semble donc plus grande dans le  $[\text{I-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  que dans le  $[\text{Me-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$ , alors même que la conductivité du  $[\text{Me-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  est plus grande. Nous pensons que cela est dû à des effets de paires d'ions entre le cation et l'anion plus importants dans le  $[\text{I-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  (Tableau 6).

On peut cependant conclure que le **DMFc** présente des coefficients de diffusion relativement identique dans les trois ILs. Les valeurs obtenues en milieu ILs ( $7.6 \times 10^{-8} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$  dans le  $[\text{BMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  à  $21^\circ\text{C}$ [190]) sont nettement inférieures à celles classiquement obtenues dans des solvants organiques ( $9.4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$  dans le DMF à  $25^\circ\text{C}$ [191]).

Il est préférable de calculer le coefficient de l'espèce à  $-0.3 \text{ V vs Fc}$ , après le pic d'oxydation en  $\text{DMFc}^+$ . Ses expériences doivent donc être refaites pour s'assurer des valeurs obtenues. Cependant, les résultats sont cohérents avec la littérature malgré leur dimension qualitative.

### Viscosité

La viscosité dynamique ( $\eta$ ) des ILs a été calculée à partir des coefficients de diffusion du **DMFc** mesurés ci-dessus. Selon l'équation de Stokes-Einstein (14), nous pouvons calculer  $\eta$  avec : [173,190]

$$\eta = \frac{K_B T}{6\pi r D} \quad (14)$$

Avec  $K_B$  la constante de Boltzmann ( $\text{Kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ ),  $T$  la température (K),  $r$  le rayon hydrodynamique (cm) et  $\eta$  la viscosité dynamique ( $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ).

Les viscosités calculées sont de  $27 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  pour le  $[\text{EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$ ,  $93 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  pour le  $[\text{Me-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  et  $48 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  pour le  $[\text{I-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$ . Les viscosités reportées dans la littérature sont de  $21 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  pour

le [EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] et 74 mPa·s pour le [Me-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] et donc proche de nos données expérimentales.[161] La viscosité des ILs est nettement supérieure à celle des solvants organiques classiques comme le DMF à 20°C,  $\eta = 0.9$  mPa·s. Le transport de masse des espèces étudiées sera donc plus difficile et l'intensité des pics en CV sera fortement affectée.

Tableau 6 : Coefficients de diffusion et viscosité dynamique du DMFc<sup>+</sup> dans les ILs purs .

	T <sup>[a]</sup>	C <sup>[b]</sup>	D (×10 <sup>-8</sup> ) <sup>[c]</sup>	$\eta$ <sup>[d]</sup>
[EMim <sup>+</sup> ][NTF <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]	40	4	18	27
[Me-EMim <sup>+</sup> ][NTF <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]	40	3.5	5	93
[I-EMim <sup>+</sup> ][NTF <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]	60	5	11	48

[a] Température (°C), [b] Concentration de DMFc (mM), [c] Coefficient de diffusion du DMFc<sup>+</sup> (cm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>) et Viscosité dynamiques (mPa·s).

Les caractéristiques physico-chimiques ont été déterminé, la partie suivante présente le matériel choisi pour permettre la caractérisation de nos milieux par électrochimie ainsi que leur comportement.

### 2.3.3 Comportement électrochimique des trois liquides ioniques

#### *Conditions expérimentales*

La difficulté d'obtenir une mesure électrochimique stable et reproductible dans un IL provient notamment de la fiabilité de l'électrode de référence choisie. Beaucoup d'articles décrivent l'utilisation d'électrodes de référence instables ou de quasi-référence (QRE) nécessitant l'ajout d'une sonde rédox interne. Par conséquent, il y a peu ou pas de valeurs reproductibles.[192] De plus, les différences de potentiel entre plusieurs références stables sont rarement mesurées, ce qui rend les données difficiles à comparer.

La majorité des travaux utilise des QRE dans les ILs composées de fils d'argent (Ag)[193,194] ou de platine (Pt)[195–197] directement immergées dans la solution. Le potentiel des QRE est susceptible de changer considérablement en fonction des cas suivants : (i) la réaction avec les composants du IL ou les impuretés présentes dans le milieu (ii) la dissolution des composés oxydés présents à la surface du métal dans le IL, (iii) la polarisation en raison d'un manque de contrôle potentiostatique.[192,198,199] Par exemple, des CVs du cobaltocenium (Cc<sup>+</sup>) ont été enregistrés dans un IL protique [HN<sub>222</sub><sup>+</sup>][CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>] avec une électrode de travail en GC et une QRE utilisée en fil d'Ag. Le potentiel standard observé  $E^{\circ} = -0.763$  V vs Ag se déplace vers les potentiels plus positifs après plusieurs scans consécutifs jusqu'à  $E^{\circ} = -0.623$  V vs Ag.[199] Des résultats similaires ont été publiés par Huber et Rolling avec une variation de potentiel de 0.33 V lors de l'utilisation d'une contre-électrode de Pt après 10 min dans du [EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>].[200] L'étude de la stabilité des QRE a été réalisée avec les espèces Fc et Cc<sup>+</sup> dissous simultanément dans le [EMim<sup>+</sup>][B(CN)<sub>4</sub><sup>-</sup>] avec la QRE Ag/AgCl immergée dans le même IL mais séparée par un fritté. La différence de potentiel observée entre les deux espèces est de  $1.325 \pm 0.002$  V et est indépendante du sens de balayage. L'expérience a ensuite été comparée dans les mêmes conditions avec un fil de Pt comme QRE et la différence de potentiel observée est cette fois de 1.293 V dans un sens et 1.263 V dans l'autre sens.[199] MacFarlane et son équipe ont montré un gain de stabilité lorsque la QRE est séparée de la solution par un fritté.[193,198,201]

Snook et son groupe présentent une électrode de référence très stable Ag<sup>+</sup>/Ag constituée d'un fil d'argent immergé dans une solution de trifluorométhanesulfonate d'argent dans [Pyr<sub>4</sub><sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>].[198]

Les CVs du ferrocène et cobaltocenium ont montré une stabilité de 3 semaines avec une variation de 1mV.[198] L'utilisation de couples rédox  $I^-/I_3^-$ , [150]  $Li^+/Li$ [202] et de fil de platine polymérisé[203] en tant que référence a également été étudié.

En résumé, les études électrochimiques dans les ILs imposent l'utilisation de QRE. De nouvelles QRE de plus en plus stables sont développées, cependant, il est recommandé d'évaluer leur potentiel en fonction d'un composé rédox.

Des électrodes de carbone activés (AC) ont été testées dans plusieurs ILs utilisant le Fc comme sonde redox. Cette QRE se montre stable pendant plus de 40 h consécutives et n'est pas affectée par les impuretés. De plus, l'électrode présente un potentiel de  $0.19 \pm 0.01V$  vs  $Fc^{0/+}$  indépendant du IL utilisé.[204,190] L'utilisation de cette électrode n'est pour le moment pas assez répandue pour conclure définitivement sur l'efficacité de cette référence pour l'étude des ILs en électrochimie mais propose la possibilité d'être utilisée directement dans la solution, et réutilisable.[204]

Après différents tests de QRE, nous avons fait le choix de travailler avec les électrodes de référence (AC) en carbone actif et PTFE.[204] Ces électrodes sont fabriquées en mélangeant 3 g de carbone (Vulcan XC 72R) avec 1.5 g de solution de PTFE (Aldrich, 60 % dans l'eau) dans 90 mL de solution 50/50 en volume d'isopropanol/eau. Le mélange est placé dans un ballon de 250 mL puis chauffé sous agitation à 70°C pendant 1h, puis 100 °C pendant 2h et enfin 120°C pendant 30 min. Une pâte de carbone est ensuite récupérée et malaxée de façon à la rendre élastique. Une fois la consistance élastique obtenue, des petits cylindres d'environ 7 mm de diamètre sur 2 cm de long sont découpés pour former les électrodes. Nous avons observé que le séchage trop brutal à haute température rendait les électrodes plus friables. C'est pourquoi nous procédons en deux étapes : un premier séchage pendant 24h à température ambiante puis 48h au four à 120°C. Une fois sèches, les électrodes sont enroulées d'un fil de cuivre assez rigide protégé ensuite par du ruban de PTFE afin d'assurer la connexion.

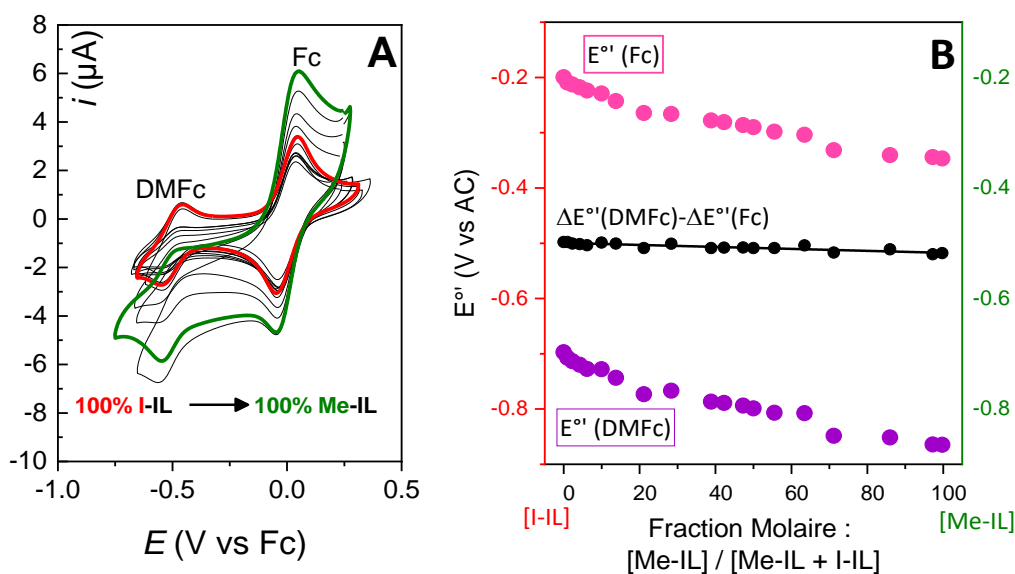


Figure 49 : **A**) CVs du Fc (3 mM) et du DMFc (1.6 mM) à 60°C dans [I-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] (rouge). Ajout de [Me-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] (noir) jusqu'à ce que la solution obtenue soit pure en [Me-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] (vert). WE : GC 1.6 mm φ, CE : Pt, Ref : AC **B**) Potentiel standard du Fc (rose), et DMFc (violet) mesurée au cours de l'expérience vs AC, en fonction de la fraction molaire de [Me-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>].

Afin de s'assurer que le potentiel de la référence reste stable dans les ILs étudiés, nous avons tout d'abord préparé un mélange de DMFc et Fc dans le [I-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] à 60°C (Figure 49.A en rouge). La différence de potentiel ( $\Delta E_{FC/DMFc}$ ) entre les deux sondes rédox mesurée est de 507 mV avec  $E^{\circ}_{FC} = 0$  mV et  $E^{\circ}_{DMFc} = -507$  mV. Nous avons ensuite fait varier progressivement la proportion de [I-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] en solution en ajoutant des quantités croissantes de [Me-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] (Figure 49.B en noir) afin d'atteindre 99.9% de [Me-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] dans la solution (Figure 49.A en vert). Nous avons ainsi étudié l'évolution des potentiels du Fc (Figure 49.B en rose) et du DMFc (Figure 49.B en violet) en fonction du ratio [Me-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]/[I-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]. La variation des potentiels du Fc et DmFc est quasiment identique au cours de l'étude. La différence entre ses deux courbes est représentée par  $\Delta E^{\circ}_{FC/DMFc} = E^{\circ}_{DMFc} - E^{\circ}_{FC}$  (Figure 49.B noire). Entre les conditions [I-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] pur et 99.9% [Me-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>], cette droite ne varie au maximum que de 10 mV. En effet, si on fixe à 0 mV  $E^{\circ}_{FC}$ , entre le début et de l'expérience et la fin, le potentiel du DMFc passe de -507 à -517 mV. Cette étude permet de conclure que le potentiel rédox de nos références reste relativement stable et qu'il est possible de les utiliser tout au long de notre étude dans nos ILs. Lors du titrage, de nombreux ajouts et retraits de produits ont été fait, par conséquent les concentrations de dérivés ferrocènes varient. De plus la diffusion des espèces n'est pas la même dans les deux ILs utilisés. Ces raisons peuvent expliquer la variation de l'intensité des CVs.

L'utilisation d'un système rédox en tant que référence interne (IRRS) permet d'assurer la connaissance et la stabilité d'un point de référence dans un solvant non-aqueux dans des conditions où les électrodes de référence sont difficiles à stabiliser.[199]

Bien que le couple Fc<sup>0/+</sup> soit largement utilisé en milieu ILs,[205–207] il est connu aujourd'hui qu'il n'est pas le IRRS « idéal ». En effet, son potentiel dépend de l'effet de solvation du solvant organique et de l'électrolyte support utilisés.[208,209] Le décaméthylferrocène (DMFc) montre une plus faible interaction solvant/soluté.[191,208,210] L'interaction solvant/Fc est aussi présente dans les ILs et a été mise en avant dans l'étude réalisée par Philips et al.[208] Cette étude montre les effets de solvation des ILs sur le potentiel du Fc qui induit une variation de potentiel allant jusqu'à 35mV alors que le DMFc reste stable. De plus, il en résulte une grande différence entre le D<sub>ox</sub> et le D<sub>red</sub> pour le Fc avec un ratio allant de 1.31 à 2.05. Dans les mêmes conditions ce ratio est autour de 1 pour le DMFc.

Par conséquent, même si les DmFc ne sont pas parfaitement solubles dans les différents ILs, les résultats suggèrent que le DmFc<sup>0/+</sup> est un IRRS moins dépendant de la nature du IL que le Fc<sup>0/+</sup>. La référence interne choisie pour déterminer nos potentiels sera donc le DMFc.

### *Comportement électrochimique des ILs synthétisés*

Nous nous sommes intéressés au comportement électrochimique de nos ILs préparés et plus particulièrement à leur fenêtre électrochimique. Avant d'étudier les propriétés électrochimiques des ILs purs sur les anions, les trois composés ont été placé en tant qu'électrolyte support à 0.1 M dans du DMF. Les CVs des 4 solutions électrolyte **0.1 M TBAPF<sub>6</sub>/DMF** (Noire) ; **0.1 M [EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]/DMF** (bleue) ; **0.1 M [Me-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]/DMF** (verte); et **0.1 M [I-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]/DMF** (rouge) sont présentées dans la Figure 50.A. Les milieux présentent une fenêtre électrochimique limitée à +1.5 V vs SCE en oxydation. Les limites cathodiques des différents milieux sont différentes. La plus restreinte est dans le [I-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]/DMF avec la rupture de la liaison C-I à -0.5V vs SCE (Figure 50.B.), puis le [Me-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]/DMF avec une limite à -1.5V vs SCE et enfin le [EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]/DMF et TBAPF<sub>6</sub>/DMF a -2V vs SCE.

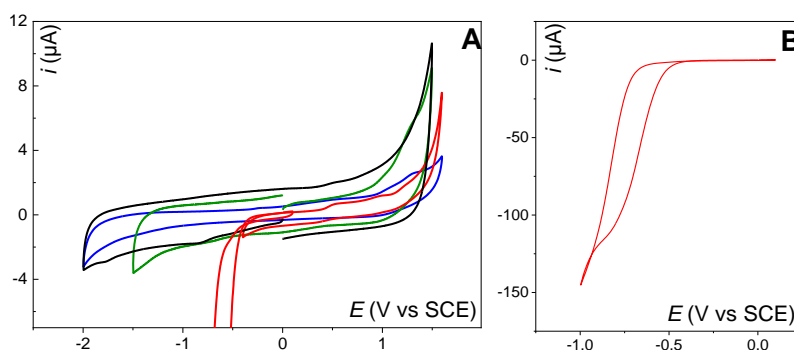


Figure 50. CVs (scan 2) sur GC dans le DMF à 40°C vs SCE avec 0.1 M d'électrolyte support  $v = 0.1V \cdot s^{-1}$ . TBAPF<sub>6</sub> (noire), [EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] (bleue), [Me-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] (verte), [I-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] (rouge). A) Fenêtre de potentiel B) Réduction du [I-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]. WE : GC 3 mm  $\phi$ , CE : Pt, Ref : SCE

L'expérience a été reproduite dans les liquides ioniques purs. Le [Me-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] (Figure 51 en vert) présente la plus large fenêtre de potentiel allant de -2.1 V à +1.3 V vs Fc. Dans le cas du [EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] (Figure 51 en bleu), cette fenêtre est restreinte en réduction (-1.9 V vs Fc) et légèrement plus grande en oxydation (+1.5 V vs Fc). La réduction du cation en carbène est plus facile en présence d'un proton acide en C2 que du groupement méthyle. La vague observée à -1.4 V correspond à la réduction de l'oxygène présent. Les valeurs mesurées pour [EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] et [Me-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] en réduction sont conformes à ceux de la littérature (-1.8 V vs Fc), en revanche nous avons des fenêtres nettement plus restreintes en oxydation avec +2.8 V vs Fc pour [EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] et +2.4 V vs Fc pour [Me-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>].[150] Cela peut-être dû à la présence d'eau dans nos systèmes.[151] Dans le cas du [I-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] (Figure 51 en rouge), la fenêtre de potentiel est la plus réduite avec l'oxydation à +1.1 V vs Fc et la réduction est située à -1.5 V vs Fc. Celle-ci peut être attribuée à la rupture de la liaison C-I, ce qui réduit la fenêtre de potentiel. En effet, après l'application d'un potentiel de -1.55 V pendant 15s, on observe l'apparition des pics en oxydation des iodures à +0.5 V et +0.7 V.

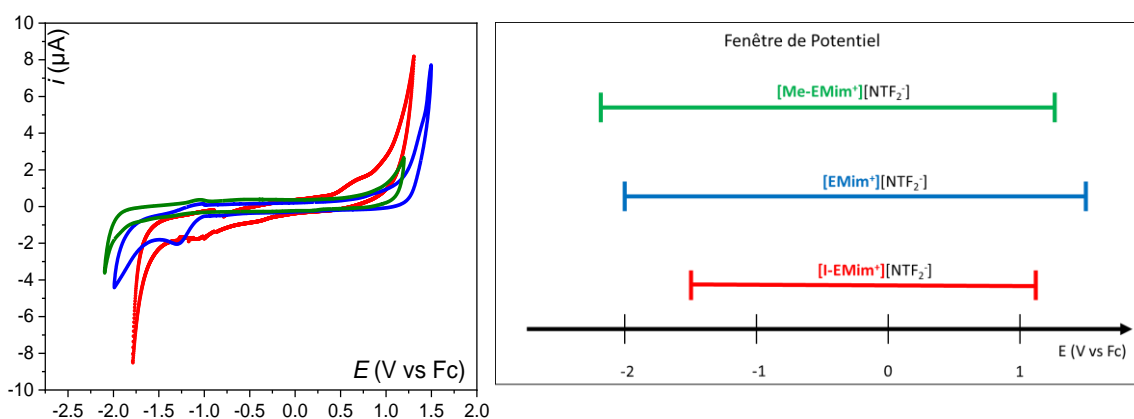


Figure 51: CVs (scan 2) de [EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] (bleu), [Me-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] (vert) et [I-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] (rouge). T = 40°C pour [Me-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] et [EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>], et T = 60°C pour [I-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>];  $v = 0.1 V \cdot s^{-1}$  GC : 3 mm  $\phi$  dans les ILs pure vs Fc

En résumé, les murs de solvant dans les liquides ioniques sont limités de part et d'autre par l'oxydation de l'anion, ici NTF<sub>2</sub><sup>-</sup> et la présence d'impureté ainsi que la réduction du cation. La limite d'oxydation des trois ILs est proche puisqu'il porte le même anion mais varie légèrement en fonction des effets paires d'ion entre le cation et l'anion.



## 2.4 Conclusion

Ainsi, les propriétés spécifiques aux liquides ioniques et les méthodes électrochimiques applicables dans ces milieux ont été présentées.

Un nouveau liquide ionique à base d'iodo-imidazolium a été synthétisé et comparé aux dérivés hydrogénés et méthylés. Les trois ILs ont été entièrement caractérisés.

L'étude de la liaison halogènes en milieu liquide ioniques est encore très limitée. C'est pourquoi ces travaux se concentreront sur la détection, le contrôle et la quantification des liaison halogènes dans nos trois liquides ioniques par électrochimie. Le chapitre suivant se concentre sur l'interaction entre nos liquides ioniques et différentes bases de Lewis anioniques. Nous pourrons ensuite étudier l'effet de la nature des ILs sur l'oxydation des bases de Lewis par électrochimie d'abord en milieu organique puis en milieu IL pur.

**CHAPITRE 3 :**  
**L'OXYDATION D'ANIONS DANS LES**  
**LIQUIDES IONIQUES**



Aux cours de ces dernière années, l'intérêt scientifique pour la liaison halogène en solution a considérablement augmenté et quelques applications même en milieu ILs ont été décrites (2.1.3).[135,139,140] L'étude de la liaison halogène en milieu IL est cependant encore très limitée. Ces travaux ont pour objectif de montrer que la détection et la quantification de la liaison XB en milieu IL sont possibles, ouvrant ainsi de nouvelles perspectives.

Ce chapitre se focalise sur la mise en évidence, l'activation et le contrôle de la liaison halogène dans ces milieux complexes et particuliers que sont les liquides ioniques. Dans ce chapitre, nous nous sommes plus particulièrement intéressés à la formation de complexe XB contenant des anions électroactifs comme base de Lewis ou accepteur de XB. Avant de présenter mes résultats, une première partie présente un état de l'art sur l'oxydation de ces anions dans les liquides ioniques.

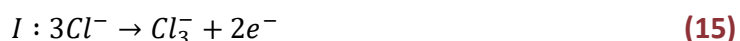
### 3.1 Etat de l'art sur l'oxydation de quelques anions détectés par électrochimie en milieu liquide ioniques

Le comportement électrochimique des anions dans les ILs est très similaire à celui observé en milieu organique. Cependant, des réactions secondaires peuvent tout de même se produire en fonction de la nature du liquide ioniques et de l'électrode utilisés. Dans cette partie bibliographique, je me suis focalisé seulement sur les anions que nous avons étudiés par la suite, à savoir le chlorure, le bromure, l'iode, le nitrate et le nitrophénolate.

#### 3.1.1 Les Halogénures

##### *Les chlorures*

L'étude du chlorure dans les liquides ioniques [BMim<sup>+</sup>][BF<sub>4</sub><sup>-</sup>] a été explorée par CV (Figure 52).[211] A une concentration de 0.18 mM, il est possible d'observer une seule vague d'oxydation irréversible à +1.35 V sur électrode de carbone (GC). La diffusion de l'espèce étant lente, c'est en augmentant la concentration jusqu'à 28 mM et au-delà que l'on observe la vague de réduction (Figure 52.A et B). De plus, en changeant le matériau de l'électrode de travail et en utilisant une électrode d'or(Figure 52 C), un nouveau pic d'oxydation apparaît à +0.86 V suggérant un mécanisme différent de celui obtenue sur GC. Sur l'électrode d'or, les réactions d'oxydations proposées sont les suivantes :



Or la présence d'Or dans le milieu permet la formation d'espèces intermédiaires ([AuCl<sub>2</sub>]<sup>-</sup> et [AuCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>) et forme préférentiellement le Cl<sub>3</sub><sup>-</sup> plutôt que le Cl<sub>2</sub>. [212]

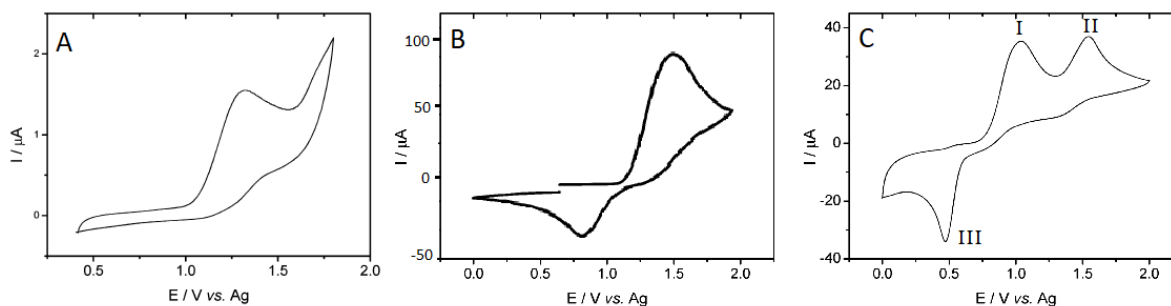


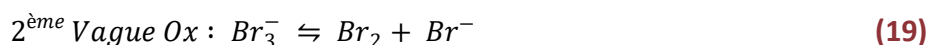
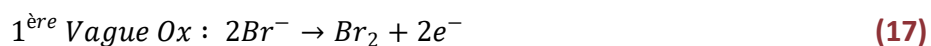
Figure 52: Etude des ions **chlorure** dans le **[BMim<sup>+</sup>][BF<sub>4</sub><sup>-</sup>]** à différentes concentrations : **A)** 0.18 mM sur GC **B)** 28 mM sur GC et **C)** 42 mM sur Au.[211]

Le comportement électrochimique du chlorure a été étudié dans différents milieux soit hydrophobe ([EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>], [BMPy<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]) soit hydrophile ([EMim<sup>+</sup>][OAc<sup>-</sup>]). Les études par CV montrent un effet significatif de l'eau sur l'oxydation des chlorures. En milieu hydrophobe, les mêmes réponses électrochimiques ont été obtenue dans le [EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] et [BMPy<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>], on observe une vague d'oxydation de Cl<sup>-</sup> à 1.0V vs Fc et une vague de réduction du Cl<sub>2</sub> à -0.3V vs Fc, montrant l'absence d'interaction avec le cation imidazolium. Au contraire, l'oxydation de Cl<sup>-</sup> se montre complètement irréversible dans le [EMim<sup>+</sup>][OAc<sup>-</sup>], milieu hydrophile. Cet état est réversible car le milieu est totalement exempt d'eau, une légère vague de réduction apparait. Cependant, une légère vague de réduction apparait après disparition totale de l'eau présente dans le système.[213]

Ainsi, le chlorure s'oxyde de manière quasi-irréversible dans les liquides ioniques Cl<sup>•</sup>/Cl<sup>-</sup> et Cl<sup>-</sup>/Cl<sub>2</sub> et montre une plus grande sensibilité sur des électrodes en carbone vitreux en raison de l'amélioration des courants de fond. La présence d'eau dans le système peut influencer le comportement des chlorures, c'est pourquoi il est préférable de favoriser des liquides ioniques hydrophobes.

### Les bromures

L'oxydation des bromures dans le [BMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] a été étudiée par CV à température ambiante et montre deux vagues d'oxydation et une vague de réduction. La première vague d'oxydation correspond à la formation de Br<sub>2</sub> (17) à +1.1 V vs Ag, suivie par la réaction immédiate avec les ions Br<sup>-</sup> pour former Br<sub>3</sub><sup>-</sup> (18). La seconde vague d'oxydation correspond à la dissociation de Br<sub>3</sub><sup>-</sup> à +1.5 V vs Ag et à la formation d'une molécule de Br<sub>2</sub> et Br<sup>-</sup> à +0.6 V vs Ag (19). Enfin, on observe la réduction des Br<sup>-</sup> en Br<sub>2</sub> (20).[214]



Comme attendu, la diffusion des espèces dans le IL est nettement plus faible que dans l'ACN (Figure 53) avec des coefficients de diffusion de l'ordre de 10<sup>-11</sup> cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> dans [BMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] et 10<sup>-9</sup> cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> dans l'ACN.

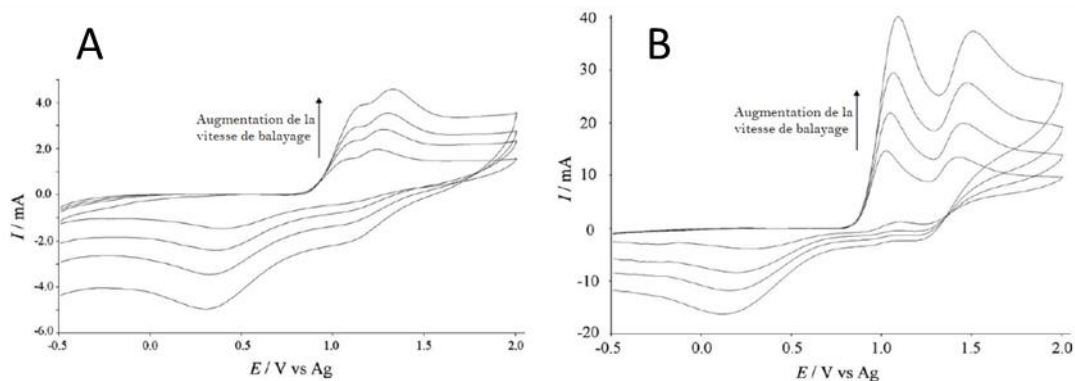


Figure 53: Simulation des CVs du **bromure** sur électrode de platine 1mm de 0.2 à 2V·s<sup>-1</sup> dans **A)** [EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] et **B)** ACN.[214] Copyright © 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

A part la diffusion de l'espèce qui est plus lente, le comportement électrochimique des bromures est identique dans les ILs et les solvants organiques classiques.

### Les iodures

L'oxydation des iodures a été étudié en milieu liquide ionique [EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] avec différents matériaux d'électrode. Comme le chlorure, l'oxydation des iodures est différentes en fonction du matériau de l'électrode de travail (Pt et GC d'un côté et Au de l'autre).[215] Dans le premier cas (Pt /GC), on observe un premier système réversible du couple I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> avec E<sup>o'</sup> = 0V vs I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> puis un second système quasi-réversible du couple vs I<sub>2</sub>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> avec E<sub>p</sub><sup>ox</sup> = +0.53 vs I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> et E<sub>p</sub><sup>red</sup> = +0.42 vs I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> (Figure 54.A). Dans le cas de l'Au, on observe deux systèmes quasi-irréversibles, avec E<sub>p</sub><sup>ox</sup> (1) = +0.14 vs I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup>; E<sub>p</sub><sup>red</sup> (1) = -0.03 V vs I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> et E<sub>p</sub><sup>ox</sup> (2) = +0.53 vs I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup>; E<sub>p</sub><sup>red</sup> (2) = +0.42 vs I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> (Figure 54.B).

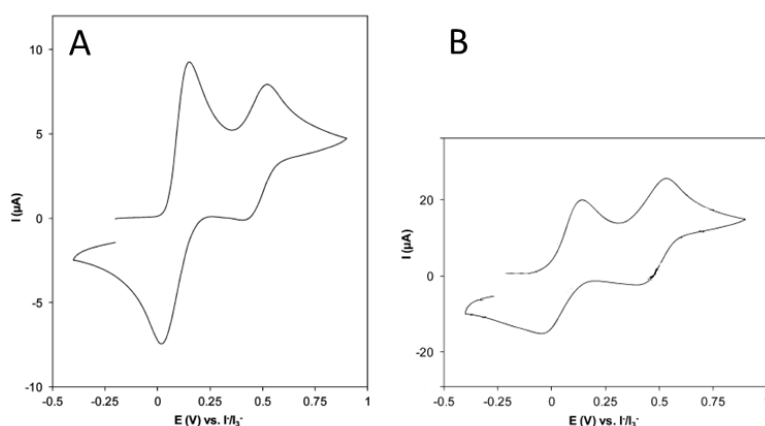
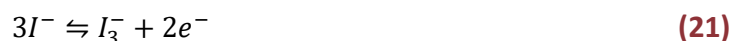


Figure 54: CV de l'oxydation **des iodures** ([EMim<sup>+</sup>]I<sup>-</sup>) dans [EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]. **A)** 10 mM [EMim]I sur électrode de Pt 1.6 mm à 250 mV·s<sup>-1</sup>. **B)** 4 mM [EMim<sup>+</sup>]I<sup>-</sup> sur électrode d'Au 3.0 mm à 25 mV·s<sup>-1</sup>. [215]

Les potentiels des pics des deux systèmes sont proches cependant, la stœchiométrie de réaction est différente. Dans le cas classique, sur électrode de Pt ou GC (Figure 54.A), on observe une stœchiométrie électronique 2:1 suivant les équations suivantes :



Avec des électrodes d'au (Figure 54.B), le matériau rentre en compte dans le mécanisme et présente 2 vagues réversibles de stœchiométrie 1 :1 suivant les équations :



Le potentiel formel du couple redox  $I^-/I_2$  et la constante de stabilité de  $I_3^-$  ont été quantifiés dans des solvants ainsi que des liquides ioniques protiques et aprotiques par voltamétrie cyclique.[216] Le potentiel standard du couple  $E^\circ(I^-/I_2)$  augmente suivant l'ordre : acétonitrile/éthanol (-0.1 V vs Fc/Fc<sup>+</sup>) < carbonate de propylène (-0.08 V vs Fc/Fc<sup>+</sup>) < ILs aprotiques (-0.032 à 0.016 V vs Fc/Fc<sup>+</sup>) < ILs protique (0.1 V vs Fc/Fc<sup>+</sup>) < eau (0.22 V vs Fc/Fc<sup>+</sup>). Dans les ILs aprotiques,  $E^\circ(I^-/I_2)$  se situe dans une fourchette étroite proche de 0 V vs Fc/Fc<sup>+</sup>, tandis que dans le IL protique, le triéthylammonium [TriEA<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>],  $E^\circ(I^-/I_2)$  est significativement plus positif donc plus difficile à oxydée montrant une stabilisation des espèces.

Tableau 7: Potentiel d'oxydation des couples  $I^-/I_2$  et  $I^-/I_3^-$  dans différents milieux.[216]

Solvant	Type	$E^\circ(I^-/I_3^-)$	$E^\circ(I^-/I_2)$
Eau / 0.2 M LiNO <sub>3</sub>	Protique	0.14	0.22
Acétonitrile / 0.2 M [EMim <sup>+</sup> ][NTF <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]	Aprotique	-0.32	-0.11
Carbonate de propylène / 0.2 M [EMim <sup>+</sup> ][NTF <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]	Aprotique	-0.31	-0.081
Ethanol/0.2 M [EMim <sup>+</sup> ][NTF <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]	Protique	-0.26	-0.12
[TriEA <sup>+</sup> ][NTF <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]	Protique	-0.037	0.10
[EMim <sup>+</sup> ][NTF <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]	Aprotique	-0.21	-0.015
[BMim <sup>+</sup> ][NTF <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]	Aprotique	-0.23	-0.032
[EMim <sup>+</sup> ][OTf <sup>-</sup> ]	Aprotique	-0.19	-0.010
[BMim <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	Aprotique	-0.19	0.017
[BMim <sup>+</sup> ][PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ]	Aprotique	-0.19	0.016

Plus le milieu sera protique, plus les espèces rédox seront stabilisées, par conséquent les potentiels d'oxydations seront plus grands. Le contrôle du potentiel rédox de l'iode et la stabilité des ions  $I_3^-$  est un défi scientifique majeur pour l'amélioration des capacités des cellules solaires. Les cellules solaires pérovskite enrichies en ions  $I_3^-$  ont montré de meilleures performances photovoltaïques, avec un rendement de conversion de puissance maximum de 18,7%, soit environ 15% plus élevé que celles non enrichies. L'emploi de  $I_3^-$  fournit une direction importante pour l'élimination des défauts et l'amélioration future de l'efficacité des cellules solaires pérovskites.[217] Ainsi, la compréhension de l'impact des ILs sur ces anions, est un atout important dans ce domaine de recherche.

### 3.1.2 Autres anions

Outre les halogénures, d'autres anions servent de base de Lewis électroactives. Dans cette partie, nous présentons les nitrates et le nitrophénolates. Les nitrates et les composés nitriques aromatique sont très largement utilisé dans la production de pesticides, de peintures et de matériaux explosif. De plus,

la dégradation de ce type de composé a été étudié par électrochimie.[218] Le comportement de ses composés et cependant moins connu dans les liquides ioniques.

### Les nitrates

L'oxydation électrochimique du nitrate  $[\text{BMim}^+][\text{NO}_3^-]$  a été étudiée par voltamétrie cyclique dans le liquide ionique  $[\text{EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$ . Un pic fin, intense et irréversible à 2.1 V vs Ag/Ag<sup>+</sup> (Figure 55.A) a été observé sur une microélectrode de Pt ( $d = 10 \mu\text{m}$ ) au lieu de 1.6 V vs Ag/Ag<sup>+</sup> dans l'eau.[219] Des pics d'oxydations similaires ont été observés pour les sels de  $\text{NaNO}_3$  et  $\text{KNO}_3$  avec des coefficients de diffusion plus faible montrant ainsi que le  $\text{NO}_3^-$  est un ion apparié avec  $\text{Na}^+$  ou  $\text{K}^+$ , les coefficients de diffusion obtenus sont :  $D_{\text{BMIM}} = 2.0 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $D_{\text{Na}} = 8.8 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ; et  $D_{\text{K}} = 9.0 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Ces données sont inférieurs de deux ordres de grandeurs à celles du  $\text{NO}_3^-$  dans l'eau avec  $D = 1.5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . [220]

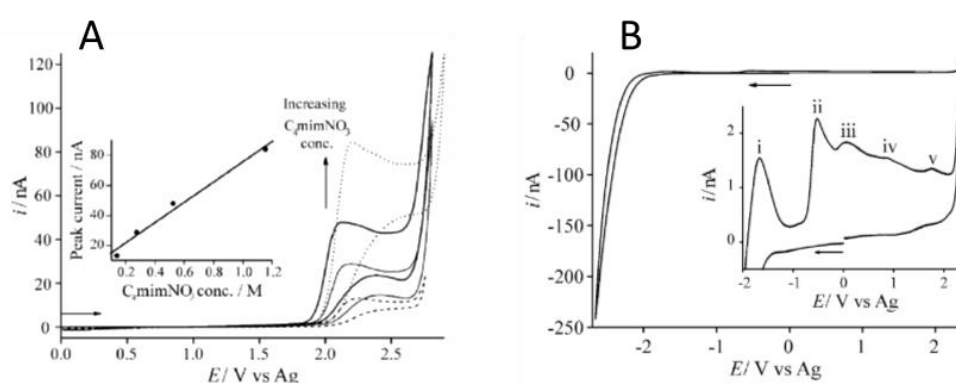


Figure 55: **A)** CV de l'oxydation du  $[\text{BMim}^+][\text{NO}_3^-]$  (de 0.1 M à 1 M) **B)** CV de la réduction d'une solution saturée de  $\text{NaNO}_3$  dans  $[\text{EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  sur électrode de Pt  $10\mu\text{m}$ )  $1\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$ . [220]

De plus, une caractéristique de réduction a été observée pour le  $\text{NaNO}_3$  et le  $\text{KNO}_3$ , avec des pics anodiques supplémentaires indiquant la formation d'oxydes, de peroxydes, de superoxydes et de nitrites. En effet après réduction d'espèces à -1.67 V vs Ag (Figure 55.B) on observe la formation de différents pics d'oxydation pour les sels de  $\text{MNO}_3$  ( $\text{M} = \text{K}; \text{Na}$ ), selon les équations suivantes :



Ainsi, le nitrate possède un pic d'oxydation irréversible similaire en milieu aqueux et en milieu IL avec des coefficients plus faibles en milieu IL dû à leur viscosité.

### Les nitrophénolates

L'oxydation du *p*-4-nitrophénol ( $\text{NO}_2\text{PhOH}$ ) a été étudié par voltamétrie cyclique dans le  $[\text{BMMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  sur des électrodes d'or. Elle se compose de deux pics irréversibles (**IV** et **V**) qui sont



attribués à l'oxydation du, 4-hydroxyphenylhydroxylamine ( $\text{HOPhNO}_2\text{H}^-$ ) à 0.08 V vs Ag/Ag<sup>+</sup> et 4-nitrophénolate ( $\text{NO}_2\text{PhO}^-$ ) à 0.71 V vs Ag/Ag<sup>+</sup>. Ces deux produits sont générés lors de la réduction du *p*-4-nitrophénol ( $\text{NO}_2\text{PhOH}$ ) selon le mécanisme suivant :

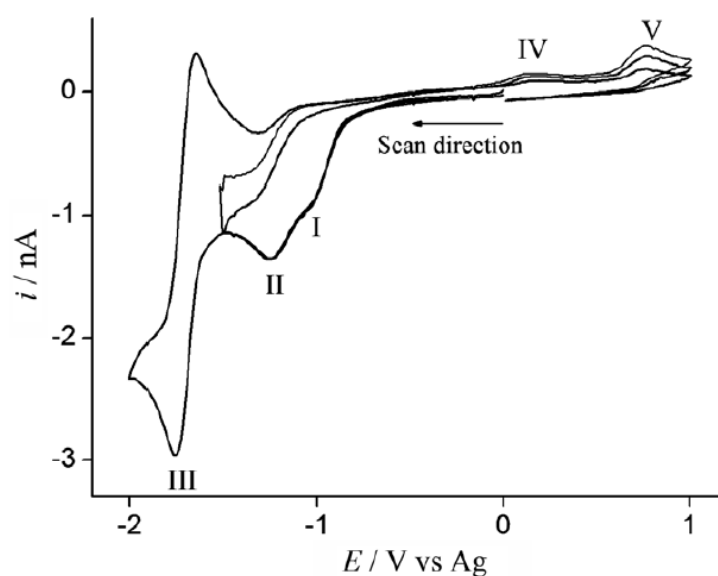
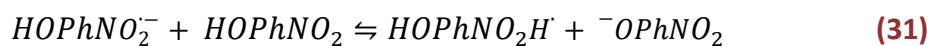


Figure 56: CV de 8 mM de 4-nitrophénol dans  $[\text{BMim}][\text{NTF}_2^+]$ [221]

Le radical anion est rapidement protoné par une molécule parente acide, ce qui résulte en une réaction chimique (31). Les trois vagues de réductions sont observées ; la première (I), comme un épaulement sur la seconde (II) et la troisième (III) est chimiquement réversible.[221]

Nous nous intéresserons par la suite qu'à l'anion nitrophénolate et son oxydation.

### 3.1.3 Ce qu'il faut retenir

En résumé, les différents anions présentés ci-dessus ont déjà été étudiés en électrochimie en milieu IL. Leur réponse est souvent similaire à celle en milieu organique classique avec un coefficient de diffusion plus faible dû notamment à la viscosité des liquides ioniques. L'influence des cations et anions du IL a été étudié pour certains d'entre eux et montre un impact sur leurs potentiels d'oxydation. Dans nos travaux nous présenterons l'influence de la nature de nos trois IL sur les potentiels des anions.

## 3.2 Les anions comme accepteurs de liaison halogène

Dans cette partie, nous étudierons l'impact de la nature du IL sur la réactivité et plus particulièrement sur l'oxydation de bases de Lewis anioniques. L'objectif de cette étude est de démontrer que certains liquides ioniques peuvent jouer le rôle de XB donneur et que les anions mis en solution dans ces milieux peuvent former des complexes XB qui vont modifier et moduler leurs comportements électrochimiques. Pour cela, plusieurs méthodes analytiques ont été utilisées telles que la RMN, la diffraction de rayon X et l'électrochimie.

### 3.2.1 Affinité entre les liquides ioniques et les bases de Lewis.

Dans un premier temps, l'affinité entre les trois liquides ioniques et une base de Lewis forte, le chlorure a été étudié par RMN  $^1\text{H}$ . Le choix du chlorure comme première base testée peut s'expliquer par plusieurs raisons : 1) de nombreuses études ont mis en évidence que le  $\text{Cl}^-$  était une base de Lewis forte permettant d'obtenir assez facilement des complexes XB,<sup>[138]</sup> 2) Le  $\text{Cl}^-$  est un anion électrochimiquement actif et 3) il peut être utilisé sous la forme de TBACl, facilement purifiable et dont la teneur en eau peut être très faible. Pour cela, des solutions de 1 mM de  $[\text{EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$ ,  $[\text{Me-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  ou  $[\text{I-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  dans du  $\text{DMSO-d}_6$  ont été préparées puis des concentrations croissantes de chlorures allant de 0 à 100 mM ont été ajoutées.

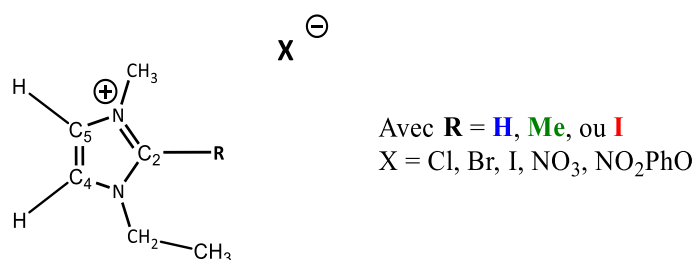


Figure 57: Structure imidazolium et dénomination des atomes.

Afin de comparer le même proton pour les trois dérivés imidazolium, nous avons choisi de suivre la variation du déplacement chimique ( $\Delta\delta$ ) du proton en  $\text{C}_4$  (Figure 57) en RMN  $^1\text{H}$ . Les spectres protons des dosages  $[\text{EMim}^+;\text{Cl}^-]$  (en bleu) ;  $[\text{Me-EMim}^+;\text{Cl}^-]$  (en vert) et  $[\text{I-EMim}^+;\text{Cl}^-]$  (en rouge) sont superposés ci-dessous (Figure 58). Dans le cas du  $[\text{EMim}^+;\text{Cl}^-]$ , on observe un déblindage du proton avec  $\Delta\delta_{\text{HIL}} = +0.53$  ppm ainsi qu'une diminution de l'intensité du pic. Ce comportement correspond à la formation de liaison HB entre le cation imidazolium protoné et le chlorure. La variation maximale est observée sur le proton placé en position  $\text{C}_2$  avec  $\Delta\delta_{\text{max}} = +1.26$  ppm. Pour le  $[\text{Me-EMim}^+;\text{Cl}^-]$ , la variation maximale mesurée est celle du proton  $\text{H}_{\text{C}_4}$  avec  $\Delta\delta_{\text{MeIL}} = +0.08$  ppm et est égale à celle mesurée sur les protons du groupement méthyl en position  $\text{C}_2$ . Cette faible variation montre une interaction quasi inexistante entre le cation méthylé et le chlorure. Enfin, le proton  $\text{H}_{\text{C}_4}$  du cation imidazolium iodé ( $[\text{I-EMim}^+]$ ) se blinde avec un  $\Delta\delta_{\text{I-EMim}^+} = -0.21$  ppm et l'intensité du signal diminue. Ceci correspond donc à la formation d'une liaison XB avec le chlorure. La variation du déplacement chimique du proton  $\text{H}_{\text{C}_4}$  est reporté sur la Figure 58, et les constantes d'affinités ont été extraite des courbes de dosages par le programme en ligne Bindfit en supposant une stœchiométrie 1 :1.<sup>[222]</sup> On obtient une affinité de  $2 \pm 0.1 \text{ M}^{-1}$  pour le  $[\text{EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$ ,  $6 \pm 2 \text{ M}^{-1}$  pour le  $[\text{Me-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  et  $119 \pm 11 \text{ M}^{-1}$  pour le  $[\text{I-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$ . Ces valeurs confirment que l'interaction entre le  $[\text{Me-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$

] et le chlorure est négligeable, et que la force de la liaison XB former par le  $[I-EMim^+][NTF_2^-]$  est plus forte que son homologue HB former par le  $[EMim^+][NTF_2^-]$ , puisque même en prenant la variation du proton  $H_{C2}$  du  $[EMim^+][NTF_2^-]$  on atteint une constante de  $K = 20 \pm 2 M^{-1}$ . Nous pouvons noter que la nature du liquide ionique a, comme attendu, un fort impact sur la valeur de la constante d'affinité. Des données similaires ont été obtenue avec un cation imidazolium proche du notre possédant un groupement anthracenyl a la place de l'éthyle sur l'azote. Les constantes d'association obtenues sont de  $150 \pm 12 M^{-1}$  pour le dérivé iodé et  $9.4 \pm 0.5 M^{-1}$  pour le dérivé protoné dans DMSO- $d_6$  et sont respectivement décrite comme étant dû à la formation d'une liaison XB et HB (Figure 42.A).[136]

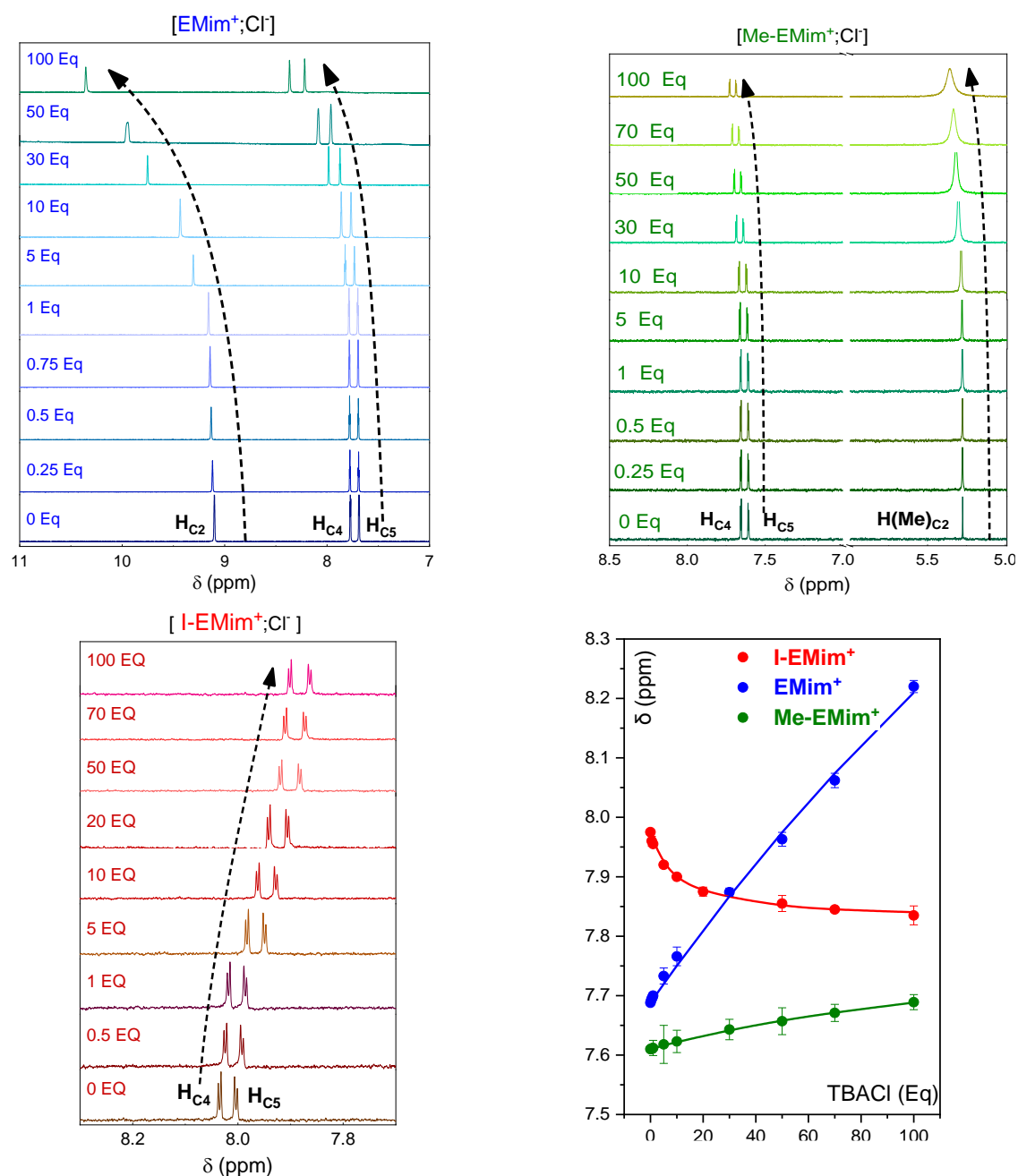


Figure 58: Superposition des spectres RMN  $^1H$  du dosage des différents dérivés imidazolium en absence et en présence de concentration croissante de chlorure. Courbes de titrages représentant le déplacement chimique du proton  $H_{C4}$  en fonction de la concentration de chlorure.  $[EMim^+][NTF_2^-]$  (en bleu) ;  $[Me-EMim^+][NTF_2^-]$  (en vert) et  $[I-EMim^+][NTF_2^-]$  (en rouge).

Pour confirmer la formation d'un XB entre le  $[I-EMim^+][NTF_2^-]$  et le chlorure, nous avons essayé d'obtenir des cristaux de ce complexe. Malheureusement la structure obtenue n'était pas d'assez bonne qualité pour pouvoir être analysée.

Nous avons ensuite décidé de réaliser d'autres titrages avec différents anions ayant des propriétés redox et de basicité de Lewis pour voir s'il était possible d'utiliser la RMN  $^1H$  pour mettre des complexes en évidence. Les mêmes titrages ont donc été réalisés entre les anions bromures, iodure, nitrate et nitrophénolates. Nous avons seulement travaillé avec le liquide ionique  $[I-EMim^+][NTF_2^-]$ , seul XBD. Des spectres RMN  $^1H$  ont été enregistrés à différentes concentrations allant de 0 à 100mM d'anion. La Figure 59 suivante montre les spectres obtenus en absence (gris) et en présence de 100 mM des différents TBAX, ainsi que les courbes de titrages correspondants aux déplacements du proton  $H_{C4}$  en fonction de la concentration de TBAX ajouté.

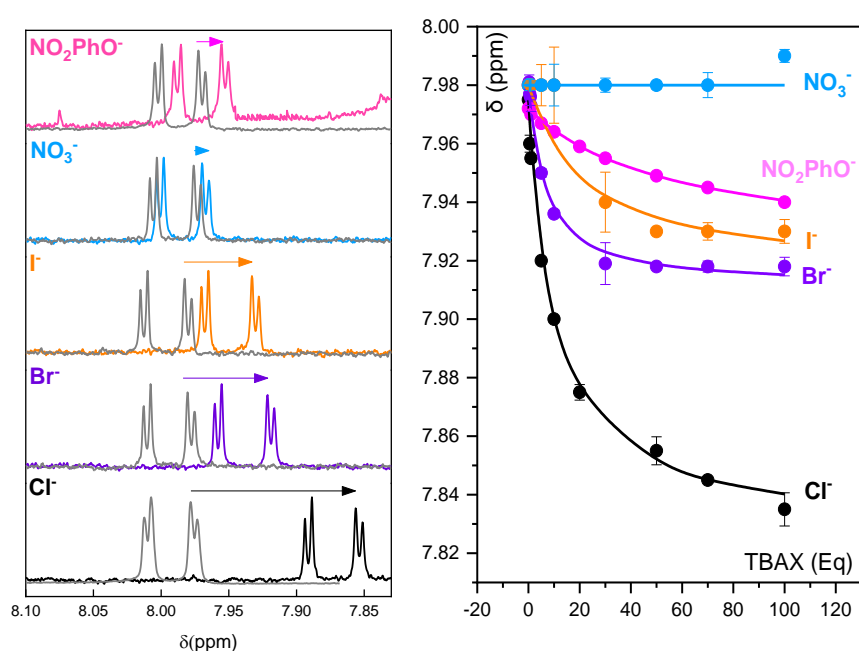


Figure 59: Spectre RMN  $^1H$  de 1mM de  $[I-EMim^+][NTF_2^-]$  dans DMSO- $d_6$  (en gris) et en présence de 100 mM de TBAX. Courbes de titrages en RMN  $^1H$  suivant le déplacement chimique du proton situé sur le cœur imidazolium  $H_{C4}$  en fonction de la concentration d'anions ajoutée. chlorures (noire), bromures (violet), iodures (orange), nitrophénolates (Rose) et nitrates (Bleue).

Comme attendu, le déplacement est d'autant plus grand que la basicité de Lewis de la base étudiée est grande. Ainsi après 100 eq de TBAX, un déplacement de -0.21 ppm avec le  $Cl^-$ , -0.06 ppm avec le  $Br^-$ , et -0.05 ppm avec le  $I^-$ . Pour les nitrates, aucune variation caractéristique du proton  $H_{C4}$  est observée. Le nitrophénolate présente un comportement intermédiaire avec un déplacement de -0.03 ppm à 100 mM (Figure 59).

A partir de bindfit, des constantes d'affinités ont été extraites (Tableau 8) et résumés par la Figure 60. En sachant que le chlorure est une base de Lewis forte, il n'est pas surprenant de trouver une constante d'affinité plus élevée pour le complexe  $[Cl^-; I-EMim^+]$  ( $119 M^{-1}$ ) que pour le complexe  $[I^-; I-EMim^+]$  ( $51 M^{-1}$ ) et  $[NO_2PhO^-; I-EMim^+]$  ( $19 M^{-1}$ ). La constante obtenue dans le cas du nitrate n'est pas significative ( $7 M^{-1}$ ) en prenant compte en l'incertitude de la mesure ( $\pm 5$ ). Toutes les valeurs suivent la même tendance que celle de la force XBA des différentes bases de Lewis à l'exception du bromure.

En effet dans ce cas, on obtient une constante d'affinité plus élevée ( $183 \text{ M}^{-1}$ ). Pour le moment, le comportement particulier du bromure n'a pas encore été résolu. Des publications précédentes ont déjà reporté une meilleure affinité avec les  $\text{Br}^-$  que les  $\text{Cl}^-$  dans le cas de XBD imidazolium en raison d'une combinaison de facteurs stériques et géométriques plus adaptée avec le Br pour des dérivés imidazoles XBD.[138,184] Ces résultats sont en accord avec des données de la littérature publiées par Resnati et al. Dans cette étude, les auteurs ont pu extraire des constantes d'affinité entre un iodo-imidazolium et des halogénures en solution dans le DMSO- $d_6$ . Les valeurs obtenues par RMN  $^1\text{H}$ , sont très similaires aux nôtres avec  $K = 150 \text{ M}^{-1}$  pour le  $\text{Cl}^-$  et  $K = 34 \text{ M}^{-1}$  pour le  $\text{I}^-$  (Figure 42.A).[136]

Tableau 8: Constantes d'affinité entre les anions et les ILs calculées par titration RMN  $^1\text{H}$  suivant le proton situé sur le cœur du cation imidazolium  $\text{H}_{\text{C4}}$ .

Anions	$K_a$ [a]		
	EMim <sup>+</sup>	Me-EMim <sup>+</sup>	I-EMim <sup>+</sup>
$\text{Cl}^-$	$2 \pm 0.1$	$6 \pm 2$	$119 \pm 11$
$\text{Br}^-$	_[b]	_[b]	$183 \pm 9$
$\text{I}^-$	_[b]	_[b]	$51 \pm 7$
$\text{NO}_2\text{PhO}^-$	_[b]	_[b]	$19 \pm 6$
$\text{NO}_3^-$	_[b]	_[b]	$7 \pm 5$

[a] Constantes d'affinités calculées sur Bindfit ( $\text{M}^{-1}$ );  
[b] Non déterminé

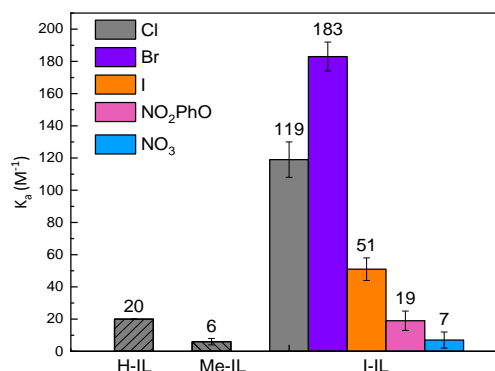


Figure 60: Constantes d'affinité la plus grande calculée par titration RMN  $^1\text{H}$  entre les anions et les ILs  $K_a$  ( $\text{M}^{-1}$ )

Afin de confirmer nos résultats, nous avons essayé d'obtenir des cristaux. Les cristaux ont ainsi été obtenus par diffusion lente d'une solution de TBAX à 0.25 M (avec  $\text{X} = \text{Br}^-$  ou  $\text{I}^-$ ) dans de l'isopropanol vers une solution de [I-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] (0.25 mM) dans l'hexane. Des cristaux ont été obtenus et une étude de diffraction aux rayons X a pu être réalisée. Les distances interatomiques entre l'iode du [I-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] et le  $\text{I}^-$  (3.3814 Å) ou le  $\text{Br}^-$  (3.1320 Å) sont plus courtes que la somme des rayons de VDW respectives de 3.98 Å et 3.82 Å (Tableau 9).[32]

Tableau 9: Géométrie de la liaison halogène dans la structure cristalline du [I-EMim<sup>+</sup>, I<sup>-</sup>] et [I-EMim<sup>+</sup>, Br<sup>-</sup>].

	C-I...X [a]	$d_{\text{I} \cdots \text{X}}$ [b]	$r_{\text{VDW}}$ ratio [c]	$\theta_{\text{C-I} \cdots \text{X}}$ [d]	$d_{\text{C-I}}$ [e]
[I-EMim <sup>+</sup> , I <sup>-</sup> ]	$\text{C}_1\text{-I}_1 \cdots \text{I}_3$	3.3814	85%	177.8	2.074
	$\text{C}_{10}\text{-I}_2 \cdots \text{I}_3$	3.4044	86%	175.1	2.075
[I-EMim <sup>+</sup> , Br <sup>-</sup> ]	$\text{C}_1\text{-I}_1 \cdots \text{Br}_1$	3.1320	82%	171.4	2.086

[a] Géométrie de la XB, [b] distance interatomique entre l'iode du [I-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] et l'anion (ppm), [c] ratio de  $d_{\text{I} \cdots \text{X}}$  et  $\sum r_{\text{VDW}}$  de I et de X, [d] angle de la liaison C-I...X (°), et [e] distance interatomique entre le carbone et l'iode du [I-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] (ppm)

De plus, dans les deux cas, l'angle C-I...X est proche de 180°, avec 177° pour  $\text{I}^-$  et 171.4° pour  $\text{Br}^-$  (Figure 61). Ces résultats sont en accord avec différents travaux préalablement publiés sur des dérivés iodo-imidazolium similaires en présence d'ion halogénure.[136,138] Une distance de 3.289 Å ainsi qu'un angle de 177.6° ont été reportés et confirment nos données pour le complexe avec l'iode.[138]

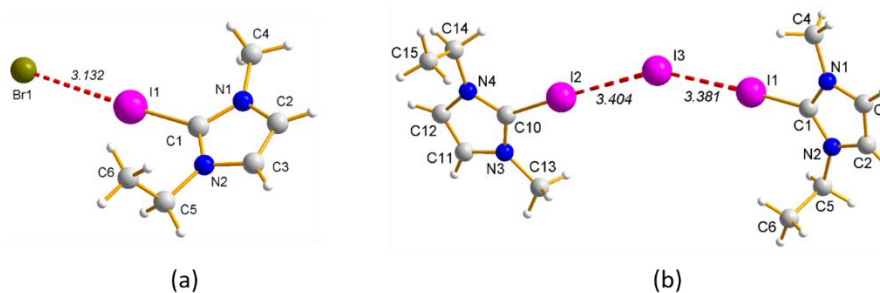


Figure 61: Structure cristalline du [I-EMim<sup>+</sup>, I<sup>-</sup>] et [I-EMim<sup>+</sup>, Br<sup>-</sup>].

Dans le cas du Br<sup>-</sup>, une distance 3.099 Å et un angle de 178.5° sont mentionnés.[136] Ainsi, dans nos résultats mais également dans ceux publiés, l'interaction est plus faible entre le iodo-imidazolium et le I<sup>-</sup> qu'avec le Br<sup>-</sup> démontrant une différence dans la force de cette interaction. Les complexes obtenus avec le Br<sup>-</sup> sont plus forts que ceux obtenus avec le I<sup>-</sup>. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus précédemment en RMN.

Que ce soit la RMN ou la diffraction aux rayons X, les résultats montrent que le [I-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] réagit comme un XBD fort vis-à-vis des bases de Lewis étudiées que ce soit en solution dans un solvant organique ou à l'état solide.

### 3.2.2 Comportement électrochimique des différentes bases de Lewis dans les liquides ioniques

À la suite de la confirmation qu'en fonction de la nature du substituant sur le C2 du cœur imidazolium, il était possible d'avoir un liquide ionique donneur de XB, nous avons poursuivi notre étude en utilisant l'électrochimie comme moyen d'étude. Pour cela, nous avons décidé d'étudier la formation de XB par électrochimie en deux étapes.

Tout d'abord, le liquide ionique est utilisé comme électrolyte support dans un solvant organique. Les conditions relativement proches de celles réalisées par RMN devraient nous permettre de comparer les résultats. De plus, le IL ne servant pas de solvant d'analyse, l'électrochimie pourra être réalisée de manière « classique ».

La seconde étape va être de travailler dans les ILs purs, c'est-à-dire qu'ils serviront à la fois de solvant et de réactif.

#### *Liquide ionique comme électrolyte support*

Les trois composés ([EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>], [Me-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>], et [I-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]) ont été mis en solution dans le DMF à une concentration de C = 0.1 M. Le chlorure ayant été décrit comme un fort XBA, nous avons décidé de démarrer les études avec cet anion. Dans 0.1 M TBAPF<sub>6</sub>/DMF, celui-ci s'oxyde à un potentiel de +1.13 V vs SCE de manière irréversible (Figure 62 courbe noire). Le pic d'oxydation du chlorure (TBACl) dans 0.1 M [EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]/DMF (E<sub>p</sub><sup>ox</sup> = +1.16 V) et [Me-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]/DMF (E<sub>p</sub><sup>ox</sup> = +1.16 V) ne change pas de manière significative par rapport à la valeur obtenue avec l'électrolyte support standard 0.1 M TBAPF<sub>6</sub>/DMF (E<sub>p</sub><sup>ox</sup> = +1.13 V) (Figure 62 courbes bleue et verte). Ce résultat suggère que les interactions HB ou π-anion qui pourrait exister entre ces deux ILs et le chlorure sont négligeables.

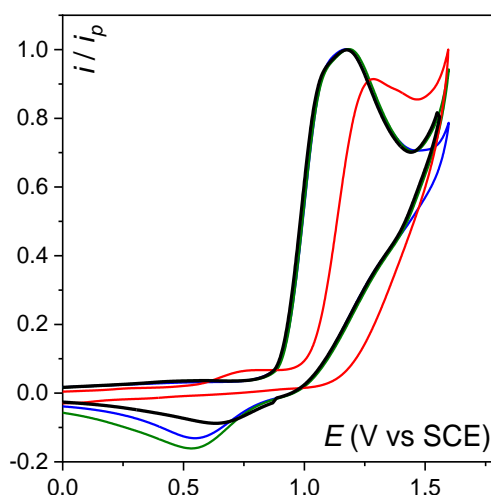


Figure 62: CV (scan 2) Oxydation de 10 mM de **TBACl** sur GC dans le DMF à 40°C vs SCE avec 0.1 M d'électrolytes support  $v = 0.1 \text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ . TBAPF<sub>6</sub> (noire), [EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] (bleue), [Me-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] (verte), [I-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] (rouge). GC (d = 1.6 mm) ref : SCE, CE : Pt,  $v = 100 \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$

Lorsque le **[I-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]** est utilisé comme électrolyte support, le potentiel d'oxydation du chlorure se déplace vers des potentiels plus positifs avec  $E_p^{ox} = +1.28 \text{V}$  (Figure 62 courbe rouge). Ce comportement, différent de celui enregistré avec le **[EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]** et le **[Me-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]**, laisse supposer la formation d'une interaction XB, entre l'iode et le Cl<sup>-</sup>, responsable du déplacement du potentiel d'oxydation. En effet, cette interaction, par l'effet électroattracteur exercé par le cation iodé sur l'atome de chlore, induit une oxydation plus difficile et donc un potentiel de pic plus élevé par le couple Cl<sup>-</sup>/Cl<sub>2</sub>. Ces premiers résultats nous semblant suffisamment concluants nous avons décidé de passer à la seconde étape à savoir l'étude des bases de Lewis dans un milieu IL pur.

### Liquides ioniques purs

Du fait des problèmes de non-reproductibilité des expériences dues à l'électrode de référence, toutes les manipulations suivantes ont été réalisées en présence de DMFc qui servira de référence interne.

Les expériences dans le **[Me-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]** et le **[EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]** sont réalisées à 40°C alors que celles dans le **[I-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]** à 60°C. Les intensités des pics d'oxydations des halogénures étudiés dans chaque IL ont été normalisées de façon à s'affranchir de la variation de viscosité de chaque milieu. Le CV des chlorures dans **[Me-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]** (Figure 63.A courbe verte) montre un système lent avec un pic d'oxydation à +868 mV vs Fc à 40°C et un pic de réduction plus faible à 40 mV vs Fc à 40°C. Un comportement similaire est observé dans le **[EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]** avec  $E_p^{ox} = +820 \text{mV vs Fc}$  et  $E_p^{red} = +91 \text{mV vs Fc}$  (Figure 63.A courbe bleue). Le comportement électrochimique et les potentiels correspondent à ceux décrits dans la littérature ( $E_p^{ox} = +1.0 \text{V vs Fc}$  et  $E_p^{red} = -0.3 \text{V vs Fc}$  à température ambiante dans **[EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]**).<sup>[213]</sup> Lorsque le **[I-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]** est utilisé comme solvant, on enregistre un pic d'oxydation  $E_p^{ox}$  à +1475 mV vs Fc. Il y a donc stabilisation du Cl<sup>-</sup>. En ce qui concerne le pic de réduction celui-ci est à -210 mV vs Fc. La forme de la vague d'oxydation a déjà été observée dans le **[EMim<sup>+</sup>][OAc]** dont le mur de solvant en oxydation est proche du potentiel d'oxydation des chlorures.<sup>[213]</sup>

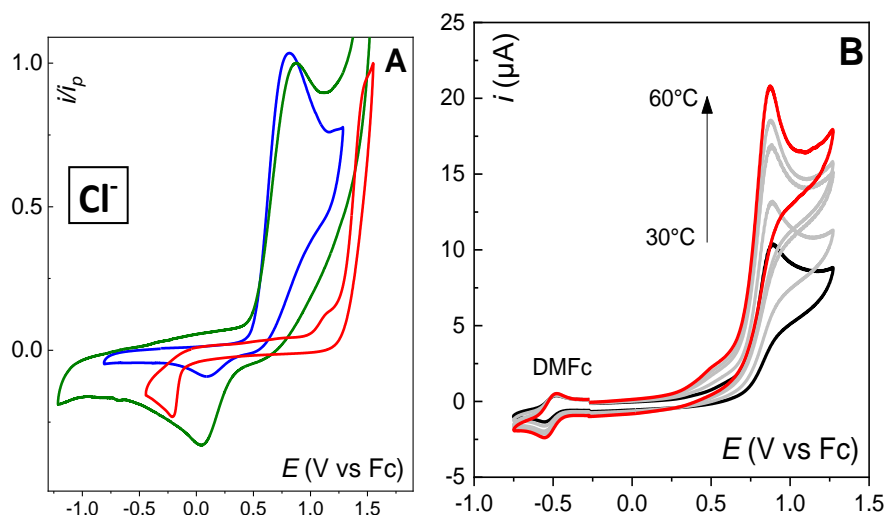


Figure 63: CV (SCAN 2) sur GC à  $v = 0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$  de l'oxydation des chlorures dans différents liquides ioniques pur. **A)** Etude de l'effet de la température sur le potentiel d'oxydation de 10mM de TBACl dans  $[\text{Me-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  en présence de 1 mM de DMFc de 30°C à 60°C **B)** 50 mM de TBACl dans  $[\text{Me-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  (verte) à 40°C,  $[\text{EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  (bleue) à 40°C et  $[\text{I-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  (rouge) à 60°C. GC (d = 1.6 mm) ref : AC, CE : Pt,  $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

L'influence de la température sur les propriétés des ILs étant non négligeable, nous avons donc vérifié que celle-ci n'influence pas le potentiel d'oxydation des chlorures dans notre IL référence, le  $[\text{Me-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$ . On observe à 30°C un potentiel d'oxydation de  $E_p^{ox} = +867 \text{ mV vs Fc}$  (Figure 63.B). Lorsque la température augmente, l'intensité du pic augmente, du fait de la diminution de la viscosité en passant de 30°C à 60°C. Cependant la variation de potentiel du pic mesurée est faible ( $\Delta E_p^{ox} = 7 \text{ mV}$ ), on peut donc estimer que cette variation est négligeable et que le fait d'étudier l'oxydation des chlorures à des températures différentes en fonction du solvant ne devrait pas avoir de conséquences importantes.

Afin de déterminer l'effet des interactions faibles (HB et XB) sur l'oxydation du  $\text{Cl}^-$ , nous avons calculé la variation du potentiel du  $\text{Cl}^-$  dans le  $[\text{EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  ou le  $[\text{I-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  par rapport au potentiel du  $[\text{Me-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$ , que nous considérons comme notre référence. Les valeurs obtenues sont  $\Delta E_p^{ox} (\text{EMim}^+) = -48 \text{ mV}$  et  $\Delta E_p^{ox} (\text{I-EMim}^+) = +608 \text{ mV}$ . La variation de potentiel en valeur absolue est nettement plus grande dans le  $[\text{I-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  que dans  $[\text{EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$ . Ce résultat tend à prouver que l'influence de la formation d'une interaction de type XB a un impact plus grand qu'une interaction de type HB. Il est à noter que cette variation négative dans le cas du  $[\text{EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  est surprenante et difficile à expliquer. Normalement, même une faible HB devrait stabiliser l'espèce. Comme expliqué dans les chapitres précédents, il a été démontré que la substitution en C2 par un groupement méthyle pouvait induire des comportements difficilement prédictibles.[160] Donc utiliser le  $[\text{Me-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  comme référence peut-être être responsable de ce comportement.



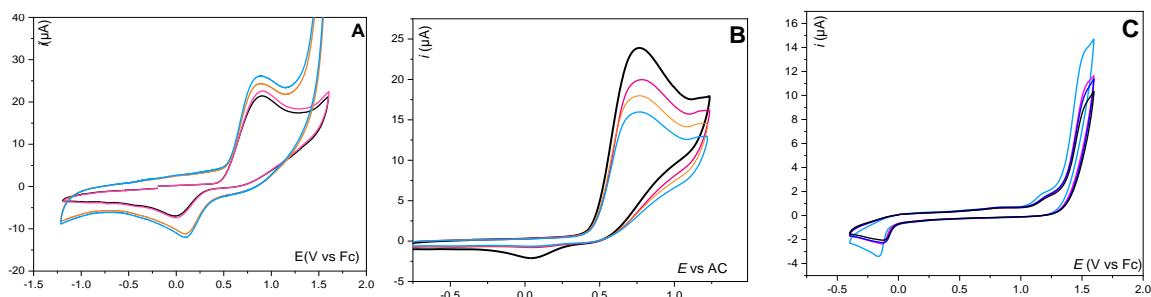


Figure 64: CV (SCAN 2) de l'oxydation des chlorures (noire) sur GC à  $v = 0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$  et ajout de 1% wt d'eau (rose), 1.5% (orange) et 2% (bleue). A) 30 mM de chlorure dans  $[\text{Me-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  à  $40^\circ\text{C}$ . B) 10 mM de chlorure dans  $[\text{EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  à  $40^\circ\text{C}$  et C) 25 mM de chlorure dans  $[\text{I-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  à  $60^\circ\text{C}$ . GC ( $d = 0.6 \text{ mm}$ ) ref : AC, CE : Pt,  $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

La présence d'eau dans le système pouvant affecter les propriétés des liquides ioniques et en particulier la fenêtre de potentiel, nous avons effectué des CVs de l'oxydation des  $\text{Cl}^-$  en présence d'eau dans nos trois liquides ioniques. Nous sommes allés jusqu'à 2% wt car le liquide ionique n'est plus miscible avec l'eau au-delà de cette concentration et deux phases se distinguent. En présence d'eau, nous observons que le potentiel d'oxydation varie de +30 mV dans le  $[\text{Me-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$ , +4 mV dans le  $[\text{EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  et +14 mV dans le  $[\text{I-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  (Figure 64). Les variations de potentiel observées après ajout d'eau restent cependant négligeables par rapport à celles mesurées précédemment. Un comportement similaire a été observé par Aldous et al. dans le cas du  $[\text{EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$ .<sup>[213]</sup> Outre un déplacement des potentiels, l'ajout d'eau induit une variation dans l'intensité des pics. Dans le cas de  $[\text{Me-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  et  $[\text{I-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$ , ILs visqueux, l'ajout d'eau induit une augmentation de l'intensité des pics car elle diminue la viscosité du milieu. Dans le cas de  $[\text{EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$ , on observe à contrario une diminution du courant. Ce comportement reste pour le moment non compris. En ce qui concerne le comportement électrochimique des chlorures, les CVs restent identiques tout au long de l'expérience dans le cas de  $[\text{Me-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  et  $[\text{I-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$ . Pour  $[\text{EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$ , le pic de réduction n'est plus visible à partir de 1 % wt d'eau, cela peut-être dû à une réaction chimique entre le  $\text{Cl}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  pour former du  $\text{ClOH}$ .<sup>[213]</sup> Une variation de la vitesse de balayage entre 50 et  $1000 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  a été effectuée pour chaque expérience et aucun changement de comportement particulier n'a été observé.

De plus, il a été montré à plusieurs reprises que les ILs contenant  $[\text{NTF}_2^-]$  comme anion sont généralement moins impactés par la présence d'eau que d'autres ILs.<sup>[150,180]</sup> Ces différentes études permettent de conclure que la variation de potentiel d'oxydation des chlorures entre le  $[\text{Me-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  et le  $[\text{I-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  est dû à la formation d'une liaison halogène forte entre  $\text{I-EMim}^+$  et  $\text{Cl}^-$ . Le comportement observé en milieu liquide ionique pur ressemble à celui obtenue en milieu organique (DMF) avec les ILs comme électrolyte support.

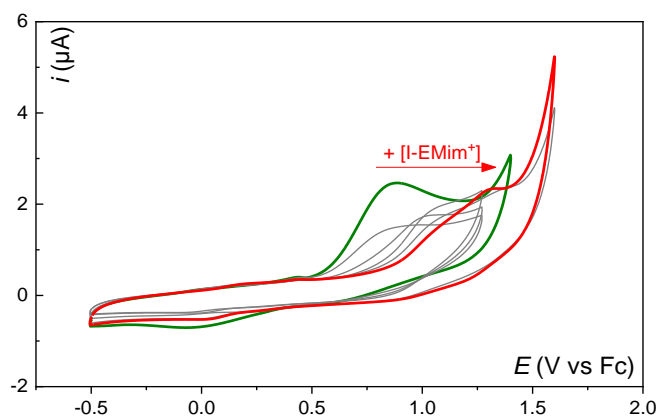


Figure 65: CV (scan 2) de 10 mM de TBACl dans [Me-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] vs Fc (vert) avec ajout croissant de [I-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] 0.75, 1.5, 5, et 15 équivalents (Gris) et 50 équivalents (rouge) à 40°C. GC (d = 1.6 mm) ref : AC, CE : Pt,  $\nu = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

Au vu des différences du comportement électrochimique du chlorure dans le [Me-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] et le [I-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>], nous avons voulu nous assurer qu'il s'agit bien des mêmes espèces observées dans les deux liquides ioniques. Pour cela, nous avons procédé à un dosage de 10 mM chlorure ( $E_p^{ox} = 868 \text{ mV vs Fc}$  et  $E_p^{red} = 40 \text{ mV vs Fc}$ ) dans le [Me-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] à 40°C (Figure 65 en vert) et ajouter des concentrations croissantes de [I-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] de 0 à 50 eq. On observe une variation de potentiel de la vague d'oxydation du chlorure jusqu'à +1.27 V vs Fc à 50 eq [I-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] (Figure 65 en rouge), ainsi que la diminution de l'intensité de la vague de réduction. Le déplacement de potentiel appuie la thèse de la stabilisation des espèces oxydées électro-assistée par la formation d'une liaison halogène non-covalente avec le XBD, [I-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>].

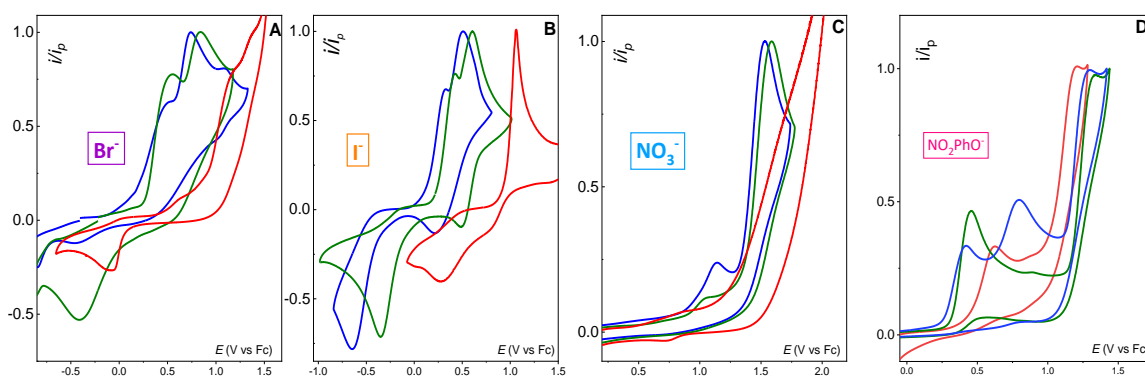


Figure 66: CV normalisée de TBAX à 50mM dans [EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] (bleue) à 40°C, [Me-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] (verte) à 40°C et [I-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] (rouge) à 60°C avec **A**) TBABr ; **B**) TBAI ; **C**) TBANO<sub>3</sub> ; et **D**) TBANO<sub>2</sub>PhO. GC (d = 1.6 mm) ref : AC, CE : Pt,  $\nu = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

Une fois cette étude réalisée sur le chlorure, nous avons fait la même chose avec les autres anions, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> et NO<sub>2</sub>PhO<sup>-</sup>.

Dans le cas du Br<sup>-</sup>, on observe la présence de deux pics d'oxydations et un pic de réduction dans les trois ILs à des potentiels variés. Ce comportement correspond à celui décrit dans la littérature [214] présenté à la Figure 53 dans [EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]. Le premier pic d'oxydation correspondant au couple Br<sub>2</sub>/Br<sup>-</sup>, celui-ci possède un potentiel de  $E_p^{ox(1)}(\text{EMim}^+) = 509 \text{ mV}$ ;  $E_p^{ox(1)}(\text{Me-EMim}^+) = 535 \text{ mV}$  et  $E_p^{ox(1)}(\text{I-EMim}^+) = 1154 \text{ mV}$  (Figure 66.A). Le deuxième pic d'oxydation correspond au couple Br<sub>3</sub><sup>-</sup>/Br<sup>-</sup>,

avec  $E_p^{ox(2)}(\text{EMim}^+) = 744 \text{ mV}$  ;  $E_p^{ox(2)}(\text{Me-EMim}^+) = 848 \text{ mV}$  et  $E_p^{ox(2)}(\text{I-EMim}^+) = 1375 \text{ mV}$ . C'est sur ce deuxième pic que seront calculé les variations de potentiel par la suite. Enfin, le pic de réduction correspondant au couple  $\text{Br}_2/\text{Br}^-$ , avec  $E_p^{red}(\text{EMim}^+) = -441 \text{ mV}$ ;  $E_p^{red}(\text{Me-EMim}^+) = -403 \text{ mV}$  et  $E_p^{red}(\text{I-EMim}^+) = -57 \text{ mV}$ . En oxydation on observe un comportement similaire à celui des chlorures avec une variation de potentiel en valeurs absolue plus grande dans  $[\text{I-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  (+ 533 mV) que  $[\text{EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  (-100 mV), et une stabilisation des espèces oxydées en milieu  $[\text{I-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$ .

Tableau 10: Potentiel du pic d'oxydation vs Fc des Chlorures, Bromures, Iodures, Nitrates et Nitrophénolates à 50 mM,  $0.1\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$  sur GC dans  $[\text{EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  40°C,  $[\text{Me-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  40°C et  $[\text{I-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  60°C.

	$\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$		$\text{Br}_2/\text{Br}^-$		$\text{I}_2/\text{I}_3^-$		$\text{NO}_3^-/\text{NO}_2$		$\text{NO}_2\text{PhO}^-/\text{NO}_2\text{PhO}$	
	$E_p^{ox} [a]$	$\Delta E_p^{ox} [b]$	$E_p^{ox} [a]$	$\Delta E_p^{ox} [b]$	$E_p^{ox} [a]$	$\Delta E_p^{ox} [b]$	$E_p^{ox} [a]$	$\Delta E_p^{ox} [b]$	$E_p^{ox} [a]$	$\Delta E_p^{ox} [b]$
<b>Me-EMim<sup>+</sup></b>	868 ± 9	-	848 ± 7	0	421 ± 13	-	1580 ± 10	-	454 ± 6	-
<b>EMim<sup>+</sup></b>	820 ± 12	-48 ± 1	744 ± 3	-100 ± 1	319 ± 5	-189 ± 7	1515 ± 8	-65 ± 1	421 ± 11	-33 ± 1
<b>I-EMim<sup>+</sup></b>	1475 ± 3	608 ± 6	1375 ± 11	533 ± 8	739 ± 9	371 ± 12	1806 ± 7	227 ± 2	622 ± 13	168 ± 4

[a] Potentiel d'oxydation vs Fc (mV). [b]  $\Delta E_p^{ox} = E_p^{ox} (\text{mV}) - E_p^{ox} ([\text{Me-EMim}^+][\text{NTF}_2^-])$ .

Les CV des ions  $\text{I}^-$  dans les liquides ioniques (Figure 66.B) présentes deux pics d'oxydations et deux pics de réductions dans le  $[\text{EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  et  $[\text{Me-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$ , alors qu'un seul pic d'oxydation n'est observé dans le  $[\text{I-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$ . Sa forme pointue montre une cinétique de réaction nettement plus rapide. Les potentiels des pics d'oxydation observés sont de  $E_p^{ox(1)}(\text{EMim}^+) = 319 \text{ mV}$  ;  $E_p^{ox(2)}(\text{EMim}^+) = 501 \text{ mV}$  ;  $E_p^{ox(1)}(\text{Me-EMim}^+) = 421 \text{ mV}$  ;  $E_p^{ox(2)}(\text{Me-EMim}^+) = 615 \text{ mV}$  et  $E_p^{ox(1)}(\text{I-EMim}^+) = 739 \text{ mV}$ . Les vagues d'oxydations observées ne sont pas réversibles comme reporté dans la littérature Figure 54. [215] Les potentiels de réductions mesurés sont  $E_p^{red}(\text{EMim}^+) = -642 \text{ mV}$  ;  $E_p^{red}(\text{EMim}^+) = -345 \text{ mV}$  et  $E_p^{red}(\text{I-EMim}^+) = 292 \text{ mV}$ . Nous nous sommes focalisés sur l'oxydation du couple  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  sur la première vague et mesurons une variation de potentiel plus grande en valeur absolue dans le  $[\text{I-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  (+ 371 mV) que dans le  $[\text{EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  (-189 mV) ainsi que la stabilisation des espèces oxydées formé dans le  $[\text{I-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$ .

Un comportement similaire à celui des chlorures est obtenu pour les ions bromures et iodures. Ces variations sont en accord avec l'ordre la force de basicité des halogénures, à savoir  $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ .

L'oxydation du nitrate présente un pic d'oxydation non réversible vers des potentiels très positifs (Figure 66.C). La proximité du pic à la limite anodique du milieu  $[\text{I-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  limite la formation d'un pic diffusif. Les potentiels d'oxydation mesurée sont de  $E_p^{ox}(\text{EMim}^+) = 1515 \text{ mV}$  ;  $E_p^{ox}(\text{Me-EMim}^+) = 1580 \text{ mV}$  et  $E_p^{ox}(\text{I-EMim}^+) = 1806 \text{ mV}$ . La formation d'un pic d'oxydation dans le  $[\text{EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  à 1.1V peut être dû à la formation d'oxydes. [220] La variation de potentiel mesurée est nettement plus faible que celles des anions halogénures dans les deux ILs ( $\Delta E_p^{ox}(\text{I-EMim}^+) = +227 \text{ mV}$  et  $\Delta E_p^{ox}(\text{EMim}^+) = -65 \text{ mV}$ ) due à ça faible basicité de Lewis. Nous observons tout de même le même comportement avec une variation plus faible en valeur absolue dans le  $[\text{EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  que le  $[\text{I-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  ainsi qu'un déplacement des potentiels dans le  $[\text{I-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  vers des potentiels plus positifs traduisant la stabilisation de l'anion.

Enfin, le p-nitrophénolate est étudié dans les trois milieux et présente la formation de deux pics d'oxydations. Le premier, correspondant à la formation du  $\text{NO}_2\text{PhO}^-$  se forme à  $E_p^{ox(1)}(\text{EMim}^+) = 421 \text{ mV}$  ;  $E_p^{ox(1)}(\text{Me-EMim}^+) = 454 \text{ mV}$  et  $E_p^{ox(1)}(\text{I-EMim}^+) = 622 \text{ mV}$  (Figure 66.D). Et le deuxième correspond

à la formation de l'espèce  $\text{NO}_2\text{PhOH}$  aux potentiels :  $E_p^{ox(2)}(\text{EMim}^+) = 1\,315\text{ mV}$  ;  $E_p^{ox(2)}(\text{Me-EMim}^+) = 1\,341\text{ mV}$  et  $E_p^{ox(2)}(\text{I-EMim}^+) = 1\,210\text{ mV}$ . Le comportement observé est similaire à celui décrit dans la littérature[221] présenté Figure 56. La variation de potentiel mesurée sur la première vague d'oxydation présente les mêmes tendances que précédemment avec  $\Delta E_p^{ox}(\text{NO}_2\text{PhO}^-) = +168\text{ mV}$  dans  $[\text{I-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  et  $\Delta E_p^{ox}(\text{NO}_2\text{PhO}^-) = -33\text{ mV}$  dans  $[\text{EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$ . Ainsi, comme attendu la variation de potentiel du  $\text{NO}_3^-$  et du  $\text{NO}_2\text{PhO}^-$  sont nettement plus faible que celle des halogénures mais reste significative dans le  $[\text{I-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$ .

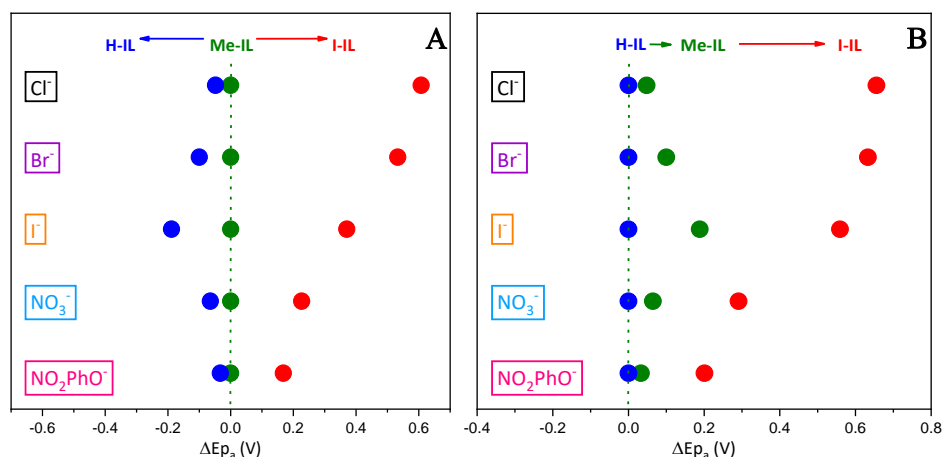


Figure 67: Variation de potentiel  $\Delta E_p^{ox}$  des différentes bases de Lewis dans  $[\text{EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$ ,  $[\text{Me-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  et  $[\text{I-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$ .

Afin de mieux observer l'effet des ILs sur les bases de Lewis étudiées, les variations calculées sont reportées dans la Figure 67. Celle-ci résume la variation de potentiel d'oxydation de chaque anion en fonction du IL employé. Ainsi, le  $[\text{I-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  montre un impact plus important, certainement dû à ses fortes propriétés XBD ( $\Delta E_p^{ox}(\text{Cl}^-) = +608\text{ mV}$  et  $\Delta E_p^{ox}(\text{NO}_2\text{PhO}^-) = +168\text{ mV}$ ) que dans le  $[\text{EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  ( $\Delta E_p^{ox}(\text{Cl}^-) = -48\text{ mV}$  et  $\Delta E_p^{ox}(\text{NO}_2\text{PhO}^-) = -33\text{ mV}$ ). La variation de potentiel négative du  $[\text{EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  est plus difficile à expliquer. En effet, la présence d'une HB, même faible devrait stabiliser l'espèce oxydée et donc faire varier les potentiels vers les potentiels anodiques. Comme mentionné précédemment, des publications récentes[121,150,161] mettent en lumière l'impact de la méthylation en C2 d'un IL imidazolium sur ses propriétés physico-chimique dû à la diminution de la liaison HB et des interactions coulombique attractives. Cependant, il n'y a pas encore assez de données pour conclure clairement sur son effet. Ainsi, il est probable que la variation négative soit simplement due au choix d'utiliser les potentiels du  $[\text{Me-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  comme référence (Figure 67 A). Si nous utilisons les potentiels mesurés dans  $[\text{EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  comme référence (Figure 67 B), nous observons toujours les mêmes tendances dans le  $[\text{I-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  avec des potentiels plus grands (avec  $\Delta E_p^{ox}(\text{Cl}^-) = +656\text{ mV}$  et  $\Delta E_p^{ox}(\text{NO}_2\text{PhO}^-) = +201\text{ mV}$ )

Dans le cas des anions halogénures, la variation de potentiel observée pour chaque anion respecte la force de la basicité de Lewis de chacun, en effet, plus le  $\text{X}^-$  sera une base forte plus la variation de potentiel dû à la formation d'une XB avec le  $[\text{I-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  sera grande ( $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ ). [223] L'affinité particulière entre le  $[\text{I-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  et le  $\text{Br}^-$  mise en évidence en DRX et en RMN  $^1\text{H}$  n'est pas observé par électrochimie. Dans le cas des bases de Lewis plus faibles, la variation de potentiel observée pour le  $\text{NO}_3^-$  est plus grande que celle pour le  $\text{NO}_2\text{PhO}^-$ , par conséquent l'affinité du  $[\text{I-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  pour

le  $\text{NO}_3^-$  est plus grande que pour le  $\text{NO}_2\text{PhO}^-$ . Or l'inverse est observé en RMN avec un  $|\Delta\delta(\text{NO}_2\text{PhO}^-)| = 0.03 > |\Delta\delta(\text{NO}_3^-)| = 0.01$ .

### 3.3 Conclusion

Ainsi dans ce chapitre, nous avons pu mettre en évidence la formation d'un complexe XBD entre un liquide ionique iodé et différentes bases de Lewis. Pour se faire, différentes techniques ont été utilisées aussi bien en solution (RMN  $^1\text{H}$ , électrochimie) qu'à l'état solide (Diffraction des rayons X).

Cette étude montre l'importance de la substitution en C2 sur le cœur imidazolium par un proton, un groupement méthyle ou un iode. Nous avons fait le choix de toujours comparer les données obtenues dans les différents ILs par rapport à celles obtenues dans **[Me-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]**, malgré ses propriétés spécifiques. Ce postulat nous amène donc à parler de l'effet de la protonation (**[EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]**) ou de l'iodation (**[I-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]**) du cycle imidazolium. Le liquide ionique protoné possède un H acide en position C2 et est décrit comme un donneur de liaison hydrogène. Nos travaux nous ont permis de montrer que la présence d'un iode en C2 permet la formation de liaisons halogènes avec différentes bases de Lewis même faibles.

Nous avons donc observé la formation d'une liaison XB entre le **[I-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]** (XBD) et des anions halogénures. Alors que l'électrochimie montre que la variation de potentiel observée est corrélée à la force de la basicité des anions ( $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ ), la RMN et la DRX montre une affinité particulièrement importante avec l'ion  $\text{Br}^-$ .

De plus, alors que la formation d'une XB a également pu être observé en électrochimie en présence de base de Lewis faible comme le  $\text{NO}_3^-$  et le  $\text{NO}_2\text{PhO}^-$ , seule la formation d'un complexe entre le nitrophénolate et le **[I-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]** a été confirmé par RMN  $^1\text{H}$ . On peut cependant conclure que l'imidazolium iodé est un XBD fort.

En changeant la nature du cation imidazolium nous pouvons contrôler le potentiel d'oxydation des espèces présentes dans le milieu. Ainsi, ces travaux montrent l'ouverture de la fenêtre de potentiel par la formation de liaison XB. Or, le contrôle du potentiel rédox et la stabilité des ions est un défi scientifique majeur pour l'amélioration des capacités des cellules solaires.

Le chapitre suivant se concentre sur l'impact du **[I-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]** sur des sondes rédox réversibles, les tétrathiafulvalènes (TTF). L'objectif sera d'activer la liaison halogène (XB) en changeant réversiblement l'état d'oxydation de dérivés TTF mono iodé en présence de ILs dans des solvants organique (neutres) et en milieu liquide ionique pur.

**CHAPITRE 4 :**  
**DÉTECTION DE COMPLEXES XB DANS LES**  
**LIQUIDES IONIQUES PAR**  
**ÉLECTROCHIMIE**





L'électrochimie est une formidable méthode, à la fois sensible et sélective, pour sonder la formation de complexe XB dans un liquide polaire. De précédentes études ont permis de généraliser le concept fondamental de modification des propriétés XBA ou XBD de sondes électrochimiques en changeant leur degré d'oxydation.[88,89]

Ce chapitre s'intéresse à l'étude de l'impact du solvant dans la détection de la XB en remplaçant le solvant organique classique par des liquides ioniques. Il se divise en trois parties. (i) Dans un premier temps, l'état de l'art du comportement électrochimique de dérivés tétrathiafulvalène (TTF) dans des ILs est présenté. (ii) Nous étudierons ensuite l'effet de la nature des ILs en tant qu'électrolyte support dans un solvant organique sur la formation d'un complexe XB (iii) Enfin, la formation de ces complexes sera étudiée en milieu liquide ionique pur.

## 4.1 L'état de l'art du comportement électrochimique des TTF dans les liquides ioniques

Les TTF ont été étudiés par électrochimie en 1997 dans le 1-éthyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate [EMim<sup>+</sup>][BF<sub>4</sub><sup>-</sup>].[169] Dans ces conditions, le TTF conserve ses deux états d'oxydation réversibles TTF<sup>•+</sup> et TTF<sup>2+</sup> mais un précipité orange à la surface de l'électrode de platine est observé. La diffusion des espèces est très faible, avec  $D = 4.2 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  ( $D \approx 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  en solvant organique.[224,225])

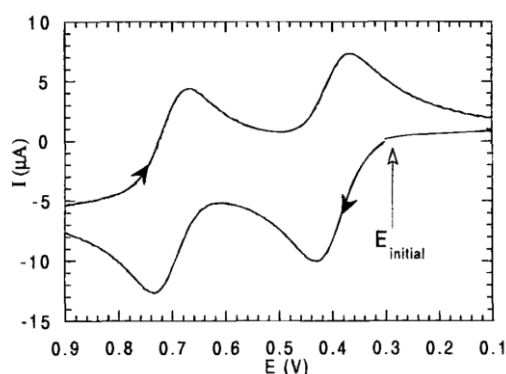


Figure 68: CV du TTF (11.9 mM) dans [EMim<sup>+</sup>][BF<sub>4</sub><sup>-</sup>]. WE pt 1.6 mm,  $\nu = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ .[169]

Outre ces différences de valeur, il a été mis en évidence que dans les ILs, contrairement à l'ACN, une grande différence existe entre  $D(\text{TTF})$  et  $D(\text{TTF}^{\bullet+})$ . Dans [EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>], la diffusion de l'espèce neutre est plus grande que celle du radical cation ( $3.1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  vs  $1.5 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ).[226] Celle-ci dépend notamment de la viscosité du IL ( $D_{\text{TTF}} = 1.8 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  dans [BMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] vs  $D_{\text{TTF}} = 0.88 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  dans [BMim<sup>+</sup>][BF<sub>4</sub><sup>-</sup>]).

Les études des TTF dans les ILs, encore peu répandues, ont mené à des applications dans le domaine de la fabrication de gels conducteurs,[227] de transistors organiques[228] ou encore du développement de biocapteurs.[229]

## 4.2 Mise en évidence de la liaison halogène en milieu organique avec les liquides ioniques comme électrolyte support

Dans cette étude, trois sondes TTF vont être utilisées, le tétrathiafulvalène (TTF), le iodotétrathiafulvalène (I-TTF) et le triméthyliodotétrathiafulvalène (I-Me<sub>3</sub>TTF) représenté ci-dessous.

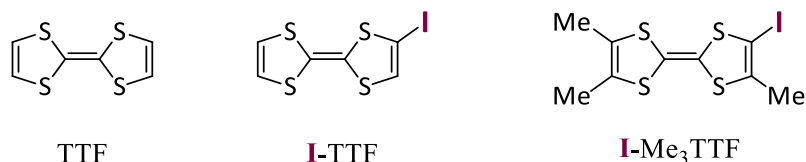


Figure 69: Dérivés TTF utilisés dans cette étude.

Le concept ayant déjà été décrit au chapitre 1 concernant le I-TTF, nous présenterons rapidement les données publiées concernant le dérivé I-Me<sub>3</sub>TTF. Les CVs typiques du I-Me<sub>3</sub>TTF dans le DMF en absence et en présence de chlorures (TBACl) présentent (Figure 70) deux vagues réversibles avec un potentiel de  $E^{\circ'}_1 = 459 \pm 3$  mV pour le couple I-Me<sub>3</sub>TTF<sup>0</sup>/I-Me<sub>3</sub>TTF<sup>•+</sup> et  $E^{\circ'}_2 = 680 \pm 2$  mV pour le couple I-Me<sub>3</sub>TTF<sup>•+</sup>/I-Me<sub>3</sub>TTF<sup>2+</sup>. L'oxydation irréversible des ions chlorures se produit à un potentiel plus élevé à  $E^{\sigma}_p(\text{Cl}) = 1.1\text{V}$  dans le DMF.

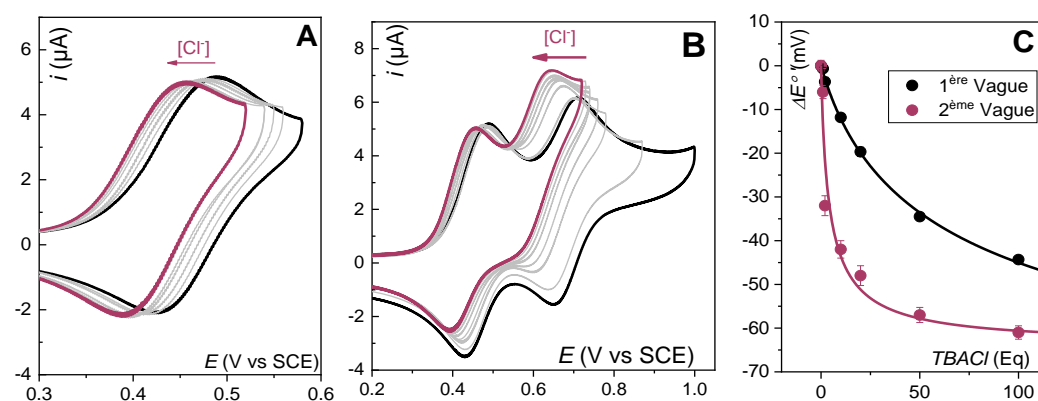


Figure 70 : CV (SCAN 2) I-Me<sub>3</sub>TTF [0.25 mM] dans 0.1 M TBAPF<sub>6</sub>/DMF en absence (courbe bleue) et en présence d'ajout croissant de TBACl de 0 à 25 mM (courbe bordeaux) **A**) CVs 1<sup>ère</sup> vague ; **B**) CVs 1<sup>ère</sup> et 2<sup>ème</sup> vague. T = 20°C, GC (d = 3,3 mm) ref : SCE, CE : Pt,  $\nu = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . **C**) Courbe de titrage représentant la variation du potentiel en fonction de la concentration relative de TBACl • 1<sup>ère</sup> vague ; • 2<sup>ème</sup> vague. Les lignes continues correspondent aux fits respectifs effectués suivant l'équation (34).

Lors de l'addition des chlorures (Cl<sup>-</sup>), les deux vagues d'oxydation du I-Me<sub>3</sub>TTF se déplacent progressivement vers des potentiels moins positifs (Figure 70.A/B). En présence de 100 équivalents de Cl<sup>-</sup>, des variations de potentiels ( $\Delta E^{\circ}$ ) de  $-44 \pm 1$  mV sur la 1<sup>ère</sup> vague et de  $-61 \pm 5$  mV sur la 2<sup>ème</sup> vague sont observés, dues à la formation d'une liaison halogène. En traçant la courbe de dosage ( $\Delta E^{\circ}$  en fonction de [Cl<sup>-</sup>]), il est possible d'extraire les constantes d'affinité en se basant sur l'équation (34).

$$\Delta E' = E^{0'} - E_{Aox/Ared}^0 = -\frac{RT}{nF} \times \ln \left( \frac{1+K_{ox}[LB]_0}{1+K_{red}[LB]_0} \right) \quad (34)$$

Pour un couple rédox donné, il existe un couple de constantes  $K_{ox}/K_{red}$ . Dans le cas de I-Me<sub>3</sub>TTF, l'espèce initialement présente en solution s'oxyde et forme le monocation I-Me<sub>3</sub>TTF<sup>•+</sup>, la force du

donneur augmente et permet la création d'un complexe XB,  $[\text{I-Me}_3\text{TTF}^{2+}; \text{Cl}^-]$  (Figure 71). La sonde est stabilisée, ce qui se traduit par un déplacement du potentiel du couple TTF/TTF<sup>2+</sup> ( $\Delta E'^1$ ). La formation de cette espèce complexe est régie par une constante d'équilibre thermodynamique  $K_{\text{Ox}}^{(1)}$ . Au balayage retour, le complexe formé est réduit, et l'espèce **I-Me<sub>3</sub>TTF** revient à son état initial **I-Me<sub>3</sub>TTF<sup>0</sup>** défini par la constante  $K_{\text{Red}}^{(1)}$ . Le même raisonnement peut s'appliquer sur la seconde vague avec a priori un XBD encore plus fort, l'espèce dicationique.

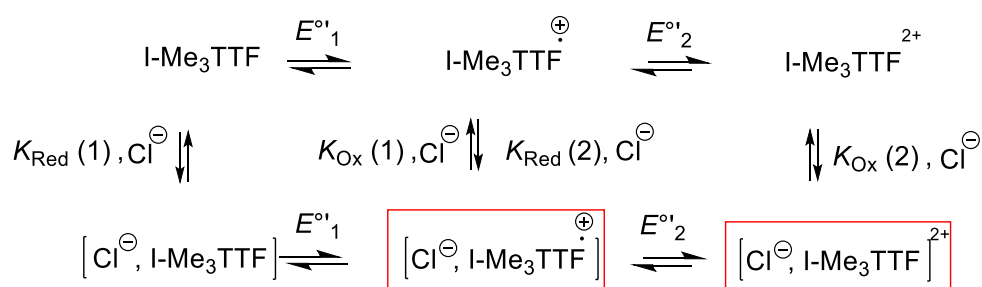


Figure 71: Schéma carré

Les constantes d'affinité entre le chlorure et le **I-Me<sub>3</sub>TTF** à différents états d'oxydation ont été déterminées pour chaque couple redox. Elles traduisent bien une affinité plus forte pour le dication ( $K_{\text{Red}}^{(2)} = 264 \pm 13 \text{ M}^{-1}$  et  $K_{\text{Ox}}^{(2)} = 3162 \pm 264 \text{ M}^{-1}$ ) que pour le monocation ( $K_{\text{Red}}^{(1)} = 11 \pm 2 \text{ M}^{-1}$  et  $K_{\text{Ox}}^{(1)} = 264 \pm 13 \text{ M}^{-1}$ ).

L'objectif maintenant est de voir l'impact des ILs sur ce phénomène. Afin de comprendre les effets de chaque IL, nous les avons tout d'abord introduits en tant qu'électrolyte support. Ces travaux vont être présentés en deux parties. Tout d'abord, nous étudions les trois dérivés TTF (**I-Me<sub>3</sub>TTF**, **I-TTF** et **TTF**) dans **0.1 M [EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]/DMF** en présence de différentes concentrations de chlorures, puis l'effet des différents ILs (**[EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]**, **[Me-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]** et **[I-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]**) sur la complexation du **[I-Me<sub>3</sub>TTF<sup>2+</sup>; Cl<sup>-</sup>]** dans le DMF.

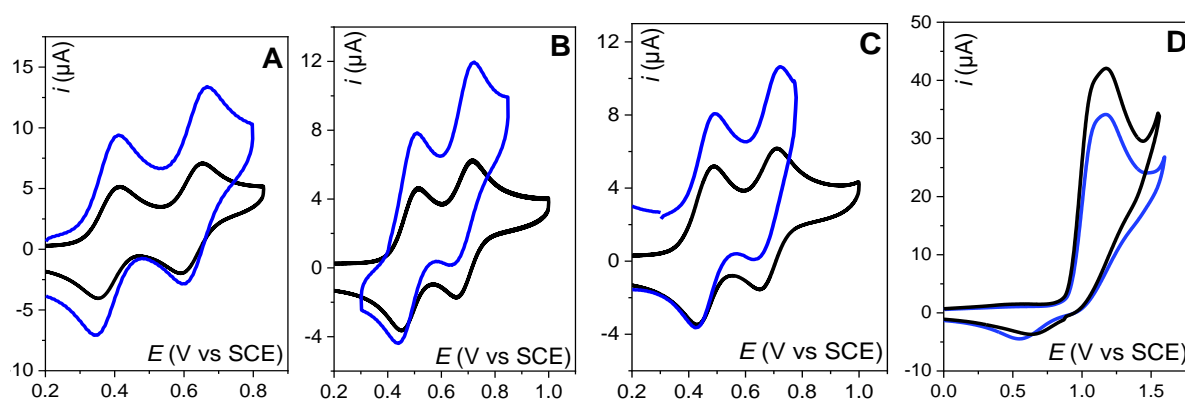


Figure 72 : CV (SCAN 2) des différents dérivés TTF [0.25 mM] dans 0.1 M TBAPF<sub>6</sub>/DMF (courbe noire) à 25°C et dans 0.1 M [EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]/DMF (courbe bleue) à 20°C : **A**) TTF [0.25mM]; **B**) I-TTF [0.25mM]; **C**) I-Me<sub>3</sub>TTF [0.25mM], **D**) TBACl [10 mM].  $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $T = 40^\circ\text{C}$ , électrode de travail = GC ( $d = 1.6 \text{ mm}$ ), électrode de référence = SCE. Les courbes A, B et C bleue ont été faites avec des électrode de 3 mm de diamètre

Le premier liquide ionique étudié en tant qu'électrolyte support est le [EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]. Les CVs des différentes sondes TTF dans un milieu 0.1M [EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]/DMF (Figure 72) montrent deux vagues monoélectroniques bien séparées et réversibles. Les chlorures s'oxydent d'une manière irréversible à un potentiel de 1.1 V aussi bien dans le TBAPF<sub>6</sub>/DMF que dans le [EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]/DMF (Figure 72.D). Les potentiels standards apparents des trois dérivés TTF dans ces deux électrolytes sont très proches (Tableau 11).

Tableau 11: Potentiels standards apparents des dérivés TTF étudiés dans les différents électrolytes supports comportant des sels TBAPF<sub>6</sub> et [EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] à 0.1 M dans DMF à T = 20°C. Données avec une incertitude de ± 5 mV.

	$E^{\circ}(\text{TTF}/\text{TTF}^{+\bullet})$ [a]		$D(\text{TTF}/\text{TTF}^{+\bullet})$ [b]		$E^{\circ}(\text{TTF}^{+\bullet}/\text{TTF}^{2+})$ [c]	
	TBAPF <sub>6</sub>	[EMim <sup>+</sup> ][NTF <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]	TBAPF <sub>6</sub>	[EMim <sup>+</sup> ][NTF <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]	TBAPF <sub>6</sub>	[EMim <sup>+</sup> ][NTF <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]
TTF	380	377	$1.1 \times 10^{-5}$	$8.9 \times 10^{-6}$	642	637
I-TTF	471	458	$7.8 \times 10^{-6}$	$2.1 \times 10^{-6}$	688	673
I-Me <sub>3</sub> TTF	459	449	ND	ND	680	682

[a] Potentiel standard apparent du couple TTF<sup>0/+</sup> (mV); [b] Coefficient de diffusion du couple TTF<sup>0/+</sup> en cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>; [c] Potentiel standard apparent du couple TTF<sup>+2+</sup>(mV);

A partir de ces résultats, nous avons étudié l'effet de l'ajout de chlorure sur les deux vagues d'oxydations des trois dérivés TTF dans le milieu [EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]/DMF à différentes températures.

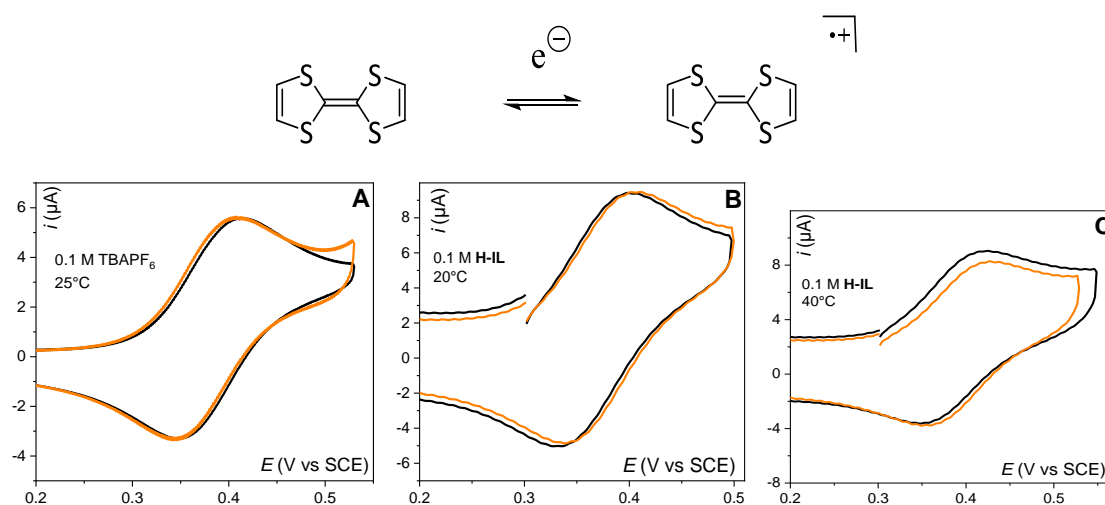


Figure 73: CV (SCAN 2)s du TTF [0.25 mM] en absence (courbe noire) et en présence de 50 équivalents de TBACl (courbe orange). A) dans 0.1 M TBAPF<sub>6</sub>/DMF à 25°C, B) dans 0.1 M [EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]/DMF à 20°C et C) dans 0.1 M [EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]/DMF à 40°C.  $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , GC ( $d = 3.3 \text{ mm}$ ).

Les CVs du TTF en absence et en présence de 50 équivalents de chlorure (Figure 73) sont quasiment identiques. Cela indique l'absence d'interactions  $\pi$ -anion ou de HB significatives entre le Cl<sup>-</sup> et le TTF. Au-delà de 50 eq, un pic d'absorption est observé et les CVs ne sont plus exploitables. Le coefficient de diffusion du TTF dans [EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]/DMF est proche de celui mesuré dans TBAPF<sub>6</sub>/DMF. Les données expérimentales enregistrées ne montrent aucun impact de la température lors d'ajout de chlorure.

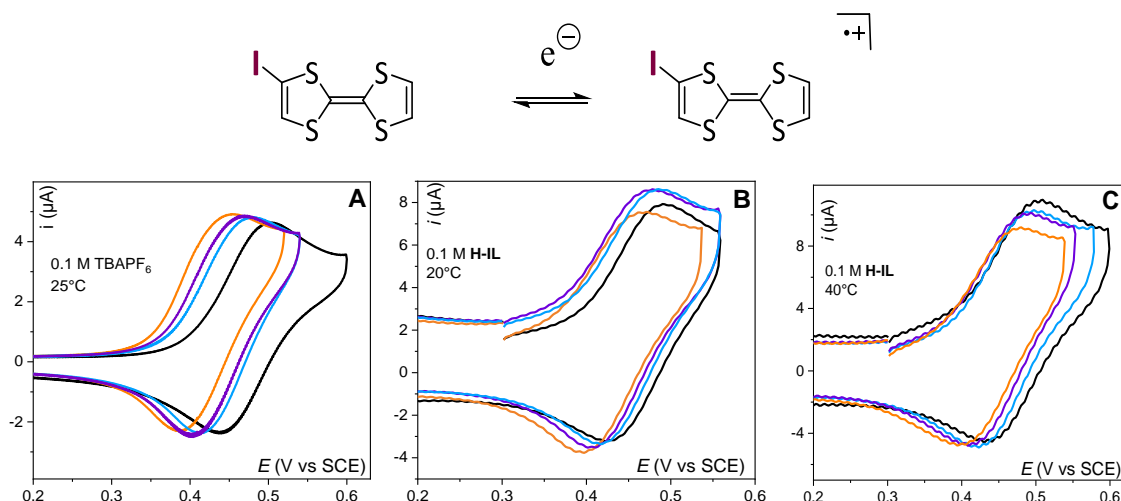


Figure 74: CVs (scan 2) du I-TTF [0.25 mM] en absence (courbe noire) et en présence de 20 (courbe bleue), 50 (courbe violette) et 100 équivalents de TBACl (courbe orange). **A)** dans 0.1 M TBAPF<sub>6</sub>/DMF à 25°C, **B)** dans 0.1 M [EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]/DMF à 20°C et **C)** dans 0.1 M [EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]/DMF à 40°C.  $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , GC ( $d = 3.3 \text{ mm}$ ).

Dans le cas du I-TTF, un déplacement progressif du potentiel est observé lors de l'ajout des chlorures. Cette variation est plus faible dans le [EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]/DMF ( $\Delta E^{\circ}_{20^{\circ}\text{C}} = -37 \pm 7 \text{ mV}$  et  $\Delta E^{\circ}_{40^{\circ}\text{C}} = -31 \pm 8 \text{ mV}$ ) que dans le TBAPF<sub>6</sub>/DMF ( $\Delta E^{\circ} = -53 \pm 3 \text{ mV}$ ). Le EMim<sup>+</sup> étant un donneur HB, les Cl<sup>-</sup> peuvent aussi bien former une liaison HB avec le EMim<sup>+</sup> qu'une liaison XB avec le I-TTF. Le EMim<sup>+</sup> et le I-TTF sont donc en compétition. Comme nous l'avons montré précédemment, les effets XB et HB sont souvent opposés et ceci peut expliquer la variation de potentiel plus faible dans le milieu [EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]/DMF. A partir des courbes de titrages (Figure 75.A), les constantes d'affinité entre le I-TTF<sup>•+</sup> et le chlorure ont pu être déterminées :  $K_{\text{ox}} = 146 \pm 25 \text{ M}^{-1}$  à 20°C et  $K_{\text{ox}} = 114 \pm 19 \text{ M}^{-1}$  à 40°C. Ces valeurs sont plus faibles que celles obtenues dans TBAPF<sub>6</sub>/DMF ( $K_{\text{ox}} = 425 \pm 14 \text{ M}^{-1}$ ) et confirmer la compétition HB/XB.

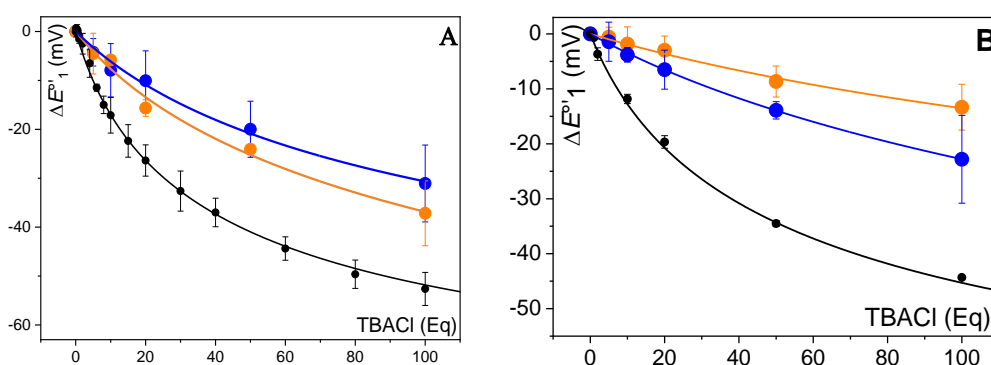


Figure 75: Variation du potentiel redox  $\Delta E^{\circ}_1$  (mV) en fonction de la concentration croissante de TBACl dans 0.1 M [EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]/DMF à 20°C (orange), à 40°C (bleu), et dans 0.1 M TBAPF<sub>6</sub>/DMF à 25°C. Pour le couple redox **A)** I-TTF/I-TTF<sup>•+</sup> et **B)** I-Me<sub>3</sub>TTF/I-Me<sub>3</sub>TTF<sup>•+</sup>

Il est important de noter que le dérivé I-TTF peut lui-même présenter des interactions de type HB via la présence des atomes d'hydrogène sur le cœur TTF. Pour simplifier le problème, nous avons décidé de travailler avec le I-Me<sub>3</sub>TTF.

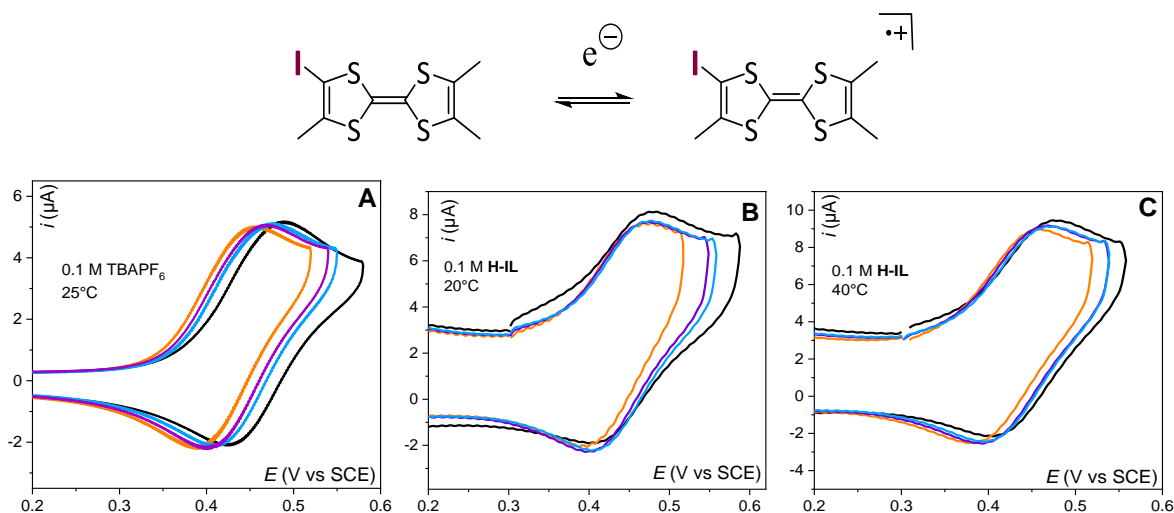


Figure 76: CV (SCAN 2s) du I-Me<sub>3</sub>TTF [0,25 mM] en absence (courbe noire) et en présence de 20 (courbe bleue), 50 (courbe violette) et 100 équivalents de TBACl (courbe orange). **A**) dans 0.1 M TBAPF<sub>6</sub>/DMF à 25°C, **B**) dans 0.1 M [EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]/DMF à 20°C et **C**) dans 0.1 M [EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]/DMF à 40°C).  $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , GC ( $d = 3.3 \text{ mm}$ ).

Une variation de potentiel est observée avec le I-Me<sub>3</sub>TTF après ajout de 100 équivalents de Cl<sup>-</sup> ( $\Delta E^{\circ}_{20^{\circ}\text{C}} = -13 \pm 9$  et  $\Delta E^{\circ}_{40^{\circ}\text{C}} = -22 \pm 8 \text{ mV}$ ). Cette variation reste cependant plus faible dans le mélange [EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]/DMF que TBAPF<sub>6</sub>/DMF ( $\Delta E^{\circ} = -44 \pm 1 \text{ mV}$  à 25°C) et confirme une probable compétition entre les interactions HB entre le [EMim<sup>+</sup>] et le Cl<sup>-</sup> et des interactions XB entre le I-Me<sub>3</sub>TTF<sup>•+</sup> et le Cl<sup>-</sup>. Les constantes d'affinité entre le I-Me<sub>3</sub>TTF<sup>•+</sup> et le chlorure ont été extraites des courbes de titrage (Figure 75.B), avec  $K_{\text{ox}} = 39 \pm 9$  à 20°C et  $K_{\text{ox}} = 57 \pm 4$  à 40°C de nouveau inférieures à celles obtenues dans TBAPF<sub>6</sub>/DMF ( $K_{\text{ox}} = 273 \pm 13 \text{ M}^{-1}$ ) confirmant cette hypothèse.

Tableau 12: Déplacements des potentiels d'oxydation et constantes d'affinités des dérivés TTF dans le DMF en fonction des différents électrolytes support (0.1 M) après l'ajout de 100 équivalents de chlorures.

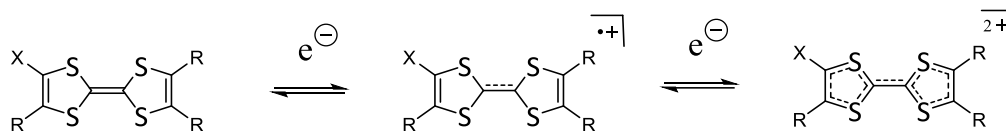
		T <sup>[a]</sup>	$\Delta E^{\circ}_1$ <sup>[b]</sup>	$K_{\text{ox}} / K_{\text{red}}^{(1)}$ <sup>[c]</sup>		$\Delta E^{\circ}_2$ <sup>[d]</sup>	$K_{\text{ox}} / K_{\text{red}}^{(2)}$ (Libre) <sup>[e]</sup>		$K_{\text{ox}} / K_{\text{red}}^{(2)}$ (Th) <sup>[f]</sup>	
TTF	TBAPF <sub>6</sub>	25	$-6 \pm 2$ <sup>[g]</sup>	ND <sup>[h]</sup>		$-15 \pm 5$ <sup>[i]</sup>	ND <sup>[h]</sup>		ND <sup>[h]</sup>	
	[EMim <sup>+</sup> ]	20	$-2 \pm 3$ <sup>[g]</sup>	ND <sup>[h]</sup>		$-16 \pm 3$ <sup>[g]</sup>	ND <sup>[h]</sup>		ND <sup>[h]</sup>	
	[NTF <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]	40	$-5 \pm 4$ <sup>[g]</sup>	ND <sup>[h]</sup>		$-17 \pm 3$ <sup>[g]</sup>	ND <sup>[h]</sup>		ND <sup>[h]</sup>	
I-TTF	TBAPF <sub>6</sub>	25	$-53 \pm 3$	$425 \pm 14$	$20 \pm 2$	$-73 \pm 3$	$1634 \pm 112$	$51 \pm 6$	$6730 \pm 900$	$425 \pm 14$
	[EMim <sup>+</sup> ]	20	$-37 \pm 7$	$146 \pm 25$	$3 \pm 7$	$-69 \pm 9$	$893 \pm 72$	$24 \pm 7$	$1300 \pm 241$	$146 \pm 25$
	[NTF <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]	40	$-31 \pm 8$	$114 \pm 19$	$9 \pm 7$	$-64 \pm 7$	$462 \pm 17$	$6 \pm 2$	$1040 \pm 161$	$114 \pm 19$
I-Me <sub>3</sub> TTF	TBAPF <sub>6</sub>	25	$-44 \pm 1$	$264 \pm 13$	$11 \pm 2$	$-61 \pm 5$	$3370 \pm 950$	$283 \pm 109$	$3162 \pm 264$	$264 \pm 13$
	[EMim <sup>+</sup> ]	20	$-13 \pm 4$	$39 \pm 9$	$4 \pm 6$	$-52 \pm 2$	$504 \pm 43$	$30 \pm 7$	$551 \pm 19$	$39 \pm 9$
	[NTF <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]	40	$-22 \pm 8$	$57 \pm 4$	$2 \pm 2$	$-65 \pm 7$	$605 \pm 61$	$19 \pm 8$	$837 \pm 65$	$57 \pm 4$

[a] Température en °C ; [b] Variation de potentiel du couple TTF<sup>0/+</sup> en mV ; [c] Constantes thermodynamique calculées pour TTF<sup>0/+</sup> en M<sup>-1</sup> ; [d] Variation de potentiel du couple TTF<sup>+/+2+</sup> en mV ; [e] Constantes thermodynamique calculées pour TTF<sup>+/+2+</sup> en M<sup>-1</sup> ; [f] Constantes thermodynamique calculé pour TTF<sup>+/+2+</sup> en M<sup>-1</sup> lorsque le  $K_{\text{red}}(2) = K_{\text{ox}}(1)$  ; [g] Valeurs mesurée pour 50 eq de TBACl, [h] Non déterminé, [i] Valeurs mesurée pour 20 eq de TBACl

Ainsi, sur la première vague d'oxydation, on observe la formation de la liaison halogène avec le I-TTF et le I-Me<sub>3</sub>TTF comme attendu et de manière similaire à ce qui avait été mis en évidence en milieu TBAPF<sub>6</sub>/DMF. L'ajout de chlorure n'induit pas la formation de complexe avec le radical cation du TTF. La variation du potentiel standard obtenue est cependant plus faible en présence de [EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] qu'avec un électrolyte support inerte (TBAPF<sub>6</sub>) et peut s'expliquer par un phénomène de compétition

dû à l'existence d'une HB entre le **EMim<sup>+</sup>** et le Cl<sup>-</sup>. Tout comme dans le **TBAPF<sub>6</sub>/DMF**, la  $K_{ox}$  du **I-TTF** est plus élevée que celle du **I-Me<sub>3</sub>TTF**. L'augmentation de la température semble induire une légère augmentation des  $K$  pour ces deux dérivés, probablement du fait d'une meilleure solubilité minimisant ainsi les effets d'absorption et de dimérisation.

La même étude a ensuite été réalisée sur la seconde vague.



Avec R = H ou Me et X = I ou H

Les CVs obtenues dans différents systèmes étudiés sont reportées dans la **Figure 77** ci-dessous.

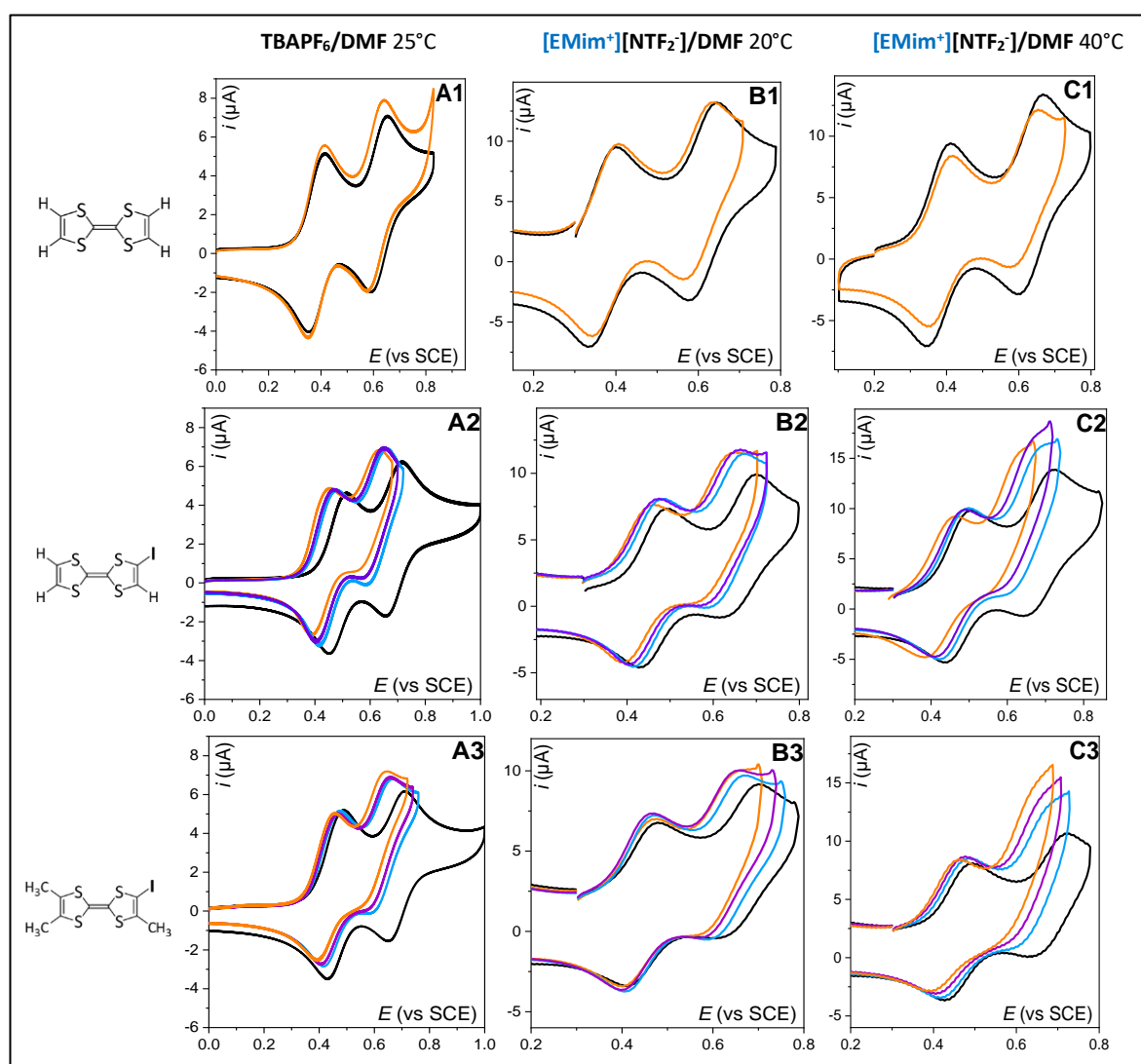


Figure 77: CV (SCAN 2s) des dérivés **TTF** [0,25 mM] en absence (courbe noire) et en présence de 50 équivalents de **TBACl** (courbe orange) à l'exception de **A1** avec 20 eq de TBACl. **A)** dans 0.1 M **TBAPF<sub>6</sub>/DMF** à 25°C **B)** dans 0.1 M **[EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]/DMF** à 20°C et **C)** dans 0.1 M **[EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]/DMF** à 40°C pour les sondes **1)TTF**, **2) I-TTF** et **3)**

**I-Me<sub>3</sub>TTF**.  $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , électrode de travail = GC 3mm, électrode de référence = SCE.

Sur la seconde vague de **TTF**, on observe cette fois-ci une variation de potentiel non négligeable ( $\Delta E^{\circ}_{20^{\circ}\text{C}} = -16 \pm 3$  mV et  $\Delta E^{\circ}_{40^{\circ}\text{C}} = -17 \pm 3$  mV) probablement due à différentes interactions, en particulier de forts effets électrostatiques et/ ou  $\pi$ -hole. Ces effets sont plus importants lors de la formation du dication que du monocation. Le balayage du potentiel jusqu'à la deuxième vague d'oxydation n'impacte pas l'allure de la première (Figure 73 vs Figure 77. Ligne1).

Dans le cas du **I-TTF**, lors de l'ajout de TBACl, on observe une variation de potentiel vers les valeurs moins positives sur les deux vagues, avec une perte de réversibilité de la seconde vague probablement due à l'oxydation directe des Cl<sup>-</sup>. Ces effets sont très similaires à ceux obtenus dans un mélange **TBAPF<sub>6</sub>/DMF**. Comme attendu, et pour le même nombre d'équivalent de chlorure, la  $\Delta E^{\circ}$  du **I-TTF<sup>2+</sup>** est nettement supérieure à celle du **I-TTF<sup>•+</sup>** ( $\Delta E^{\circ}_1 = -31 \pm 8$  mV vs  $\Delta E^{\circ}_2 = -64 \pm 7$  mV à 40°C). L'influence du **[EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]** semble moins importante que dans le cas de la première vague. En effet, les valeurs obtenues après 100 eq de chlorure ( $\Delta E^{\circ}_{20^{\circ}\text{C}} = -69 \pm 9$  mV) sont plus proches de celles mesurées dans **TBAPF<sub>6</sub>/DMF** ( $\Delta E^{\circ} = -73 \pm 3$  mV). Le **I-TTF<sup>2+</sup>** étant un meilleur XBD que le **I-TTF<sup>•+</sup>**, la compétition avec HB est logiquement plus faible. Les constantes d'affinité calculées sont en accord avec ces données, avec  $K_{Ox} = 893 \pm 72$  M<sup>-1</sup> à 20°C et  $K_{Ox} = 462 \pm 17$  M<sup>-1</sup> à 40°C dans **[EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]/DMF** vs  $K_{Ox} = 1634 \pm 112$  M<sup>-1</sup> à 25°C dans le milieu **TBAPF<sub>6</sub>/DMF** (Figure 78.A). L'augmentation de la température induit une diminution de la constante d'affinité mesurée ( $K_{Ox} = 893 \pm 72$  M<sup>-1</sup> à 20°C et  $K_{Ox} = 462 \pm 17$  M<sup>-1</sup> à 40°C), phénomène en accord avec la littérature avec un affaiblissement des interactions faibles à haute température.

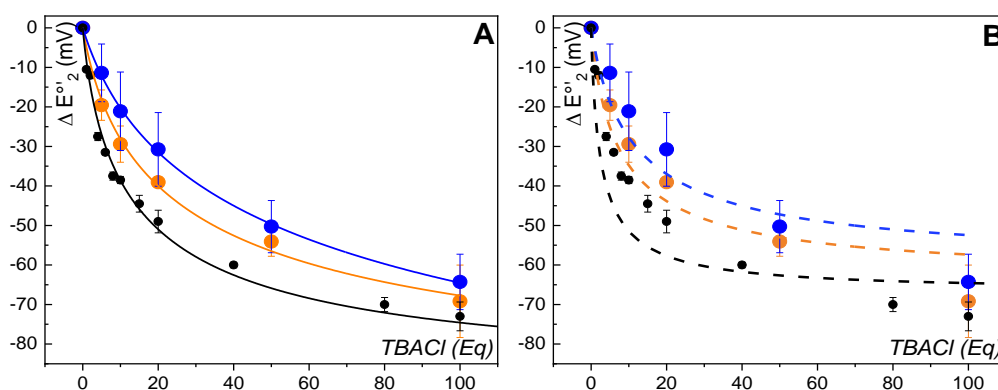


Figure 78 : Variation du potentiel redox du couple **I-TTF<sup>•+</sup>/I-TTF<sup>2+</sup>** ( $\Delta E^{\circ}_2$  en mV) en fonction de la concentration croissante de TBACl dans 0.1 M **[EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]/DMF** à 20°C (orange), à 40°C (bleu), et dans 0.1 M **TBAPF<sub>6</sub>/DMF** à 25°C. **A)** Fits  $K_{Ox}/K_{red}$  déterminés à partir des points expérimentaux uniquement et **B)** Fits  $K_{Ox}/K_{red}$  avec  $K_{red}$  imposée.

Si on reprend le schéma carré proposé Figure 71, dans son ensemble, les constantes  $K_{Ox}$  de la première et  $K_{red}$  de la seconde vague devraient théoriquement être identiques. En effet, le  $K_{Ox}^{(1)}$  du couple **I-TTF<sup>0/+</sup>** correspond au  $K_{red}^{(2)}$  du couple **I-TTF<sup>•+/2+</sup>**. Lorsque nous imposons les valeurs  $K_{Ox}^{(1)}$  ( $K_{Ox}^{(1)} = 114 \pm 19$  M<sup>-1</sup> à 40°C) calculées sur la première vague au  $K_{red}^{(2)}$  de la seconde vague, nous obtenons une constante d'affinité qu'on appellera  $K_{Ox}^{(2), imp}$  égale à  $1040 \pm 161$  M<sup>-1</sup> à 40°C. Les courbes « théoriques » ainsi obtenues ne suivent plus les points expérimentaux (Figure 78.B). Normalement, ces valeurs correspondent à la contribution pure de la formation d'une liaison halogène avec le dication. La différence entre les points expérimentaux et le fit peut donc être due à la participation multiples



interactions présente dans le système, comme des effets électrostatiques ainsi qu'à la formation d'une liaison HB possible entre **I-TTF**<sup>2+</sup> et la base de Lewis.

Pour le **I-Me<sub>3</sub>TTF**, comme attendu, une variation de potentiel est bien observée sur les deux vagues, avec un  $\Delta E''$  plus grand sur la seconde vague ( $\Delta E''_{20^\circ\text{C}} = -52 \pm 2$  mV et  $\Delta E''_{40^\circ\text{C}} = -65 \pm 7$  mV) que sur la première ( $\Delta E''_{20^\circ\text{C}} = -13 \pm 4$  mV et  $\Delta E''_{40^\circ\text{C}} = -22 \pm 8$  mV). La variation observée est plus faible que dans le cas du **I-TTF** car les groupements méthyles présents sur la sonde ont des effets donneurs, rendant le **I-Me<sub>3</sub>TTF** moins bon XBD que le **I-TTF**. Les courbes de titrage obtenues nous permettent d'extraire les constantes d'affinité thermodynamiques suivantes :  $K_{\text{ox}}^{(2)} = 504 \pm 43$  M<sup>-1</sup> à 20°C et  $K_{\text{ox}}^{(2)} = 605 \pm 61$  M<sup>-1</sup> à 40°C (Figure 79.A) nettement plus faibles que celles mesurées dans **TBAPF<sub>6</sub>/DMF** avec  $K_{\text{ox}}^{(2)} = 3370 \pm 950$  M<sup>-1</sup> et  $K_{\text{red}}^{(2)} = 283 \pm 109$  M<sup>-1</sup>.

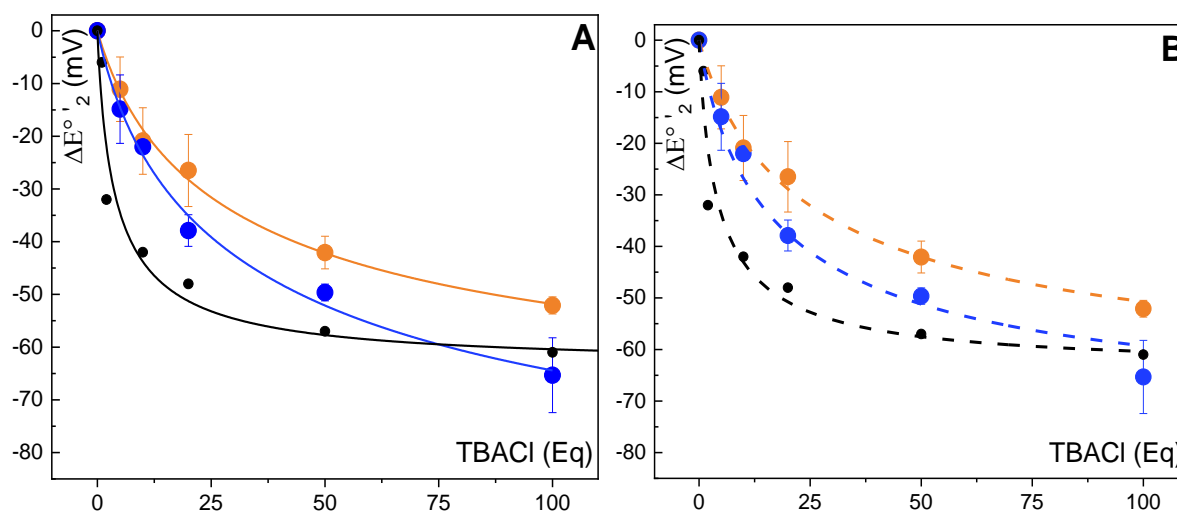


Figure 79 : Variation du potentiel redox du couple **I-Me<sub>3</sub>TTF<sup>+</sup>/ I-Me<sub>3</sub>TTF<sup>2+</sup>** ( $\Delta E''/2$ ) en mV en fonction de la concentration croissante de TBACl dans 0.1 M [EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]/DMF à 20°C (orange), 0.1 M [EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]/DMF à 40°C (bleu) et dans 0.1 M TBAPF<sub>6</sub>/DMF /20°C (noire). **A)** Fits  $K_{\text{ox}}/K_{\text{red}}$  calculé à partir des points expérimentaux uniquement et **B)** Fits  $K_{\text{ox}}/K_{\text{red}}$  avec  $K_{\text{red}}$  imposée.

De la même manière que précédemment, lorsque nous imposons  $K_{\text{ox}}^{(1)} = K_{\text{red}}^{(2)} = 39 \pm 9$  M<sup>-1</sup> à 20°C, nous obtenons une valeur de  $K_{\text{ox}}^{(2)}_{\text{imp}} = 551 \pm 19$  M<sup>-1</sup> à 20°C. La différence entre les valeurs « imposées » et celles obtenues uniquement par les points expérimentaux du **I-Me<sub>3</sub>TTF** ( $K_{\text{ox}}^{(2)} = 504 \pm 43$  M<sup>-1</sup> vs  $K_{\text{ox}}^{(2)}_{\text{imp}} = 551 \pm 19$  M<sup>-1</sup> à 20°C) est plus petite que celle obtenue dans le cas du **I-TTF** ( $K_{\text{ox}}^{(2)} = 893 \pm 72$  M<sup>-1</sup> vs  $K_{\text{ox}}^{(2)}_{\text{imp}} = 1300 \pm 241$  M<sup>-1</sup> à 20°C). Les deux courbes s'ajustent relativement bien aux points expérimentaux (Figure 79). L'utilisation du **I-Me<sub>3</sub>TTF** nous permet de nous affranchir de différentes interactions secondaires en limitant les empilements- $\pi$  et la formation de HB. Par conséquent, la modification de potentiel observée est plus proche d'une contribution exclusivement due à la formation de la liaison XB entre le **I-Me<sub>3</sub>TTF** et le Cl<sup>-</sup>. Il est important de noter que la valeur  $K_{\text{ox}}^{(1)}$  correspondant au complexe [**I-Me<sub>3</sub>TTF<sup>+</sup>; Cl<sup>-</sup>**] est quasi identique que le balayage s'arrête après ou avant la deuxième vague. Ce qui montre que l'électrochimie est une méthode non destructive.

Ainsi, lors de l'ajout d'un XBA (Cl<sup>-</sup>), les vagues d'oxydation de **I-TTF** et **I-Me<sub>3</sub>TTF** (XBD) se déplacent vers les potentiels moins positifs. Ce phénomène traduit la stabilisation des espèces oxydées par la formation d'une liaison XB et les résultats obtenus en utilisant le IL comme électrolyte support sont similaires à ceux préalablement obtenus avec **TBAPF<sub>6</sub>**. Le dication iodé étant un XBD plus fort que le

monocation iodé, la variation de potentiel est plus grande sur la seconde vague d'oxydation. Cependant, le **EMim<sup>+</sup>** étant capable de former une liaison hydrogène avec les chlorures, cela réduit la variation de potentiel sur la première vague. Cette influence est plus limitée sur la seconde vague. On peut toutefois noter que la présence de **[EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]** induit certaines différences. Par exemple, la pente des courbes de titrage est systématiquement plus faible. Cette pente traduit la difficulté/facilité du complexe à se former : plus la pente est grande, plus le complexe se forme facilement. Le **EMim<sup>+</sup>** étant en compétition avec le dérivé TTF, la formation de la liaison XB est moins favorisée et les courbes de titrage présentent donc une pente plus faible que celles obtenues avec TBAPF<sub>6</sub>. Dans la suite de ces travaux et afin de s'affranchir des HB potentielles du I-TTF, nous avons décidé de poursuivre l'étude dans les ILs avec le dérivé I-Me<sub>3</sub>TTF.

Suite aux résultats précédents, nous avons décidé de nous focaliser sur la sonde rédox I-Me<sub>3</sub>TTF. Les trois différents ILs préalablement synthétisés ont été utilisés à 40°C dans le DMF. Pour rappel, le **EMim<sup>+</sup>** peut être considéré comme un HBD et le **I-EMim<sup>+</sup>** comme un XBD. Le **Me-EMim<sup>+</sup>**, qui lui ne peut former ni XB ou HB en position C2, devrait nous permettre d'étudier d'autres effets induits par les ILs.

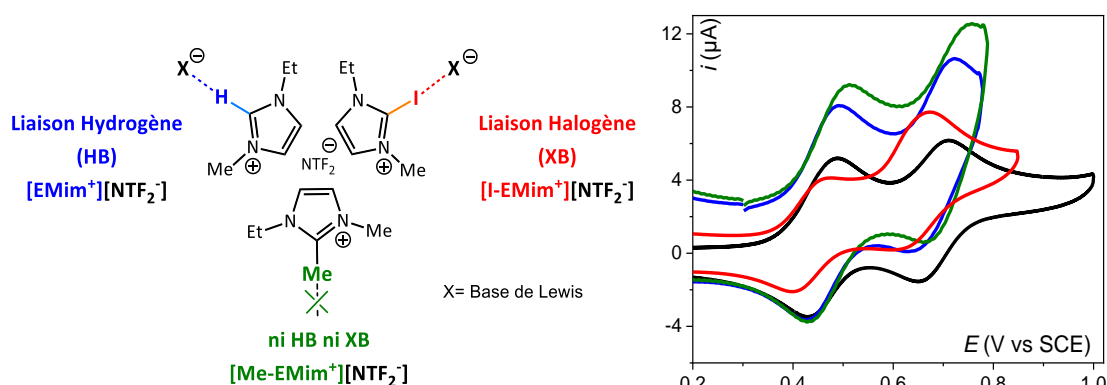


Figure 80: CV (SCAN 2s) du dérivé **I-Me<sub>3</sub>TTF** [0.25 mM] dans 0.1 M TBAPF<sub>6</sub>/DMF (courbe noire) à T=25°C, 0.1 M **[EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]**/DMF (courbe bleue), 0.1 M **[Me-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]**/DMF (courbe verte) et dans 0.1 M **[I-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]** /DMF (courbe rouge).  $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , T = 40°C, électrode de travail = GC.

Dans les 4 milieux d'études, à savoir, **[EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]/DMF**, **[Me-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]/DMF**, **[I-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]/DMF** et **TBAPF<sub>6</sub>/DMF**, les CVs du **I-Me<sub>3</sub>TTF**, présentés en Figure 80, montrent deux vagues monoélectroniques bien séparées et réversibles. Les potentiels standards apparents obtenus sont répertoriés dans le Tableau 13. Les potentiels d'oxydation du **I-Me<sub>3</sub>TTF** sont plus élevés dans le **[Me-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]/DMF** ( $E^{\circ\prime}_1 = 470 \pm 1 \text{ mV}$  et  $E^{\circ\prime}_2 = 702 \pm 9 \text{ mV}$ ) que dans les trois autres milieux mais restent globalement proches les uns des autres.

Tableau 13: Potentiel standard apparent du **I-Me<sub>3</sub>TTF** étudiés dans différents milieux. 0.1 M TBAPF<sub>6</sub>/DMF /20°C, 0.1 M **[EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]/DMF** /40°C, 0.1 M **[Me-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]/DMF** /40°C, 0.1 M **[I-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]/DMF** /40°C.

Electrolyte Support <sup>[a]</sup>	$E^{\circ\prime} (\text{I-Me}_3\text{TTF} / \text{I-Me}_3\text{TTF}^{+\bullet})$ <sup>[b]</sup>	$E^{\circ\prime} (\text{I-Me}_3\text{TTF}^{+\bullet} / \text{I-Me}_3\text{TTF}^{2+})$ <sup>[b]</sup>
TBAPF <sub>6</sub> / DMF	459 ± 3	680 ± 2
<b>[EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]</b> / DMF	449 ± 6	682 ± 8
<b>[Me-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]</b> / DMF	470 ± 1	702 ± 9
<b>[I-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]</b> / DMF	433 ± 7	650 ± 1

[a] Nature de l'électrolyte support à 0.1 M dans DMF. [b] en mV vs SCE.

La Figure 81 présente la réponse électrochimique de la vague I-Me<sub>3</sub>TTF/I-Me<sub>3</sub>TTF<sup>2+</sup> en utilisant les trois liquides ioniques en tant qu'électrolyte support dans le DMF.

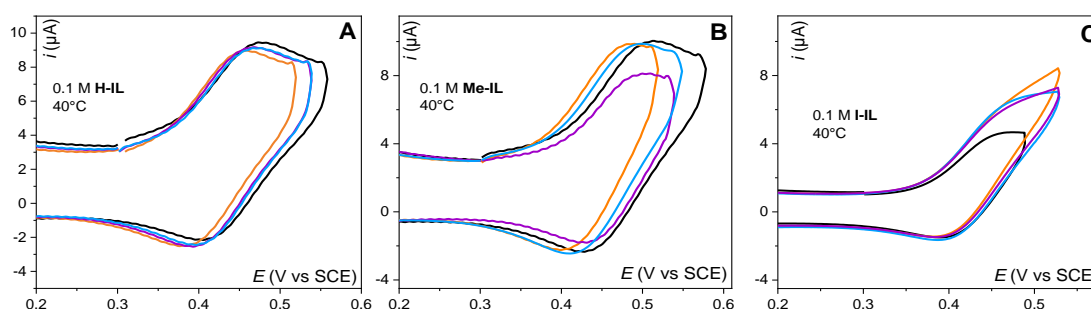


Figure 81: CV (SCAN 2)s du dérivé I-Me<sub>3</sub>TTF [0,25 mM] en absence (courbe noire) et en présence de 20 (courbe bleue), 50 (courbe violette) et 100 équivalents de TBACl (courbe orange). **A**) dans 0.1 M [EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]/DMF, **B**) dans 0.1 M [Me-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]/DMF et **C**) dans 0.1 M [I-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]/DMF.  $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , électrode de travail = GC 3 mm, T = 40°C.

Après l'addition de 100 eq de chlorure, on observe une variation de potentiel de  $\Delta E^{\circ'}_{\text{EMim}^+} = -22 \pm 8$ ,  $\Delta E^{\circ'}_{\text{Me-EMim}^+} = -37 \pm 12$  et  $\Delta E^{\circ'}_{\text{I-EMim}^+} = -4 \pm 4$ . Il est important de noter que dans ce dernier, la forme de la vague perd en réversibilité. Dans le cas du [Me-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>], cette variation de déplacement peut être corrélée à l'apparition d'une liaison XB entre I-Me<sub>3</sub>TTF<sup>2+</sup> et Cl<sup>-</sup>. En présence des deux autres ILs, la formation d'une liaison halogène entre le I-Me<sub>3</sub>TTF et le chlorure est moins favorable. Dans le cas du [EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]/DMF, la formation probable d'une liaison HB : [EMim<sup>+</sup>;Cl<sup>-</sup>] rend plus difficile la formation du complexe [I-Me<sub>3</sub>TTF<sup>2+</sup>; Cl<sup>-</sup>]. Ainsi, la pente de la courbe et la variation de potentiel sont plus faibles que dans [Me-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]/DMF.

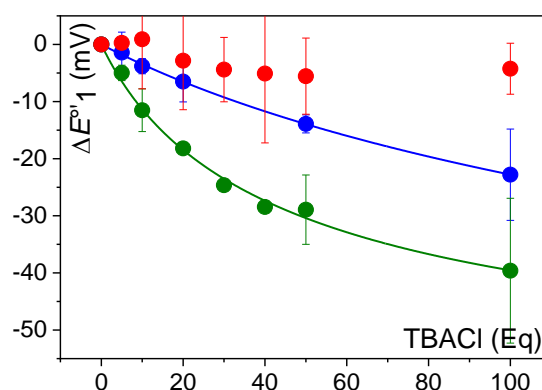


Figure 82: Variation du potentiel redox du couple I-Me<sub>3</sub>TTF / I-Me<sub>3</sub>TTF<sup>2+</sup> ( $\Delta E^{\circ}_1$ ) en mV en fonction de la concentration croissante de TBACl à T = 40°C. ● = dans 0.1 M [EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]/DMF, ● = 0.1 M [Me-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]/DMF, ● = dans 0.1 M [I-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]/DMF.

En ce qui concerne le [I-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]/DMF, lui-même XBD, il interagit avec le chlorure formant le complexe [I-EMim<sup>+</sup>;Cl<sup>-</sup>]. Il y a donc une compétition entre les deux XBD (I-Me<sub>3</sub>TTF et I-EMim<sup>+</sup>), expliquant pourquoi le  $\Delta E^{\circ'}$  mesuré est quasi nul. Les courbes de titrage obtenues permettent d'extraire les constantes d'affinité du système [I-Me<sub>3</sub>TTF<sup>2+</sup>; Cl<sup>-</sup>], avec  $K_{ox} = 250 \pm 20 \text{ M}^{-1}$  dans [Me-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]/DMF et  $K_{ox} = 57 \pm 4 \text{ M}^{-1}$  dans [EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]/DMF. Le  $\Delta E^{\circ'}$  dans [I-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]/DMF étant trop faible, les constantes d'affinité ne peuvent donc pas être déterminées (Figure 82).

Tableau 14: Déplacements des potentiels d'oxydations et constantes d'affinités du **I-Me<sub>3</sub>TTF** dans les différents électrolytes supports à 0.1 M dans DMF après ajout de 100 équivalents de chlorures.

		T <sup>[a]</sup>	$\Delta E^{\circ\prime}_1$ <sup>[b]</sup>	$K_{ox} / K_{red}^{(1)}$ <sup>[c]</sup>		$\Delta E^{\circ\prime}_2$ <sup>[d]</sup>	$K_{ox} / K_{red}^{(2)}$ <sup>[e]</sup>		$K_{ox}^{(2)}_{imp}$ <sup>[f]</sup>	
<b>I-Me<sub>3</sub>TTF</b>	TBAPF <sub>6</sub>	20	-44 ± 1	273 ± 13	15 ± 2	-61 ± 5	3370 ± 950	283 ± 109	3162 ± 264	273 ± 13
	<b>EMim<sup>+</sup></b>	20	-13 ± 4	39 ± 9	4 ± 6	-52 ± 2	504 ± 43	30 ± 7	551 ± 19	39 ± 9
		40	-22 ± 8	57 ± 4	2 ± 2	-65 ± 7	605 ± 61	19 ± 8	837 ± 65	57 ± 4
	<b>Me-EMim<sup>+</sup></b>	40	-39 ± 12	250 ± 20	27 ± 6	-70 ± 6	1429 ± 68	68 ± 19	2821 ± 300	250 ± 20
<b>I-EMim<sup>+</sup></b>	40	-4 ± 4	ND <sup>[g]</sup>		-21 ± 3	ND <sup>[g]</sup>		ND <sup>[g]</sup>		

[a] Température en °C ; [b] Variation de potentiel du couple TTF<sup>0/+</sup> en mV ; [c] Constantes thermodynamiques calculées pour TTF<sup>0/+</sup> en M<sup>-1</sup> ; [d] Variation de potentiel du couple TTF<sup>+2+</sup> en mV ; [e] Constantes thermodynamiques calculées pour TTF<sup>+2+</sup> en M<sup>-1</sup> ; [f] Constantes thermodynamique d'oxydation calculé pour TTF<sup>+2+</sup> en M<sup>-1</sup> lorsque le  $K_{red}^{(2)} = K_{ox}^{(1)}$  ; [g] Non déterminé.

Comme attendu, la formation du complexe **[I-Me<sub>3</sub>TTF<sup>2+</sup> ; Cl<sup>-</sup>]** entraîne une variation de potentiel plus grande que celle obtenue dans le cadre du **[I-Me<sub>3</sub>TTF<sup>•+</sup> ; Cl<sup>-</sup>]** pour les trois milieux ( $\Delta E^{\circ\prime}_2 = -70 \pm 6$  mV vs  $\Delta E^{\circ\prime}_1 = -37 \pm 12$  mV pour **[Me-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]/DMF**). De manière identique à ce qui a été mis en évidence précédent précédemment, la nature du IL utilisé a un impact sur l'importance de la variation du potentiel, avec  $\Delta E^{\circ\prime}_{Me-EMim^+} = -70 \pm 6$  mV >  $\Delta E^{\circ\prime}_{EMim^+} = -65 \pm 7$  mV >  $\Delta E^{\circ\prime}_{I-EMim^+} = -21 \pm 3$  mV.

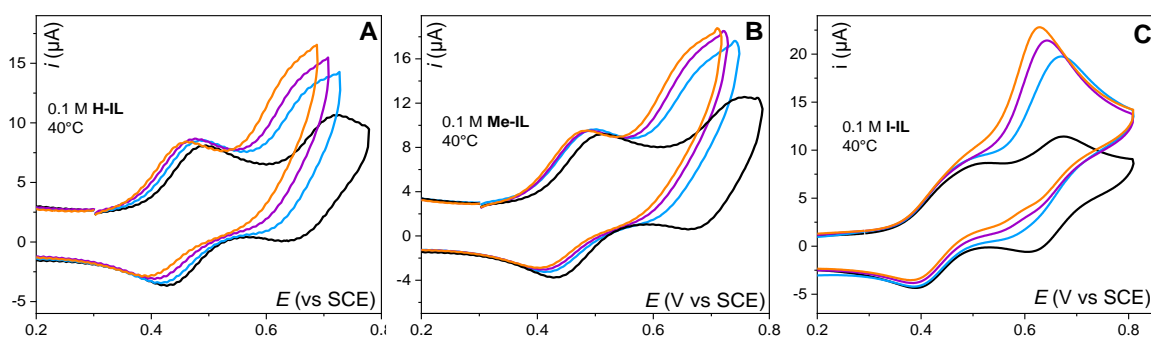


Figure 83: CV (SCAN 2)s du dérivé **I-Me<sub>3</sub>TTF** [0,25 mM] en absence (courbe noire) et en présence de 20 (courbe bleue), 50 (courbe violette) et 100 équivalents de TBACl (courbe orange).  $v = 100$  mV·s<sup>-1</sup>, électrode de travail = GC 3 mm, électrode de référence = SCE, T= 40°C. dans **A**) 0.1 M **[EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]/DMF**, **B**) 0.1 M **[Me-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]/DMF** et **C**) 0.1 M **[I-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]/DMF**.

Les résultats montrent la formation d'une liaison HB limitant la complexation XB dans le **[EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]/DMF** avec une variation de potentiel observée plus faible que dans le **[Me-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]/DMF**. Nous observons cette fois un  $\Delta E^{\circ\prime}_{I-EMim^+}$  plus grand mais toujours insuffisant pour calculer des constantes thermodynamiques fiables du complexe **[I-Me<sub>3</sub>TTF<sup>2+</sup> ; Cl<sup>-</sup>]**. Nous obtenons  $K_{ox}^{(2)} = 1429 \pm 68$  M<sup>-1</sup> dans **[Me-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]/DMF**, et  $K_{ox}^{(2)} = 605 \pm 61$  M<sup>-1</sup> dans **[EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]/DMF** (Figure 84.A). Comme pour le milieu organique classique, les constantes sont supérieures avec le dication confirmant bien que c'est un meilleur XBD que le radical cation correspondant. En appliquant le schéma carré (Figure 71), et imposant le  $K_{red}^{(2)} = K_{ox}^{(1)}$ , les  $K_{ox}^{(2)}_{imp}$  déterminées sont de  $2821 \pm 300$  M<sup>-1</sup> dans **[Me-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]/DMF** et  $837 \pm 65$  M<sup>-1</sup> dans **[EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]/DMF** (Figure 84.B). Dans les différents milieux, les  $K_{ox}^{(2)}_{imp}$  et  $K_{ox}^{(2)}$  sont du même ordre de grandeur (Tableau 14).

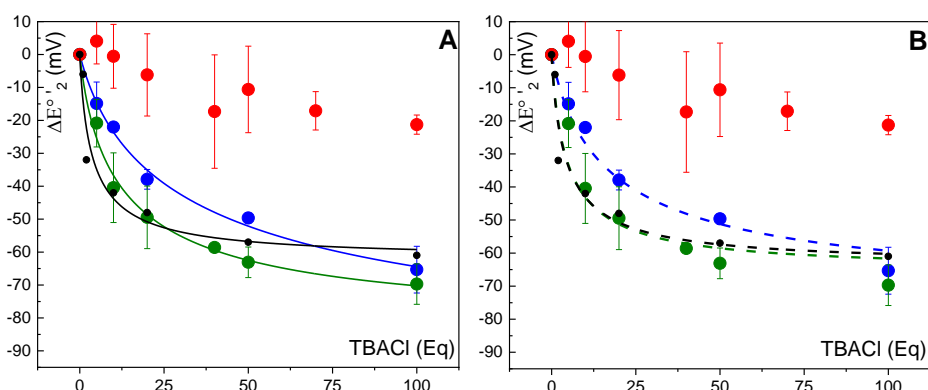


Figure 84 : Variation du potentiel redox du couple  $\text{I-Me}_3\text{TTF}^{+}/\text{I-Me}_3\text{TTF}^{2+}$  ( $\Delta E^{\circ_2}$ ) en mV en fonction de la concentration croissante de TBACl à  $T = 40^\circ\text{C}$ . ● = dans 0.1 M  $[\text{EMim}^+][\text{NTF}_2^-]/\text{DMF}$ , ● = dans 0.1 M  $[\text{Me-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]/\text{DMF}$ , ● = dans 0.1 M  $[\text{I-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]/\text{DMF}$ . **A)** Fits  $K_{\text{ox}}/K_{\text{red}}$  calculé à partir des points expérimentaux uniquement et **B)** Fits  $K_{\text{ox}}/K_{\text{red}}$  avec  $K_{\text{red}}$  imposée.

La variation de potentiel du  $\text{I-Me}_3\text{TTF}$  (XBD) en présence de chlorures (XBA) varie en fonction de l'électrolyte support choisit. La formation du complexe  $[\text{I-Me}_3\text{TTF}^{2+}; \text{Cl}^-]$  est rendu plus difficile par la présence du  $\text{EMim}^+$  et  $\text{I-EMim}^+$ , ces derniers interagissant directement avec les chlorures. La variation de potentiel en présence de  $\text{I-EMim}^+$  est beaucoup plus faible que dans les autres IL confirmant que le cation  $\text{I-EMim}^+$ , est un XBD fort. Ce résultat suggère que le liquide ionique  $[\text{I-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  pur devrait permettre de complexer des bases de Lewis anioniques et influencer ainsi leur réactivité.

Dans cette partie, nous avons pu montrer la possibilité d'activer la formation de la liaison halogène en changeant l'état d'oxydation de dérivés TTF en présence de liquide ionique en tant qu'électrolyte support. Le comportement obtenu reste relativement similaire aux résultats obtenus en milieu  $\text{TBAPF}_6/\text{DMF}$ .

On peut cependant noter quelques points intéressants : 1) Les ILs, même à seulement 0.1 M dans le système, interagissent avec la base de Lewis, soit par la formation d'une liaison HB ( $[\text{EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$ ) soit par la formation d'une XB ( $[\text{I-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$ ). 2) Les données récoltées en présence du  $[\text{Me-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  sont similaires à celles obtenues en présence du  $\text{TBAPF}_6$ , prouvant son inertie vis à vis de la XB.

L'objectif pour la suite est de travailler en milieu purement liquide ionique avec le  $[\text{Me-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$ . La détection de la XB, interaction non-covalente, sera-t-elle encore possible dans ce milieu ?

### 4.3 Mise en évidence et activation de la liaison halogène en milieu liquide ionique

Dans cette partie (ILs purs), la concentration des sondes électrochimiques a été fixée à 0.5 mM afin de limiter les problèmes de diffusion. Nous avons utilisé les techniques de la CV et de la voltamétrie à vague carrée (SWV). Les potentiels ont été mesurés à l'aide de l'électrode de référence en carbone activée (AC) et en présence du DMFc comme référence interne. Tous les potentiels seront reportés par rapport au couple  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ .

Nous avons procédé en trois étapes. (i) La première est l'étude des différents dérivés TTF dans le  $[\text{Me-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  pur à 40°C. (ii) La deuxième aura pour ambition d'étudier l'impact de la température. (iii) Enfin, nous analyserons l'effet de la nature des différents ILs sur la formation de complexes XB.

#### 4.3.1 Influence de la nature du TTF dans le $[\text{Me-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$ à 40°C

Le TTF, I-TTF et I-Me<sub>3</sub>TTF conservent leurs deux vagues mono-électroniques réversibles dans le  $[\text{Me-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  à 40°C. Les CVs des trois composés, Figure 85, montrent une vague à -514 mV correspondant au couple DMFc<sup>0/+</sup> (Figure 85.A/B/C). L'intensité des pics est assez faible et risque de diminuer lors des différents titrages, les signaux en SWV ont également été enregistrés permettant un meilleur rapport signal sur bruit (Figure 85.D/E/F).

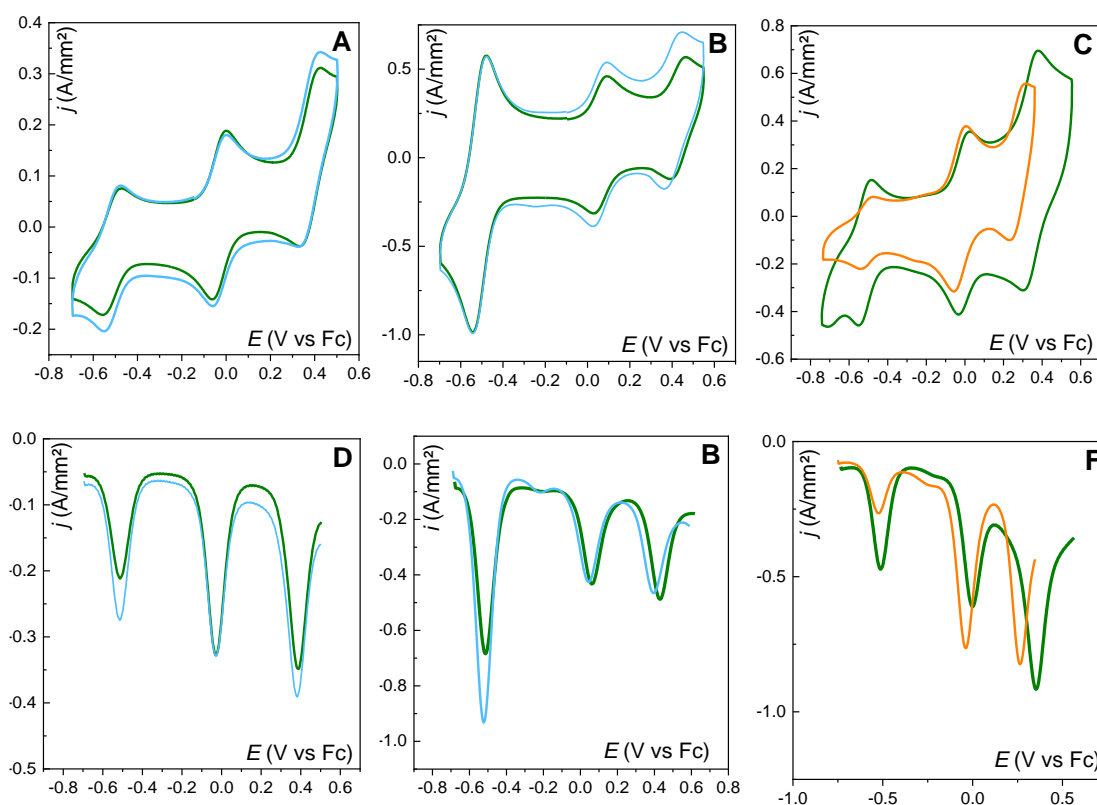


Figure 85 : Dérivés TTF [0.5 mM] dans  $[\text{Me-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  à  $T = 40^\circ\text{C}$ , électrode de travail = GC 1.6 mm ou 3 mm, électrode de référence = AC. CV (SCAN 2)s : A) TTF ; B) I-TTF; C) I-Me<sub>3</sub>TTF  $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . SWVs: D) TTF; E) I-TTF; F) I-Me<sub>3</sub>TTF.  $f = 15\text{Hz}$ ,  $E_p = -0.02 \text{ V}$ . Ajout de Chlorure , 10 eq (bleue) et 100 eq (orange).

Il est important de rappeler que les potentiels mesurés sont très différents de ceux dans les solvants organiques conventionnels, donc seules les variations de potentiels pourront être comparées au milieu organique. Le TTF présente une première vague d'oxydation à -29 mV vs Fc et une seconde vague d'oxydation à 388 mV vs Fc. L'ajout d'un atome d'iode sur le cœur TTF déplace des potentiels d'oxydation des deux vagues vers les potentiels plus positifs. Ainsi, le potentiel standard apparent du couple I-TTF/I-TTF<sup>•+</sup> est de 65 mV vs Fc et 432 mV vs Fc pour le couple I-TTF<sup>•+</sup>/I-TTF<sup>2+</sup>. Enfin, les potentiels d'oxydation du mono et du dication du dérivé I-Me<sub>3</sub>TTF possèdent des potentiels moins positifs avec  $E^{\circ}_{(1)} = 5 \text{ mV vs Fc}$  pour le radical cation et  $E^{\circ}_{(2)} = 353 \text{ mV vs Fc}$ . Les

potentiels des différentes espèces sont reportés dans le **Tableau 15** et sont identiques en CV et en SWV.

Tableau 15: Potentiel standard apparent des différents dérivés TTF dans **[Me-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]** 40°C vs Fc à 0.5 mM.

Dérivé TTF	$E^{\circ}(\text{TTF}/\text{TTF}^{+\bullet})$ <sup>[a]</sup>	$E^{\circ}(\text{TTF}^{+\bullet}/\text{TTF}^{2+})$ <sup>[a]</sup>
<b>TTF</b>	-29 ± 2	388 ± 1
<b>I-TTF</b>	65 ± 3	432 ± 5
<b>I-Me<sub>3</sub>TTF</b>	5 ± 1	353 ± 3

[a] potentiel d'oxydation en mV vs Fc

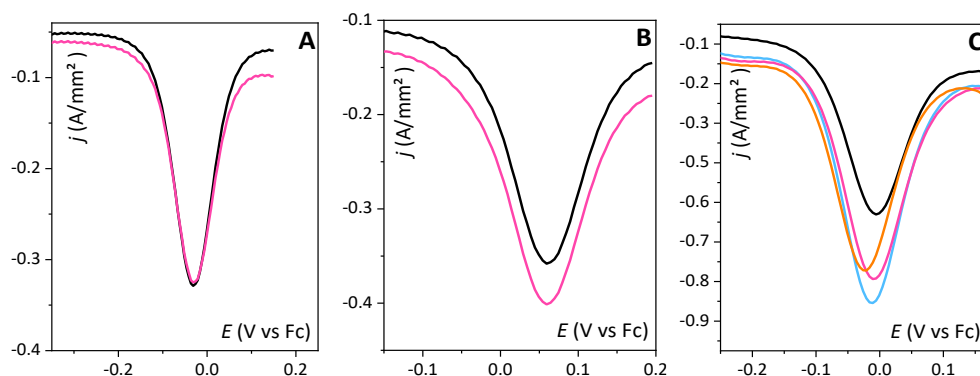


Figure 86 : SWVs du dérivé TTF [0.5 mM] dans **[Me-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]** en absence (courbe noire) et en présence de 10 (Courbe Rose), 50 (courbe bleue) et 100 équivalents de TBACl (courbe orange).  $f = 15\text{Hz}$ ,  $E_p = -0.02\text{V}$ , électrode de travail = GC 1.6mm, électrode de référence = AC vs DMFc. **A) TTF, B) I-TTF et C) I-Me<sub>3</sub>TTF** à  $T = 40^\circ\text{C}$ .

Les SWVs du **TTF** en absence et en présence de 10 équivalents de chlorures (**Figure 86.A**) sont identiques indiquant l'absence d'interactions XB, HB ou  $\pi$ -anion significatives. Au-delà de 10 eq, des phénomènes de précipitation sont observés. Pour le **I-TTF**, une variation de potentiel de  $\Delta E^{\circ}_{\text{I-TTF}} = -4 \pm 3\text{ mV}$  pour 10 eq Cl<sup>-</sup> est mesurée (précipitation au-delà de 10 eq **Figure S 61**). Les phénomènes d'adsorption sur l'électrode semblent être favorisés dans ce système. Dans le cas du **I-Me<sub>3</sub>TTF**, aucun phénomène de précipitation n'est apparu rendant le titrage réalisable sans problème. On observe une variation de potentiel à 100 eq de  $\Delta E^{\circ}_{\text{I-Me}_3\text{TTF}} = -20 \pm 1\text{ mV}$ . Ces variations sont plus faibles dans le **[Me-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]** pur que dans le **[Me-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]/DMF** ( $-39 \pm 12\text{ mV}$ ). Celles-ci sont récapitulées dans le **Tableau 16** ci-dessous.

Tableau 16: Tableau récapitulatif des valeurs déterminées des dérivés TTF dans le **[Me-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]** pur et à 0.1 M dans DMF après ajout de 100 équivalents de chlorures.

		$\Delta E^{\circ}_1$ <sup>[a]</sup>	$K_{\text{ox}} / K_{\text{red}}^{(1)}$ <sup>[b]</sup>		$\Delta E^{\circ}_2$ <sup>[c]</sup>	$K_{\text{ox}} / K_{\text{red}}^{(2)}$ <sup>[d]</sup>		$K_{\text{ox}}^{(2)}$ <sub>imp</sub> <sup>[e]</sup>	
<b>TTF</b>	<b>[Me-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]</b>	1 ± 1 <sup>[f]</sup>	ND <sup>[g]</sup>		0 ± 3 <sup>[f]</sup>	ND <sup>[g]</sup>		ND <sup>[g]</sup>	
<b>I-TTF</b>	<b>[Me-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]</b>	-4 ± 3 <sup>[f]</sup>	ND <sup>[g]</sup>		-19 ± 10 <sup>[f]</sup>	ND <sup>[g]</sup>		ND <sup>[g]</sup>	
<b>I-Me<sub>3</sub>TTF</b>	<b>[Me-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]</b>	-20 ± 1	80 ± 39	23 ± 20	-67 ± 10	452 ± 40	17 ± 5	871 ± 74	80 ± 39
	<b>[Me-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]/DMF</b>	-39 ± 12	250 ± 20	27 ± 6	-70 ± 6	1429 ± 68	68 ± 19	2821 ± 300	250 ± 20

[a] Variation de potentiel du couple  $\text{TTF}^{0/+}$  en mV ; [b] Constantes d'affinité calculées pour le couple rédox respectif en M<sup>-1</sup> ; [c] Variation de potentiel du couple  $\text{TTF}^{+/2+}$  en mV ; [d] Constantes thermodynamique calculées pour  $\text{TTF}^{+/2+}$  en M<sup>-1</sup> ; [e] Constantes d'affinité calculées pour  $\text{TTF}^{+/2+}$  lorsque le  $K_{\text{red}}^{(2)} = K_{\text{ox}}^{(1)}$  en M<sup>-1</sup> ; [f] Valeur mesurée à 10 eq et [g] Non déterminé.

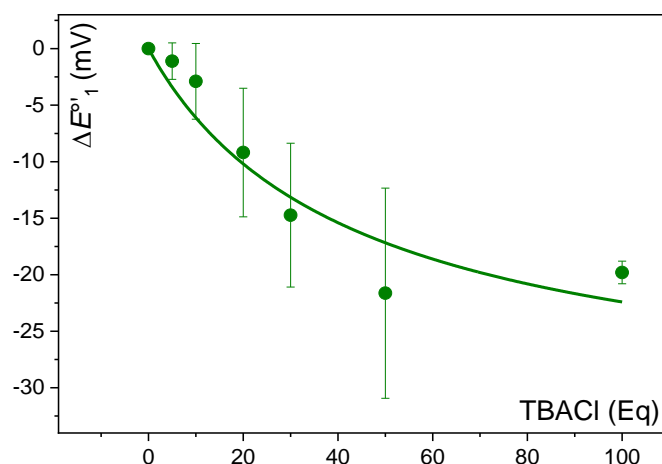


Figure 87 : Variation du potentiel redox du couple  $\text{I-Me}_3\text{TTF} / \text{I-Me}_3\text{TTF}^{+\bullet}$  ( $\Delta E^{\circ}_{(1)}$ ) en mV en fonction de la concentration croissante de TBACI dans  $[\text{Me-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  40°C.

La constante mesurée pour le complexe  $[\text{I-Me}_3\text{TTF}^{+\bullet}; \text{Cl}^-]$  est  $K_{\text{ox}}^{(1)} = 80 \pm 39 \text{ M}^{-1}$ . Cette constante est plus faible que celle mesurée dans le milieu  $[\text{Me-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]/\text{DMF}$  (avec  $K_{\text{ox}}^{(1)} = 250 \pm 20$ ). Cette différence est représentative de l'importance des interactions non-covalentes induites de la nature même du IL.

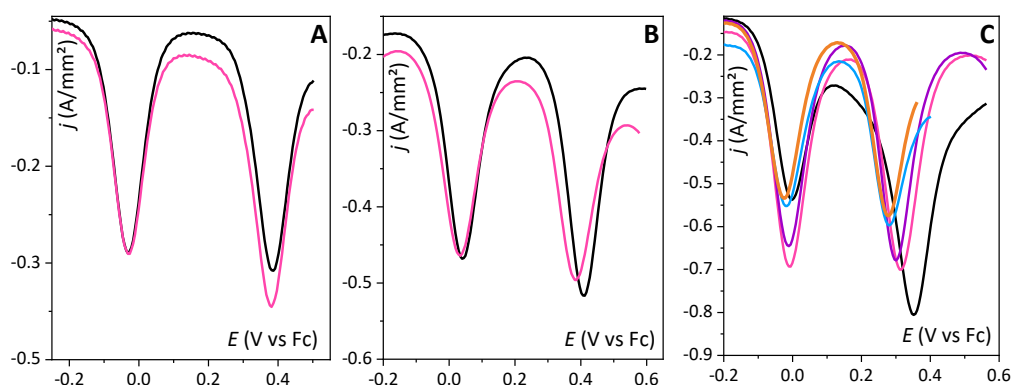


Figure 88: SWVs du dérivé TTF [0.5 mM] dans  $[\text{Me-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  en absence (courbe noire) et en présence de 10 (courbe Rose), 20 (courbe violette), 50 (courbe bleue) et 100 équivalents de TBACI (courbe orange).  $f = 15\text{Hz}$ ,  $E_p = -0.02 \text{ V}$ , électrode de travail = GC 1.6 mm, électrode de référence = AC vs DMFc. **A) TTF, B) I-TTF et C) I-Me<sub>3</sub>-TTF** à  $T = 40^\circ\text{C}$ .

Sur la seconde vague du **TTF** dans le  $[\text{Me-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$ , aucune variation significative de potentiel n'est observée. Au-delà de 10 équivalents, des effets d'absorption apparaissent. Dans le cas du **I-TTF**, un déplacement de  $\Delta E^{\circ}_2 = -19 \pm 10 \text{ mV}$  est mesuré pour 10 eq de  $\text{Cl}^-$ . Les effets de précipitation sont également observés au-delà de 10 eq. Pour **I-Me<sub>3</sub>TTF**, une variation de potentiel de  $\Delta E^{\circ}_2 = -67 \pm 10 \text{ mV}$  est enregistré pour 100 eq de  $\text{Cl}^-$ . Cette valeur est proche de celle obtenue pour le même nombre d'équivalent de  $\text{Cl}^-$  dans  $[\text{Me-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]/\text{DMF}$  ( $\Delta E^{\circ}_2 = -70 \pm 6 \text{ mV}$ ).

Comme dans la partie précédente, deux couples de constantes d'affinité redox sont calculés pour la deuxième vague d'oxydation. Le premier est  $K_{\text{ox}}^{(2)} = 452 \pm 40 \text{ M}^{-1}$  et  $K_{\text{red}}^{(2)} = 17 \pm 5 \text{ M}^{-1}$  (Figure 89.A). Il est calculé à partir du modèle mathématique préalablement défini et des points expérimentaux. Le deuxième est  $K_{\text{ox}}^{(2)}_{\text{imp}} = 871 \pm 74 \text{ M}^{-1}$  et  $K_{\text{red}}^{(2)} = K_{\text{ox}}^{(1)} = 250 \pm 20$  (Figure 89.B). Les valeurs de ce couple



sont obtenues en imposant la valeur du  $K_{red}^{(2)}$  en fonction de la valeur obtenue pour le  $K_{ox}^{(1)}$ . La courbe de simulation « imposée » (Figure 89.A) respecte moins les points expérimentaux que la courbe « libre » (Figure 89.B) mais les ordres de grandeur sont les mêmes. Le modèle mathématique ne prend en considération que l'impact de la formation d'un complexe XB sur le potentiel des espèces observées pourtant elle respecte parfaitement les points expérimentaux.

Ainsi, nous pouvons considérer que la variation de potentiel observée dans ce milieu est principalement due à la formation d'une liaison XB entre le  $Cl^-$  et le  $I-Me_3TTF^{2+}$ . Ces valeurs restent nettement plus faibles que celles mesurées dans  $[Me-EMim^+][NTF_2^-]/DMF$  avec  $K_{ox}^{(2)} = 1429 \pm 68 M^{-1}$  et  $K_{ox}^{(2)}_{imp} = 2821 \pm 300 M^{-1}$ . [59,98]

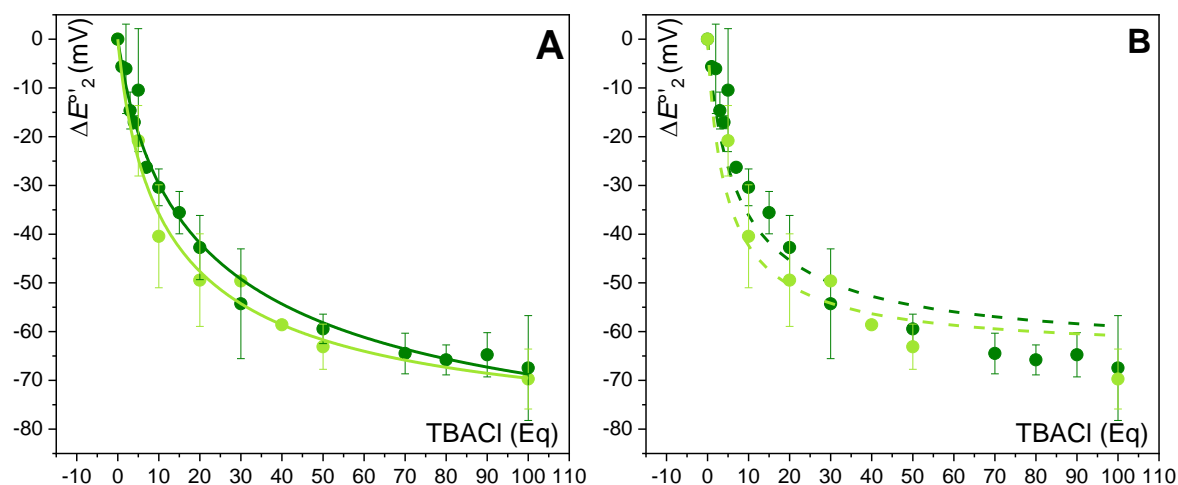


Figure 89 : Variation du potentiel redox du couple  $I-Me_3TTF/ I-Me_3TTF^{+}$  ( $\Delta E^{\circ}_2$ ) en mV en fonction de la concentration croissante de TBACl à 40°C. ● = dans  $[Me-EMim^+][NTF_2^-]$  et ● = dans  $[Me-EMim^+][NTF_2^-]/DMF$ . **A)** Courbes  $K_{ox}/K_{red}$  calculées à partir des points expérimentaux uniquement et **B)** Courbes  $K_{ox}/K_{red}$  avec  $K_{red}$  imposée.

À la suite de ces résultats, nous nous concentrerons uniquement sur la quantification de la liaison XB sur la seconde vague d'oxydation du  $I-Me_3TTF$ .

### 4.3.2 Influence de la température

Afin d'étudier l'influence de la température sur la formation de la liaison XB dans les ILs, nous avons déterminé les paramètres thermodynamiques relatifs au complexe  $[I-Me_3TTF^{2+}; Cl^-]$  dans  $[Me-EMim^+][NTF_2^-]$ . La température de transition ( $T_v$ ) du  $[Me-EMim^+][NTF_2^-]$  pur est autour de 27°C, cependant, celle-ci peut varier en présence de composés étrangers (ici le  $I-Me_3TTF$  et le chlorure). Nous avons choisis donc de travailler à une température suffisamment haute pour que le IL soit parfaitement liquide, soit 40°C. La température maximale choisie pour cette étude sera de 60°C. Cette dernière est supérieure à la  $T_v$  la plus haute mesurée de nos trois dérivés imidazolium (53-57°C  $[I-EMim^+][NTF_2^-]$ ).

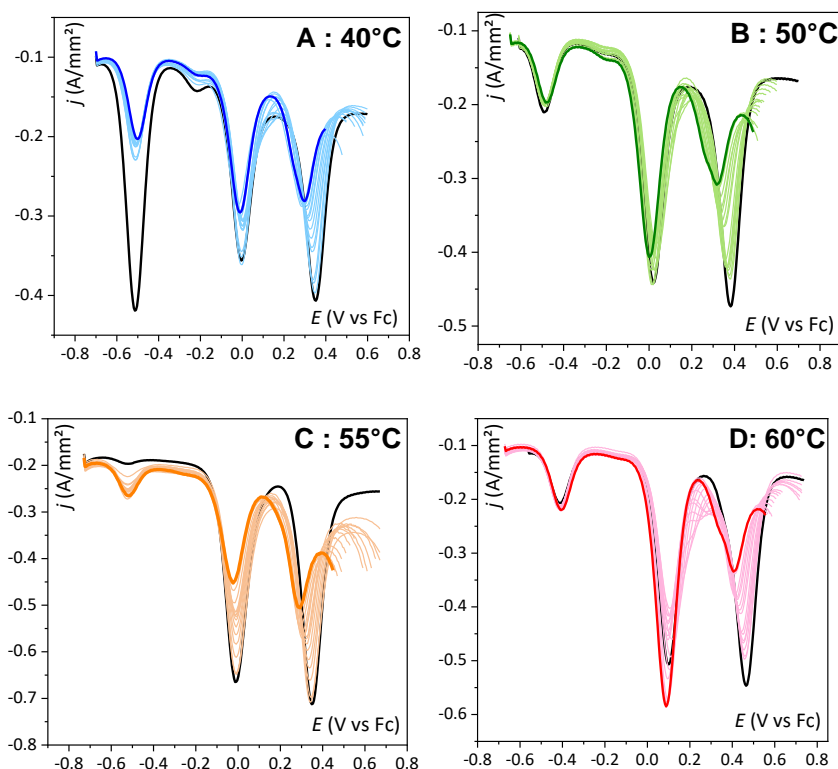


Figure 90: SWVs du I-Me<sub>3</sub>TTF [0.5 mM] dans [Me-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] en absence (courbe noire) et en présence de 100 équivalents de TBACl. A) 40°C, B) 50°C et C) 55°C et D) 60°C. f = 15Hz, Ep=-0.02 V, électrode de travail = GC 1.6mm, électrode de référence = AC vs DMFc.

La complexation [I-Me<sub>3</sub>TTF<sup>2+</sup> ; Cl<sup>-</sup>] a été étudiée à quatre températures différentes, 40°C, 50°C, 55°C et 60°C. Les SWVs (Figure 90) présentées montrent un déplacement de potentiel plus important sur la seconde vague d'oxydation que sur la première vague pour les quatre températures. La variation de potentiel ( $\Delta E^{\circ}_2$ ) diminue au fur et à mesure que la température augmente (de  $\Delta E^{\circ}_2 = -67 \pm 10$  à 40°C en bleu à  $\Delta E^{\circ}_2 = -54 \pm 3$  à 60°C en rouge). Cependant, pour ces 4 températures, la formation du complexe XB reste nettement quantifiable. Les valeurs mesurées de  $\Delta E^{\circ}_2$ ,  $K_{ox}$  et  $K_{red}$  pour chaque température sont répertoriées dans le Tableau 17 suivant:

Tableau 17: Constantes thermodynamiques et énergie libre due à la formation du complexe XB entre I-Me<sub>3</sub>TTF<sup>2+</sup> et les chlorures à différentes températures

T <sup>[a]</sup>	$\Delta E^{\circ}_2$ <sup>[b]</sup>	$K_{ox}$ <sup>[c]</sup>	$K_{red}$ <sup>[d]</sup>	$K_{ox}/K_{red}$ <sup>[e]</sup>	$\Delta G$ <sup>[f]</sup>
40	-67 ± 10	452 ± 40	17 ± 5	26	-16
50	-63 ± 4	270 ± 20	8 ± 3	34	-15
55	-62 ± 6	199 ± 31	5 ± 6	40	-14
60	-54 ± 3	136 ± 9	2 ± 2	68	-14

[a] Température d'étude (°C) ; [b] Variation de potentiel de la seconde vague d'oxydation du I-Me<sub>3</sub>TTF (mV); [c] Constante thermodynamique d'oxydation (M<sup>-1</sup>); [d] Constante thermodynamique de réduction (M<sup>-1</sup>); [e] ratio et [f] Energie libre (KJ·mol<sup>-1</sup>)

Les courbes de titrage pour chaque température sont représentées dans la Figure 91.A. La différence de variation de potentiel entre 40°C (-67 mV) et 60°C (-54 mV) est faible mais significative, et la pente de chaque courbe est bien distincte. À 40°C, la pente de la courbe est forte, une variation de potentiel de -20 mV peut s'observer dès l'ajout d'environ 5 eq de TBACl alors qu'à 60°C, l'ajout de 15 eq de TBACl

est nécessaire pour atteindre une variation de potentiel de -20 mV. La courbe à 60°C possède une pente plus faible et montre un processus plus difficile, donc à température plus élevée, la formation de la liaison XB est moins favorisée ; Ce résultat est en accord avec les données de la littérature. La vibration des molécules étant plus importantes, celle-ci peut limiter la stabilité de la formation de liaison faible comme la XB.

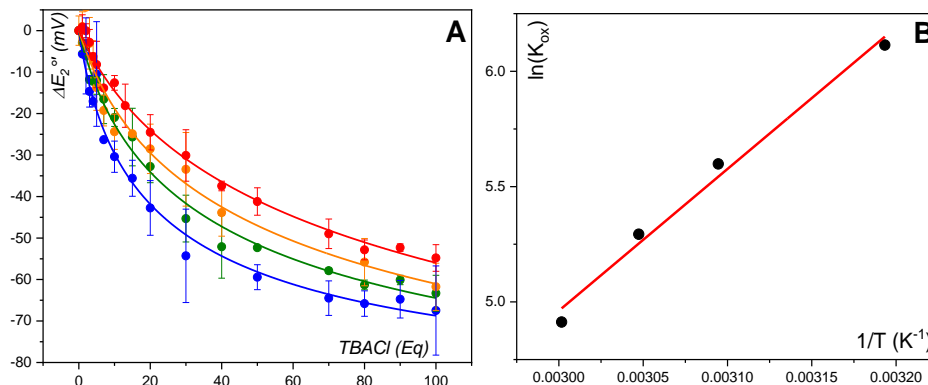


Figure 91: Calcul des paramètres thermodynamiques du système. A) Variation du potentiel redox du couple **I-Me<sub>3</sub>TTF<sup>+/2+</sup>** ( $\Delta E^{\circ 2}$ ) en mV en fonction de la concentration croissante de TBACl dans [Me-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] à 40°C (courbe bleu), 50°C (courbe verte), 55°C (courbe orange) et 60°C (courbe rouge). B) Régression linéaire de la loi de Van't Hoff.

Les valeurs  $K_{ox}$  et  $K_{red}$  sont inversement proportionnelles à la température (Tableau 17) ce qui signifie que l'énergie libre ( $\Delta G$ ) de la liaison devient plus négative. [78]

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (35)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (36)$$

$$\ln K = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R T} \quad (37)$$

Le complexe [Cl<sup>-</sup>; I-Me<sub>3</sub>TTF<sup>2+</sup>] se forme lors de l'oxydation du I-Me<sub>3</sub>TTF, les constantes  $K_{ox}$  sont donc utilisées pour le calcul de  $\Delta G$  selon l'équation (35) à chaque température étudiée et reportées dans le Tableau 17. Nous trouvons l'énergie libre de liaison moyenne de  $\Delta G = -15 \pm 1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Le signe négatif du  $\Delta G$  traduit la stabilité thermodynamique du complexe. La valeur est en accord avec la gamme d'énergie d'une interaction faible entre 5 et 180  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . [19]

Il est d'usage d'utiliser la variation d'enthalpie ( $\Delta H$ ) comme une mesure de la force d'interaction dans la formation d'un complexe A-B. Plus  $\Delta H$  est négatif, plus la liaison formée est forte. Mais d'un point de vue thermodynamique, c'est la variation d'énergie libre  $\Delta G$  qui est importante. La stabilité thermodynamique nécessite un  $\Delta G$  négatif à une température donnée. [29]

La combinaison des équations (35) et (36) met en évidence la relation de Van't Hoff (37). A partir d'une régression linéaire (Figure 91.B) nous pouvons extraire enthalpie du système,  $\Delta H = -51 \pm 4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Des enthalpies du même ordre de grandeur ont été mesurées par ITC entre des dérivés imidazoliums iodés bidentes et du Cl<sup>-</sup> avec  $\Delta H = -15 \pm 1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . [230] Des paramètres thermodynamiques de même ordre de grandeur ont été déterminés pour la formation d'un complexe XB à partir de données de titrage à différentes températures. Ceux-ci ont été déterminés à partir d'expériences RMN <sup>19</sup>F pour la formation d'une liaison XB entre un complexe de Nickel fluoré (XBA) et du I-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> (XBD). Un  $\Delta H = -26 \pm 1$

$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  a été calculé pour des températures comprises entre  $-17$  et  $81^\circ\text{C}$ .<sup>[231]</sup> Ces valeurs sont relativement proches de celle que nous avons obtenues.

En conclusion, la variation de potentiel dépend de la température d'étude. Les énergies calculées pour ce système correspondent à la formation d'une liaison faible, ce qui conforte la formation du complexe XB. Celui-ci est donc déstabilisé par l'augmentation de la température mais reste quantifiable dans la gamme étudiée.

### 4.3.3 Influence de la nature du liquide ionique

Pour finir, nous avons voulu mesurer l'impact de la nature du IL sur la formation du complexe XB  $[\text{I-Me}_3\text{TTF}^{2+}; \text{Cl}^-]$ .

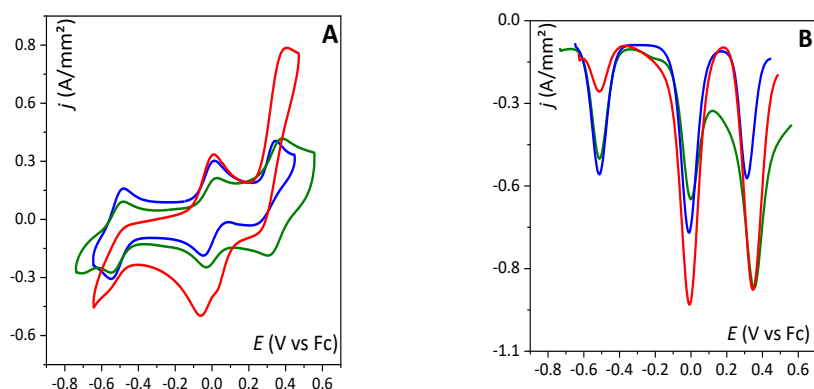


Figure 92:  $\text{I-Me}_3\text{TTF}$   $[0.5 \text{ mM}]$  dans  $[\text{EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  (courbe bleue) à  $T=40^\circ\text{C}$ ,  $[\text{Me-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  (courbe verte) à  $T=40^\circ\text{C}$  et  $[\text{I-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  (courbe rouge) à  $T=60^\circ\text{C}$ . électrode de travail = GC de 1.6 ou 3 mm, électrode de référence = AC vs DMFc. A) CV (SCAN 2)  $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  et B) SWV  $f = 15\text{Hz}$ ,  $E_p = -0.02 \text{ V}$ .

Dans le cas du  $[\text{Me-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  (Figure 92 en vert), les deux vagues sont réversibles mais dans  $[\text{EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  (Figure 92 en bleu) et encore plus dans  $[\text{I-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  (Figure 92 en rouge) la seconde vague correspondant au  $\text{I-Me}_3\text{TTF}^{\bullet+}/\text{I-Me}_3\text{TTF}^{2+}$  perd en réversibilité. Le potentiel des deux vagues du  $\text{I-Me}_3\text{TTF}$  est légèrement déplacé vers des potentiels moins positifs dans  $[\text{EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  ( $E^{\circ\prime}_1 = -16 \text{ mV}$  et  $E^{\circ\prime}_2 = 295 \text{ mV}$ ) et dans  $[\text{I-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  ( $E^{\circ\prime}_1 = -13 \text{ mV}$  et  $E^{\circ\prime}_2 = 335 \text{ mV}$ ) (Tableau 18) par rapport au potentiel mesuré dans  $[\text{Me-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  ( $E^{\circ\prime}_1 = 5 \text{ mV}$  et  $E^{\circ\prime}_2 = 353 \text{ mV}$ ).

Tableau 18: Potentiels standards apparents  $E^{\circ\prime}$  du  $\text{I-Me}_3\text{TTF}$  mesurés dans les liquides ioniques  $[\text{EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  (à  $40^\circ\text{C}$ ),  $[\text{Me-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  (à  $40^\circ\text{C}$ ) et  $[\text{I-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  (à  $60^\circ\text{C}$ ).

Solvant <sup>[a]</sup>	$E^{\circ\prime} (\text{I-Me}_3\text{TTF} / \text{I-Me}_3\text{TTF}^{\bullet+})$ <sup>[b]</sup>	$E^{\circ\prime} (\text{I-Me}_3\text{TTF}^{\bullet+} / \text{I-Me}_3\text{TTF}^{2+})$ <sup>[b]</sup>
$[\text{Me-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$	$5 \pm 1$	$353 \pm 3$
$[\text{EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$	$-16 \pm 1$	$295 \pm 4$
$[\text{I-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$	$-13 \pm 1$	$335 \pm 16$

[a] le IL solvant. [b] potentiel standard apparent en mV vs Fc.

En présence de 100 eq de  $\text{Cl}^-$ , on observe une variation de potentiel du couple  $\text{I-Me}_3\text{TTF}^{\bullet+}/2+$  de  $\Delta E^{\circ\prime}_{\text{Me-EMim}^+} = -67 \pm 10 > \Delta E^{\circ\prime}_{\text{EMim}^+} = -32 \pm 1 > \Delta E^{\circ\prime}_{\text{I-EMim}^+} = -4 \pm 2$ . Selon nos précédentes expériences, nous utilisons l'hypothèse que la dication de  $\text{I-Me}_3\text{TTF}$  est parfaitement libre de former une XB en présence de chlorure et atteint une variation de potentiel maximale de  $-67 \text{ mV}$  en présence de 100 eq de  $\text{Cl}^-$  (Figure 93.A). Ainsi, une variation de potentiel plus faible signifie que la formation de ce complexe est

limitée. Comme observé en milieu organique en présence des sels imidazolium en tant qu'électrolyte support, la présence de  $\text{EMim}^+$ , donneur de liaison hydrogène, limite la formation de complexe  $[\text{I-Me}_3\text{TTF}^{2+}; \text{Cl}^-]$ . Le  $[\text{EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  étant en large excès, celui-ci solvate les chlorures, limitant ainsi leurs interactions avec le  $\text{I-Me}_3\text{TTF}^{2+}$ . Ainsi la variation de potentiel du  $\text{I-Me}_3\text{TTF}^{2+}$  est plus faible (-32 mV à 100 eq de  $\text{Cl}^-$ ) (Figure 93.B). La force de l'interaction entre le  $[\text{EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  et le  $\text{Cl}^-$  a été mesurée précédemment par RMN  $^1\text{H}$  et présente une constante d'association de  $K = 20 \text{ M}^{-1}$  sur le proton en C2.

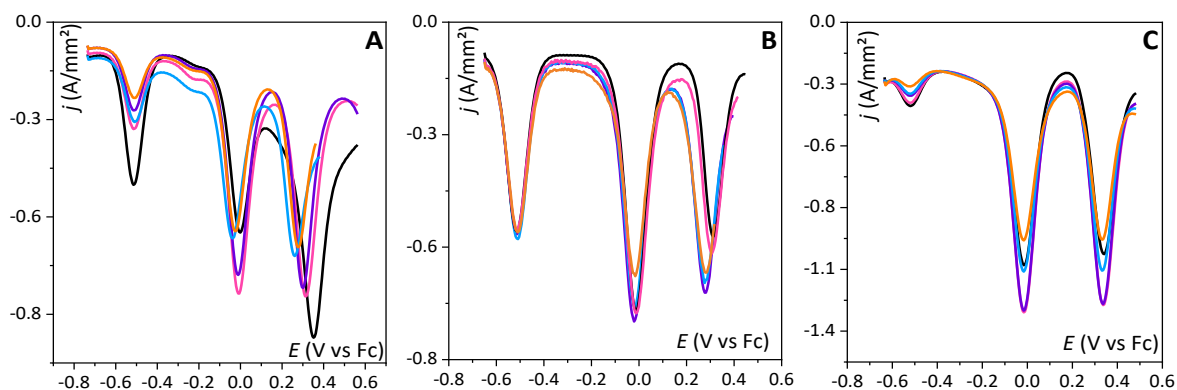


Figure 93: SWVs du dérivé  $\text{I-Me}_3\text{TTF}$  [0.5 mM] dans **A)**  $[\text{Me-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  à  $T=40^\circ\text{C}$  ; **B)**  $[\text{EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  à  $T=40^\circ\text{C}$  ; et **C)**  $[\text{I-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  à  $T=60^\circ\text{C}$ . En absence (courbe noire) et en présence de 10 (courbe Rose), 20 (courbe violette), 50 (courbe bleue) et 100 équivalents de TBACl (courbe orange).  $f = 15\text{Hz}$ ,  $E_p = -0.02 \text{ V}$ , électrode de travail = GC 1.6mm, électrode de référence = AC vs DMFc.

Dans le cas du  $[\text{I-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$ , la variation de potentiel peut être considérée comme nulle, ce qui signifie que le chlorure n'interagit quasiment pas avec le dérivé TTF (Figure 93.C). Comme pour son homologue protoné, la présence de  $[\text{I-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$ , donneur de liaison halogène, limite la formation de complexe  $[\text{I-Me}_3\text{TTF}^{2+}; \text{Cl}^-]$ . Le  $[\text{I-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  étant en large excès, celui-ci solvate les chlorures, empêchant ainsi leurs interactions avec le  $\text{I-Me}_3\text{TTF}^{2+}$ . La force de l'interaction entre le  $[\text{I-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  et le  $\text{Cl}^-$  a été mesurée précédemment par RMN  $^1\text{H}$  et présente une constante d'association plus forte ( $K = 119 \text{ M}^{-1}$ ) qu'avec le  $[\text{EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  expliquant ainsi le comportement obtenu.

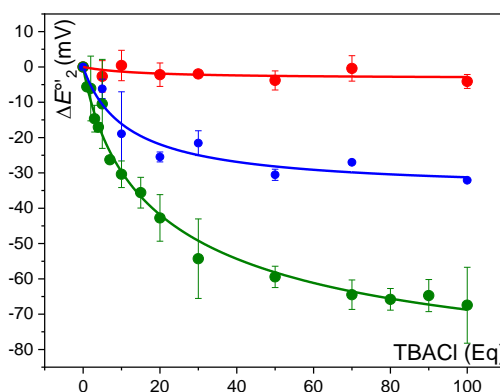


Figure 94 : Variation du potentiel redox du couple  $\text{I-Me}_3\text{TTF}^{+/2+}$  ( $\Delta E^{\circ_2}$ ) en mV en fonction de la concentration croissante de TBACl dans  $[\text{Me-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  à  $40^\circ\text{C}$  (courbe verte),  $[\text{EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  à  $40^\circ\text{C}$  (courbe bleue) et  $[\text{I-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  à  $60^\circ\text{C}$  (courbe rouge).

Nous obtenons les constantes d'affinité suivantes :  $K_{ox}^{(2)} = 452 \pm 40 \text{ M}^{-1}$  dans **[Me-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]** et  $K_{ox}^{(2)} = 323 \pm 106$  dans **[EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]** (Figure 94). Comme attendu, les  $K$  mesurées dans le liquide ionique pur sont plus faibles que celles mesurées en milieu organique ( $K_{ox}^{(2)} = 1429 \pm 68$  dans **[Me-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]/DMF** et  $K_{ox}^{(2)} = 605 \pm 61$  dans **[EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]/DMF**). De plus, les constantes sont plus grandes dans le **[Me-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]** que dans **[EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]** où la formation du complexe est limitée par la compétition entre le solvant (**[EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]**) et la sonde TTF. Le **[I-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]** ayant une grande affinité pour le chlorure, celui-ci n'a pas la capacité de former un complexe avec le **I-Me<sub>3</sub>TTF**, aucune constante d'affinité ne peut donc être extraite dans ce milieu. La force XBD du **[I-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]** est certainement du même ordre de grandeur que le **I-Me<sub>3</sub>TTF<sup>2+</sup>** cependant, la présence d'un grand excès de **[I-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]** défavorise toute interaction de la sonde TTF avec Cl<sup>-</sup>.

## 4.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré que l'activation électrochimique de la liaison halogène (XB) était possible dans un électrolyte aussi polaire qu'un liquide ionique. En changeant d'une manière réversible l'état d'oxydation de dérivés TTF monoiodés, la formation de la liaison XB était cependant observable et quantifiable uniquement pour le dication. Le radical cation est quant à lui bien trop stabilisé dans le liquide ionique. La variation de potentiel d'oxydation dans le **[Me-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]** pur est similaire à celle observée dans le DMF avec le liquide ionique en tant qu'électrolyte support. La cinétique de la réaction est modifiée et les constantes d'affinité déterminées sont légèrement plus faibles dans le IL pur que celles mesurées en milieu organique. La formation du complexe **[I-Me<sub>3</sub>TTF<sup>2+</sup> ; Cl<sup>-</sup>]** dépend également de la température, celle-ci est défavorisée lorsque la température augmente.

La différence de l'affinité entre les imidazoliums protonés **EMim<sup>+</sup>** et iodés **I-EMim<sup>+</sup>** vis-à-vis de Cl<sup>-</sup> est moins importante dans le liquide ionique pur que dans le DMF. En effet, le chlorure est fortement solvaté par les ILs, ce qui limite la formation du complexe **[I-Me<sub>3</sub>TTF<sup>2+</sup> ; Cl<sup>-</sup>]**. Cet effet est tellement important dans l'IL iodé **[I-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]** grâce à la formation de XB, qu'aucune variation de potentiel n'a pas pu être observée.

L'électrochimie est donc un outil capable de distinguer et de quantifier les liaisons non-covalentes de type XB dans un milieu très polaire et riche en interactions diverses et compétitives.

Dans le prochain chapitre, le cation imidazolium iodé, XBD fort, sera étudié et comparé à d'autres XBD tels que les iodoliums et un iodoperfluoroalcanes. Ainsi, la modularité de la liaison XB sera étudiée cette fois ci à l'aide d'accepteurs XB (XBA) électrochimiquement actifs, les quinones.

# **CHAPITRE 5 : DÉRIVÉS IODÉS**

## **HYPervalENTS VERS DES XBD FORTS ?**





Du fait de leur utilisation dans le domaine biologique, technologique et environnemental, l'habilité à détecter de façon sélective des molécules et des anions présente un intérêt primordial pour de nombreuses applications.[88] Alors que la reconnaissance et la capture de cations ont fait l'objet d'études pendant des décennies, la reconnaissance et la détection d'anions ont été moins documentées du fait d'une plus grande difficulté à mettre en évidence ce phénomène,[88] principalement en raison de leur géométrie souvent plus complexe, leur dépendance au pH et de leur hydratation intrinsèque forte.[232,233] La reconnaissance supramoléculaire d'anion repose essentiellement sur la liaison hydrogène (HB), les interactions  $\pi$ -anion et les interactions électrostatiques. Mais plus récemment, d'autres interactions non covalentes telles que la liaison halogène (XB) ont été exploitées offrant de nouvelles perspectives.[234] Dans ce chapitre, nous nous concentrerons sur la reconnaissance moléculaire par la formation de liaisons halogènes électro assistées. Ainsi, la force de nouveaux donneurs XB sera évaluée vis-à-vis de différentes bases de Lewis, allant d'ions halogénures à des molécules neutres. De plus, nous étudierons la modification des propriétés électrochimiques en fonction de la variation structurelle des molécules XBD traduisant son effet sur la force de la liaison halogène formée.

## 5.1 Donneur de liaisons halogènes à base de dérivés iodés (III) : Propriétés et applications

L'iode, se distingue des autres halogènes stables par plusieurs aspects, deux de ses caractéristiques particulières ont été exploitées à travers des composés organiques iodés: (i) la possibilité de former de fortes liaisons halogènes avec des bases de Lewis et (ii) l'existence de divers composés hypervalents stables, essentiellement des dérivés de l'iode trivalent. Ces composés d'iode hypervalent offrent une vaste gamme de motifs structuraux et de réactivités.[235–238] Des dérivés de l'iode (III) avec des ligands à base d'oxygène (tels que les réactifs de Koser **1** et PIDA **2**, Figure 95) ont été utilisés en tant qu'agents oxydants pour de nombreuses réactions, telles que les  $\alpha$ -oxydations du carbonyle,[239,240] les déaromatisations du phénol,[241] et les fonctionnalisations d'alcène.[242]

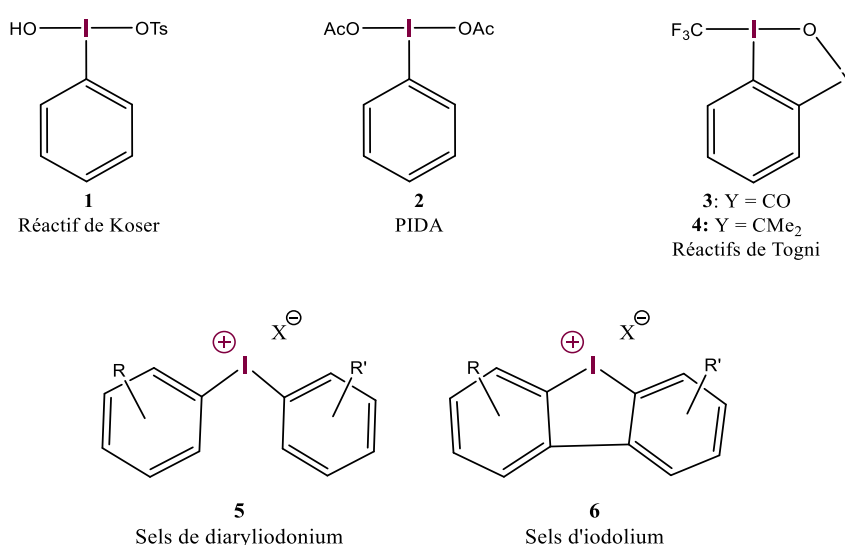


Figure 95: Molécules d'iode hypervalent (III)

Les composés iodés (III) de deux groupes aryliques ont été largement utilisés comme sources d'aryl électrophile.[243] Les réactifs diaryliodoniques (Figure 95) présentent généralement une géométrie en forme de T entre l'iode et les groupes aryles complétés par une troisième interaction avec le contre-ion. Cette dernière est formée en allongement d'une liaison aryl-iode et peut-être de force variable. Jusqu'en 2017 environ, tous les XBD qui étaient explicitement conçus pour agir par cette interaction étaient basés sur des dérivés de l'iode (I), c'est-à-dire, des substituants halogènes terminaux. Même si on connaît en principe l'acidité de Lewis des composés d'iode(III), et malgré l'inclusion spécifique d'espèces hypervalentes dans la définition officielle de liaison halogènes,[1] l'utilisation rationnelle de composés comme donneur de liaison halogène faisait défaut. Grâce à leur grande acidité de Lewis et leur capacité à former jusqu'à deux XB simultanées (Figure 96), ces composés offrent de nouvelles possibilités dans l'étude de la liaison halogène.

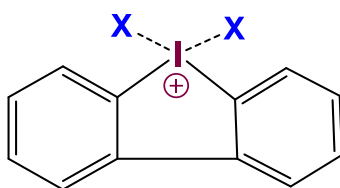


Figure 96: Complexation biaxiale d'un cation iodolium.

Cette partie fournira tout d'abord plus de contexte sur certaines questions fondamentales, y compris les contributions des interactions électrostatiques,[244] transfert de charge et la dispersion de l'énergie globale dans le cadre des liaisons spécifique dues à un XBD hypervalent, puis, elle donnera un aperçu de la quantification de l'acidité de Lewis à base d'iode (III). Les paramètres thermodynamiques pour la liaison de bases de Lewis faibles avec une variété de composés d'iode (III) ont récemment été déterminés et l'influence des modifications structurales a été élucidée. Enfin quelques applications de l'acidité de Lewis des dérivés organiques d'iode (III) permettant d'agir comme des organocatalyseurs seront présentées.

### 5.1.1 Synthèses des iodoliums

La préparation de dérivés dibenziodolium a été reportée par différents groupe de recherche.[245–247] Le protocole retenu, présenté ci-dessous (Figure 97) résume les étapes de la synthèse des différents composés iodolium étudiés dans le cadre de ma thèse. La première étape consiste en une substitution du groupe  $\text{NH}_2$  d'un dérivé de biphényl-2-amine (**BiPh-NH<sub>2</sub>**) par un atome d'iode lors d'une diazotation suivie par une réaction de Sandmeyer. Le produit **BiPh-I** subit une cyclisation en présence de l'oxydant m-CPBA en présence d'acide triflique (TfOH) formant ainsi le triflate d'iodolium (**IDL<sup>+</sup>OTf<sup>-</sup>**). Les sels de Barf d'iodolium (**IDL<sup>+</sup>Barf<sup>-</sup>**) et chlorure d'iodolium (**IDL<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>**) sont obtenus par métathèse respectivement en présence de  $\text{NaBarF}_4$  et  $\text{NaCl}$ .

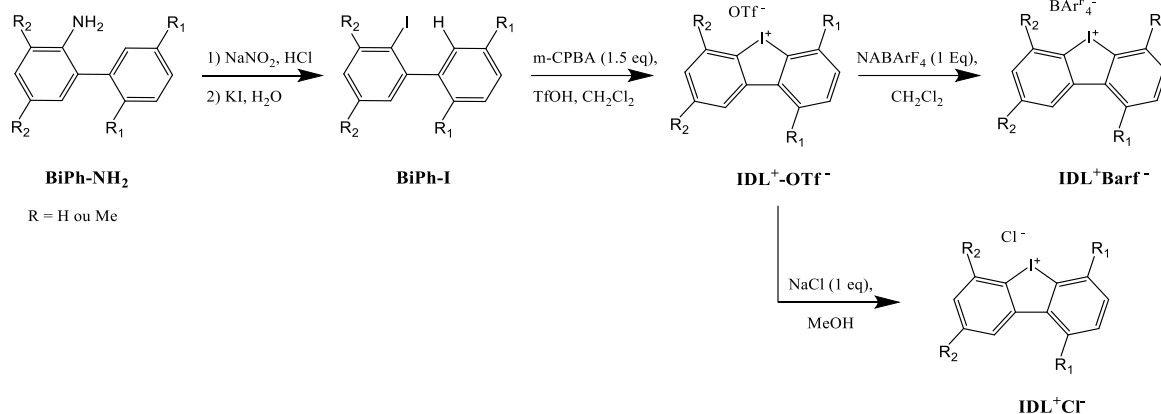


Figure 97: Synthèse possible des dérivés iodoliums[245–247]

La substitution des groupements phényles est définie en amont par le choix du composé diphenylamine de départ.

Tous les dérivés hypervalents qui ont été utilisés dans le cadre de ma thèse ont été fournis par le groupe de Stefan Huber à l'Université de Bochum et plus particulièrement par D. Reinhard et Dr. F. Heinen. L'affinité entre et les chlorures a été quantifiée par ITC [79] pour la formation du complexe 1:1 diphenyliodonium/chlorure.. Pour le composé **5** on a  $K_{5/Cl} = 6.29 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$  et pour le composé **6** on a  $K_{6/Cl} = 2.27 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}$  ont été déterminées dans l'ACN montrant une forte affinité de ces dérivés XBDs avec la base de Lewis ( $\text{Cl}^-$ ).

### 5.1.2 Relation structure/réactivité

Les composés d'iode trivalents (III) présentent une liaison à 3-centre-4-électrons (3c 4e). Cette liaison implique deux ligands opposés l'un à l'autre de chaque côté d'un atome d'iode. Selon le modèle de Rundle-Pimentel, l'atome d'iode interagit avec les deux ligands, via des orbitales *p*. [248] La combinaison de ces trois orbitales atomiques *p* produit une orbitale liante, une orbitale non liante et une orbitale anti-liante, dont seulement les deux premières sont occupées. La densité des électrons de l'orbitale non-liante est localisée sur les ligands, conduisant à de fortes interactions électrostatiques entre l'iode déficient en électrons et les ligands riches en électrons. De plus, à partir d'un point de covalence, chaque liaison a un ordre  $\frac{1}{2}$  et sera donc relativement faible, c'est pourquoi l'échange de ligand est relativement facile dans le cas de l'iode(III). [249]

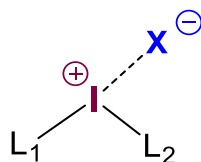
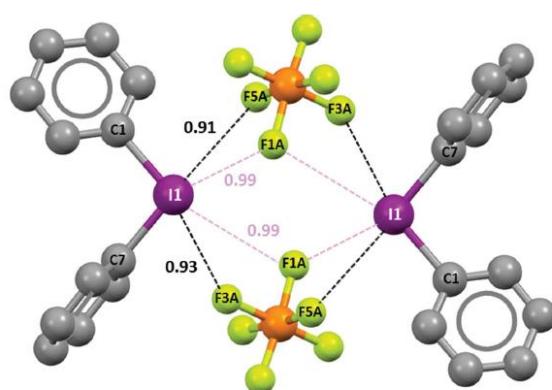


Figure 98: Coordination des composés iodés trivalents en forme de T avec deux ligands ( $L_1$  et  $L_2$ ) et le contre-ion ( $X^-$ ).

Les composés d'iode trivalents(III) se coordinent en forme de T, dans laquelle les deux ligands se faisant face sont impliqués dans la liaison 3c 4e, tandis que le troisième forme une liaison covalente classique avec de l'iode. Les sels de diaryliodonium et leurs dérivés sont stables à l'air et à l'humidité à

température ambiante,[250] à condition que le troisième ligand (ou contre-ion) soit faiblement coordonné. Lorsque le troisième ligand est une base de Lewis faiblement coordonnée, il est probablement plus ou moins dissocié en solution. Dans ce cas, un ion iodonium est formé et le sel peut être considéré comme un adduit de type liaison halogène, le cation iodonium étant le donneur de liaison halogène et l'anion étant la base de Lewis (Figure 98).[251,252]

La dissociation d'un ligand introduit un nouveau déficit électronique. Ainsi, les composés d'iode(III) cationique du type  $R_2I^+$  présentent deux zones de faible densité électronique directement opposées aux deux liaisons  $\sigma_{C-I}$ . [253] Elle réduit également la densité électronique globale autour de l'iode et augmente considérablement l'ampleur des maxima de potentiel électrostatique. Une activation similaire des réactifs d'iode neutre(III) peut être effectuée par la protonation d'un ligand. [253] L'atome d'iode de ces composés peut produire deux liaisons halogènes (Figure 96).



C-I...F angles: 179.30° (C7-I1...F5A) , 158.84° (C1-I1...F3A)

Figure 99: Représentation de la structure cristalline formée entre le composé 5 et l'anion  $PF_6^-$ . [252] Copyright © 2017, IUCr Journals.

Lorsque les trois ligands ont une force similaire, la relation conceptuelle avec la liaison halogène est différente. Ici, une interaction non covalente se formera sur un quatrième site de coordination de l'iode. La nature de tous les ligands influencera la force ainsi que la direction de cette liaison.

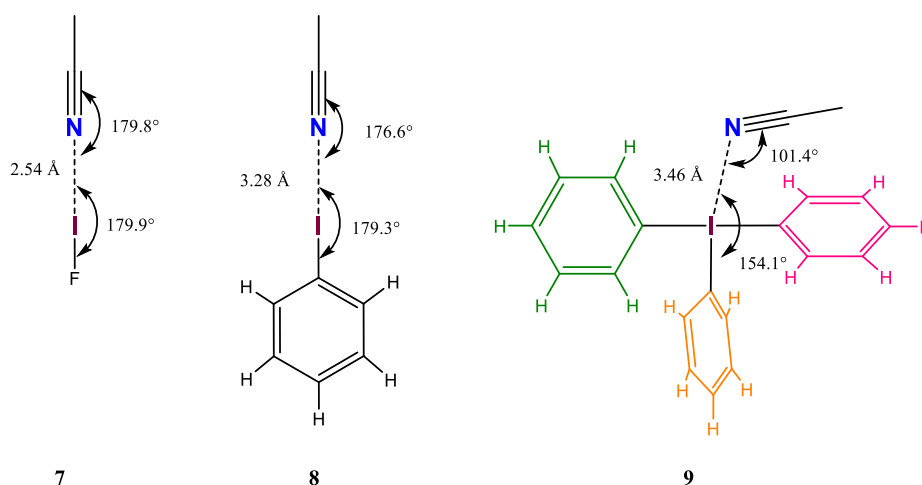


Figure 100: Formation d'adduits de type XB avec des donneurs XB iodés mono et hypervalent.

Par exemple, l'acétonitrile forme des adduits avec les composés d'iode(III) de diverses géométries (Figure 100). Bien que la liaison halogène dans les adduits ACN/iode(I) soit très linéaire (Figure 100. 7 et 8), ce n'est pas nécessairement le cas pour tous les adduits ACN/iode(III). Seuls les deux centres d'iode (III) les plus affaiblis électroniquement conduisent à des modes de complexation presque linéaires. Des angles  $N \cdots I-R$  allant de 152 à 175 degrés et des angles des angles  $C-N \cdots I$  allant de 88° à 116° ont été observés dans d'autres composés iodés(III).[253]

Les modes de liaison calculés décrits ci-dessus se retrouvent en effet aussi dans les structures à semi-conducteurs. Nous ne discuterons que de quelques exemples représentatifs pour les deux concepts mentionnés ci-dessus, à savoir  $R_2I^+$  et  $R_3I$ . Les halogénures diphenyliques forment des dimères à l'état solide et dont la structure cristalline a été résolue par Alcock et Countryman (Figure 101. 10).[254] Dans ces structures, chaque halogénure se lie aux deux centres iodés avec un angle  $I-X-I$  légèrement inférieur à 90 degrés (87° lorsque  $X=Cl$  et 85° lorsque  $X=I$ ). Ceci montre précisément la position idéale des sites  $\sigma$ -hole dans ce type de composé.

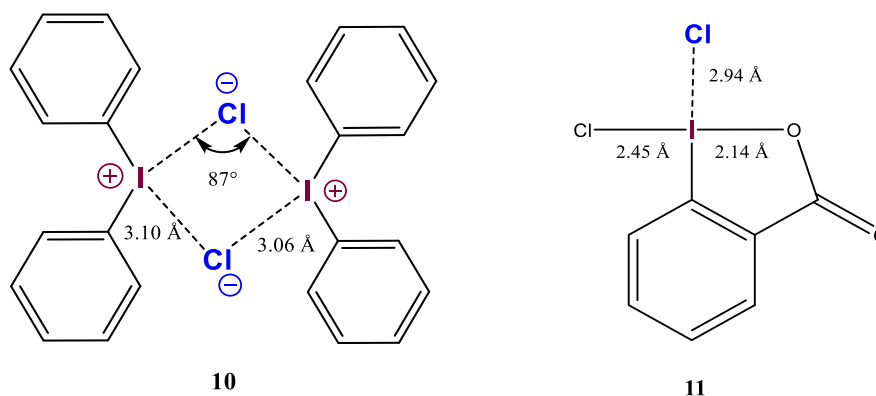


Figure 101: Représentations schématiques du chlorure de diphenyliodonium **10** et du chlorure de 1-chloro-1,2-benziodoxolin-3(1H)-one **11**.

Comme autre exemple, Koser et al. ont publié la structure cristalline de l'adduit entre le chlorure et le 1-chloro-1,2-benziodoxol-3-one (Figure 101).[255] Dans cette structure, le chlorure se lie directement le long de l'élongation de la liaison C-I, en accord avec d'études théorique.

### 5.1.3 Quantification de la liaison halogène : Stœchiométrie et constante d'affinité

Comme nous l'avons vu précédemment, les sels de diaryliodonium contenant des contre-ions non coordinant ont deux sites ( $\sigma$ -holes) de liaison à environ 90 degrés l'un de l'autre. En raison de la nature hautement directionnelle de la liaison halogène, la substitution des positions *ortho* d'un cycle gêne stériquement l'axe de la XB (Figure 102). Ainsi, selon le degré de substitution d'un dérivé diaryliodonium, on peut choisir de former des complexes XB avec deux BL, une BL ou même empêcher complètement la formation d'une XB.

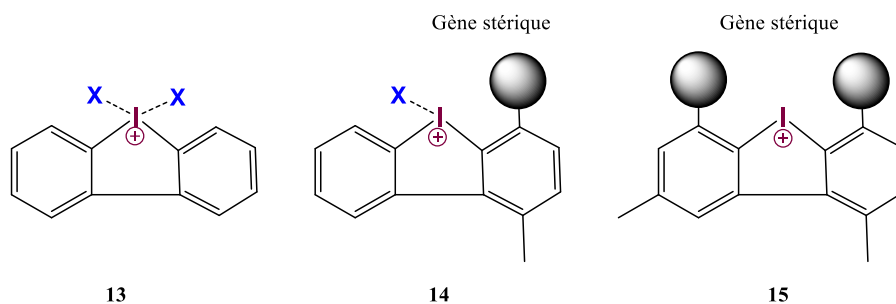


Figure 102: Concept de blocage de liaison halogène par gène stérique.

Huber et al. ont développé des ligands carbonylés qui permettent, grâce à leur géométrie spécifique, l'occupation des deux sites de liaison XB des sels diaryliodoniques cycliques.[256] Une étude théorique a permis d'identifier les dérivés du diméthyl-isophtalate **16** et du 3,3'-(1,2-phenylene)bis(N,N-diméthylpropiolamide) **17** comme ligands biaxiaux appropriés (Figure 103). Ils ont ainsi synthétisé les dérivés ester et amide de ces composés et mesuré leurs constantes d'association avec les sels diaryliodoniques cycliques par calorimétrie de titrage isotherme (ITC) et par RMN  $^1\text{H}$ . Ils trouvent  $K_a$  (13 vs 16) =  $16 \text{ M}^{-1}$  et  $K_a$  (13 vs 17) =  $8.3 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$  en RMN.

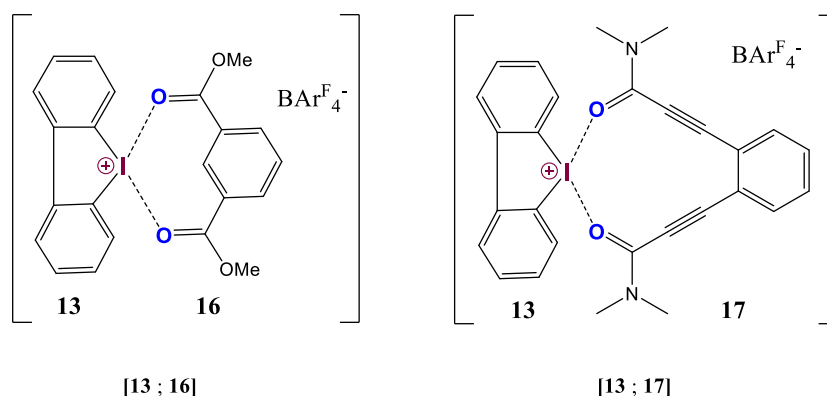


Figure 103: Complexation XB du dérivé **13** avec des ligands chélatés.

Par rapport aux dérivés linéaires analogues, ces ligands chélatants (**16** et **17**) ont donné lieu à des constantes avec le dibenzo[b,d]iodolium **13** plus grandes (Ex :  $K_a(\text{mono}) = 1.5 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}$  et  $K_a(\text{chélate}) = 8.3 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$ ). La co-cristallisation de **13** avec du diamide **17** a donné une structure confirmant la liaison biaxiale (Figure 104 gauche) avec  $d_{\text{I-O}} = 2.7 \text{ \AA}$ . D'autres complexes XB biaxiaux avec des bases de Lewis non chélatante ont également été étudiés, notamment le complexe formé entre le dérivé **13** et deux bromures (Figure 104 droite) avec  $d_{\text{I-Br}} = 3.2 \text{ \AA}$ . [257]

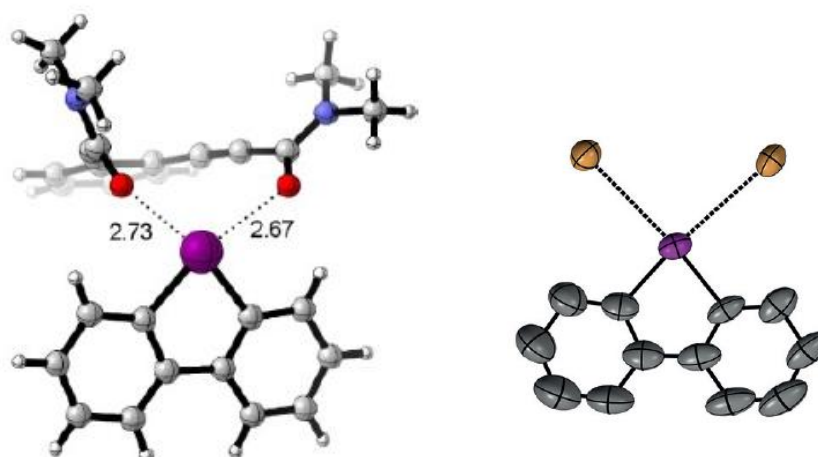


Figure 104: Structure cristalline du dérivé iodolium **13** avec le diamide **17** (gauche) et les bromures (droite).[256,257] © 2018 Wiley - VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim & Copyright © 2020 American Chemical Society.

### 5.1.4 Conclusion

Bien que les composés d'iode hypervalent(III) aient été utilisés longtemps avec beaucoup de succès comme réactifs oxydants, leur application en tant qu'acide de Lewis, et donc donneurs de liaisons halogènes, n'est apparue qu'au cours des dernières années et notamment la résolution de structure cristalline. Une quantification comparative de ce phénomène en solution n'a toutefois été rapportée qu'en 2017, et sur la base de ces données fondamentales, les premières applications en l'organocatalyse, présentées dans le chapitre suivant, sont apparues. Compte tenu de la force de liaison halogène élevée de ces composés (en particulier par rapport aux dérivés iodés (I)) et des options multiples pour ajuster les motifs de base, de nombreux développements fascinants peuvent être attendus au cours des prochaines années.

## 5.2 Détermination de la force des donneurs de liaison halogène étudiés

Le iodoperfluorohexane (**I-C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>**) est l'un des donneurs de liaison halogène neutre les plus forts. Celui-ci est bien connu de la littérature et a fait l'objet de nombreuses études notamment par notre équipe. Des expériences de compétition entre le donneur XBD **I-TTF<sup>+</sup>** et le **I-C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>** ont permis de mettre en évidence que ce dernier était un donneur très fort. Une constante d'affinité avec le Cl<sup>-</sup> en milieu organique a pu être déterminée ( $K = 700 \text{ M}^{-1}$ ).[99]

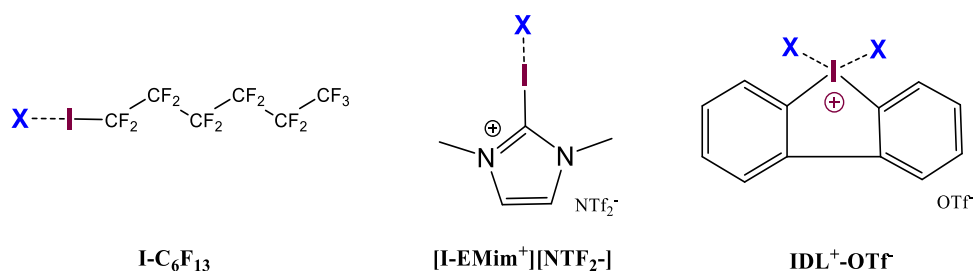


Figure 105: Structures des différents donneurs de liaison halogène étudiés.

En se basant sur ces expériences de compétition, nous avons voulu évaluer la force de différents XBD non électroactifs. Ainsi, trois donneurs ont été comparés, le **I-C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>**, le **I-EMim<sup>+</sup>**, et le dérivé Iodolium triflate **IDL<sup>+</sup>-OTf<sup>-</sup>** (Figure 105), le dernier étant un XBD bidentate. Toutes ces études se feront via un dosage compétitif vis-à-vis du **I-Me<sub>3</sub>TTF<sup>•+</sup>** et de **I-Me<sub>3</sub>TTF<sup>2+</sup>** générés in situ électrochimiquement.

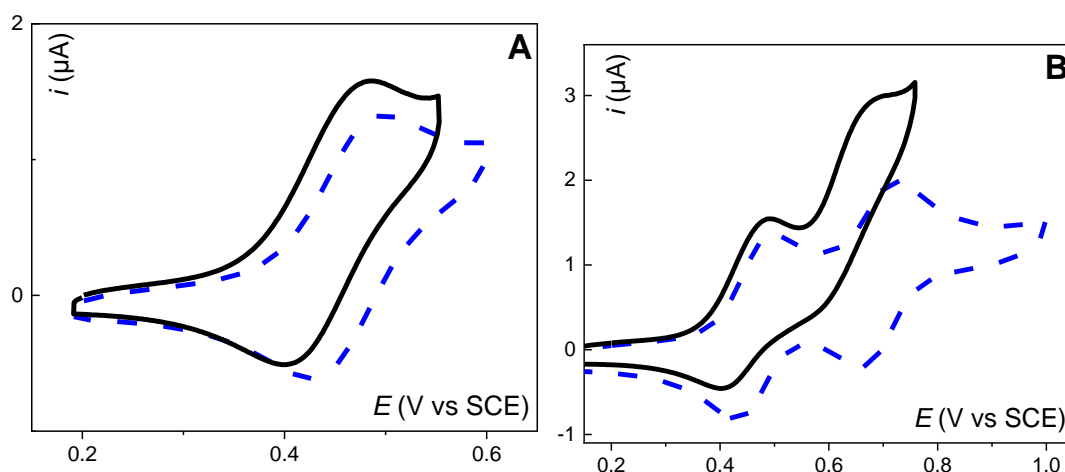


Figure 106 : CV (SCAN 2)s de **I-Me<sub>3</sub>TTF** (0.25 mM) en absence (bleu) et en présence (noire) de 50 eq de chlorures (TBACl) dans 0.1 M TBAPF<sub>6</sub>/DMF à 40°C vs SCE. WE : GC (d= 1.6 mm), CE : Pt et  $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . A) couple rédox **I-Me<sub>3</sub>TTF<sup>0/+</sup>** et B) les couples rédox **I-Me<sub>3</sub>TTF<sup>•+/•+</sup>** et **I-Me<sub>3</sub>TTF<sup>•+/2+</sup>**.

Une solution de **I-Me<sub>3</sub>TTF** (0.25 mM) dans une solution de 0.1 M TBAPF<sub>6</sub>/DMF thermostatée à 40°C est étudiée par CV. On observe comme attendu deux vagues réversibles à  $E^{\circ}_1 = 475 \pm 13 \text{ mV}$  pour le couple **I-Me<sub>3</sub>TTF/I-Me<sub>3</sub>TTF<sup>•+</sup>** et  $E^{\circ}_2 = 711 \pm 13 \text{ mV}$  pour **I-Me<sub>3</sub>TTF<sup>•+}/I-Me<sub>3</sub>TTF<sup>2+</sup></sup>** (Figure 106. courbe bleue). Après ajout de 50 eq TBACl (12.5 mM), on observe une variation vers des potentiels moins positifs sur les deux vagues avec :  $\Delta E^{\circ}_1 = -27 \pm 2 \text{ mV}$  et  $\Delta E^{\circ}_2 = -69 \pm 3 \text{ mV}$  (Figure 106. courbe noire). Cette variation indique la formation d'un complexe stabilisant entre les espèces oxydées du **I-Me<sub>3</sub>TTF** et du chlorure. Les réactions correspondant à la partie A en bordeaux du schéma carré (Figure 107) sont expliqués dans le premier chapitre 1.4.[99] Les constantes d'affinités de ces complexes sont :  $K_{\text{ox}}^{(1)}/K_{\text{red}}^{(1)} = 205 \pm 56 \text{ M}^{-1}/47 \pm 25 \text{ M}^{-1}$  pour le complexe **[I-Me<sub>3</sub>TTF<sup>•+</sup>;Cl<sup>-</sup>]** et  $K_{\text{ox}}^{(2)}/K_{\text{red}}^{(2)} = 976 \pm 133 \text{ M}^{-1}/21 \pm 11 \text{ M}^{-1}$  pour **[I-Me<sub>3</sub>TTF<sup>2+</sup>;Cl<sup>-</sup>]**

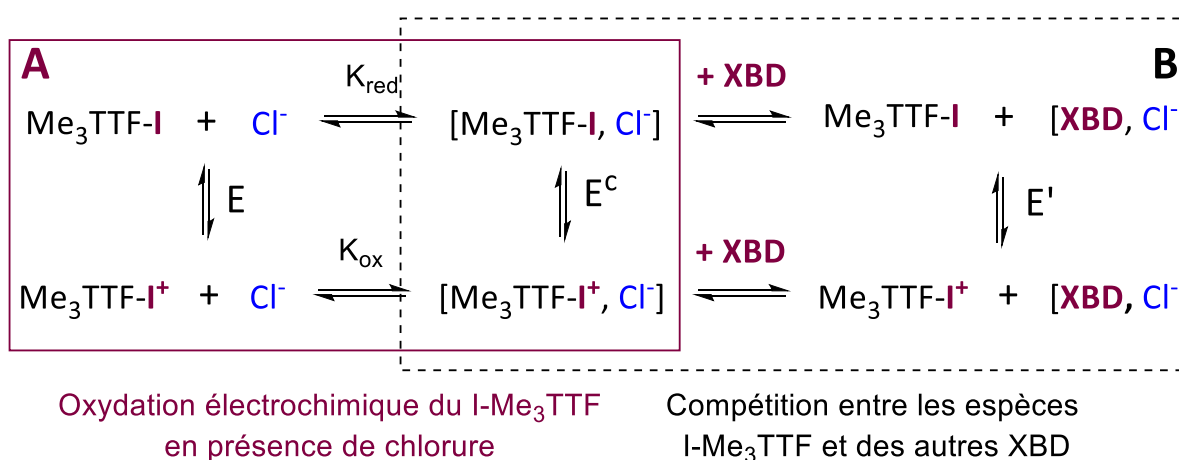


Figure 107: Schéma carré mettant en évidence les réactions de compétition entre XBD pour le couple **I-Me<sub>3</sub>TTF/I-Me<sub>3</sub>TTF<sup>•+</sup>**



La deuxième étape a consisté en l'introduction d'un nouveau donneur de XB compétitif (Figure 107.B). Dans un premier temps, nous avons décidé de travailler avec le I-C<sub>6</sub>F<sub>13</sub> connu pour être un fort donneur XB. Après l'addition de 90 éq. de I-C<sub>6</sub>F<sub>13</sub> dans une solution contenant I-Me<sub>3</sub>TTF et 50 éq. de Cl<sup>-</sup>, on peut noter un déplacement des potentiels vers des valeurs plus positives atteignant quasiment les potentiels enregistrés pour I-Me<sub>3</sub>TTF/I-Me<sub>3</sub>TTF<sup>•+</sup> en absence de Cl<sup>-</sup>. La variation de potentiel par rapport au potentiel de I-Me<sub>3</sub>TTF libre en solution, en présence uniquement d'électrolyte support, est de  $\Delta E^{\circ}_1 = -3 \pm 2$  mV pour 90 éq de I-C<sub>6</sub>F<sub>13</sub> ajouté. Pour atteindre une valeur de  $\Delta E^{\circ}_2 = -7 \pm 3$  mV pour la seconde vague, 250 éq de I-C<sub>6</sub>F<sub>13</sub> sont nécessaires (Figure 108 courbe rouge). Dans les deux cas, les vagues obtenues sont réversibles en accord avec les propriétés électrochimiques des TTF. La quantité nécessaire de I-C<sub>6</sub>F<sub>13</sub> pour retourner à l'état initial est beaucoup plus importante dans le cas de la seconde vague, en accord avec un donneur XBD dicationique plus fort que le monocationique.

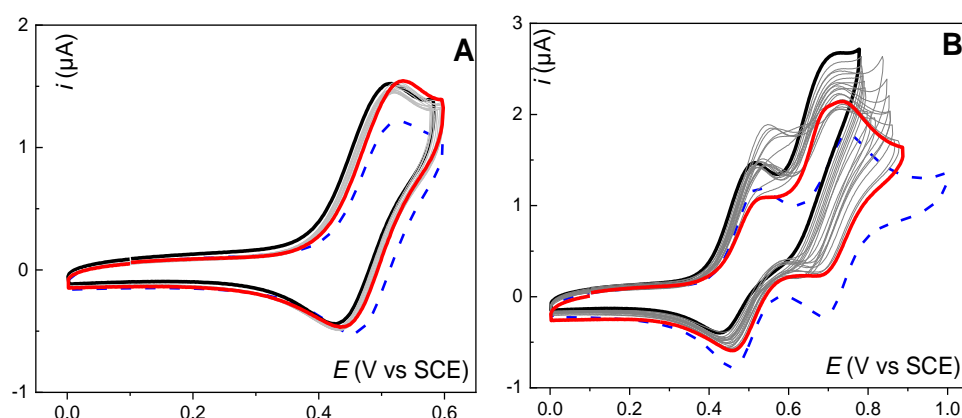


Figure 108 : CV (SCAN 2)s de I-Me<sub>3</sub>TTF (0.25 mM) dans TBAPF<sub>6</sub>/DMF 0.1 M à 40°C en absence (bleu) et en présence (noire) de 50 éq de chlorures (TBACl). Ajout croissant de I-C<sub>6</sub>F<sub>13</sub> (gris), ajout maximal (100 éq 1<sup>ère</sup> vague et 2500 éq 2<sup>nd</sup> vague) de I-C<sub>6</sub>F<sub>13</sub> (rouge). Ref : SCE. WE : GC (1.6 mm), CE : Ptet v = 100 mV.s<sup>-1</sup>. A) couple I-Me<sub>3</sub>TTF<sup>0/+</sup> et B) les couples I-Me<sub>3</sub>TTF<sup>0/+</sup> et I-Me<sub>3</sub>TTF<sup>•+/2+</sup>.

Les courbes de dosages obtenues montrent globalement une forme sinusoïdale avec deux plateaux pour les deux vagues (Figure 109). Le modèle mathématique utilisé dans le cas d'un dosage compétitif avec I-TTF/Cl/ I-C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>[99] n'est pas adapté pour simuler les courbes expérimentales de dosage. En effet, la courbe de titration (Figure 109 en rouge) qui en résulte est totalement différente des points expérimentaux (Figure 109 en bleu).

$$\Delta E^{\circ} = E^{\circ} - E^{\circ}_{ox/red} = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{\left[ 1 + K_{ox} \left( [LB]_0 - \frac{(K_{LA,LB} + [LB]_0 + [LA]_0) - \sqrt{(K_{LA,LB} + [LB]_0 + [LA]_0)^2 - 4[LB]_0[LA]_0}}{2}} \right) \right]}{\left[ 1 + K_{red} \left( [LB]_0 - \frac{(K_{LA,LB} + [LB]_0 + [LA]_0) - \sqrt{(K_{LA,LB} + [LB]_0 + [LA]_0)^2 - 4[LB]_0[LA]_0}}{2}} \right) \right]} \quad (38)$$

A = Dérivé TTF, LB le chlorure et LA le XBD compétitif.

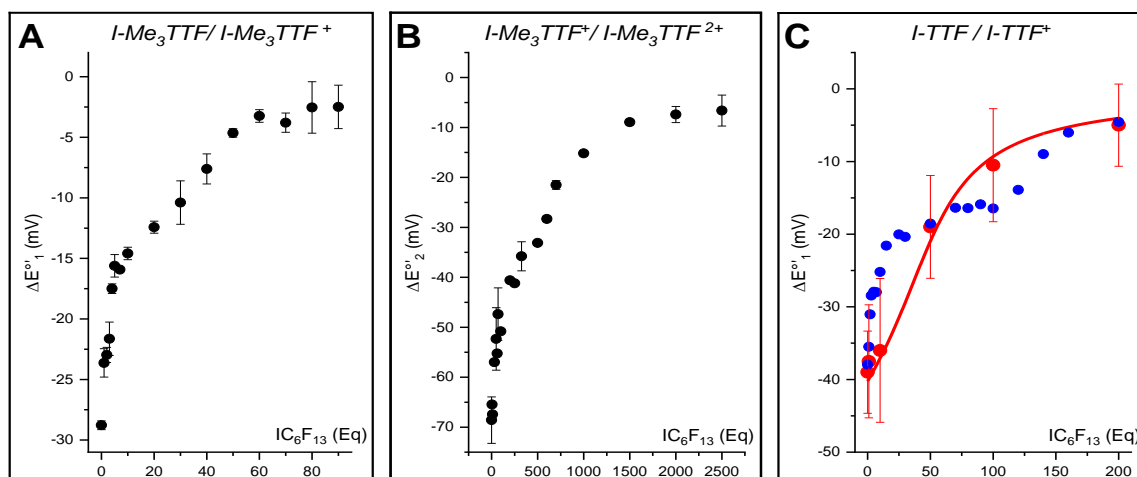


Figure 109: Corrélation entre le déplacement du potentiel de **I-Me<sub>3</sub>TTF** (0.25 mM) en présence de TBACl (50 Eq) et les concentrations croissantes de I-C<sub>6</sub>F<sub>13</sub> à 40°C. A) sur le couple redox I-Me<sub>3</sub>TTF<sup>0/+</sup>; B) à droite sur le couple I-Me<sub>3</sub>TTF<sup>+ /2+</sup> et C) sur le couple I-TTF<sup>0/+</sup> à 25°C

Des expériences similaires ont ensuite été réalisées, dans les mêmes conditions avec le **I-EMim<sup>+</sup>**. Pour atteindre le potentiel initial du I-Me<sub>3</sub>TTF, 40 éq. de **I-EMim<sup>+</sup>** sont nécessaires dans le cadre du couple I-Me<sub>3</sub>TTF/I-Me<sub>3</sub>TTF<sup>+</sup> avec  $\Delta E^{\circ}_1 = 0 \pm 2$  mV et 150 pour le couple I-Me<sub>3</sub>TTF<sup>+/I-Me<sub>3</sub>TTF<sup>2+</sup> avec  $\Delta E^{\circ}_2 = -5 \pm 2$  mV. (Figure 110 A et B. courbes rouge).</sup>

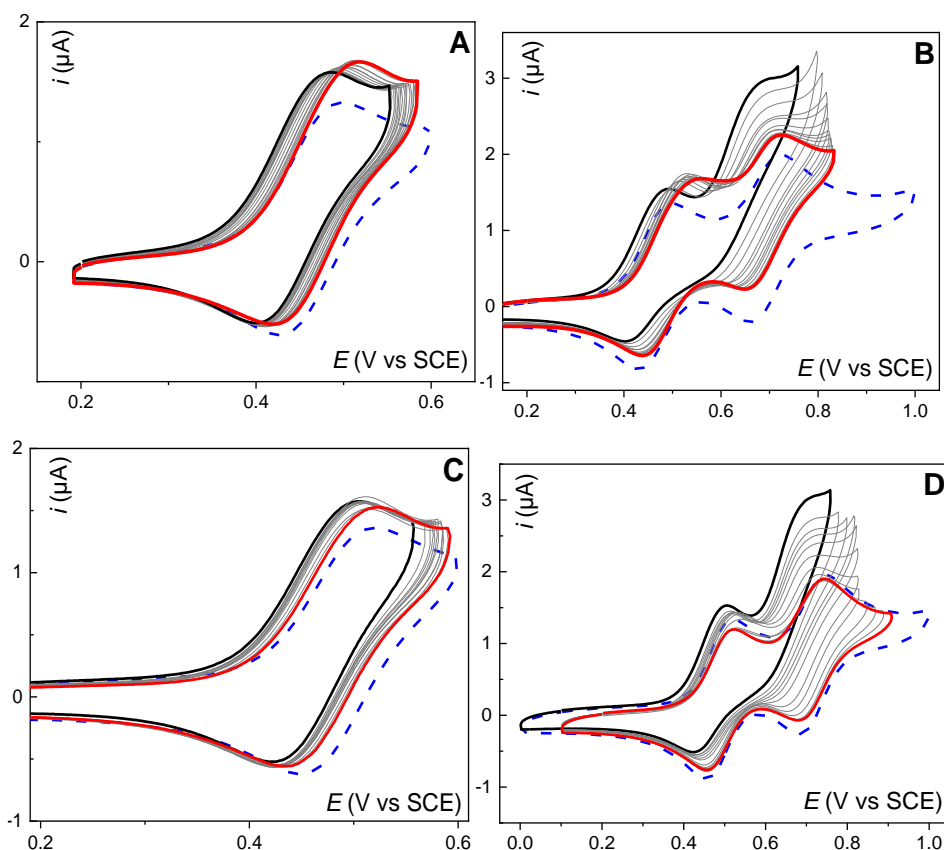


Figure 110: CV (SCAN 2)s de **I-Me<sub>3</sub>TTF** (0.25 mM) dans TBAPF<sub>6</sub>/DMF 0.1 M à 40°C en absence (Bleu) et en présence (Noire) de 50 eq de chlorures (TBACl). Ajout croissant de XBD (gris), ajout maximal de XBD (rouge) **A)** XBD = I-EMim<sup>+</sup> (ajout max : 50 eq) **B)** XBD = I-EMim<sup>+</sup> (Ajout max : 150 eq). **C)** XBD = IDL<sup>+</sup>-OTf (Ajout Max 25 eq) **D)** XBD = IDL<sup>+</sup>-OTf (Ajout Max 60 eq) Ref : SCE. WE : GC (1.6 mm), CE : Ptet v = 100 mV.s<sup>-1</sup>.

Comme précédemment avec  $I-C_6F_{13}$ , les CVs obtenues montrent clairement une très bonne réversibilité des deux vagues et une quantité nécessaire de  $I-EMim^+$  plus importante est ajoutée pour la seconde vague que pour la première.

Enfin, dans un troisième temps, l'affinité du iodolium ( $IDL^+-OTf^-$ ) vis-à-vis des chlorures a été étudiée dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment. Le iodolium représente un XBD cationique et bidentate. Après l'ajout de seulement 25 éq. de  $IDL^+-OTf^-$ , la variation de potentiel enregistré est de seulement  $\Delta E^{\circ}_1 = -3 \pm 1$  mV pour le couple  $I-Me_3TTF/I-Me_3TTF^{+}$ , 60 équivalents de  $IDL^+-OTf^-$  sont nécessaires pour le couple  $I-Me_3TTF^{+}/I-Me_3TTF^{2+}$  avec un  $\Delta E^{\circ}_2 = 1 \pm 2$  mV. (Figure 110 C et D courbe rouge). Les CVs obtenus montrent une meilleure réversibilité que les cas précédents et une quantité de  $IDL^+-OTf^-$  nécessaire plus importante est ajoutée pour la seconde vague.

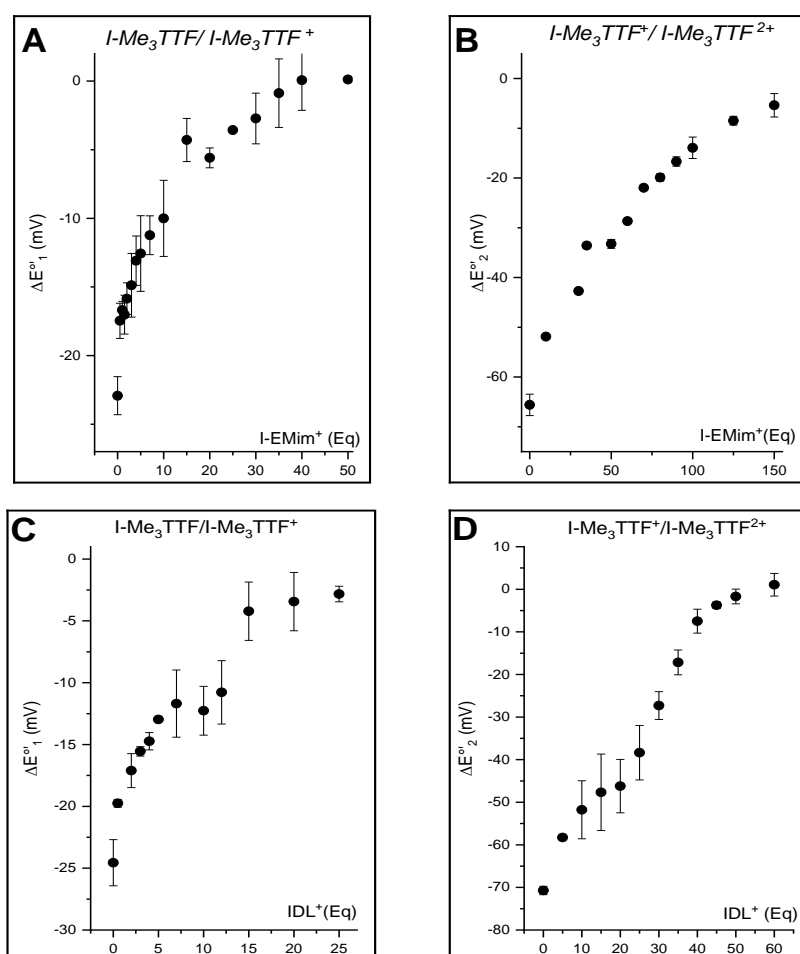


Figure 111: Corrélation entre le déplacement du potentiel de  $I-Me_3TTF$  (0.25 mM) en présence de TBACl (50 Eq) et les concentrations croissantes de XBD à 40°C. A Gauche sur le couple redox et à droite sur le couple  $I-Me_3TTF^{+}/I-Me_3TTF^{2+}$ . A)  $I-EMim^+$  sur  $I-Me_3TTF^{0/+}$  B)  $I-EMim^+$  sur  $I-Me_3TTF^{+}/I-Me_3TTF^{2+}$ , C)  $IDL^+$  sur  $I-Me_3TTF^{0/+}$  et D)  $IDL^+$  sur  $I-Me_3TTF^{+}/I-Me_3TTF^{2+}$ .

Les courbes de dosage obtenues montrent de nouveau une forme sinusoïdale avec une pente plus lente que pour le  $I-C_6F_{13}$ . On distingue comme précédemment 2 plateaux pour la seconde vague, mais seulement un sur la première (Figure 111 A et B). Le plateau de potentiel final est atteint avec moins d'équivalents de XBD et s'approche plus du potentiel de référence (en absence de chlorure) que dans le cas du  $I-C_6F_{13}$ . Ce résultat permet de conclure de façon qualitative que le cation  $I-EMim^+$  est un

meilleur donneur XBD que le dérivé perfluoré. Ceci s'explique par la présence d'une charge positive sur le cycle imidazolium induisant un appauvrissement en électron du cycle et donc une augmentation du  $\sigma$ -hole. La forme moins sigmoïdale de la courbe correspond davantage au modèle connu, cependant, la pente de la courbe reste trop importante pour être fittée par l'équation (38). Nous avons essayé d'affiner le modèle sans succès.

Comme dans le cas du **I-C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>**, les courbes de dosages obtenues présentent toutes deux une forme sinusoïdale avec 2 plateaux. (Figure 111 C et D). La quantité de **IDL<sup>+</sup>-OTf** (25 eq et 60 eq) ajoutée pour atteindre le plateau final est plus faible que pour **I-EMim<sup>+</sup>** (40 eq et 150 eq) et **I-C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>** (90 eq et 2500 eq) (Tableau 19), ce qui montre de façon qualitative que le **IDL<sup>+</sup>-OTf** est un meilleur donneur XBD parmi les trois étudiés.

Tableau 19 : Compétition XBD : variation de potentiel mesuré du **I-Me<sub>3</sub>TTF** à (0.25 mM) dans TBAPF<sub>6</sub>/DMF 0.1 M sur la première et la deuxième vague après ajout de compétiteur XBD en présence de 50 eq de chlorure à 40°C.

	<b>I-Me<sub>3</sub>TTF/I-Me<sub>3</sub>TTF<sup>•+</sup></b>		<b>I-Me<sub>3</sub>TTF<sup>•+</sup>/I-Me<sub>3</sub>TTF<sup>2+</sup></b>	
	Eq final	$\Delta E^{\circ'}_{1 \text{ final}}$	Eq final	$\Delta E^{\circ'}_{2 \text{ final}}$
<b>IDL<sup>+</sup></b>	25	-3 ± 1	60	1 ± 2
<b>I-EMim<sup>+</sup></b>	40	0 ± 2	150	-5 ± 2
<b>I-C<sub>6</sub>F<sub>13</sub></b>	90	-2 ± 3	2500	-7 ± 3

Pour conclure, les trois XBD étudiés peuvent être classés dans l'ordre de leurs forces relatives : **IDL<sup>+</sup>** > **I-EMim<sup>+</sup>** > **I-C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>**. À partir de ces résultats nous avons décidé de poursuivre et de nous intéresser aux différents dérivés iodolium. Notre objectif est d'étudier l'affinité de dérivés d'iodoliums pour différentes bases de Lewis. Deux techniques seront essentiellement utilisées, à savoir la voltamétrie cyclique et la RMN <sup>1</sup>H. Cette étude permettra de mettre en avant les différences et similitudes obtenues en fonction des techniques utilisées. Plusieurs paramètres seront également pris en compte à savoir la structure du cœur cationique du iodolium, la nature du contre-ion et du solvant. Tous ces paramètres devraient nous permettre d'établir des relations entre la structure et la réactivité qui pourraient se révéler cruciales dans des réactions de catalyse.

### 5.3 Détermination de la force donneuse de liaison halogène des Iodoliums par électrochimie

Dans cette partie nous avons étudié trois différents iodoliums, pouvant former un nombre différent de XB en fonction de la nature du cation, à savoir deux avec (**IDL<sup>+</sup>-X**), une avec (**IDL<sup>+</sup>(Me)<sub>2</sub>-X**) et aucune (**IDL<sup>+</sup>(Me)<sub>4</sub>-X**). De plus, l'influence de la nature des anions a également être étudiée avec le tétrakis[3,5-bis(trifluorométhyl)phényl]borate (Barf) dit « non-coordinant », le triflate (OTf) dit « coordinant », et les chlorures (Cl<sup>-</sup>) forts XBA (Tableau 20).

Tableau 20 : Dérivés iodolium étudiés

<b>IDL<sup>+</sup>-OTf</b>	<b>IDL<sup>+</sup>-Barf</b>	<b>IDL<sup>+</sup>-Cl</b>	<b>IDL<sup>+</sup>(Me)<sub>2</sub>-OTf</b>	<b>IDL<sup>+</sup>(Me)<sub>2</sub>-Barf</b>	<b>IDL<sup>+</sup>(Me)<sub>4</sub>-OTf</b>	<b>IDL<sup>+</sup>(Me)<sub>4</sub>-Barf</b>

En 1972, F. Beringeret S. Messong [258] ont réalisé une étude électrochimique par polarographie à goutte de mercure sur la réduction de dérivés de diphényliodoniums (Figure 112). Ainsi, la réduction polarographique de sels d'iodonium, substitués symétriquement ou non, a été décrite et un mécanisme de réduction en trois étapes a été proposé. Trois vagues de réduction ont été observées à -0.07, -0.30 et -1.22 V vs Ag/AgCl dans une solution tamponnée à pH 7 de 1 M de KCl dans l'eau. Ces résultats ont ensuite été confirmés par quelques études expérimentales et théoriques plus récentes.[258–262] Aucune étude à ce jour ne présente la réponse électrochimique de dérivé iodolium sur des électrodes de carbone.

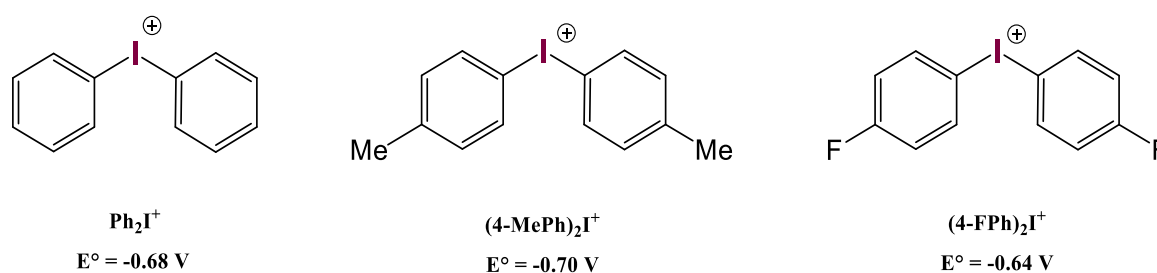


Figure 112 : Potentiel de dérivés diphényliodonium calculés dans ACN vs SCE.[262]

Cependant, les potentiels de réduction de cations diphényliodonium et de radicaux aryles dans l'acétonitrile vs SCE ont été calculés (-0.68 V pour Ph<sub>2</sub>I<sup>+</sup>). Les valeurs expérimentales des potentiels de réduction standard des cations diphényliodonium ne sont généralement pas considérées comme fiables en raison de l'irréversibilité des réactions de réduction, souvent accompagnées par la passivation de l'électrode due à des phénomènes de chimisorption.

Nos analyses par CV du iodolium **IDL<sup>+</sup>-OTf** ont montré une première vague de réduction à -0.5V (Figure 113 en rouge) lors du premier scan, puis l'apparition de pics multiples sur le second scan (Figure 113 en bleu). Le deuxième CV montre plusieurs pics de réduction avec une intensité plus faible qui diminue progressivement au fur et à mesure des CV jusqu'à la passivation de l'électrode. Ce phénomène est probablement dû à une réduction dissociative d'une liaison C-I à -0.5V et la réaction des radicaux résultants avec la surface de l'électrode.

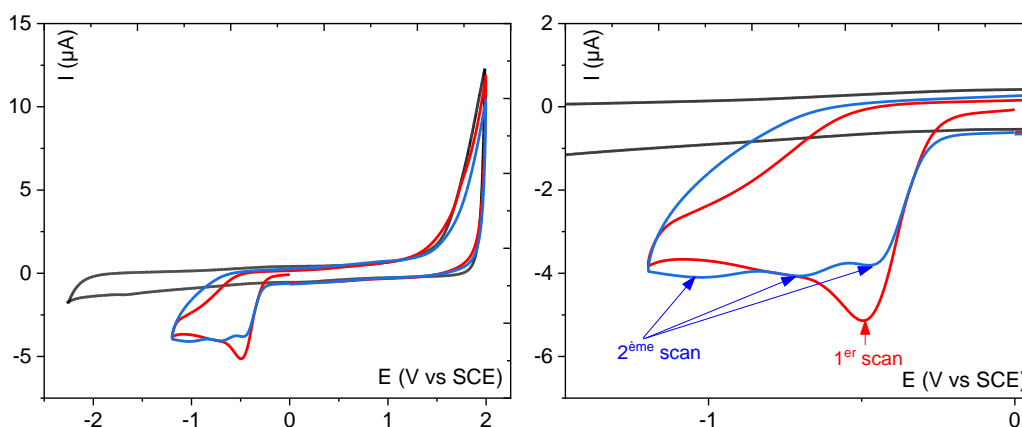


Figure 113 : CV (SCAN 2)s de l'iodolium triflate ( $IDL^+-OTf$ ) à 1 mM, premier scan (en rouge) et deuxième scan (en bleu) dans 0.1 M  $TBAPF_6/ACN$ . En noir CV correspondant au blanc (0.1 M  $TBAPF_6/ACN$ ).  $T = 20^\circ C$  vs SCE. WE : GC 1.6 mm, CE : Pt et  $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

Le iodolium n'étant donc pas électrochimiquement actif entre 0 et + 1.6 V, nous avons étudié l'interaction de ces dérivés avec des bases de Lewis électroactives dans cette gamme de potentiel. (i) Dans un premier temps, nous avons étudié l'impact des iodoniums sur l'oxydation irréversible des anions chlorures. Puis, sur des couples rédox réversible impliquant (ii) une base de Lewis anionique telle que la tétrachloroquinone ( $TCQ^{0/-1}$ ), et enfin (iii) sur une base de Lewis neutre, la tétraméthylphénylène diamine ( $TMPD^{0/+1}$ ). À l'aide de différents dérivés iodonium présentés dans le **Tableau 20**, nous avons également étudié l'influence de substituants méthyles ainsi que l'effet du contre-ion.

### 5.3.1 Interactions avec l'anion chlorure.

Le chlorure est connu pour être un fort accepteur de liaison halogène. Nous avons étudié l'effet des dérivés iodoliums sur l'oxydation du chlorure par CV ainsi que les constantes d'association des différents complexes iodoliums avec le chlorure par spectroscopie RMN  $^1H$ .

#### *Analyses par voltamétrie cyclique*

L'oxydation électrochimique du chlorure se traduit par un système lent et quasi-réversible de type EC avec une vague d'oxydation à  $E_p^{ox} = 1.13 \text{ V vs SCE}$  et en retour une vague de réduction formant le  $Cl_2$  à  $E_p^{red} = 0.5 \text{ V vs SCE}$  dans 0.1 M  $TBAPF_6/ACN$  à  $20^\circ C$  (**Figure 114**).

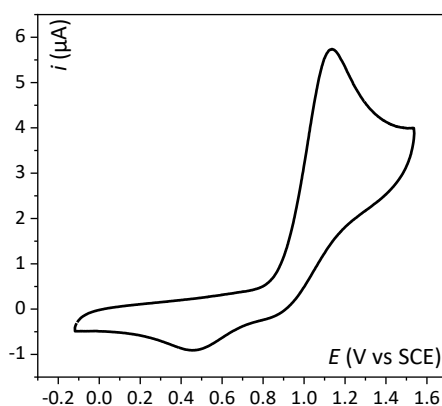


Figure 114 : CV (SCAN 2) du TBACl (1 mM) dans 0.1 M  $TBAPF_6/ACN$   $20^\circ C$ , WE : GC 1.6mm, ref : SCE et CE : Pt.  $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$   $T = 20^\circ C$ .

Nous avons préparé une solution 1 mM de TBACl dans 0.1 M TBAPF<sub>6</sub>/ACN (Figure 115 en noire) et fait des ajouts croissants de IDL<sup>+</sup>-OTf (Figure 115 en rouge fin). L'addition de IDL<sup>+</sup>-OTf induit une diminution de l'intensité du pic d'oxydation des chlorures ainsi qu'une variation de potentiel vers les potentiels plus positifs de  $\Delta E_p^{ox}(\text{Cl}^-)$  défini comme la différence entre le pic d'oxydation du chlorure seul en solution et le pic d'oxydation du Cl<sup>-</sup> après ajout de X éq. d'iodolium. Dans le cas de l'addition de 100 éq de IDL<sup>+</sup>-OTf,  $\Delta E_p^{ox}(\text{Cl}^-) = 37 \pm 8$  mV. De plus, on peut observer l'apparition d'un nouveau pic à 1.56 V. Ce pic pourrait correspondre à la formation d'une nouvelle espèce, le complexe [IDL<sup>+</sup>;Cl<sup>-</sup>], stabilisant les Cl<sup>-</sup>, les rendant plus difficile à oxyder (Figure 115 en rouge). L'ajout d'un équivalent seulement de IDL<sup>+</sup>-OTf suffit à faire disparaître le pic des chlorures libres, ce qui tend bien vers la formation d'un complexe 1 :1. Cependant, l'intensité du nouveau pic varie très peu au cours du dosage. Cela peut s'expliquer par le fait que l'espèce formée possède un coefficient de diffusion nettement plus faible que les chlorures seuls, ainsi que la formation de cristaux en solution. En effet la solubilité de la nouvelle espèce est plus faible car l'interaction entre le chlorure et le iodolium est plus forte que celle avec le triflate.

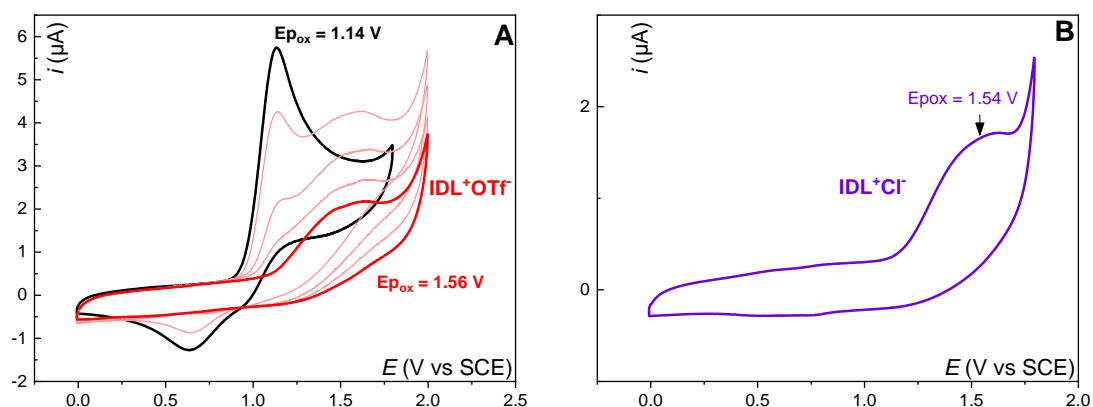


Figure 115 : A) CV (SCAN 2) du TBACl (1 mM) dans 0.1M TBAPF<sub>6</sub>/ACN en absence (noire) et en présence d'ajout croissant de IDL<sup>+</sup>-OTf (rouge fin) jusqu'à 1 mM (rouge). B) : CV (SCAN 2) IDL<sup>+</sup>-Cl<sup>-</sup> (1 mM) dans 0.1 M TBAPF<sub>6</sub>/ACN. WE : GC 1.6mm, ref : SCE et CE : Pt.  $v = 100$  mV.s<sup>-1</sup> T = 20°C.

Afin de s'assurer que l'espèce formée est bien du Iodolium chlorure IDL<sup>+</sup>-Cl<sup>-</sup> (Tableau 20), nous avons étudié l'espèce seule en solution à 1 mM. Nous obtenons un pic d'oxydation non réversible de faible intensité (Figure 115 violet), similaire à celui obtenu précédemment avec IDL<sup>+</sup>-OTf et Cl<sup>-</sup> 1 mM. (Figure 115 rouge). Ce résultat conforte la formation d'un complexe de type 1 :1 entre le IDL<sup>+</sup>-OTf et le Cl<sup>-</sup> dont le potentiel d'oxydation est de 1.56 V.

Cependant d'autres stœchiométries sont théoriquement possibles, comme le complexe 1:2 c'est-à-dire un dérivé diphénylidonium pour deux chlorures ou un complexe 2:1 soit deux dérivés diphénylidonium pour un chlorure (Figure 116).

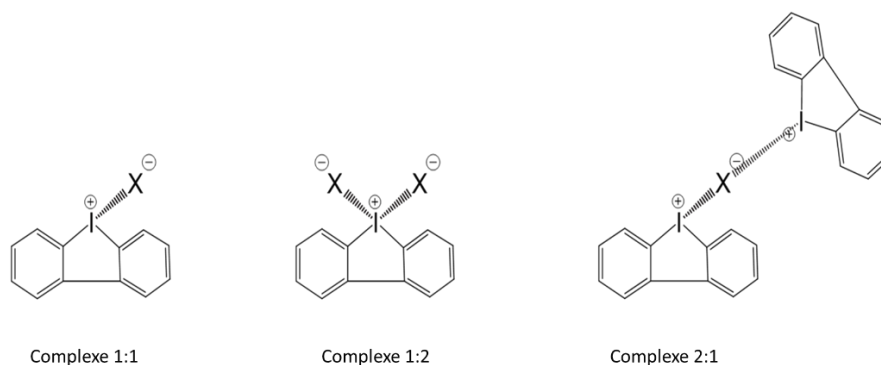


Figure 116: Complexations possibles entre les dérivés diphenylidonium et le chlorure.

Huber et ses collaborateurs ont montré que le contre-ion du dérivé iodolium pouvait influencer la formation de complexe 1 :1 ou 1 :2.[257] En se basant sur ces travaux, nous avons décidé de reproduire l'expérience avec le iodolium Barf **IDL<sup>+</sup>-Barf<sup>-</sup>** (Tableau 20), qui possède un anion non coordonnant. Celui-ci interagit peu avec son cation laissant libre les deux sites pour former des XB.

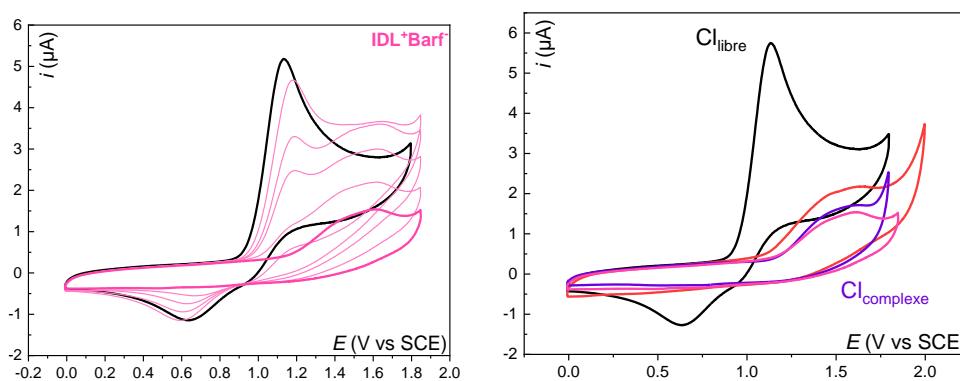


Figure 117: CV (SCAN 2) du **TBACl** (1 mM) dans 0.1M TBAPF<sub>6</sub>/ACN en absence (noire) et en présence d'ajout croissant de **IDL<sup>+</sup>-Barf<sup>-</sup>** (rose fin) jusqu'à 1 mM (rose). En violet: CV (SCAN 2) du **IDL<sup>+</sup>-Cl<sup>-</sup>** (1 mM); En rouge: CV (SCAN 2) du **TBACl** (1 mM) en présence de **IDL<sup>+</sup>-OTf<sup>-</sup>** (1 mM). WE: GC 1.6mm, ref: SCE et CE: Pt.  $v = 100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  T = 20°C

Ainsi, la Figure 117 représente en noir le TBACl à 1 mM puis les ajouts progressifs de **IDL<sup>+</sup>-Barf<sup>-</sup>** de 0 à 1 mM en rose. Tout comme pour son homologue **IDL<sup>+</sup>-OTf<sup>-</sup>**, le pic d'oxydation des chlorures se déplace vers les potentiels plus positifs avec  $\Delta E_{p^{ox}}(\text{Cl}^-) = 42 \pm 2 \text{ mV}$  et diminue en intensité. De même, le pic d'oxydation à 1.56 V est le seul visible en présence de 1mM de **IDL<sup>+</sup>-Barf<sup>-</sup>**. La variation de potentiel des chlorures libres est du même ordre de grandeur pour **IDL<sup>+</sup>-OTf<sup>-</sup>** et **IDL<sup>+</sup>-Barf<sup>-</sup>**. La stabilisation des chlorures « libres » indique qu'ils interagissent donc avec des iodoliums également. Ainsi, par électrochimie, nous observons la formation du complexe [**IDL<sup>+</sup>**; **Cl<sup>-</sup>**]. Afin de s'assurer que ce nouveau pic est dû à la formation d'une liaison halogène, l'expérience a été reproduite avec le dérivé iodolium triflate tétra-méthylé **IDL<sup>+</sup>(Me)<sub>4</sub>-OTf<sup>-</sup>**. A priori, de par la gêne stérique due aux groupements méthyls à proximité des deux  $\sigma$ -holes, ce composé ne permet pas de former un complexe XB.



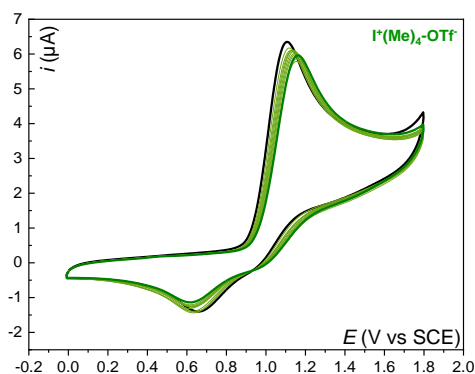


Figure 118: CV (SCAN 2) de **TBACl** 1mM dans 0.1M TBAPF<sub>6</sub>/ACN en absence (noire) et en présence d'ajout croissant de **IDL<sup>+</sup>(Me)<sub>4</sub>-OTf** (vert fin) jusqu'à 1 mM (vert). GC (d = 1.6 mm) ref : SCE, CE : Pt,  $\nu = 100 \text{ mV.s}^{-1}$

Après ajout de **IDL<sup>+</sup>(Me)<sub>4</sub>-OTf**, et ce dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment, on observe une variation de potentiel de  $\Delta E_{p^{ox}}(\text{Cl}^-) = 50 \pm 5 \text{ mV}$  indiquant une interaction non négligeable sans contribution XB (Figure 118). L'intensité du pic ne diminue pas avec la concentration croissante du dérivé iodolium et aucun nouveau pic n'apparaît. La variation de potentiel observé pourrait être due soit à des interactions  $\pi$ -anion ce qui a été déjà démontré dans d'autres systèmes analogue[75,257] soit à la formation d'une XB rendue faible par la présence des groupement méthyles. Cependant, plus important, aucun nouveau pic n'apparaît. On peut en déduire que le **IDL<sup>+</sup>(Me)<sub>4</sub>-OTf** ne forme pas un complexe avec les chlorures. La variation de potentiel observé peut être due à des interactions  $\pi$ -anion entre les cycles aromatiques et les chlorures.

En résumé, une variation du potentiel d'oxydation du chlorure à l'ajout des dérivés **IDL<sup>+</sup>-OTf**, **IDL<sup>+</sup>-Barf** et **IDL<sup>+</sup>(Me)<sub>4</sub>-OTf** montrant des interactions avec le chlorure. Cependant, dans le cas de **IDL<sup>+</sup>-OTf** et **IDL<sup>+</sup>-Barf**, on observe l'apparition d'un pic à des potentiel plus élevé (1.56 V), correspondant à l'oxydation des chlorures complexé que l'on attribue à la formation d'une XB stabilisant l'oxydation de l'anion. Ainsi les dérivés **IDL<sup>+</sup>-OTf** et **IDL<sup>+</sup>-Barf** complexent avec le chlorure par le biais d'au moins une liaison halogène forte.

#### *Analyses RMN :*

Afin de déterminer les constantes d'association des différents dérivés iodoliums avec des chlorures, des expériences de titration par RMN <sup>1</sup>H du type Hôte/Invité ont été réalisées. Ainsi, deux solutions sont préparées dans un solvant deutéré contenant 0.5% v/v d'hexaméthylidisiloxane (HMDS) comme référence interne, la première contenant 1 mM du composé hôte (iodolium), et la deuxième contenant 1 mM du composé invité (chlorure). Les solutions sont ensuite réparties selon le volume décrit dans le **Tableau 21** afin que la concentration totale d'espèces iodolium et chlorure présente dans le tube soit toujours égale à 1 mM. La force ionique des tubes de 0 à 10 eq de chlorure reste constante tout au long du dosage.

Tableau 21: Protocole de préparation des tubes RMN pour un dosage à force ionique constante.

	Eq <sup>[a]</sup>	0	0.20	0.40	0.60	0.80	1	2	3	5
Concentration	[invité] <sup>[b]</sup>	0.00	0.17	0.29	0.38	0.44	0.50	0.67	0.75	0.83
	[hôte] <sup>[c]</sup>	1.00	0.83	0.71	0.63	0.56	0.50	0.33	0.25	0.17
	[Totale] <sup>[d]</sup>	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Volume	V <sub>invité</sub> <sup>[e]</sup>	0.00	83.33	142.86	187.50	222.22	250.00	333.33	375.00	416.67
	V <sub>hôte</sub> <sup>[f]</sup>	500.00	416.67	357.14	312.50	277.78	250.00	166.67	125.00	83.33
	V <sub>total</sub> <sup>[g]</sup>	500	500	500	500	500	500	500	500	500

[a] concentration relative = [invité]/[hôte] ; [b] concentration invitée en mM ; [c] concentration de l'hôte en mM ; [d] concentration totale d'espèces présente dans le tube = [hôte]+[invité] en mM ; [e] Volume de solution mère invitée ajoutée en  $\mu\text{L}$ , [f] Volume de solution mère hôte ajoutée en  $\mu\text{L}$  ; [g] volume total dans le tube en  $\mu\text{L}$ .

Les tubes ont ensuite été analysés par RMN  $^1\text{H}$ . Les spectres résultants sont superposés sur la Figure 119.

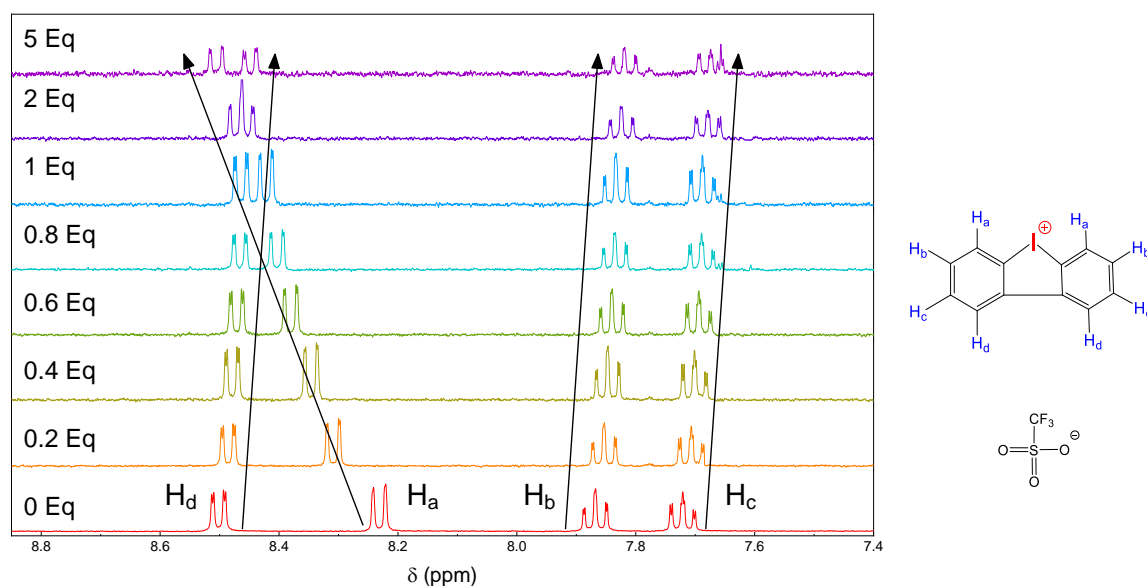


Figure 119 : Spectres RMN  $^1\text{H}$  obtenus après titration du dérivé  $\text{IDL}^+\text{-OTf}$  avec TBACl.

La méthode décrite a été réalisée pour les composés iodoliums  $\text{IDL}^+\text{-OTf}$ ,  $\text{IDL}^+\text{-Barf}$ ,  $\text{IDL}^+\text{-Cl}$ ,  $\text{IDL}^+(\text{Me})_2\text{-Barf}$  et  $\text{IDL}^+(\text{Me})_4\text{-Barf}$  afin de déterminer les constantes d'association avec les chlorures dans les solvants  $\text{DMSO-d}_6$  et  $\text{ACN-d}_3$ .

Dans un premier temps, la titration a été faite entre le TBACl et le  $\text{IDL}^+\text{-OTf}$  (Figure 119) et une variation de déplacement chimique de 0.273 ppm a été observée dans les conditions précédemment décrites (Tableau 21). Les variations de déplacements chimiques ( $\Delta\delta$ ) sont reportées dans le Tableau 22 en fonction des concentrations relatives en chlorures afin de déterminer par le biais du logiciel en ligne Bindfit,<sup>[222]</sup> les constantes d'association basées sur une stœchiométrie 1:1 des complexes formés. Le  $\text{DMSO-d}_6$  a été choisi pour des raisons de solubilité, et malgré sa polarité et basicité de Lewis, les  $\Delta\delta$  mesurées sont suffisantes pour permettre d'extraire des  $K_a$  significatives. Le dosage de  $\text{IDL}^+\text{-Barf}$  dans l' $\text{ACN-d}_3$  a mené à des précipitations ce qui explique que la constante d'affinité déterminée soit plus

faible dans l'ACN-d<sub>3</sub> ( $2\,294 \pm 23\text{ M}^{-1}$ ) que dans le DMSO-d<sub>6</sub> ( $113\,885 \pm 103\text{ M}^{-1}$ ). La constante d'association  $K_a$  obtenue pour le complexe [IDL<sup>+</sup>OTf;Cl] est de  $4\,799 \pm 19\text{ M}^{-1}$  (Tableau 22). Cette valeur est nettement inférieure à celle du IDL<sup>+</sup>-Barf, ce qui laisse à penser que le triflate serait lui-même en compétition avec les chlorures. En imaginant que le triflate serait déjà sur un site XB du IDL<sup>+</sup>-OTf, la formation d'une XB avec un chlorure serait thermodynamiquement plus difficile que si les deux sites sont libres comme pour le IDL<sup>+</sup>-Barf. Selon cette même hypothèse, le chlorure présent dans le composé IDL<sup>+</sup>-Cl occuperait déjà un site XB et rentrerait en compétition avec lui-même. Ceci peut expliquer pourquoi la variation déplacement chimique observée est très faible avec  $\Delta\delta_{\text{H-Cl}} = 0.12\text{ ppm}$ .

En résumé, le contre-ion de l'iodolium a un effet sur la force de la liaison XB formée avec la base de Lewis. En effet, avec un anion non coordonnant comme le Barf, la constante d'association du complexe est nettement supérieure à celle avec des anions coordonnants comme le OTf<sup>-</sup> et le Cl<sup>-</sup>. La basicité de Lewis du contre-ion joue un rôle sur la constante d'affinité du complexe formé, avec une base faible, l'effet paire d'ion est plus faible entre le cation et l'anion, le cation sera ainsi plus libre de former une liaison XB avec le XBA choisit. On a donc  $K_a(\text{IDL}^+\text{-Barf}\cdots\text{Cl}) \gg K_a(\text{IDL}^+\text{-OTf}\cdots\text{Cl})$ .

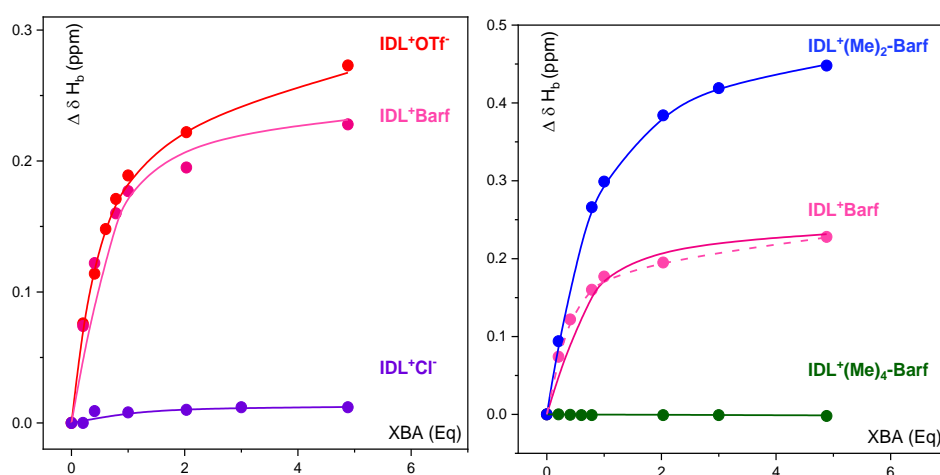


Figure 120: Courbes de titrage représentant la variation de déplacement chimique du proton H<sub>a</sub> des dérivés iodolium en fonction de la concentration relative de chlorure en solution. Les points expérimentaux obtenus ● et les fit calculés, en trait plein complexe 1 :1 et en pointillé complexe 1 :2 dans DMSO-d<sub>6</sub>.

Pour la deuxième partie des titrages nous avons donc choisi de travailler avec le Barf afin de s'affranchir au mieux de l'interaction du contre-ion. Ainsi nous pouvons nous focaliser sur l'effet des groupements méthyles des dérivés IDL<sup>+</sup>(Me)<sub>2</sub>-Barf et IDL<sup>+</sup>(Me)<sub>4</sub>-Barf sur la force de la liaison halogène formée avec le TBACl. Ainsi, la constante d'affinité de I<sup>+</sup>-Barf ( $113\,885 \pm 103\text{ M}^{-1}$ ), possédant 2 sites de liaison XB est nettement supérieure à celle de IDL<sup>+</sup>(Me)<sub>2</sub>-Barf ( $3\,229 \pm 3\text{ M}^{-1}$ ). Le groupe méthyle à proximité du I<sup>+</sup> est certainement à l'origine de cette différence due aux effets électroniques (CH<sub>3</sub> étant un groupement donneur qui diminue le  $\sigma$ -hole de l'iode) ainsi qu'à l'encombrement stérique empêchant une éventuelle formation de complexes d'une stœchiométrie 1 :2. Cette hypothèse se confirme par un  $\Delta\delta$  (0.05 ppm) très faible du IDL<sup>+</sup>(Me)<sub>4</sub>-Barf puisque celui-ci possède quatre groupements méthyles bloquant ainsi les deux sites XB (Figure 120 gauche).

Tableau 22: Récapitulatif des titrages effectués sur les différents dérivés iodolium.

Dérivé	Solvant	$\Delta\delta$ (ppm) <sup>[a]</sup>	$K_{1:1}$ (M <sup>-1</sup> ) <sup>[b]</sup>	$K_{2:1}$ (M <sup>-1</sup> ) <sup>[c]</sup>
<b>IDL<sup>+</sup>-OTf</b>	DMSO-d <sub>6</sub>	0.273	4 799 ± 19	**[d]
<b>IDL<sup>+</sup>-Barf</b>	ACN-d <sub>3</sub>	0.73	2 294 ± 23 <sup>[e]</sup>	**[d]
	DMSO-d <sub>6</sub>	0.233	113 885 ± 103	$K_{1:1} = 578 \pm 18$ $K_{2:1} = 73\,120 \pm 80$
<b>IDL<sup>+</sup>-Cl<sup>-</sup></b>	DMSO-d <sub>6</sub>	0.012	**[d]	**[d]
<b>IDL<sup>+</sup>(Me)<sub>2</sub>-Barf</b>	DMSO-d <sub>6</sub>	0.466	3 229 ± 3	**[d]
<b>IDL<sup>+</sup>(Me)<sub>4</sub>-Barf</b>	DMSO-d <sub>6</sub>	0.005	**[d]	**[d]

[a] Variation de déplacement chimique  $\Delta\delta = \delta_x - \delta_0$ ; [b] Constante d'association des complexes de type 1:1 sur Bindfit; [c] Constante d'association des complexes de type 2:1 sur Bindfit ; [d] Valeurs aberrantes; [e] Précipitation.

Dans ce **Tableau 22**, un résultat nous a surpris, la constante d'affinité pour le **IDL<sup>+</sup>(Me)<sub>2</sub>-Barf** est 37 fois plus petite que celle du **IDL<sup>+</sup>-Barf**. Si un seul site XB est utilisé pour **IDL<sup>+</sup>-Barf** et que l'anion n'interagit pas, la constante d'affinité entre le **IDL<sup>+</sup>(Me)<sub>2</sub>-Barf** et **IDL<sup>+</sup>-Barf** devrait être du même ordre de grandeur. Comme ce n'est pas le cas, nous avons essayé d'ajuster les points obtenus selon différents modèles de complexation (1:2 et 2:1) pour les différents dérivés. Seuls les constantes 2:1 pour le **[IDL<sup>+</sup>...Cl]** ne sont pas aberrantes, décrivant la formation probable d'un complexe **[IDL<sup>+</sup>...Cl...IDL<sup>+</sup>]**.

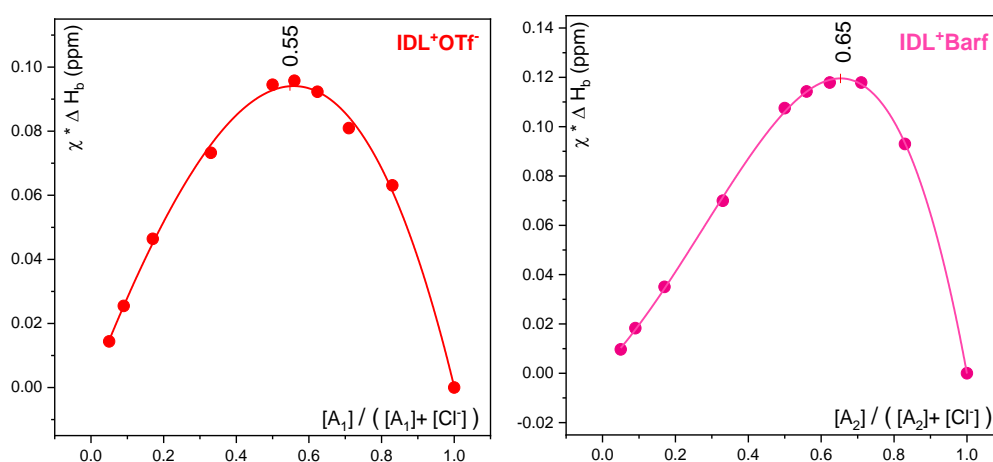


Figure 121: Job plot représentant  $\chi \Delta H_b$  en fonction de  $[XBD] / ([XBD] + [XBA])$  avec  $[XBA] + [XBD] = 1\text{mM}$  dans DMSO-d<sub>6</sub> de **IDL<sup>+</sup>-OTf** (rouge) et **IDL<sup>+</sup>-Barf** (rose).

La stœchiométrie des complexes a été également étudiée par la méthode de variation continue de Job<sup>[69]</sup> (Figure 121). Pour le XBD **IDL<sup>+</sup>-OTf** en présence de Cl<sup>-</sup> la courbe atteint son maximum à un ratio molaire de 0.55 ce qui indique la formation d'un complexe 1:1 alors que dans le cas du XBD **IDL<sup>+</sup>-Barf** la courbe atteint un maximum à un ratio molaire de 0.65 indiquant la formation d'un complexe 2:1. A ce jour il n'y a pas de raison expliquant la formation possible d'un complexe 2:1 dans le cas du **IDL<sup>+</sup>-Barf** et non par **IDL<sup>+</sup>-OTf**. La présence du triflate coordonné sur le deuxième site semble influencer la capacité du chlorure à former un pont halogéné. Cette tendance n'a pas été observée en électrochimie certainement dû à la présence de sel de fond rendant le milieu plus polaire. De plus toutes ces expériences RMN n'ont pas été réalisées plusieurs fois pour le moment et ces résultats demandent donc à être confirmées. Dans le cas où ces résultats se confirmeraient, des recherches théoriques seront nécessaires à la compréhension de ces systèmes.

Ainsi, nous considérons donc que les dérivés iodoliums **IDL<sup>+</sup>-OTf**, **IDL<sup>+</sup>-Barf**, **IDL<sup>+</sup>-Cl<sup>-</sup>** et **IDL<sup>+</sup>(Me)<sub>2</sub>-Barf** forment majoritairement des complexes 1 :1 avec le chlorure. En absence de sel de fond, la force de la liaison peut être modulée par le choix du contre-ion (ligand compétiteur) ainsi que par la fonctionnalisation des cycles par des groupements méthyles. D'après les constantes d'affinité obtenues, les XBD peuvent être classés selon leur force dans l'ordre suivant dans le DMSO : **IDL<sup>+</sup>-Barf** > **IDL<sup>+</sup>-OTf** > **IDL<sup>+</sup>(Me)<sub>2</sub>-Barf** > **IDL<sup>+</sup>-Cl<sup>-</sup>** > **IDL<sup>+</sup>(Me)<sub>4</sub>-Barf**.

### Conclusion

La formation de liaison halogène entre le chlorure et les iodoliums a pu être montrée par électrochimie et RMN <sup>1</sup>H. Des constantes d'association ont donc pu être obtenues par RMN <sup>1</sup>H pour les composés formant une liaison halogène avec le chlorure. Ainsi, pour un même cation IDL<sup>+</sup>, la force de l'effet paire-d'ion dans les sels étudiés influence la force du XBD. Plus l'effet paire d'ion sera fort, plus le XBD sera faible. Ainsi la force des XBDs du type **IDL<sup>+</sup>-X** respecte l'ordre suivant : **IDL<sup>+</sup>-Barf** >> **IDL<sup>+</sup>-OTf** > **IDL<sup>+</sup>-Cl<sup>-</sup>**. La différence entre la force d'interaction des dérivés **IDL<sup>+</sup>-Barf** et **IDL<sup>+</sup>-OTf** avec le chlorure ne peut être distinguée en électrochimie mais confirme bien la formation du complexe [IDL<sup>+</sup>;Cl<sup>-</sup>] avec la formation d'un nouveau pic d'oxydation des chlorures complexés plus haut en potentiel. Dans le cas du **IDL<sup>+</sup>(Me)<sub>4</sub>-Barf**, l'étude électrochimique montre l'existence d'une interaction avec les Cl<sup>-</sup> faible par la variation de potentiel du pic d'oxydation des chlorures, mais pas l'apparition d'un nouveau pic. Cette interaction est a priori trop faible pour être quantifiable par RMN <sup>1</sup>H. Ainsi, la présence des groupements méthyles sur les deux cycles aromatiques bloquent bien la formation de liaison XB. Actuellement, le calcul de constantes d'affinité en électrochimie peut se faire sur des systèmes réversibles uniquement en se basant sur le modèle mathématique que nous avons pour le moment développé. C'est pourquoi, pour la suite de notre étude nous étudierons l'effet XBD des dérivés iodoliums sur un système rédox réversible connu, la tétrachloroquinone (TCQ). Ainsi nous espérons pouvoir quantifier la force de nos donneurs par électrochimie.

### 5.3.2 Interactions avec la tétrachloroquinone (TCQ)

#### Dosage de la tétrachloroquinone par les dérivés iodolium

La voltamétrie cyclique a été utilisée pour la première fois pour étudier et contrôler la formation de liaison halogène non-covalente par le groupe de Schöllorn et Fave[92] sur des quinones.

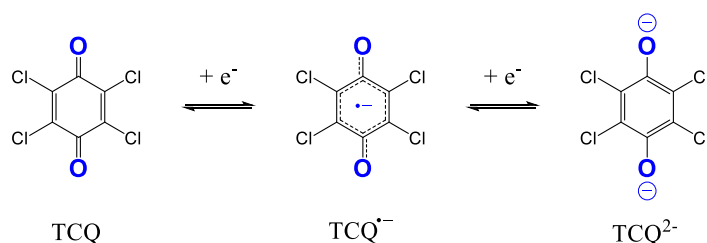


Figure 122: Les différents états rédox de réduction de la **tétrachloroquinone** dans des solvants aprotiques.

La tétrachloroquinone est un système rédox réversible pouvant subir deux réductions monoélectroniques successives. La TCQ est un accepteur de liaisons halogène faible, cependant, à chaque étape de réduction, la basicité de Lewis augmente, et par conséquent sa force XBA également.

Dans cette étude, les expériences ont été conduites dans des solutions de 0.1 M TBAPF<sub>6</sub>/ACN thermostatées à 20°C. Dans ces conditions, les potentiels de réduction des couples TCQ<sup>0/+•</sup> et TCQ<sup>•-/2-</sup> sont respectivement :  $E^{\circ\prime}_1 = 33 \pm 4$  mV et  $E^{\circ\prime}_2 = -750 \pm 14$  mV (Figure 123.A). La réduction des iodoliums commence à -0.3V, avant la deuxième réduction de la quinone (Figure 123.B). Par conséquent nous nous sommes consacrés uniquement à la première vague de réduction de la quinone.

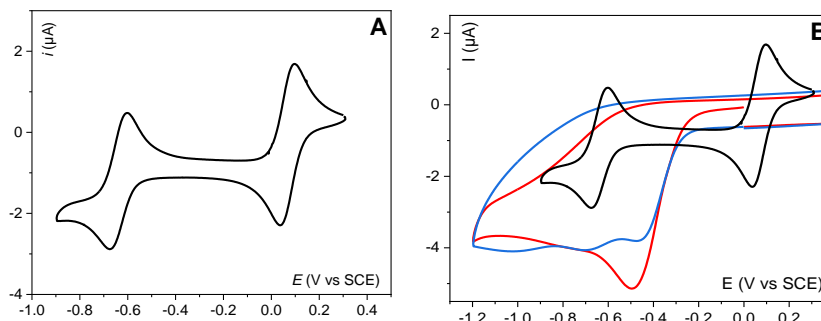


Figure 123: CV (SCAN 2) du TCQ (0.25 mM) (noire), IDL<sup>+</sup>-OTf (1mM) 1<sup>er</sup> scan (rouge) et 2<sup>ème</sup> scan (bleue) dans 0.1 M TBAPF<sub>6</sub>/ACN à 20 °C. WE: GC 1.6mm, Ref: SCE, CE: Pt et  $v = 100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$

Pour ce travail, les CV ont été enregistrées dans un milieu anhydre et sous atmosphère inerte (Ar). De plus les ajouts des solutions XBD sont systématiquement composées de l'électrolyte support et de la quinone dans le but de conserver les concentrations constantes pendant la durée de la manipulation.

Après ajout du iodolium sous forme de IDL<sup>+</sup>-OTf, le potentiel standard apparent  $E^{\circ\prime}_1$  de la première réduction de la TCQ se déplace progressivement vers des potentiels plus positifs. A 100 éq. de iodolium le déplacement du potentiel est de  $37 \pm 5$  mV (Figure 124. IDL<sup>+</sup>-OTf), attribuable à la stabilisation de TCQ<sup>•-</sup> par la complexation XB avec l'iodolium. La variation significative de la première vague du TCQ par la formation d'une liaison XB n'avait jamais pu être observée auparavant dans l'équipe. Les autres XBD étudiés (I-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>, I-C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>, Br-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> etc) avaient montré des déplacements de potentiel uniquement lorsque le dianion de la TCQ était généré. On peut ainsi conclure que le IDL<sup>+</sup>-OTf est un fort XBD puisqu'il permet une complexation même avec le mono-anion TCQ<sup>•-</sup>.

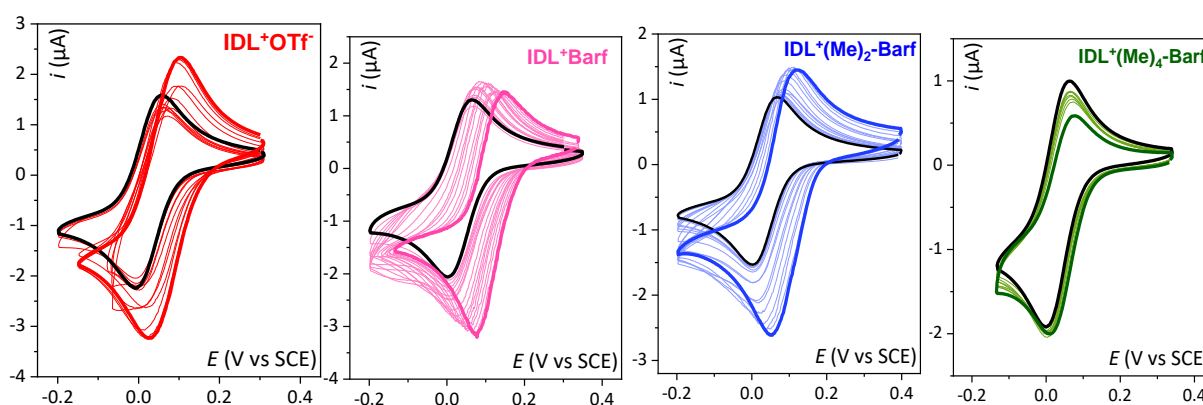


Figure 124: CV (SCAN 2)s de la TCQ (0.25 mM) sur GC 1.6 mm dans une solution de 0.1 M TBAPF<sub>6</sub>/ACN à 20°C en absence (noir) et en présence de différents dérivé iodolium, IDL<sup>+</sup>-OTf (rouge), IDL<sup>+</sup>-Barf (rose), IDL<sup>+</sup>(Me)<sub>2</sub>-Barf (bleu) et IDL<sup>+</sup>(Me)<sub>4</sub>-Barf (vert) jusqu'à 100 équivalents. CE: Pt, Ref: SCE et  $v = 100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

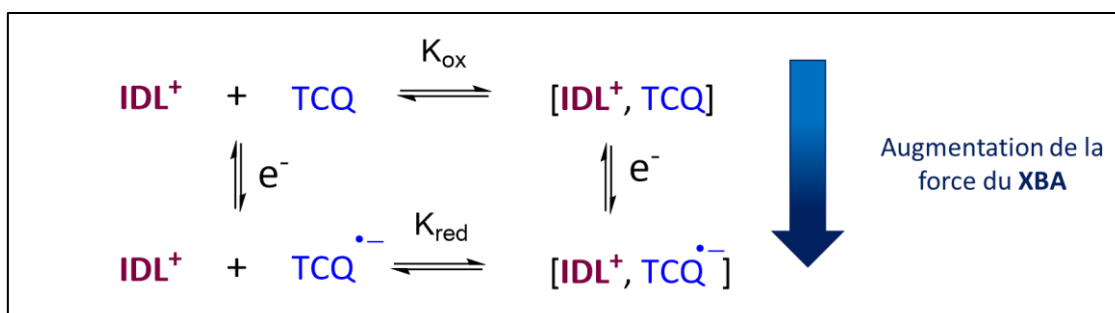


Figure 125: Schéma carré du système TCQ vs XBA

Nous avons souhaité étudier l'effet du contre-ion sur la formation de ce complexe. Pour cela, nous avons reproduit l'expérience avec le dérivé **IDL<sup>+</sup>-Barf** (Figure 124). Le déplacement de potentiel ( $74 \pm 6$  mV) de la TCQ est supérieur à celui mesuré en présence de **IDL<sup>+</sup>-OTf** (Figure 126). Afin de quantifier les constantes, qui régissent le système, nous avons considéré la formation d'un complexe 1 :1 selon l'équation (38) avec  $K_{\text{red}}/K_{\text{ox}} = 522/131$  pour **IDL<sup>+</sup>-OTf** et  $K_{\text{red}}/K_{\text{ox}} = 649/10$  pour **IDL<sup>+</sup>-Barf** (Tableau 23). Dans le cas de XBA, la constante association du complexe est décrite par  $K_{\text{red}}$  alors que la dissociation du système est décrite par  $K_{\text{ox}}$  (Figure 125). La forme des CVs du complexe  $[\text{IDL}^+; \text{Cl}^-]$  est différentes en présence de OTf<sup>-</sup> et de Barf<sup>-</sup>, en effet si les  $K_{\text{red}}$  sont du même ordre de grandeur, la dissociation du complexe est plus favorisée dans le cas de **IDL<sup>+</sup>-OTf** puisque le  $K_{\text{ox}}$  est plus grand. Ces résultats laissent penser que le dérivé **IDL<sup>+</sup>-Barf** est un donneur XBD plus fort que le **IDL<sup>+</sup>-OTf**. L'effet paire d'ion avec le Barf étant plus faible, celui-ci peut plus facilement former des liaisons halogènes avec les XBA présents en solution. Ces résultats sont en accord avec les données obtenues précédemment avec le Cl<sup>-</sup> comme XBA.

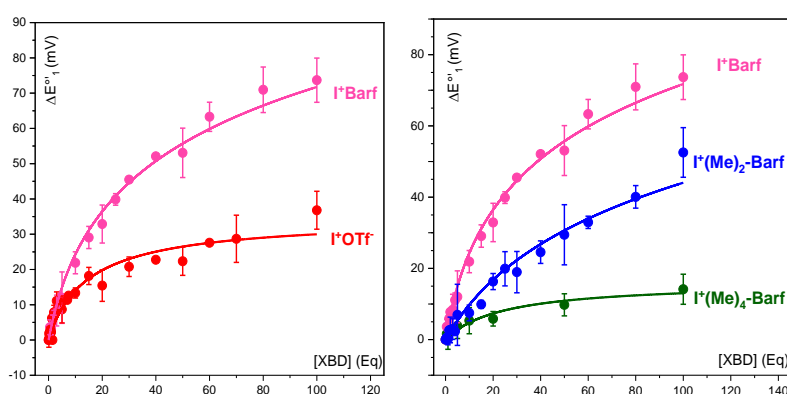


Figure 126: Courbes de titrages représentant la variation de potentiel de la 1<sup>ère</sup> vague de réduction du couple TCQ<sup>0/+</sup> en fonction de la concentration relative de dérivés iodolium ajoutés. Les points expérimentaux obtenus (●) et les fits calculés (courbes).

Dans un second temps, nous avons étudié les dérivés méthylés **IDL<sup>+</sup>(Me)<sub>2</sub>-Barf** et **IDL<sup>+</sup>(Me)<sub>4</sub>-Barf**. La variation de potentiel est faible mais significative après ajout de 100 eq du **IDL<sup>+</sup>(Me)<sub>4</sub>-Barf** ( $14 \pm 4$  mV). La constante d'affinité calculée montre l'existence d'une interaction attractive entre les deux molécules. Comme démontré précédemment, il est probable que l'affinité observée soit principalement due à des interactions  $\pi$ -anion. Enfin, le potentiel de la première vague de TCQ en présence de 100 eq. de **IDL<sup>+</sup>(Me)<sub>2</sub>-Barf** varie de  $53 \pm 7$  mV. Cette valeur est comprise entre celle mesurée pour le **IDL<sup>+</sup>-Barf** et le **IDL<sup>+</sup>(Me)<sub>4</sub>-Barf**, ce qui est attendu.

Tableau 23: Récapitulatif des titrages électrochimiques effectués sur les différents dérivés iodolium.

	$\Delta E^{\circ}_1$ (mV) <sup>[a]</sup>	$K_{Red}$ <sup>[b]</sup>	$K_{Ox}$ <sup>[c]</sup>	$K_{Red}/K_{Ox}$ <sup>[d]</sup>
<b>IDL<sup>+</sup>-OTf</b>	37 ± 5	522 ± 93	131 ± 34	4
<b>IDL<sup>+</sup>-Barf</b>	74 ± 6	649 ± 22	10 ± 0	65
<b>IDL<sup>+</sup>(Me)<sub>2</sub>-Barf</b>	53 ± 7	190 ± 10	< 1	... <sup>[e]</sup>
<b>IDL<sup>+</sup>(Me)<sub>4</sub>-Barf</b>	14 ± 4	228 ± 78	120 ± 50	2

[a] Variation de potentiel standard  $\Delta E^{\circ}_1 = E^{\circ}_x - E^{\circ}_i$ ; [b]  $K_{Red}$  ( $M^{-1}$ ), [c]  $K_{Ox}$  ( $M^{-1}$ ), [d]  $K_{Red}/K_{Ox}$ , [e] Valeur aberrante

Ainsi, nous avons considéré que TCQ et les dérivés iodoliums **IDL<sup>+</sup>-OTf**, **IDL<sup>+</sup>-Barf** et **IDL<sup>+</sup>(Me)<sub>2</sub>-Barf** forment des complexes 1 :1. La modulation de la force des donneurs se fait par le choix du contre-ion ainsi que par la fonctionnalisation des cycles aromatiques par des groupements méthyles. D'après les constantes d'affinité  $K_{red}$  obtenues, la formation des complexes [IDL<sup>+</sup>; TCQ<sup>-</sup>] est favorisée selon l'ordre suivant : **IDL<sup>+</sup>-Barf** > **IDL<sup>+</sup>-OTf** > **IDL<sup>+</sup>(Me)<sub>2</sub>-Barf** > **IDL<sup>+</sup>(Me)<sub>4</sub>-Barf**.

### Complexation avec radical anion ou dianion de la TCQ ?

Le mécanisme qui régit le système semble plus complexe que ce qui n'y paraît, puisqu'il semblerait que les aires sous les CV finales présentées sur la Figure 124 pour **IDL<sup>+</sup>-OTf** et **IDL<sup>+</sup>-Barf** soient nettement supérieures à celles de départ. La formation d'un complexe entre les dérivés iodoliums devrait normalement diminuer l'intensité des pics au cours du dosage car le coefficient de diffusion d'une espèce plus grande est en général plus faible. C'est pourquoi nous avons déterminé le nombre d'électrons transférés à la fin du titrage [TCQ; **IDL<sup>+</sup>-OTf**] (Figure 127).

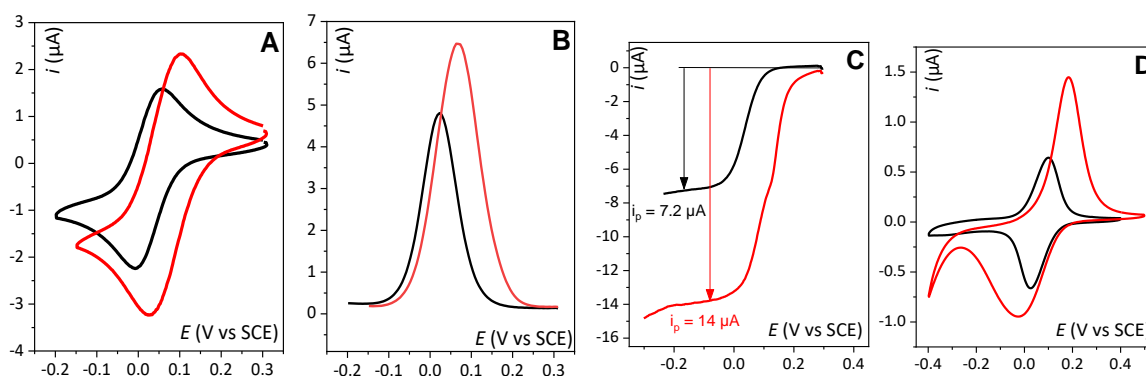


Figure 127: **A** : CV (SCAN 2)s TCQ (0.25 mM) en absence (noire) et en présence (rouge) de 100 eq de **IDL<sup>+</sup>-OTf** , GC 1.6 mm  $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$ . **B** : SWV TCQ (0.25 mM) en absence (noire) et en présence (rouge) de 100 eq de **IDL<sup>+</sup>-OTf** , GC 1.6 mm,  $f = 25 \text{ Hz}$ . **C** : RDE TCQ (0.25 mM) en absence (noire) et en présence (rouge) de 100 eq de **IDL<sup>+</sup>-OTf**, GC 3 mm  $v = 700 \text{ RPM}$ . **D** : CV (SCAN 2) en couche mince de TCQ (0.25 mM) en absence (noire) et en présence (rouge) de 50 eq de **IDL<sup>+</sup>-OTf** GC 1.6 mm  $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$ . Dans ACN/TBAPF<sub>6</sub> 0.1 M à 20°C.

Lorsqu'on effectue le rapport entre les aires des pics de réductions de l'espèce libre et de l'espèce oxydée, on trouve une valeur de 1.4 et 1.5 pour l'oxydation. Ces valeurs ne nous permettant pas de trancher sur le nombre d'électrons transférés, nous avons utilisé la SWV afin de nous affranchir du courant capacitif (Figure 127.B). Nous trouvons alors un rapport de 2 électrons en comparant l'aire de la courbe rouge ( $0.8 \mu\text{A.V}^{-1}$ ) divisée par l'aire de la courbe noire ( $0.4 \mu\text{A.V}^{-1}$ ).



Tableau 24: Récapitulatif des différentes méthodes utilisées pour déterminer le nombre d'électron de la vague finale du complexe [TCQ ; I<sup>+</sup>-2XB-OTF].

	CV <sub>sol</sub> <sup>[a]</sup>			SWV <sub>sol</sub> <sup>[b]</sup>	RDE <sup>[c]</sup>	CV <sub>surf</sub> <sup>[d]</sup>		
	A <sub>red</sub> <sup>[e]</sup>	A <sub>ox</sub> <sup>[f]</sup>	A <sub>red</sub> /A <sub>ox</sub> <sup>[g]</sup>	A <sup>[h]</sup>	I <sub>plateau</sub> <sup>[i]</sup>	A <sub>red</sub> <sup>[e]</sup>	A <sub>ox</sub> <sup>[f]</sup>	A <sub>red</sub> /A <sub>ox</sub> <sup>[g]</sup>
<b>TCQ<sup>[j]</sup></b>	0.3	0.3	1.0	0.4	7.2	0.6	0.6	1.0
<b>[TCQ; IDL<sup>+</sup>-OTf]<sup>[k]</sup></b>	0.5	0.4	1.3	0.8	14	1.4 <sup>[i]</sup>	1.1 <sup>[i]</sup>	1.3 <sup>[i]</sup>
<b>Ratio<sup>[l]</sup></b>	<b>1.4</b>	<b>1.5</b>		<b>2.0</b>	<b>1.9</b>	<b>2.3</b>	<b>1.8</b>	

[a] CV en solution homogène ; [b] SWV en solution homogène ; [c] Electrode tournante ; [d] CV en couche mince ; [e] Aire du pic de réduction ( $\mu\text{A}\cdot\text{V}^{-1}$ ) ; [f] Aire du pic d'oxydation ( $\mu\text{A}\cdot\text{V}^{-1}$ ) ; [g] Rapport de l'aire du pic de réduction sur l'aire du pic d'oxydation ; [h] Aire du pic en SWV ( $\mu\text{A}\cdot\text{V}^{-1}$ ) ; [i] Intensité du plateau en RDE ( $\mu\text{A}$ ) ; [j] TCQ 0.25 mM dans 0.1 M TBAPF<sub>6</sub>/ACN ; [k] TCQ 0.25 mM + 100 Eq de IDL<sup>+</sup>-OTf<sup>-</sup> ; [l] Rapport des données du complexe [TCQ ;IDL<sup>+</sup>-OTf<sup>-</sup>] sur TCQ. [i] En présence de 50 eq de IDL<sup>+</sup>-OTf.

Que ce soit pour la SWV et la CV, l'aire mesurée dépend fortement du coefficient de diffusion des espèces, c'est pourquoi d'autres techniques complémentaires ont été utilisées.

La première est l'électrode à disque tournant (RDE). Dans ce cas, nous obtenons des plateaux avec une intensité de  $I_{\text{plateau}}(\text{TCQ}) = 7.2 \mu\text{A}$  et  $I_{\text{plateau}}(\text{TCQ ; IDL}^+\text{-OTf}^-) = 14 \mu\text{A}$  donc un rapport de 1.9 (Figure 127.C). L'intensité du plateau à la fin du titrage correspondant à TCQ complexé est donc deux fois plus grand que celui mesuré pour la TCQ seule en solution.

La deuxième expérience mise en place consiste à s'affranchir de la diffusion des espèces en les piégeant à proximité de la surface de l'électrode puis de travailler en système dit « couche mince » similaire à des systèmes greffés à la surface de l'électrode et non en solution homogène. Pour cela, la face plane d'une demi-sphère en verre est placée dans la cellule électrochimique et l'électrode de travail est suspendue par un fil conducteur, au plus près de la surface de la demi-sphère. Ainsi, une couche mince de solution est capturée à la surface de l'électrode, les espèces contenues dans cette couche mince ne diffusent plus dans la solution car elles sont confinées dans ce volume restreint (Figure 128). Lorsqu'on effectue une CV dans ces conditions, le voltamogramme obtenu devient symétrique en oxydation et en réduction pour un système réversible. On observe donc (Figure 127.D noire) un CV dans le cas de la TCQ seule avec un rapport d'aire égale à 1. En présence de IDL<sup>+</sup>-OTf<sup>-</sup>, le comportement de l'oxydation et de la réduction est différent. Les pics obtenus forment une gaussienne, par conséquent la diffusion des espèces est bien limitée. L'aire des deux pics est ensuite mesurée avec  $A_{\text{red}} = 1.4 \mu\text{A}\cdot\text{V}^{-1}$  et  $A_{\text{ox}} = 1.1 \mu\text{A}\cdot\text{V}^{-1}$  ce qui donne un rapport de 2.3 en réduction et 1.8 en oxydation. On peut donc affirmer que lors de la complexation de IDL<sup>+</sup>-OTf<sup>-</sup> et TCQ, nous avons un transfert à deux électrons qui se produit.

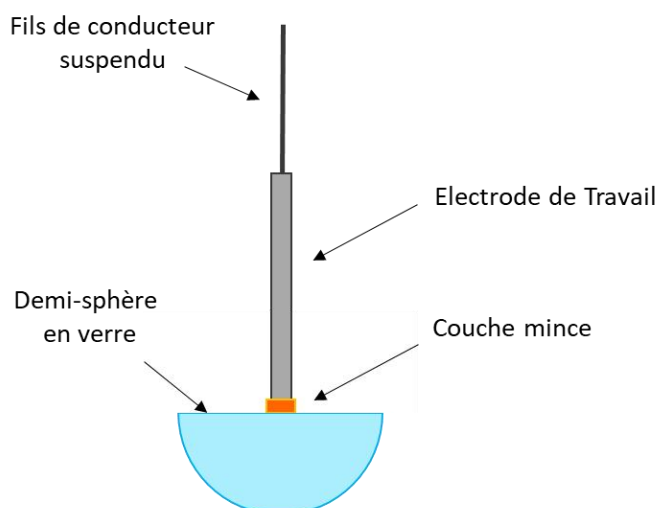
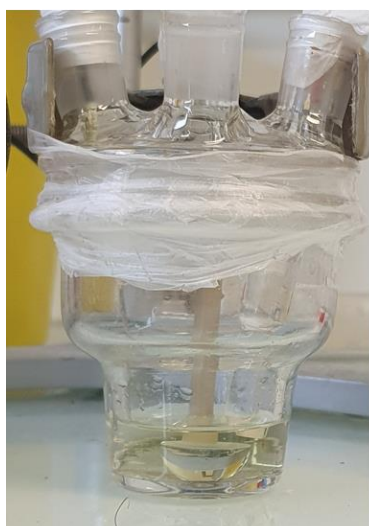


Figure 128: Illustration du montage en couche mince.

En conclusion, lors du titrage de la quinone par les dérivés iodoliums, la vague suivie passe d'un transfert monoélectronique à un processus di-électronique. Par conséquent le modèle choisi pour le calcul des constantes régissant le système n'est donc plus adapté. Nous n'avons pas encore ajusté le modèle mathématique à cette situation. La formation d'une vague à deux électrons dans le cas de quinone a tout de même été décrite lors de l'ajout de donneur de liaison hydrogène fort comme le trifluoroéthanol[80] ou la présence de grandes quantités d'eau.[263] Dans le deuxième cas, le potentiel de séparation entre le premier et le deuxième transfert d'électron diminue progressivement avec l'addition d'eau jusqu'à atteindre une concentration de 7 M pour 1 mM de quinone. Dès lors, seulement une seule vague de réduction est observée correspondant au transfert réversible de deux électrons par molécule. Ce comportement a été interprété sur la base du degré de liaison hydrogène entre les formes réduites de la quinone avec l'eau dans le solvant. Les auteurs avaient constaté que la différence de potentiel qui séparait les deux processus électrochimiques était très sensible à la présence d'eau même à de faibles concentrations (0.001-0.1M). Dans notre cas, nos expériences sont effectuées dans des conditions anhydres, les solvants étant systématiquement séchés sur une colonne d'alumine avant chaque utilisation.

Un XBD assez fort tel que les iodoliums devrait résulter en un comportement analogue au système avec un HBD fort (trifluoroéthanol). Cependant, la réduction des iodoliums à partir de -0.3V (Figure 123) nous empêche de suivre l'évolution de la deuxième vague par électrochimie tout au long du dosage. De plus, la stœchiométrie inconnue du complexe (1 :1, 2 :1, 1 :2) pourrait aussi expliquer la vague à deux électrons.

Les coefficients de diffusions des espèces complexés ont été calculés. Pour le TCQ/TCQ<sup>•-</sup> seul en solution, les coefficients calculés sont de  $D_{red} = (9.41 \pm 0.41) \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $D_{ox} = (8.03 \pm 1.46) \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , soit un ratio  $D_{red}/D_{ox} = 1$  pour 0.25 mM dans 0.1 M TBAPF<sub>6</sub>/ACN à 20°C. Ces valeurs sont plus faibles que celles déterminées dans la littérature avec  $D = 1.77 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . [92] En utilisant le triflate de iodolium les coefficients de diffusion pour le couple TCQ/[IDL<sup>+</sup>;TCQ<sup>•-</sup>] ont été calculés selon l'hypothèse d'un transfert bi-électronique, avec  $D_{ox} = (0.29 \pm 0.09) \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $D_{red} = (0.32 \pm 0.07) \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Ceux-ci sont nettement plus bas que ceux de l'espèce libre. La liaison XB formé étant

faible, la réversibilité du système est conservée avec le ratio  $D_{red}/D_{ox}$  proche de 1 pour le complexe  $[IDL^+;TCQ^{\bullet-}]$ .

Tableau 25: Coefficients de diffusion mesurés du couple TCQ/TCQ<sup>•-</sup> en absence et en présence de 100 eq de différent dérivés iodolium dans 0.1 M TBAPF<sub>6</sub>/ACN à 20°C.

	n <sup>[a]</sup>	D <sub>red</sub> <sup>[b]</sup>	D <sub>ox</sub> <sup>[c]</sup>	D <sub>Red</sub> /D <sub>Ox</sub> <sup>[d]</sup>
TCQ / TCQ <sup>•-</sup>	1	9.41 ± 0.41	8.03 ± 1.46	1
TCQ / [TCQ <sup>•-</sup> ; IDL <sup>+</sup> OTf <sup>-</sup> ]	2	0.32 ± 0.07	0.29 ± 0.09	1
TCQ / [TCQ <sup>•-</sup> ; IDL <sup>+</sup> -Barf ]	2	1.57 ± 0.16	0.56 ± 0.03	3
TCQ / [TCQ <sup>•-</sup> ; IDL <sup>+</sup> (Me) <sub>2</sub> -Barf]	2	1.11 ± 0.03	0.35 ± 0.11	3
TCQ / [TCQ <sup>•-</sup> ; IDL <sup>+</sup> (Me) <sub>4</sub> -Barf ]	1	10.4 ± 3.12	4.72 ± 1.55	2

[a] nombre d'électrons transférés; [b] Coefficient de diffusion en réduction (cm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>) [c] Coefficient de diffusion en oxydation (cm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>) et [d] Rapport D<sub>red</sub>/D<sub>ox</sub>.

Des coefficients de diffusion légèrement plus élevées ont été mesurés pour la TCQ en présence du IDL<sup>+</sup>Barf<sup>-</sup>, avec D<sub>red</sub> = (1.57 ± 0.16) × 10<sup>-6</sup> cm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup> et D<sub>ox</sub> = (0.56 ± 0.03) × 10<sup>-6</sup> cm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>. Cela peut s'expliquer par l'effet non coordinant du Barf, qui contrairement au OTf<sup>-</sup>, n'interagit que peu avec le cation IDL<sup>+</sup>. Un comportement similaire est observé dans le cas du [IDL<sup>+</sup>(Me)<sub>2</sub>-Barf;TCQ<sup>•-</sup>] avec D<sub>red</sub> = (1.11 ± 0.03) × 10<sup>-6</sup> cm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup> et D<sub>ox</sub> = (0.35 ± 0.11) × 10<sup>-6</sup> cm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup> donnant ainsi un rapport D<sub>red</sub>/D<sub>ox</sub> = 3. Cette hypothèse se confirme avec l'étude de la TCQ en présence de IDL<sup>+</sup>(Me)<sub>4</sub>-Barf, dont les coefficients mesurés sont de D<sub>red</sub> = (10.4 ± 3.12) × 10<sup>-6</sup> cm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup> et D<sub>ox</sub> = (4.72 ± 1.55) × 10<sup>-6</sup> cm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>, très proches des valeurs déterminées pour la TCQ « libre », et donc l'absence de formation de complexe.

### Conclusion

La formation de liaison halogène entre la tétrachloroquinone et les iodoliums a pu être montrée par électrochimie. Pour la première fois, la formation d'une liaison XB est observée sur le radical anion de la quinone, ce qui souligne la force des donneurs XBD étudiés. Une quantification des constantes d'association des systèmes a été faite, cependant celle-ci utilise un modèle très simplifié et doit donc être amélioré. La variation de potentiel mesurée reste un bon indicateur pour comparer la force des différents donneurs. Ainsi, l'effet coordinant du contre-ion affaiblit la force du cation IDL<sup>+</sup>, phénomène observé en comparant pour un même cation IDL<sup>+</sup> les contres anions Barf<sup>-</sup> (non-coordinant) et triflate (coordinant). Les expériences confirment également qu'il est possible de moduler la force de la XB en fonctionnalisant les cycles aromatiques, pas des groupements méthyles affaiblissant la force de la XBD et gênant stériquement la complexation. Nous ne pouvons pas prouver la présence de doubles liaisons halogènes pour le complexe [IDL<sup>+</sup>;TCQ<sup>•-</sup>], cependant la variation de potentiel mesurée est très forte (74 mV). La complexation multiple (1 :2 ou 2 :1) n'est pas écartée, celle-ci reste tout de même possible à la suite de l'observation d'une vague à deux électrons formés.

La suite de ce chapitre a pour objectif de tester les limites des donneurs XBD iodés hypervalents. Pour cela, nous avons étudié l'effet XBD vis-à-vis de base de Lewis faible, comme le tétraméthylphénylènediamine (TMPD).

### 5.3.3 Interaction avec le tétraméthylphénylènediamine (TMPD)

Les phénylènediamines sont des dérivés diaminosubstitués du benzène, riches en électrons et facilement oxydables. Les phénylènediamines ont montré un grand intérêt dans la composition de colorants capillaires permanents, de superconducteurs, médiateur rédox de batterie en flux, ou des dispositifs de stockages de l'énergie.[264] Ce sont des bases de Lewis faible possédants deux états d'oxydation formant ainsi le radical cation et le dication (Figure 129). Ainsi, contrairement aux quinones, le processus électrochimique affaiblit la force de la base de Lewis. Ici nous avons utilisé le TMPD, une sonde rédox réversible et couramment utilisée.

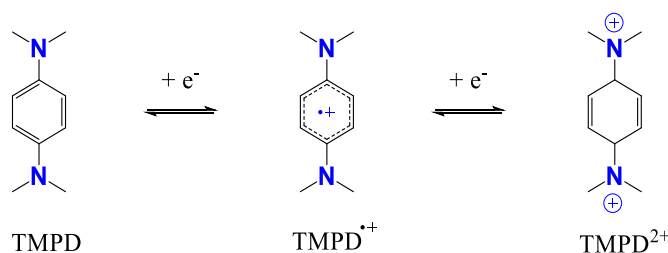


Figure 129: Les différents états d'oxydation du tétraméthyl phénylènediamine.

Dans cette étude, les expériences en CV ont été effectuées dans une solution de 0.1 M TBAPF<sub>6</sub>/ACN thermostaté à 20°C. Dans ces conditions, les potentiels de réduction des couples TMPD<sup>0/+</sup> et TMPD<sup>•+/2+</sup> sont respectivement :  $E^{\circ}_1 = 114 \pm 1$  mV et  $E^{\circ}_2 = 705 \pm 1$  mV (Figure 130). Les coefficients de diffusion associés sont  $D_{\text{ox}}^{(1)} = (13.6 \pm 0.7) \times 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>;  $D_{\text{red}}^{(1)} = (14.4 \pm .12) \times 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup> et  $D_{\text{ox}}^{(2)} = (13.8 \pm 1.5) \times 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>;  $D_{\text{red}}^{(2)} = (13.4 \pm .11) \times 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup> soit un rapport  $D_{\text{ox}}/D_{\text{red}} = 1$  pour les deux vagues.

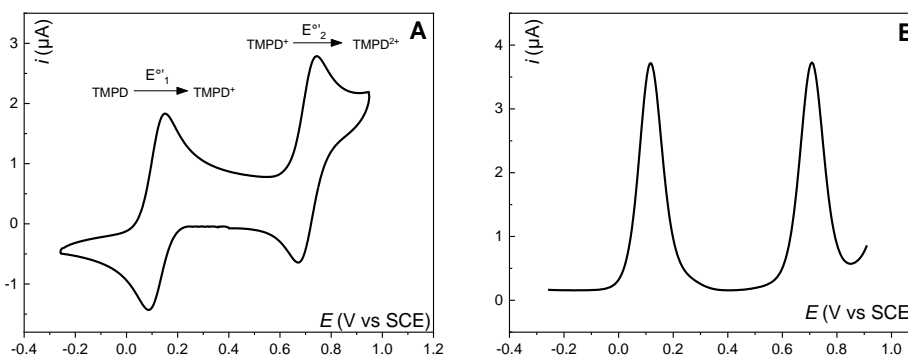


Figure 130: **TMPD** (0.25 mM) dans 0.1 M TBAPF<sub>6</sub>/ACN à 20 °C. WE : GC 1.6mm, Ref : SCE , CE : Pt. **A)** CV (SCAN 2) et **B)** SWV

La base de Lewis étant faible et affaiblie lors de l'oxydation, nous avons décidé de travailler avec l'iodolium **IDL<sup>+</sup>-Barf**, le XBD le plus fort dans notre étude. Après ajout de **IDL<sup>+</sup>-Barf**, on observe une variation de potentiel vers des potentiels plus positifs pour la première vague d'oxydation ainsi qu'une diminution de l'intensité du pic. Pour le dication, aucune variation de potentiel significative et reproductible n'a été observée qu'après ajout de **IDL<sup>+</sup>-Barf**. Nous nous sommes alors concentrés uniquement sur la première vague d'oxydation du TMPD.

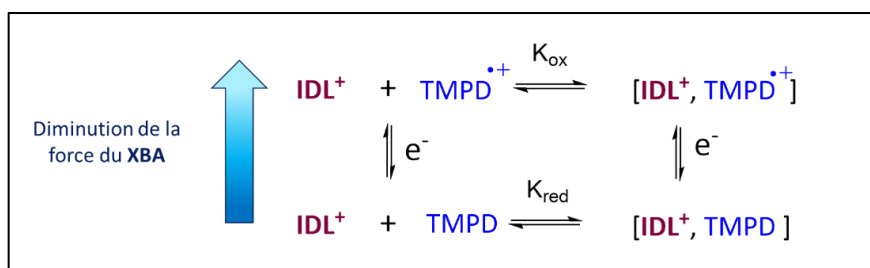


Figure 131: Schéma carré du système TMDP vs XBD

Comme pour la TCQ, la constante d'association du complexe est représentée par  $K_{red}$  alors que la dissociation est caractérisée par  $K_{ox}$  (Figure 131). Les constantes d'affinités du complexe  $[IDL^+;TMPD]$  ont été déterminées grâce à la courbe de dosage représentée ci-dessous (Figure 132), avec  $\Delta E^{\circ}_1 = 23 \pm 1$  mV et  $K_{ox} = 36 \pm 8$  M<sup>-1</sup> et  $K_{red} = 150 \pm 17$  M<sup>-1</sup>. Comme attendu, la variation de potentiel est très faible puisque le  $IDL^+$  stabilise la forme neutre du TMPD, faible base de Lewis, ainsi nous avons un  $K_{red} > K_{ox}$ . Dans le cas de l'iodolium tétra-méthylé ( $I^+(Me)_4\text{-Barf}^-$ ) dont les sites de formation d'une liaison XB sont bloqués, aucune variation de potentiel n'est observée. La diminution du courant peut être causé par l'augmentation de la force ionique dans le système.

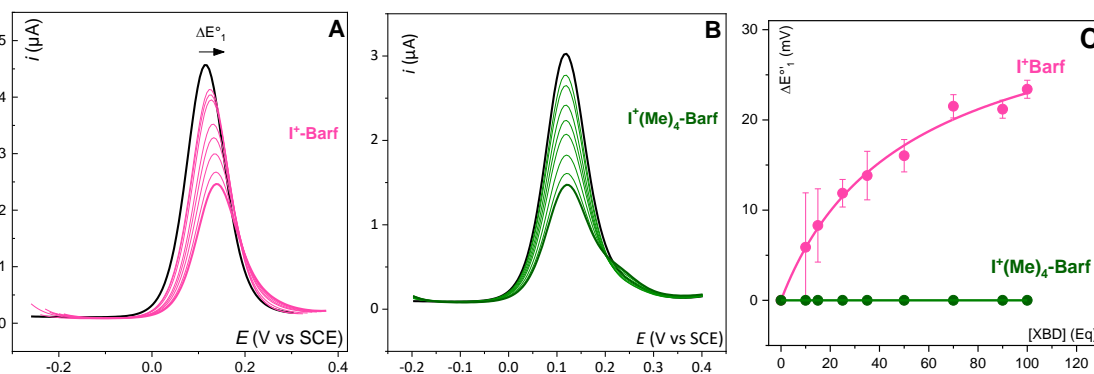


Figure 132: SWV du dosage du TMPD (0.25 mM) dans TBAPF<sub>6</sub>/DMF en absence (noire) et en présence de concentration croissante de dérivé iodolium. **A**)  $IDL^+\text{-Barf}^-$  jusqu'à 100 Eq (rose) et **B**)  $IDL^+(\text{Me})_4\text{-Barf}^-$  jusqu'à 100 Eq (vert). **C**) les courbes de titrage représentant la variation du potentiel de la vague en fonction de la concentration de iodolium ajouté. T = 20°C GC = 1.6 mm CE : Pt ref: SCE.

Les coefficients de diffusion ont été calculés. Dans le cas de la complexation  $IDL^+\text{Barf}^- / \text{TMPD}^{\bullet+}$ , nous avons  $D_{ox} = (2.1 \pm 0.3) \times 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>;  $D_{red} = (2.5 \pm 0.7) \times 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup> soit un rapport  $D_{ox}/D_0 = 1$ . Ces coefficients sont nettement inférieurs à ceux calculés pour le TMPD seul en solution ( $D_{ox}^{(1)} = 13.6 \times 10^{-6}$ ;  $D_{red}^{(1)} = 14.4 \times 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>). De nouveau, la différence de diffusion peut s'expliquer par le fait que la diffusion de complexe volumineux est plus faible que celle de la molécule libre plus petite. Cependant, la liaison XB formée étant faible, la réversibilité du système est conservée.

En présence de 100 eq de  $IDL^+(\text{Me})_4\text{-Barf}^-$ , les coefficients mesurés ( $D_{ox} = (1.1 \pm 0.2) \times 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>;  $D_{red} = (1.2 \pm 0.4) \times 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>) sont proches de ceux calculés en présence de  $IDL^+\text{Barf}^-$  et conserve également sa réversibilité ( $D_{ox}/D_{red} = 1$ ). Même si le  $IDL^+(\text{Me})_4\text{-Barf}^-$  ne forme pas de liaison halogène avec le TMPD, celui-ci interagit tout de même avec l'espèce à travers des liaisons π.

En conclusion, on peut dire que le iodolium  $IDL^+\text{Barf}^-$  forme une liaison halogène faible mais significative avec le TMPD. Pour la première fois, la formation d'une liaison halogène lors de la désactivation d'une base de Lewis faible est présentée. L'oxydation électrochimique du dérivé

phénylènediamine, faible XBA à l'état initial dont l'oxydation diminue la basicité de Lewis, présente la formation d'une liaison halogène avec le dérivé iodolium, XBD fort.

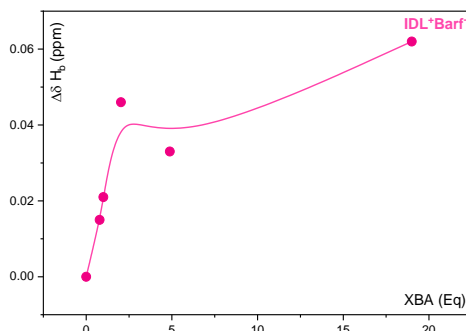


Figure 133: Courbe de titrage représentant la variation de déplacement chimique du proton  $H_a$  du  $IDL^+Barf$  en fonction de la concentration relative de **TMPD** en solution dans  $DMSO-d_6$ .

Le TMPD à l'état neutre étant l'espèce XBA la plus forte, nous avons essayé d'observer la formation de la liaison XB par d'autres méthodes spectroscopiques. Dans un premier temps, nous avons fait un dosage du TMPD avec le  $IDL^+Barf$  dans le  $DMSO-d_6$  en RMN  $^1H$ , nous observons une variation du déplacement chimique de 0.06 ppm. Cette variation est trop faible pour permettre d'extraire des constantes d'affinités.

Des titrations en spectroscopies UV ont également été entrepris. Le TMPD possède 2 bandes d'absorption à 259 nm et 329 nm. Le  $IDL^+$ , possède également deux bandes à 213nm et 264 nm (Figure 134 A). La bande principale des deux espèces se superpose autour de 260 nm. Or lors de l'ajout de  $IDL^+Barf$  sur TMPD, on observe la formation de nouvelles bandes d'absorption à 522 nm, 565 nm et 613 nm (Figure 134.B). La formation d'une XB entre les deux espèces peut se caractériser par l'apparition de nouveaux pics, ainsi nous avons reproduit le dosage avec les dérivés  $IDL^+(Me)_2Barf$  et  $IDL^+(Me)_4Barf$ , on observe l'apparition de ces mêmes bandes. Pour comparer l'intensité de ces bandes, nous avons normalisé les spectres par rapport au pic du TMPD à 0.25 mM à 259 nm. On peut voir que l'intensité des bandes sont plus fortes dans le cas du  $IDL^+Barf$ , que le  $IDL^+(Me)_2Barf$ , elle-même plus intense que celles obtenues avec le  $IDL^+(Me)_4Barf$ . Nous pensons donc que ces bandes se forment grâce aux interactions XB et  $\pi$ -anion. Ainsi plus la force de la XB sera forte, plus l'intensité de la bande sera faible.

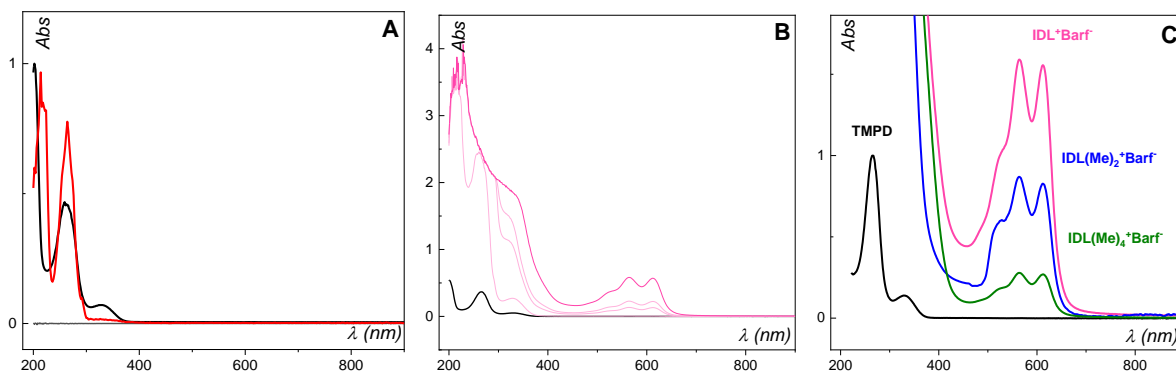


Figure 134: Spectres UV-vis **TMPD** (0.25 mM) seul en solution (noir),  $IDL^+$  (1 mM) seul en solution (rouge). **B)** Dosage du TMPD en absence (noir) et en présence de concentration croissante de  $IDL^+Barf$  de 1 à 20 éq. (rose). **C)** **TMPD** (0.25 mM) en absence (noir) et en présence de 20 éq de XBD,  $IDL^+Barf$  (rose),  $IDL^+(Me)_2Barf$  (bleu) et  $IDL^+(Me)_4Barf$  (vert).

Afin de confirmer notre hypothèse, d'autres expériences sont nécessaires. Nous souhaitons étudier l'effet d'autres espèces  $\pi$ -donneuses. De plus, ces résultats doivent également être reproduits.

## 5.4 Conclusion

Ce chapitre présente la force des dérivés iodés (III) hypervalents en tant que donneur de liaison halogène (XBD) en solution dans différents systèmes en utilisant la spectroscopie RMN et des techniques électrochimiques.

L'électrochimie se montre encore une fois d'une grande sensibilité pour la détection de liaisons faibles cependant, les modèles mathématiques sont encore à améliorer et à affiner pour mieux comprendre les équilibres thermodynamiques en jeu. Ainsi, les constantes d'association déterminées ne peuvent être considérées que qualitativement. Nous avons, ainsi, comparé la force relative de différents donneurs, par électrochimie et trouvé qu'on pouvait les classer selon cet ordre croissant : **I-C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>**, **I-EMim<sup>+</sup>** et l'iodolium (**IDL<sup>+</sup>**)

		IDL <sup>+</sup> -OTf	IDL <sup>+</sup> -Barf	IDL <sup>+</sup> -Cl <sup>-</sup>	IDL <sup>+</sup> (Me) <sub>2</sub> -Barf	IDL <sup>+</sup> (Me) <sub>4</sub> -OTf	IDL <sup>+</sup> (Me) <sub>4</sub> -Barf
<b>TBACl</b>	$\Delta E_p^{ox}$	37 ± 8	42 ± 2	ND	ND	50 ± 5	ND
	$\Delta\delta$	0.273	0.233	0.012	0.466	ND	0.005
	$K_{1:1}$	4 799 ± 19	113 885 ± 103	2 250 ± 21	3 229 ± 3	ND	**[d]
<b>TCQ</b>	$\Delta E_1^{ox}$	37 ± 5	74 ± 6	ND	53 ± 7	ND	14 ± 4
	$K_{Red}$	522 ± 93	649 ± 22	ND	190 ± 10	ND	228 ± 78
	$K_{Ox}$	131 ± 34	10 ± 0	ND	< 1	ND	120 ± 50
<b>TMPD</b>	$\Delta E_1^{ox}$	ND	23 ± 1	ND	ND	ND	0
	$K_{Red}$	ND	150 ± 17	ND	ND	ND	**[d]
	$K_{Ox}$	ND	36 ± 8	ND	ND	ND	**[d]

Les dérivés d'iodolium sont donc de forts XBD et facilement modulables aussi bien par le choix de son contre-ion que par différentes fonctionnalisations. Grâce à ces nouveaux donneurs, nous avons pu observer pour la première fois la formation de liaison halogène sur le radical anion de la quinone, base de Lewis nettement plus faible que le dianion correspondant. De plus, une variation de potentiel a également pu être mesurée sur une phénylènediamine, molécule neutre, dont la basicité de Lewis diminue lors de la réaction d'oxydation.

Dans le prochain chapitre, la capacité de ces différents donneurs sera testée dans un système de catalyse XB lors d'une formation d'organocarbonate à partir du CO<sub>2</sub>.





**CHAPITRE 6: RÉSULTATS PRÉLIMINAIRES  
ET PERSPECTIVES : ORGANOCATALYSE  
PAR LIAISON HALOGÈNE ASSISTÉE  
ÉLECTROCHIMIQUEMENT**



Le terme « organocatalyse » est apparu en 2000 dans une publication concernant la catalyse d'une réaction de Diels-Alder par le groupe de MacMillan (Prix Nobel de Chimie 2021).[265] Celle-ci décrit l'augmentation de la vitesse de transformation grâce à l'ajout d'une quantité sub-stœchiométrique d'un composé organique. Ce domaine se distingue aujourd'hui de la biocatalyse et de la catalyse métallique.

L'organocatalyse s'est développée comme une alternative à la catalyse organométallique. Historiquement les organocatalyseurs n'étaient initialement efficaces que sous pression et température élevées ce qui favorisait leur dégradation thermique. Pour surmonter ces limitations, des catalyseurs organiques plus robustes ont été mis au point avec succès au cours des dernières années et certains d'entre eux ont été jugés aussi compétitifs que leurs homologues métalliques. En outre, certains organocatalyseurs sont des composés bon marché, facilement disponibles et non toxiques présentant une bonne stabilité chimique vis-à-vis de l'humidité, l'eau et l'air.[266]

Deux grandes catégories d'organocatalyseurs se distinguent. La première est la catalyse par liaison covalente qui regroupe les réactions faisant intervenir la formation d'une liaison covalente entre le catalyseur et le substrat au cours de la réaction. Ces réactions se décomposent en deux étapes, d'abord la formation d'un intermédiaire réactionnel ayant une liaison covalente entre le catalyseur et le substrat puis la régénération du catalyseur.[267] La seconde catégorie est la catalyse par interaction non-covalente dont la plus communément utilisée est la liaison hydrogène. De nombreux catalyseurs utilisant un ou plusieurs sites donneurs ont été développés pour diverses transformations. Toutefois, il existe certains organocatalyseurs « polyfonctionnels » qui combinent plusieurs modes d'activation.

Dans ce chapitre final, quelques résultats préliminaires concernant des réactions d'organocatalyse gouvernées par la XB seront présentés. Dans une première partie, nous nous sommes intéressés à la transformation du CO<sub>2</sub> en dérivé carbonate cyclique via l'ouverture d'un époxyde. Après une présentation brève de l'état de l'art nos premiers résultats sur différents XBD comme catalyseurs de cette réaction sont décrits. Dans une seconde étude, nous nous sommes intéressés aux réactions d'abstraction d'halogène catalysée par la liaison XB. De la même façon, une brève présentation de données publiées sera faite puis quelques résultats préliminaires seront présentés. Les perspectives concernant le rôle et le potentiel de l'électrochimie dans le cadre de ces réactions organocatalytiques, seront discutées à la fin de chaque partie.

## 6.1 Formation catalytique de carbonates via l'ouverture d'époxydes par le CO<sub>2</sub>

Aujourd'hui il est généralement admis qu'un équilibre entre la production et le captage des gaz à effet de serre est nécessaire pour lutter contre les changements climatiques. Concernant le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) trois possibilités s'offrent à nous : une réduction de la production, le stockage ou la transformation en autres produits. Le CO<sub>2</sub> est considéré comme un gaz résiduaire, mais c'est aussi une matière première pouvant être transformée en carburant (méthane, méthanol), ou autres composés à valeur ajoutée pour des applications diverses (polymères, ciment). Dans cette partie, nous nous intéressons plus particulièrement à l'utilisation d'époxydes pour convertir le CO<sub>2</sub> en carbonate cyclique. Cette réaction représente une alternative plus écologique et plus sûre à la synthèse classique de carbonates cycliques à partir de diols et de phosgène toxique. Les organocarbonates cycliques sont

de plus en plus étudiés dans la recherche universitaire et industrielle pour leur capacité à servir de solvants dans les procédés chimiques, dans les batteries, et comme intermédiaires de synthèse pour la préparation d'une grande variété de produits organiques (carbonates, polymères, méthanol, liquides ioniques).[268] Cependant, le CO<sub>2</sub> étant une molécule thermodynamiquement stable, l'utilisation de catalyseurs est souvent nécessaire pour l'activer et faciliter la réaction de couplage CO<sub>2</sub>/époxyde (Figure 135) de manière sélective et dans des conditions douces.

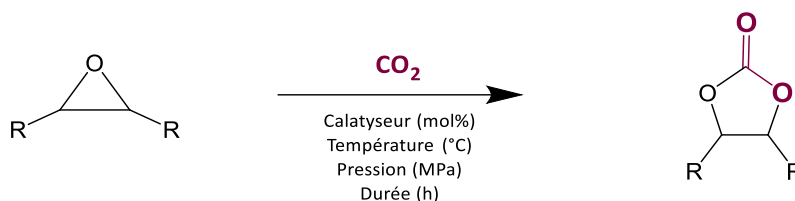


Figure 135: Synthèse d'organo-carbonates cycliques via le couplage CO<sub>2</sub>/époxyde

Les catalyseurs sans métaux n'étaient initialement efficaces que sous pression et température élevées ce qui favorisait leur dégradation thermique. Pour surmonter ces limitations, des catalyseurs organiques plus robustes ont été mis au point avec succès au cours des dernières années et certains d'entre eux ont été jugés aussi compétitifs que leurs homologues métalliques. En outre, certains organocatalyseurs sont composés de produit bon marché, facilement disponibles et parfois non toxiques présentant une bonne stabilité chimique vis-à-vis de l'humidité, l'eau et l'air.[266]

### 6.1.1 Couplage CO<sub>2</sub>/époxyde à l'aide de catalyseurs non métalliques

Historiquement, les premiers catalyseurs sans métaux favorisant le couplage du CO<sub>2</sub> avec des époxydes étaient des sels alcalins, des sels organiques ou des liquides ioniques composés d'un anion halogénure nucléophile et de cations divers.

#### *Catalyseurs divers :*

Les sels alcalins de sodium, de lithium ou de potassium sont abondants, peu coûteux et non toxiques. Par exemple, l'iodure de potassium (KI) est utilisé comme catalyseur pour la synthèse, à l'échelle industrielle du carbonate éthylène à partir de CO<sub>2</sub> et d'oxyde d'éthylène (EO) à 190°C et 1.3MPa.[269] Un mécanisme en trois étapes a été proposé pour la catalyse du couplage CO<sub>2</sub>/époxyde, comprenant (i) l'ouverture de l'époxyde par un nucléophile, (ii) l'insertion de CO<sub>2</sub> et (iii) une réaction intramoléculaire régénérant le catalyseur et formant le carbonate cyclique. Il est généralement admis que l'activité d'un catalyseur de métal alcalin est liée à l'acidité de Lewis du cation et, pour un même cation, l'activité catalytique dépend également du contre-anion halogénure. L'anion doit être suffisamment nucléophile pour permettre l'ouverture de l'époxyde et être un bon groupe partant pour pouvoir se régénérer à la fin du cycle catalytique. Il est à noter que le choix du solvant détermine (i) la solvatation et donc la nucléophilie de l'anion ainsi que (ii) la solubilité du catalyseur et du CO<sub>2</sub>.

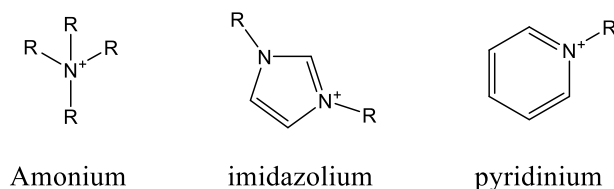


Figure 136 : Différents cations utilisés comme catalyseur

Les sels organiques et les liquides ioniques sont les catalyseurs les plus étudiés pour le couplage CO<sub>2</sub>/époxyde. Le mode d'action de ces catalyseurs organiques est similaire à celui des sels alcalins et est basé sur l'attaque nucléophile de l'anion sur le carbone de l'époxyde et la stabilisation par interactions avec le cation. Comme la réaction a lieu dans la phase liquide, la solubilité du catalyseur joue un rôle crucial.

Ainsi, depuis les années 50, la synthèse industrielle du carbonate d'éthylène ou de propylène à partir du CO<sub>2</sub> et de l'oxyde d'éthylène (EO) ou de propylène (PO) est favorisée par le bromure de tétraéthylammonium (TEABr). Cependant, ces réactions ne sont efficaces qu'à haute température (150-175 °C), induisant une dégradation du catalyseur en tributylamine par élimination de Hofmann.[270] Plus tard, Fanizzi et al. ont amélioré cette réaction avec une grande variété d'époxydes en utilisant un mélange de sels de tétraalkylammonium fondus, TBABr/TBAI dans un rapport de 1:1 w/w à pression atmosphérique. Ces sels agissent à la fois comme solvant et comme catalyseur.[271] Les sels d'ammonium contenant des cations volumineux présentent une activité plus élevée en raison de l'interaction électrostatique plus faible entre le cation et l'anion.

Des sels d'imidazolium ont également été utilisés comme catalyseurs. L'influence de la longueur de la chaîne alkyle sur le cation imidazolium a été étudiée. Elle révèle que la performance des ILs de méthylimidazolium avec BF<sub>4</sub><sup>-</sup> pourrait être significativement amélioré soit en augmentant leur longueur de chaîne alkyle de C2 à C8 (OMim > BMim > EMim)[272] soit en utilisant des conditions supercritiques (sc).[273] Les conditions supercritiques augmentent le transfert de masse entre les deux phases du système biphasique scCO<sub>2</sub>/IL tout en réduisant la viscosité de l'IL. En effet, Ikushima et al. ont signalé que le PO avait été complètement converti en 5 min à 100 °C et 14 MPa, ce qui représente une augmentation de 33 fois le taux de réaction déterminé dans les mêmes conditions que celles mesurées sous 5 MPa.[273] Le groupe de Deng,[274] utilise des sels de 1-butyl-3-méthylimidazolium [BMim<sup>+</sup>] avec du hexafluorophosphate (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>), du chlorure (Cl<sup>-</sup>) ou du tétrafluoroborate (BF<sub>4</sub><sup>-</sup>) comme anion, en tant que catalyseurs pour le couplage époxyde/CO<sub>2</sub> à 110 °C et 2 MPa. Les résultats ont mis en évidence que la meilleure performance catalytique était obtenue avec le liquide ionique composé du [BMim<sup>+</sup>][BF<sub>4</sub><sup>-</sup>]. L'origine de l'activité catalytique supérieure des ILs d'imidazolium avec l'anion BF<sub>4</sub><sup>-</sup> a été élucidée par FTIR.[275] Le BF<sub>4</sub><sup>-</sup> interagit avec le CO<sub>2</sub> dissous dans le IL et avec l'atome de carbone de l'époxyde moins gêné stériquement. La nouvelle espèce anionique créée par les interactions acide-base de Lewis entre BF<sub>4</sub><sup>-</sup> et CO<sub>2</sub> est plus basique que celle formée par l'interaction entre CO<sub>2</sub> et PF<sub>6</sub><sup>-</sup>. [275] La présence de nucléophile fort pour permettre l'ouverture de l'époxyde est tout de même nécessaire. C'est pourquoi, l'activité catalytique des ILs [EMim<sup>+</sup>][X<sup>-</sup>] avec X = Cl, Br et I a été étudiée et présente de meilleurs résultats en présence d'iodure ou de bromure que de chlorure. La force nucléophile de l'halogénure est importante, cependant, il doit également être un bon groupe partant.[276,277]

Les amines primaires et secondaires sont également connues pour réagir de manière réversible avec le CO<sub>2</sub> pour former des carbamates stables[278] ou générer des adduits de bicarbonate en présence d'eau. Cependant, des exemples contradictoires de synthèse de carbonates cyclique en présence du 4-(N,N-diméthylamino)pyridine (DMAP) comme catalyseur ont été publiés. Alors que Shi et al[279] montrent que ce composé organique est un catalyseur inactif pour la cycloaddition du CO<sub>2</sub> sur PO (120°C et 3.6 MPa) dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Jones et al.[280] démontrent une formation sélective amenant à 92% de rendement dans les mêmes conditions. L'activité catalytique du DMAP a été confirmée par les observations de Manikandan[281] et Park.[282] Dans ces différents exemples, on voit que l'acidité de Lewis du catalyseur est essentiel. De là, il n'y a qu'un pas pour se demander si un donneur de XB pourrait jouer un rôle dans cette catalyse.

### *Catalyseurs donneurs de liaison halogène :*

Très récemment, la liaison halogène, a été introduite dans la cycloaddition catalytique de CO<sub>2</sub> avec des dérivés époxyde (CCE). Une série de catalyseurs à liaison halogène (XBD) de type iodopyridinium a été synthétisée et évaluée dans des réactions CCE.

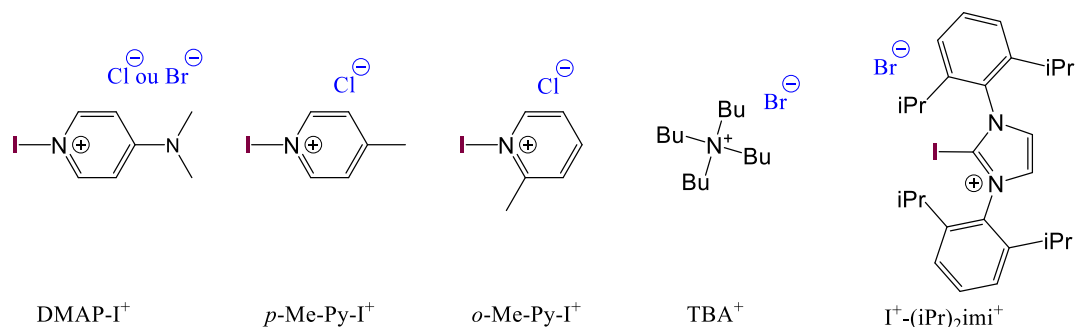


Figure 137: Exemples de catalyseurs utilisés pour le couplage CO<sub>2</sub>/oxyde de styrène.[283]

Ainsi, plusieurs aspects ont été étudiés, à savoir (i) l'influence de la force du XBD, (ii) la gêne stérique des groupement fonctionnels (iii) et la nucléophilie du contre-ion halogénure. Le bromure de 4-diméthylamino-N-iodopyridinium ([DMAPI]Br) a été décrit comme le catalyseur optimal pour ces réactions de CCE (Figure 136). Les époxydes, avec une variété de substituants, sont transformés en carbonates cycliques correspondants avec d'excellents taux de conversion (93%) et une sélectivité quantitative (plus de 99%), à 100 °C sous pression atmosphérique et avec une charge catalytique de 1 mol %.[283]

Un mécanisme plausible de catalyse a été proposé incluant la formation d'un intermédiaire de type XB. Le cation pyridinium, forme une liaison halogène avec l'oxygène de l'époxyde et ainsi un complexe de type XB. La polarité de la liaison C-O de l'époxyde et donc l'électrophilie du carbone augmente (Figure 138 étape 1). Celui-ci subit alors une attaque nucléophile de l'anion halogénure (Br<sup>-</sup>) amorçant l'ouverture de l'époxyde et formant un alcoxyde stabilisé par le XBD (Figure 138 étape 2). L'insertion du CO<sub>2</sub> entre l'alcoxyde et le XBD produit un anion carbonate (Figure 138 étape 3). Enfin, la cyclisation du carbonate par une attaque intramoléculaire de l'anion carbonate sur la liaison C-Br éjecte le bromure et fournit le produit final, le carbonate cyclique. Simultanément, le catalyseur [DMAP-I<sup>+</sup>]Br<sup>-</sup> est donc régénéré (Figure 138 étape 4).

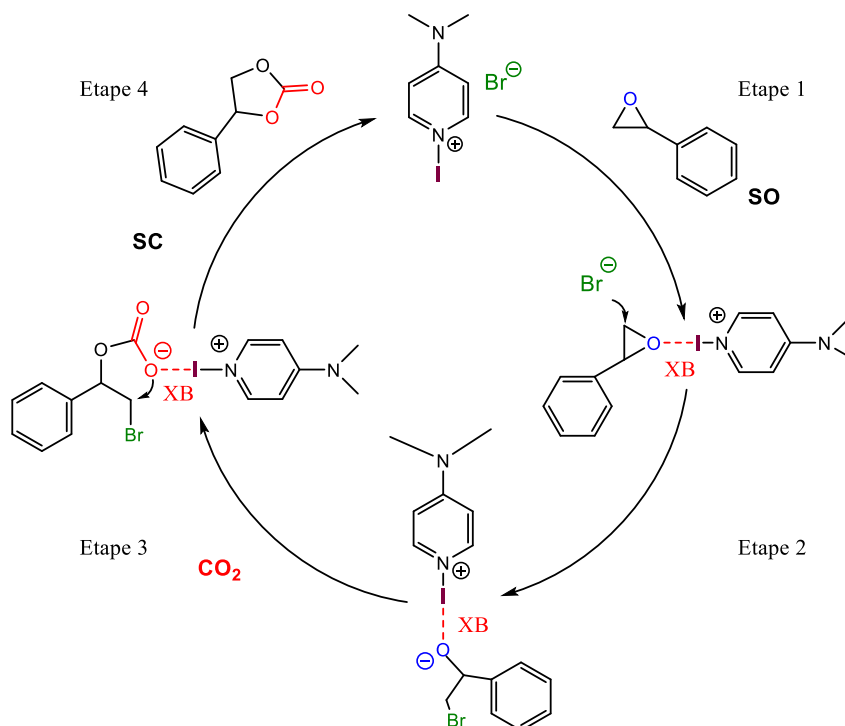


Figure 138: Mécanisme proposé pour la formation du carbonate de styrène par catalyse XB. [283]

De nombreux catalyseurs ont été testés et leur activité catalytique a été suivie par RMN <sup>1</sup>H. Trois facteurs principaux sont à retenir (Tableau 26). Tout d'abord l'effet du cation XBD, pour un même nucléophile, Br, les résultats obtenus montre une meilleure activité catalytique en présence d'un cation donneur de liaison halogène ([DMAP-I<sup>+</sup>] 94 %) comparé à un cation comme le TBA<sup>+</sup> (69%). Ensuite, l'effet de la position de substitution sur le cycle pyridinium a été étudié. La substitution d'un groupement méthyl en *para* donne un meilleur taux de conversion ([*p*-Me-Py-I<sup>+</sup>] 68 %) qu'une substitution en *ortho*/*mé*ta ([*o*-Me-Py-I<sup>+</sup>] 19 %). Enfin, la force du contre-ion a également été comparée et présente une meilleure activité catalytique en présence du Br<sup>-</sup> ([DMAP-I<sup>+</sup>]Br<sup>-</sup> 94 %) qu'en présence de Cl<sup>-</sup> ([DMAP-I<sup>+</sup>]Cl<sup>-</sup> 66 %).

Tableau 26: Récapitulatif des catalyseurs utilisés dans la transformation de l'oxyde de styrène et carbonate. [283]

Cation	Anion	Eq	t (h)	T (°C)	%
DMAP	--	0.01	4	120	26
DMAP-I	Br	0.01	4	120	94
DMAP-I	Cl	0.01	4	120	66
TBA	Br	0.01	4	120	69
<i>p</i> -Me-Py-I	Cl	0.01	4	120	68
<i>o</i> -Me-Py-I	Cl	0.01	4	120	19
I-(iPr) <sub>2</sub> imi	Br	0.025	8	80	77

Dans une deuxième publication sur la catalyse XB sur la cycloaddition d'époxyde avec du CO<sub>2</sub>, des isocyanates et des CS<sub>2</sub> a également présenté différents dérivés de sels d'halogénure de 2-iodoimidazolium.[284] Pour le même oxyde de styrène, le bromure de 1,3-Bis(isopropyl)-2-iodoimidazolium ([I-(iPr)<sub>2</sub>imi<sup>+</sup>]<sup>+</sup>Br<sup>-</sup>) montre une activité catalytique de 77% à 80°C pendant 8h à une concentration de 2.5 mol%.

À la suite de ces récents travaux et dans la continuité des nôtres, nous avons décidé de voir si les XBD avec lesquelles nous travaillons pouvaient servir de catalyseurs. L'étape suivante serait d'ajouter une activation par électrochimie.

### 6.1.2 Couplage CO<sub>2</sub>/Epoxyde XB par le biais de catalyseurs XB donneurs

Cette partie présente les premiers résultats obtenus sur la transformation du CO<sub>2</sub> en carbonate à l'aide des différents donneurs XBD utilisés tout au long de cette thèse. Ainsi, différents paramètres vont être discutés, comme la force du XBD et l'effet du contre-ion (Figure 139). Cette étude a été réalisée avec l'aide de Cédric Houzé, stagiaire de M2 dans l'équipe en 2021.

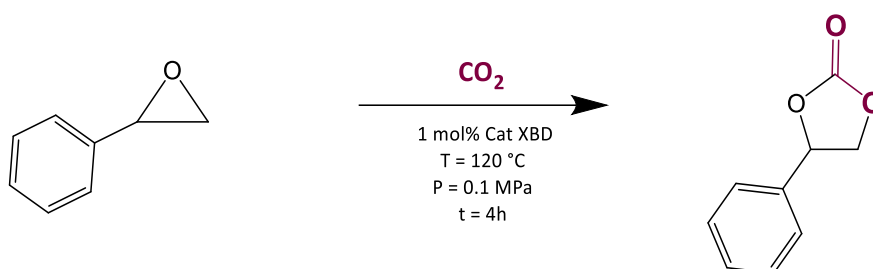


Figure 139: Synthèse de carbonate cyclique du couplage CO<sub>2</sub>/époxyde par catalyse XB

A partir du mécanisme précédent (Figure 138), nous avons étudié le pouvoir catalytique de différents donneurs de liaison halogène à savoir, le iodoperfluoroalcane (I-C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>), l'imidazolium iodé ([I-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]), et différents dérivés iodolium.

#### *Conditions expérimentales et méthodes de caractérisation*

La réaction de cycloaddition du CO<sub>2</sub> dans l'oxyde de styrène s'opère dans un petit ballon de 10 mL, placé sous atmosphère inerte afin d'éviter la présence d'eau pouvant avoir un impact sur la réactivité et la solubilité des produits. Les conditions opératoires, que nous avons décidé d'utiliser dans un premier temps, sont basées sur les travaux de Yan et al.[283] afin de pouvoir facilement comparer nos résultats avec ceux publiés. L'oxyde de styrène (SO) (0.417 mmol, 50 µL) étant substrat et solvant, ainsi que le catalyseur sélectionné (1 mol%, 4.17 µmol) sont ajoutés dans le ballon. Le flux d'argon est remplacé par du CO<sub>2</sub>, puis le mélange réactionnel est chauffé à T= 120°C pendant 4h. La conversion du SO en carbonate de styrène (SC) est ensuite déterminée par RMN <sup>1</sup>H (Figure 140).



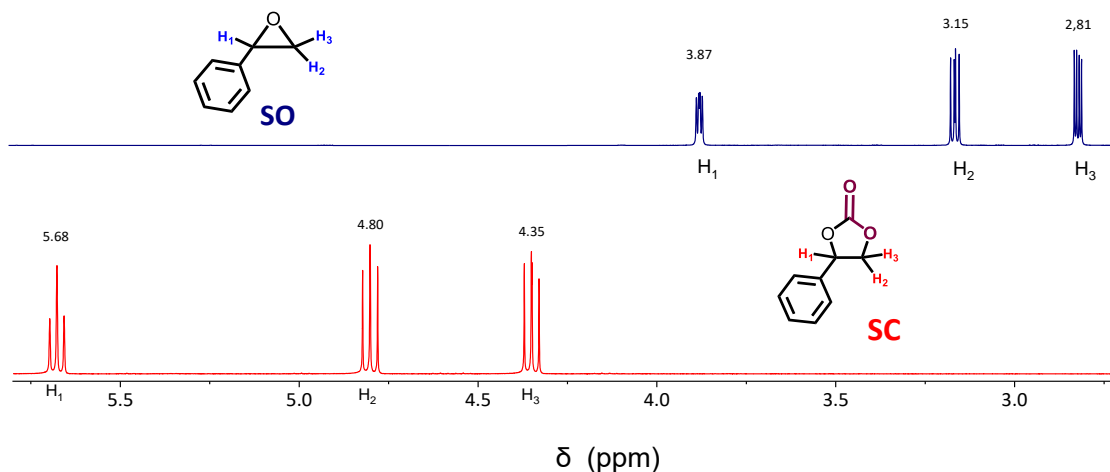


Figure 140 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  de l'oxyde de styrène (spectre bleu) et de carbonate de styrène (spectre rouge) dans  $\text{CDCl}_3$ .

En effet, la RMN  $^1\text{H}$  permet de dissocier très facilement le produit de départ SO et la molécule finale SC. Trois massifs sont caractéristiques de l'oxyde de styrène (SO) dans  $\text{CDCl}_3$  :  $\delta_{\text{H}_1} = 3.87$  ppm (dd,  $J = 4.0, 2.6$  Hz) correspondant au  $\text{H}_1$  sur le carbone substitué par le phényl sur le cycle de l'époxyde et à deux signaux  $\delta_{\text{H}_2} = 3.16$  ppm (dd,  $J = 5.5, 4.0$  Hz) et  $\delta_{\text{H}_3} = 2.82$  ppm (dd,  $J = 5.5, 2.6$  Hz) correspondant au  $\text{H}_2$  et  $\text{H}_3$  du cycle de l'époxyde (Figure 140 en bleue). Lors de la réaction avec le  $\text{CO}_2$  et de la formation du carbonate de styrène, ces trois signaux vont totalement disparaître. A la place, trois nouveaux signaux correspondant au cycle carbonate vont apparaître à savoir  $\delta_{\text{H}_1} = 5.68$  ppm (t,  $J = 8.0$  Hz),  $\delta_{\text{H}_2} = 4.80$  (t,  $J = 8.0$  Hz) et  $\delta_{\text{H}_3} = 4.35$  (dd,  $J = 8.6, 8.0$  Hz) (Figure 140 en rouge). Les spectres sont donc très différents et la RMN  $^1\text{H}$  sera donc une bonne technique pour suivre l'avancement de la réaction.

Ainsi, à la fin de la réaction, une quantité connue d'une référence interne inerte (hexaméthylsiloxane (HMDS) à 0.2 ppm) est ajoutée au mélange dans un tube RMN afin de déterminer la quantité de réactifs restant et la quantité de produit formé. On pourra ainsi calculer le pourcentage de conversion.

### Effets des catalyseurs XBD

Dans un premier temps, nous avons d'abord voulu reproduire les données rapportées dans la littérature avec deux dérivés pyridiums, le **DMAP** et le **DMAP-I<sup>+</sup>** (Figure 141). Dans les conditions préalablement expliquées, nous trouvons une conversion de 24 % avec le DMAP comme catalyseur, et de 75% avec le **DMAP-I<sup>+</sup>**. Ces résultats sont très proches de ceux de la publication avec 26% pour le **DMAP** et 66% pour le **DMAP-I<sup>+</sup>**. L'augmentation de la conversion entre ces deux molécules est, d'après l'étude de Yan et al.,<sup>[283]</sup> due au fort pouvoir XBD di **DMAP-I<sup>+</sup>** permettant d'accroître la réactivité.

En se basant sur ces premiers résultats, nous avons décidé d'utiliser trois XBD que nous connaissons bien à savoir iodoperfluorohexane (**I-C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>**), 2-iodo-1-ethyl-2-méthylimidazolium (**I-EMim<sup>+</sup>**) et du iodolium (**IDL<sup>+</sup>**). L'objectif est dans un premier temps de voir si ces forts XBD, ont des propriétés catalytiques pour cette réaction, puis de vérifier si le taux de conversion pourrait être corrélé uniquement à la force du XBD ou si d'autres paramètres rentrent en jeu.

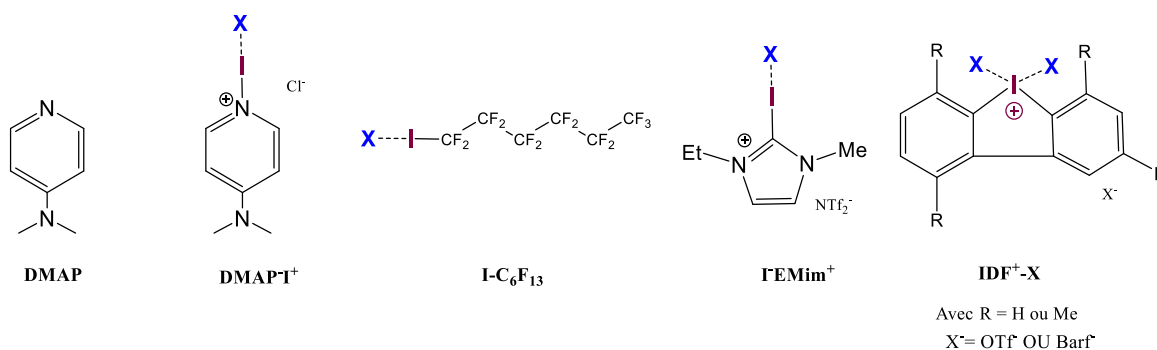


Figure 141: Les différents catalyseurs étudiés.

Nous avons commencé par étudier l'impact catalytique de trois différents XBD, **I-C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>**, **I-EMim<sup>+</sup>** et **I<sup>+</sup>-OTf<sup>-</sup>** en présence de 1 eq de TBABr, espèce nucléophile. Nous obtenons des pourcentages de conversions de 81 % avec **I-C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>**, de 90 % avec **IDL<sup>+</sup>** et 96 % avec **I-EMim<sup>+</sup>**. A priori la conversion n'est pas directement corrélée à la force du donneur XB (**Tableau 27**). En effet, dans le chapitre 5.2, nous avons déterminé l'ordre de la force relative des trois XBD avec : **IDL<sup>+</sup> > I-EMim<sup>+</sup> > I-C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>**. Il est important de rappeler que cette échelle de force a été établie dans des conditions particulières à savoir, en milieu polaire dans 0.1M de TBAPF<sub>6</sub>/DMF en présence de 0.25 mM de I-Me<sub>3</sub>TTF et 50 éq. de chlorure. Ces conditions ne sont pas directement applicables pour la catalyse étudiée ici. La nature du solvant ayant un impact important sur la XB, est donc très différente dans ces deux études, et c'est l'époxyde même (le substrat) qui joue le rôle de solvant dans la réaction catalytique. Cette différence est sans doute loin d'être négligeable.

De plus, le **I-EMim<sup>+</sup>** et le **IDL<sup>+</sup>** sont des molécules cationiques et possèdent des anions différents à savoir NTF<sub>2</sub><sup>-</sup> pour le **I-EMim<sup>+</sup>** et OTf<sup>-</sup> pour le **IDL<sup>+</sup>**. Même si ces deux anions sont connus pour être de faibles bases de Lewis, ils peuvent, notamment le OTf<sup>-</sup>, se coordiner au cation dans un milieu moins polaire. Cette réactivité a potentiellement un impact sur la catalyse étudiée. Cependant, et dans un premier temps, les résultats que nous avons obtenus sont très prometteurs et montrent d'excellents taux de conversion.

Nous avons ensuite voulu estimer l'impact et le rôle du bromure dans cette réaction. Pour cela, nous avons réalisé une expérience avec le TBABr seul. Nous obtenons une conversion de 47 % (**Tableau 27** .entrée 11) non négligeable qui est donc attribué à la catalyse de la réaction sans liaison halogène. Le rendement cependant est nettement plus faible qu'en présence du **I-EMim<sup>+</sup>** (96%).

Pour vérifier le rôle du XBD comme catalyseur dans cette réaction, nous avons remplacé le **I-EMim<sup>+</sup>** par le **Me-EMim<sup>+</sup>** qui comme vu précédemment ne peut pas former de liaison XB. Dans ce cas (**Tableau 27**.entrée 3) et même en présence de TBABr, un taux de conversion nettement plus faible est obtenu (54%) relativement proche de celui obtenu avec TBABr seul (**Tableau 27**.entrée 11). **Me-EMim<sup>+</sup>** semble donc « transparent » vis-à-vis de cette réaction.

De la même manière le iodolium **IDL<sup>+</sup>(Me)<sub>4</sub>OTf<sup>-</sup>** (**Tableau 27**.entrée 5), dérivé dont les sites possibles de formation de XB sont strictement bloqués par la présence des groupement méthyles, ne donne en présence de TBABr, qu'un taux de conversion de 51% proche de TBABr seul.

Tableau 27 : Résultats pour réaction de CCE avec différents catalyseurs pendant 4h à 120°C

	<b>Catalyseur</b> <sup>[a]</sup>	<b>TBAX</b> <sup>[a]</sup>	<b>% Conversion</b> <sup>[c]</sup>
<b>1</b>	[I-EMim <sup>+</sup> ]; NTF <sub>2</sub> <sup>-</sup>	TBABr	96
<b>2</b>	[I-EMim <sup>+</sup> ]; NTF <sub>2</sub> <sup>-</sup>	TBACl	80
<b>3</b>	[Me-EMim <sup>+</sup> ]; NTF <sub>2</sub> <sup>-</sup>	TBABr	54
<b>4</b>	[IDL <sup>+</sup> ]; OTf <sup>-</sup>	TBABr	90
<b>5</b>	[IDL <sup>+</sup> ]; Barf <sup>-</sup>	TBABr	79
<b>6</b>	[IDL <sup>+</sup> (Me) <sub>4</sub> ]; OTf <sup>-</sup>	TBABr	51
<b>7</b>	[IDL <sup>+</sup> ]; Cl <sup>-</sup>	-- <sup>[d]</sup>	0
<b>8</b>	I-C <sub>6</sub> F <sub>13</sub>	TBABr	81
<b>9</b>	DMAP	-- <sup>[d]</sup>	24
<b>10</b>	[DMAP-I <sup>+</sup> ]; Cl <sup>-</sup>	-- <sup>[d]</sup>	75
<b>11</b>	--	TBABr	47

[a] : 0,01 eq, [c] : déterminé par RMN <sup>1</sup>H, [d] : sans TBAX

Dans une 2<sup>ème</sup> étape, nous avons observé l'effet du contre-ion du XBD et notamment si sa nature pouvait influencer le pouvoir catalytique du XBD. Nous avons ainsi comparé le triflate (**IDL<sup>+</sup>OTf<sup>-</sup>**), le Barf (**IDL<sup>+</sup>Barf<sup>-</sup>**) et le Cl<sup>-</sup> (**IDL<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>**). Le chlorure étant lui-même une espèce nucléophile, nous n'avons pas ajouter de TBABr dans ce dernier cas mais l'avons ajouté pour **IDL<sup>+</sup>OTf<sup>-</sup>** et **IDL<sup>+</sup>Barf<sup>-</sup>**. Avec **IDL<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>**, aucune trace de carbonate n'a été détectée à la fin de la réaction. Nous supposons que l'effet paire d'ion entre le cation et le chlorure étant très fort, le chlorure n'est sans doute pas libre de réagir avec l'oxyde de styrène, il faudrait faire une même expérience en ajoutant du TBACl ou TBABr. Cependant on observe un rendement plus faible avec du dérivé **IDL<sup>+</sup>Barf<sup>-</sup>** (79%) que avec le **IDL<sup>+</sup>OTf<sup>-</sup>** (90%). Ce résultat est surprenant et contre intuitif car dans nos études précédentes nous avons montré que le **IDL<sup>+</sup>Barf<sup>-</sup>** était un meilleur XBD que le **IDL<sup>+</sup>OTf<sup>-</sup>** due à la meilleure coordination du ligand triflate. Cette conclusion était notamment attribuée à une très faible basicité de Lewis de l'anion Barf, et à une coordination très faible avec le cation. Ces résultats préliminaires sont donc un surprenants et faute de temps, nous n'avons pas pu les reproduire plusieurs fois. Il faut donc rester prudent sur la fiabilité de ces valeurs obtenues. On peut cependant conclure que l'iodolium est un très bon catalyseur et que l'ajout d'un nucléophile est nécessaire dans cette catalyse. L'effet du nucléophile choisi a également une importance. En effet, dans la littérature, le **DMAP-I<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>** induit un taux de conversion de 66%. Celui-ci augmente en présence du contre-ion Br<sup>-</sup> (94%) mais reste du même ordre de grandeur. De même, nos expériences avec le **I-EMim<sup>+</sup>** présentent des résultats similaires, avec 96 % de conversion en présence Br<sup>-</sup> et 80% en présence de Cl<sup>-</sup>. L'expérience du **I-EMim<sup>+</sup>** seul sans nucléophile est à faire pour confirmer ce résultat. Ces données sont cohérentes puisque le bromure est un meilleur nucléophile que le chlorure.

Toute ces expériences doivent cependant être reproduites pour confirmer les données obtenues. Les résultats préliminaires obtenues montrent cependant bien que le couplage CO<sub>2</sub>/époxyde peut être favorisé en présence de donneurs de liaison halogène. Il serait intéressant de tester les points suivants : diminuer la température, étudier l'effet de la quantité catalytique, et effectuer une étude cinétique de la réaction pour mieux adapter le temps de réaction. Il a été mentionné dans la littérature que la solubilité des sels pouvait jouer un rôle. Ainsi, afin d'améliorer la solubilité et de se rapprocher des conditions électrochimiques, un solvant pourrait être ajouté.

### 6.1.3 Vers l'activation électrochimique du catalyseur XBD

Le meilleur résultat obtenu dans les conditions précédemment décrites est celui en présence de **I-EMim**<sup>+</sup> et du TBABr à 1%mol dans de l'oxyde de styrène en présence de CO<sub>2</sub> à pression atmosphérique et à 120°C pendant 4h. Cependant, nous souhaitons optimiser les conditions expérimentales pour permettre une analyse et un contrôle du système par électrochimie. Pour cela, il est nécessaire d'ajouter un solvant. Notre liquide ionique ayant la fonction de catalyseur, il est présent à une concentration nettement inférieure au produit lui-même, et ne peut dans l'état être utilisé comme solvant. Ainsi, nous avons décidé de conduire la réaction catalytique dans un électrolyte conducteur constitué de 0.1M de TBAPF<sub>6</sub> dans le DMF. Pour cette expérience, 0.5 M d'oxyde de styrène a été placé dans 3 mL de TBAPF<sub>6</sub>/DMF, avec 5 mM de I-EMim<sup>+</sup> et 5 mM de TBABr à 120°C sous flux constant de CO<sub>2</sub> et à pression atmosphérique. La réaction a été suivie par RMN <sup>1</sup>H sur une durée de 125h. La première apparition des pics du carbonate de styrène a été observée après 7h de réaction et augmente au cours du temps. Ainsi, même si la réaction est plus lente, elle est possible.

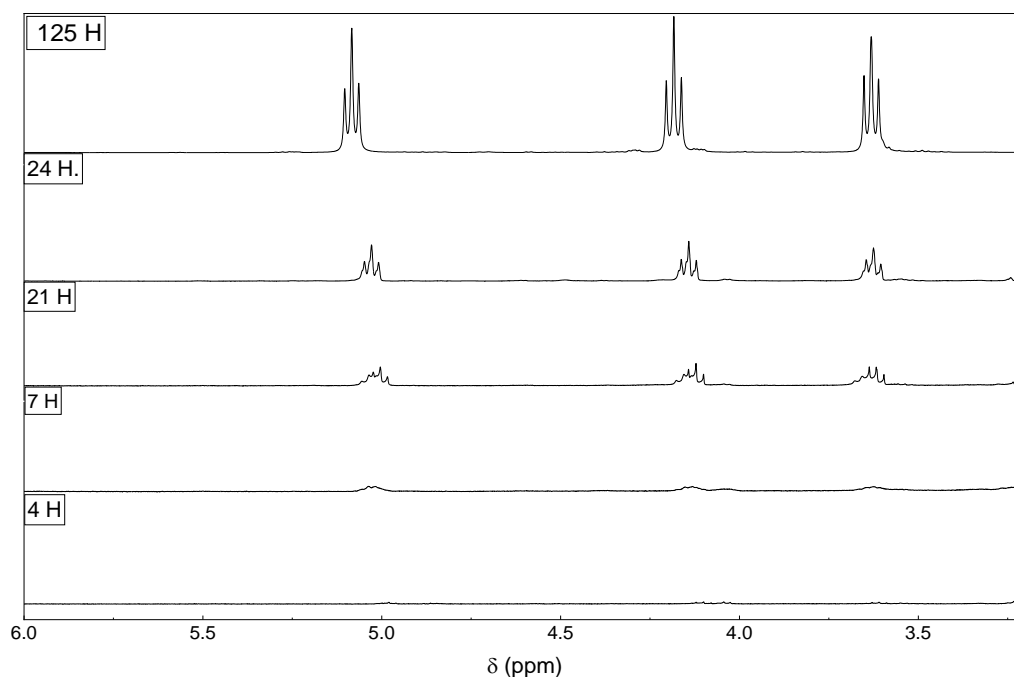


Figure 142: Suivi RMN <sup>1</sup>H de la catalyse de l'oxyde de styrène (0.5 M) dans 3 mL de TBAPF<sub>6</sub>/DMF, avec 5 mM de I-EMim<sup>+</sup> et 5 mM de TBABr à 120°C sous flux constant de CO<sub>2</sub> à pression atmosphérique. Spectre RMN <sup>1</sup>H après 4h, 7h, 21h, 24h et 125h de réaction.

Après 125h, le pourcentage maximal de conversion est de 22%, avec la disparition des pics de l'oxyde de styrène et l'apparition des pics du carbonate de styrène. Les déplacements chimiques obtenus sont légèrement différents de ceux obtenus précédemment, avec  $\delta_{H1} = 5.08$  (t, J = 7.9 Hz, 1H),  $\delta_{H2} = 4.18$  (t, J = 8.4 Hz, 1H),  $\delta_{H3} = 3.63$  (t, J = 8.1 Hz, 1H). La différence peut s'expliquer par la présence de DMF en grande quantité dans le milieu.

Ensuite nous nous sommes intéressés à la température de réaction. Ainsi, cette expérience a été conduite à 60°C et 80°C pendant 125h, seule l'expérience à 80°C permet d'obtenir le carbonate avec un rendement mesurable de 9%.

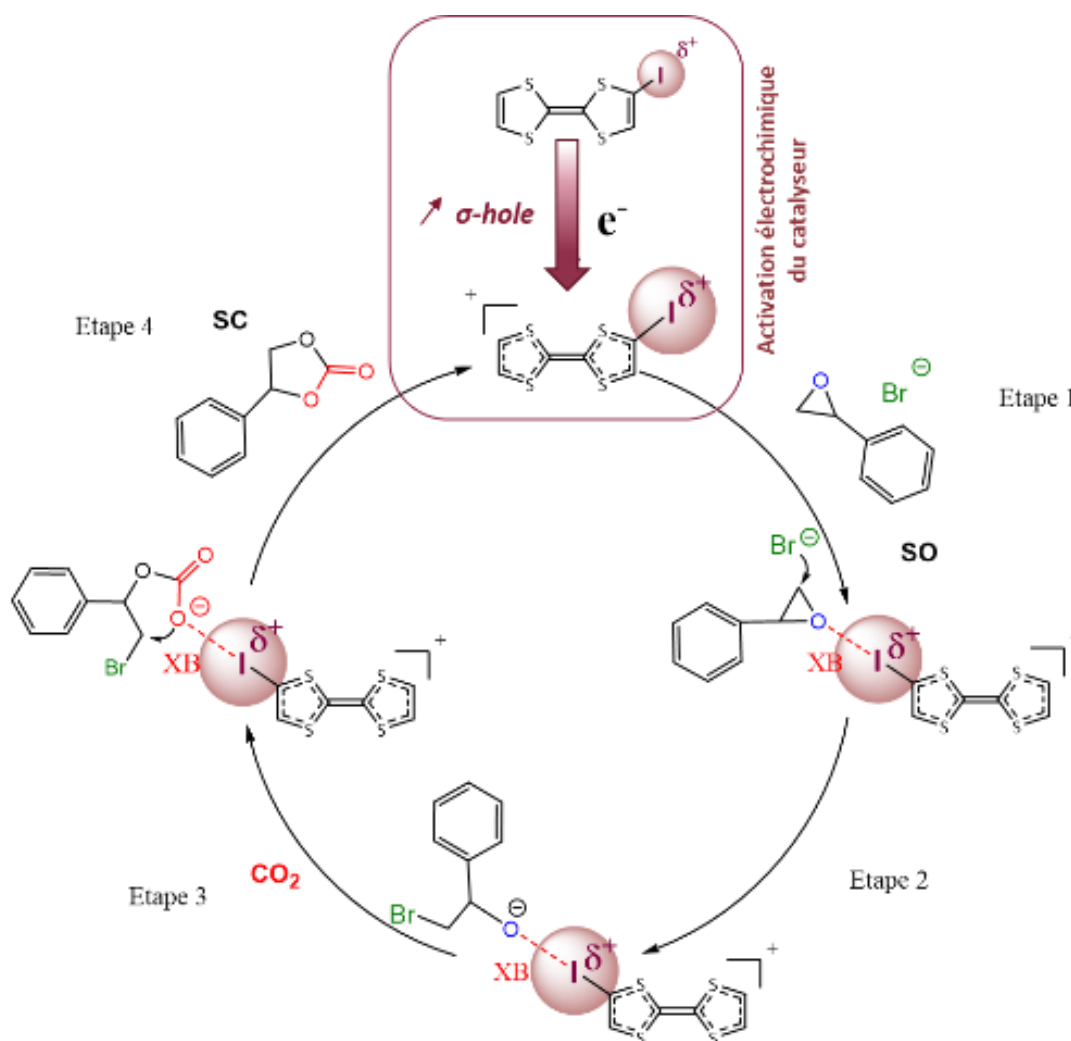


Figure 143: Activation électrochimique du catalyseur XBD I-TTF et mécanisme catalytique du couplage CO<sub>2</sub>/époxyde produisant l'organocarbonate correspondant.

Dans ces conditions nous envisageons de remplacer le catalyseur **I-EMim<sup>+</sup>** par un catalyseur électrochimiquement activable. Les dérivés I-TTF sont de très faibles XBD, qui peuvent être activés par l'oxydation en **I-TTF<sup>+</sup>** comme discuté dans le chapitre 4 (Figure 143). En appliquant un potentiel adapté, nous souhaitons oxyder le catalyseur afin d'augmenter sa force XBD et ainsi favoriser la transformation de l'oxyde de styrène en carbonate de styrène. D'autres XBD électrochimiquement actifs tels que les dérivés ferrocényles seront également étudiés dans ce contexte.

## 6.2 Organocatalyse par liaison halogène

L'utilisation de la liaison halogène en organocatalyse est très récente. Le premier exemple a été publié par Bolm et son équipe en 2008, il décrit la réduction de la 2-phénylquinoléine, XBA, grâce à la présence de XBD neutres de type halogénoperfluoroalcanes.[285] De nombreuses autres études se sont multipliées depuis et montrent l'étendue des réactions possibles catalysées par formation de liaison halogène. Pour la suite, je me suis focalisée seulement sur deux réactions qui seront les réactions sur lesquelles nous souhaitons nous consacrer dans un premier temps, la réaction de Diels Alder et la déhalogénéation.[257]

## 6.2.1 La liaison halogène en organocatalyse

### Diels Alder

La réaction de catalyse d'une réaction de type Diels-Alder via la formation d'une liaison XB a été étudiée par Huber et son équipe.[257,286] Celle-ci est classiquement catalysée par des acides de Lewis et de la thiourée de Schreiner (Figure 144).[287]

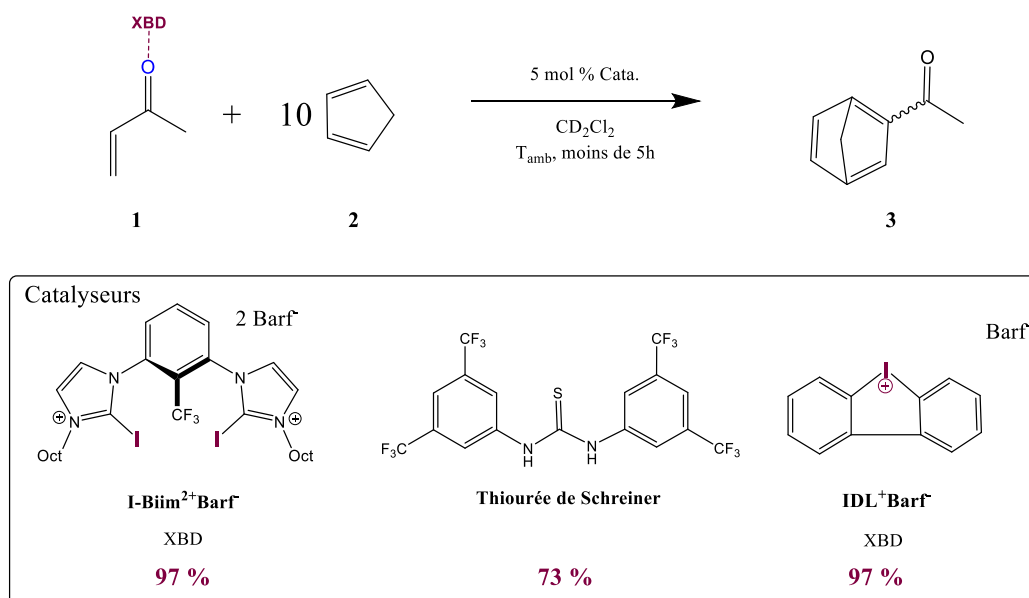


Figure 144: Catalyse de la réaction de Diels Alder[257,286]

Huber utilise le XBD bidentate bisimidazolium Barf (I-Biim<sup>2+</sup>Barf<sup>-</sup>) à 5 %mol et obtient un rendement de 97% en moins d'une heure avec une sélectivité endo:exo de 10:1 pour la réaction du produit **3**, alors que la thiourée de Schreiner, aussi connu comme bon catalyseur de la réaction de Diels Alder, ne donne que 73 % de rendement avec une sélectivité de 7 :1. La présence d'un catalyseur donneur de liaison halogène favorise la catalyse de cette réaction. Une liaison halogène se forme entre le XBD et le l'atome d'oxygène du carbonyle rendant le C plus électrophile et favorisant ainsi la réaction. Des résultats similaires ont été obtenus en présence d'autre XBD, comme le IDL<sup>+</sup> Barf<sup>-</sup> avec un rendement de 97 %, confirmant l'impact de la liaison halogène dans ce système (Figure 145).

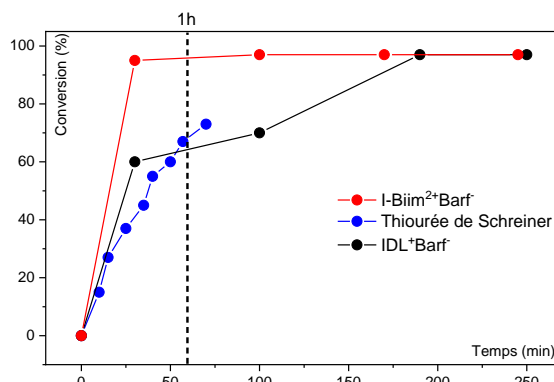


Figure 145: Taux de conversion de la catalyse type Diels Alder des XBD I-Biim<sup>2+</sup>Barf<sup>-</sup> (rouge), thiourée de Schreiner (bleu) et du IDL<sup>+</sup>Barf<sup>-</sup> (noir) en fonction du temps. [257,286]

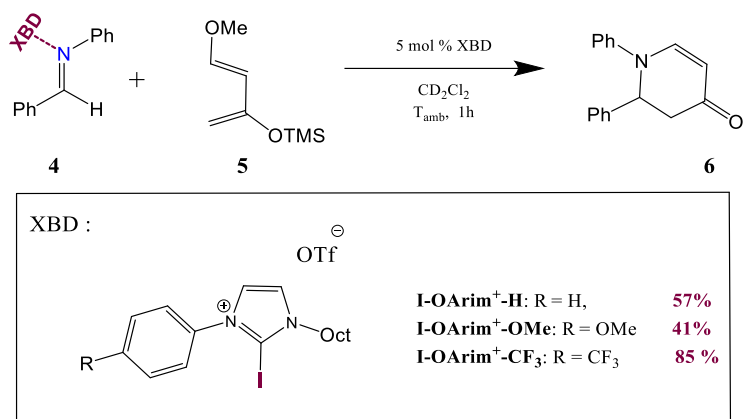


Figure 146 : Catalyse XB de type Diels Alder du diphénylmethanimine[288]

Le groupe de Takeda et Minakata[288] s'est aussi intéressé à la catalyse de réaction de Diels Alder par XB avec des catalyseurs imidazolium monodentes (I-OArim<sup>+</sup>). Ces catalyseurs ont été testés sur la réaction de la phénylimine **4** avec le diène de Danishefsky **5** (Figure 146). De bons résultats ont été obtenus en seulement une heure avec un rendement de 57 % en présence 5 mol% de I-OArim<sup>+</sup>-H (au lieu de 0% en présence de I-C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>). De plus, ils ont pu observer qu'en présence d'un groupement électroattracteur CF<sub>3</sub> sur le cycle aromatique l'activité catalytique augmentait (I-OArim<sup>+</sup>-CF<sub>3</sub> 85%) alors qu'en présence d'un groupe électrodonneur, celle-ci diminuait (I-OArim<sup>+</sup>-OMe 41 %). La présence du groupement électroattracteur augmente le déficit électronique sur l'atome d'ode, augmentant ainsi la force de la liaisons XB formée. Ainsi, plus le XBD est fort, plus le taux de conversion est important.

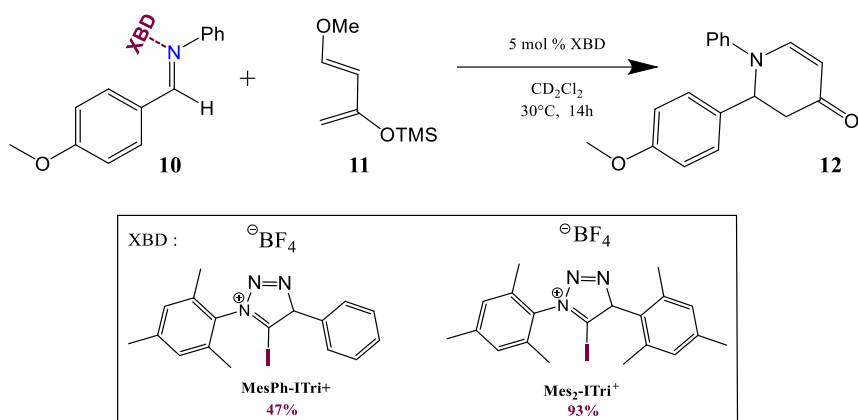


Figure 147: Etude de l'impact de l'encombrement de catalyseur imidazolium sur la catalyse XB de type Diels Alder du 4-méthoxyphényl)-N-phénylmethanimine. [289]

L'influence de l'encombrement stérique sur la catalyse de réaction de Diels Alder a été présentée par le groupe de Fukuzawa(Figure 147).[289] Par exemple, l'activation de **10** par le MesPh-Tri<sup>+</sup> mène à un taux de conversion de 47%, le remplacement du groupement Ph par un Mes, plus encombrant permet l'obtention d'un meilleur taux de conversion (93%). Ainsi, ils ont montré que l'augmentation de la gêne stérique autour d'un atome d'iodure dans les donneurs liés aux halogènes a une incidence positive importante sur l'efficacité catalytique.

## Déhalogénéation

Huber et son équipe ont présenté en 2011 l'activation d'une liaison carbone-halogène par le biais d'une liaison halogène.[290] Pour cela, de nouveaux XBD imidazolium diiodés cationiques pauvres en électrons ont été développés. Huber s'intéresse à une réaction du solvolysé de Ritter en utilisant le bromodiphénylméthane (**13**) en tant que substrat et l'acétonitrile comme solvant et nucléophile servant à piéger le carbocation formé après la soustraction du bromure. L'intermédiaire formé va lui pouvoir réagir avec l'eau présente dans le système pour former ainsi le produit final (**14**) (Figure 148). L'absence de réactifs supplémentaires limite les réactions secondaires, ce qui permet de se concentrer sur l'étude de la liaison halogène.

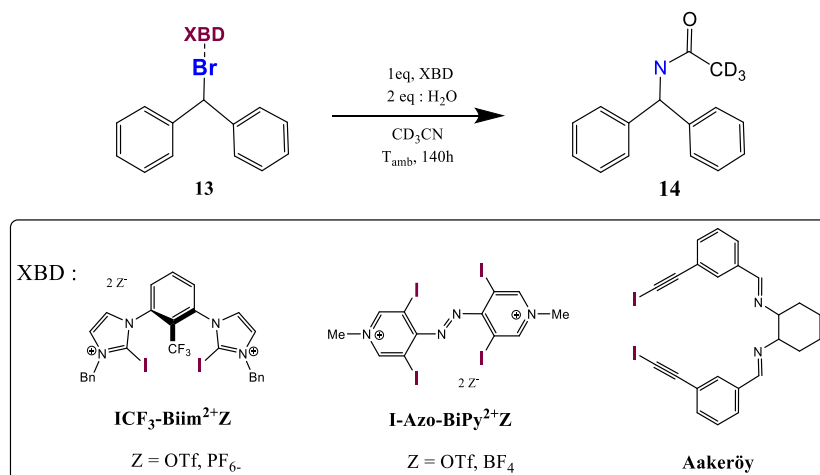


Figure 148 : déhalogénéation[290-291]

L'activation du bromure de benzhydryle (**13**) par la formation d'une liaison XB est confirmé par les résultats obtenus avec le catalyseur **ICF<sub>3</sub>-Biim<sup>2+</sup>OTf** avec un rendement de 67 % en 48h et 78 % en 96h alors que son homologue hydrogéné présente un taux de conversion maximal de 7% suivie par RMN <sup>1</sup>H dans CD<sub>3</sub>CN. L'effet du contre-ion du catalyseur XBD n'a pas montré de résultats significatifs, puisque dans le cas du **ICF<sub>3</sub>-Biim<sup>2+</sup>PF<sub>6</sub>** des taux de conversions similaires sont obtenues avec 64% en 48h et 82% en 96h (Figure 148).[292]

Dans la continuité de ses travaux, Huber et al ont testé différents catalyseurs pour effectuer cette même réaction. Par exemple, le catalyseur 4,4'-azobis(iodopyridinium) (**I-Azo-Bipy<sup>2+</sup>OTf**) a montré une réactivité plus importante que le **ICF<sub>3</sub>-Biim<sup>2+</sup>OTf** avec des rendements supérieurs à 93% en seulement 36h (Figure 148).[291] Le catalyseur a été testé en présence du BF<sub>4</sub><sup>-</sup> comme contre-ion, les rendements obtenus sont moins bons (62% après 36h et 81 % après 96h). Il était normalement attendu que le remplacement du triflate par un contre-ion moins coordinant mène à un meilleur rendement. Le contre-ion montre un effet important dans le cycle catalytique mais d'autres facteurs rentrent en jeu et dépendent du système catalytique choisit.

Récemment le groupe de Aakeröy a publié une étude dans laquelle un double XBD neutre est utilisé pour effectuer la même réaction.[293] Le catalyseur **Aakeröy** permet l'obtention d'un rendement de 93% en 96h dans des conditions stœchiométriques avec une cinétique de réaction plus lente (Figure 148).



Cette réaction de déhalogénéation a également été testée avec des substrats chlorés. Le chlorure étant un moins bon groupe partant, l'activation de ces dérivés a été plus difficile, d'où la nécessité d'utiliser des XBD plus fort. Ainsi, le groupe de Huber a montré l'intérêt de l'utilisation de iodonium comme catalyseur sur cette réaction (Figure 149).[257]

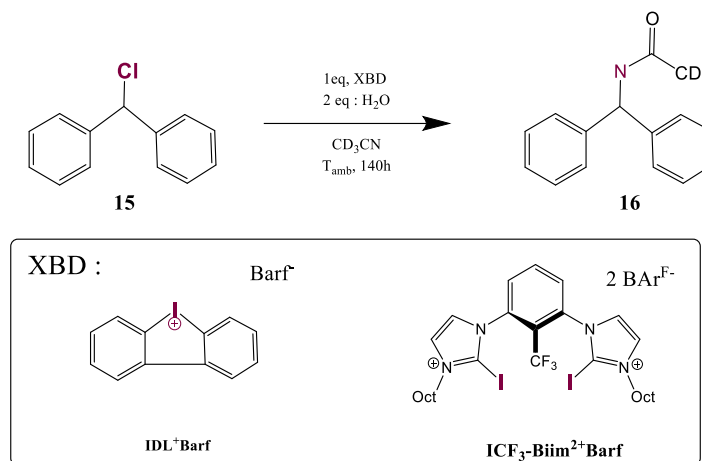


Figure 149: Déhalogénéation chloré[257]

Ainsi, de nombreux catalyseurs ont été développés pour des réactions de déhalogénéation. En résumé, les catalyseurs cationiques bidentés présentent de meilleurs résultats. De nombreux paramètres sont tout de même à considérer pour déterminer le meilleur catalyseur d'une réaction donnée, comme la taille de l'atome d'halogène à extraire, le choix du contre-ion et la capacité à contrôler la conformation du catalyseur pour le forcer à agir de manière bidente.

#### *Développement de catalyseur XBD pour l'activation par électrochimie.*

Huber et Beer[294] se sont penchés sur l'influence de la charge sur la force du XBD dans des réactions d'alkylation de Friedel-Cratts catalysés par des activateurs de liaisons halogènes à base de triazole (Figure 150). Dans un premier temps, l'affinité de dérivé bis-imidazolium neutre ( $n^0$ ), monocationique ( $cat^+$ ) et dicationique ( $dicat^{2+}$ ) avec des anions halogénures a été mesurée par ITC. A 30°C dans le chloroforme, l'affinité de l'espèce neutre vis-à-vis du Br<sup>-</sup> et du Cl<sup>-</sup> est trop faible pour être mesuré alors qu'une constante de l'ordre de  $10^5\text{ M}^{-1}$  est mesurée dans le cas de l'espèce  $cat^+/Cl^-$  et  $dicat^{2+}/Cl^-$ .

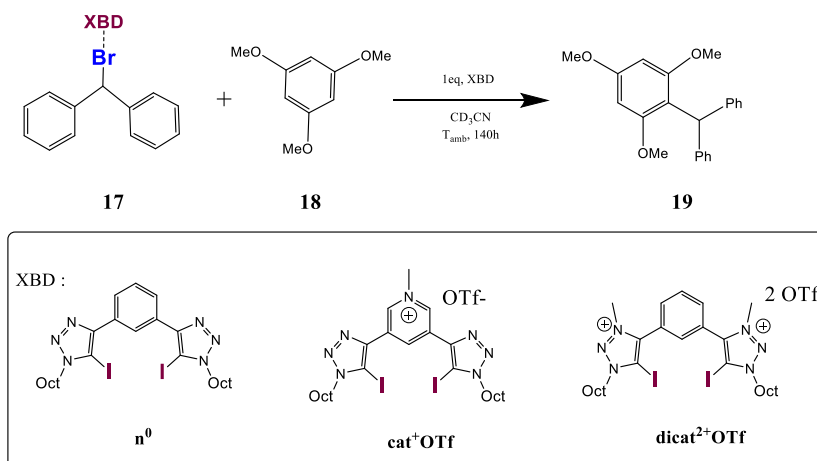


Figure 150: Influence de la charge cationique d'un XBD sur la catalyse de déhalogénéation.[294]

Ainsi, la force du XBD donneur est plus grande sur les espèces cationiques que l'espèce neutre. L'activité catalytique de ces espèces a ensuite été testée sur une réaction de déhalogénéation (Figure 150). Comme attendu l'activité catalytique du dérivé  $n^0$  est très faible (< 5% après 12h). Une activité catalytique est bien mesurée dans le cas du dérivé  $cat^+$  56 % et  $dicat^{2+}$  68%. Ainsi, en augmentant la charge de l'espèce cationique, on augmente le déficit électronique sur le  $\sigma$ -hole ce qui accroît le pouvoir XBD de la molécule. Par conséquent la liaison halogène formée est plus forte, ce qui améliore la réactivité du catalyseur.

Dans la continuité de ces travaux, nous avons synthétisé différentes molécules de type Ferrocène XBD que nous allons étudier en tant que potentiel catalyseur.

## 6.2.2 Synthèse et caractérisation de différents donneurs de liaison halogènes pour l'organocatalyse.

Ce travail a été réalisé en étroite collaboration avec plusieurs membres de l'équipe ELIAS, Dr S.Groni, Dr. A. Guerlin, R. Messedaa ainsi que A. Pastor membre du laboratoire.

Nous nous sommes d'abord consacrés à la synthèse de dérivés ferrocényles (Fc) bidentate HBD et XBD symétriques. Ces molécules présentent un motif triazole lié à un cœur phényle ou pyridine ainsi qu'à la sonde rédox Fc. Les positions X du cycle triazole peuvent être occupées soit par un atome d'iode, soit par un atome d'hydrogène (Figure 151). Ces composés, électrochimiquement actifs, sont susceptibles de chélater des bases de Lewis par le biais d'une liaison XB ou HB et d'être utilisés comme catalyseurs pour des réactions de Diels Alder ou d'abstraction d'halogène.

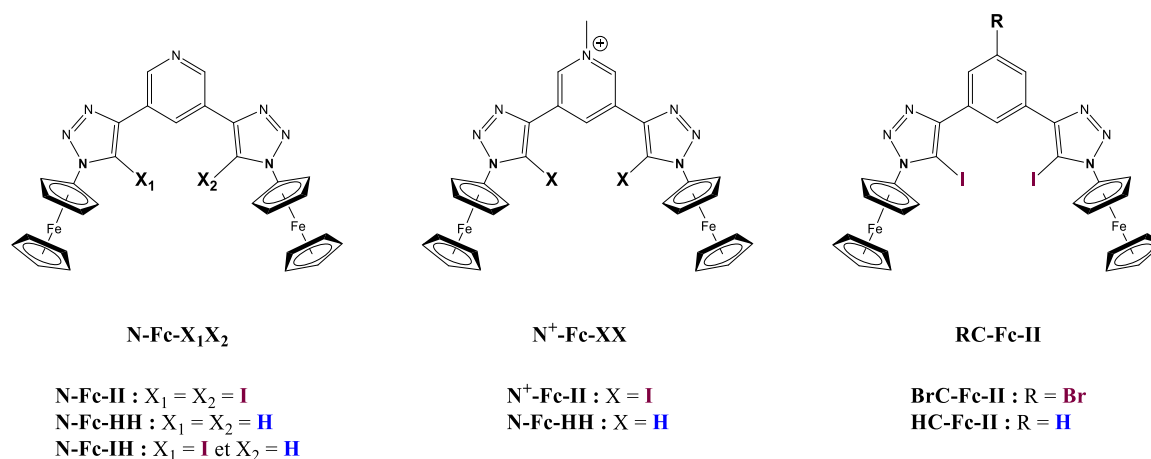


Figure 151: Molécules synthétisées: 3,5-bis(5-X-1H-1,2,3-triazol-4-yl) pyridine bis ferrocène (N-Fc- $X_1X_2$ ); 3,5-bis(5-iodo-1H-1,2,3-triazol-4-yl) méthylpyridinium bis ferrocène (N<sup>+</sup>-Fc-XX) et 1,3-bis(5-X-1H-1,2,3-triazol-4-yl) benzène (RC-Fc-II).

Afin d'augmenter la force de nos donneurs bidentates, nous avons procédé à l'alkylation du cycle pyridinium central. De plus, la présence de groupement Fc devrait permettre une activation électrochimique. En effet, par oxydation, il est possible de transformer l'espèce neutre Fc en espèce cationique Fc<sup>+</sup>. Ainsi les molécules synthétisées pourraient passer d'un état initial, neutre ou monocationique, à un état activé, dicationique ou tricationique.

La réaction de catalyse pourrait alors se faire soit dans la couche de diffusion (voltamétrie cyclique) soit en solution homogène loin de l'électrode dans le cas d'une électrolyse. Evidemment, il faudra vérifier que les produits et les substrats de la réaction s'oxydent à des potentiels supérieurs à ceux des catalyseurs. Les résultats obtenus avec les catalyseurs iodés pourront être comparés aux catalyseurs hydrogénés. Ces molécules seront caractérisées par RMN et électrochimie. La résolution de la structure cristalline par diffraction de rayons X du dérivé [**N<sup>+</sup>Fc-II**, I<sup>-</sup>] pourrait permettre de confirmer la formation d'une XB en état solide.

Avant de démarrer les réactions de catalyse, il est nécessaire d'étudier la force de ces molécules en tant que XBD. Pour cela, les constantes d'affinité vis-à-vis de différents anions seront évaluées par RMN, électrochimie et ITC. Enfin les réactions catalytiques seront étudiées avec les dérivés Fc à l'état initial puis à l'état activé, c'est-à-dire oxydé.

Ces travaux se feront dans le cadre d'une collaboration avec le Pr. S. Huber de l'université de Bochum en Allemagne.

### Synthèse :

La synthèse de différents dérivés Fc a été réalisée en une seule étape selon une réaction de click.[94] Les molécules de départ ont tout d'abord été synthétisées. L'azido-ferrocène (N<sub>3</sub>-Fc) provient d'une réaction quasi quantitative entre le dérivé bromo-ferrocène (Br-Fc) et un sel NaN<sub>3</sub>. Pour les dérivés alcynes, nous avons utilisé les dérivés alcynes commerciaux. Nous avons fait l'iodation de la fonction alcyne en faisant réagir 2.2 éq d'hydriure de 4-iodomorpholine (InCHI) en présence de 0.18eq du CuI dans du THF pendant 2h.[295] Dans l'ensemble, les produits iodés ont été obtenus avec des rendements élevés compris entre (70 et 95 %).

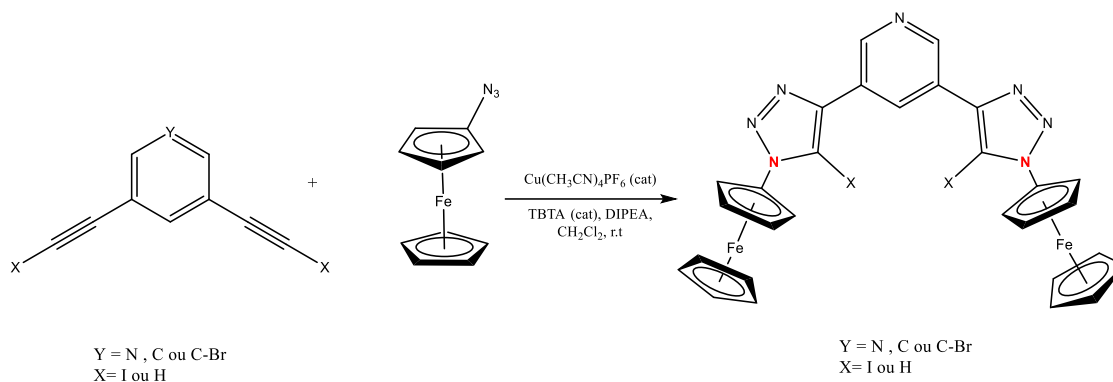


Figure 152: Schéma de synthèse générale des dérivés ferrocènes

Ainsi la click a pu être réalisée dans les conditions suivantes à l'abri de la lumière. 1eq d'alcyne est placé dans un ballon à l'abri de la lumière. Un mélange de 2.2 eq de N<sub>3</sub>-Fc, 0.4 eq de cuivre, 0.1 eq de Tris(benzyltriazolyméthyl)amine (TBTA) et 3 eq de N,N-Diisopropyléthylamine (DIPEA) est ajouté goutte à goutte.[94] Le suivi de la réaction est faite par CCM. Lorsque celle-ci est terminée, le produit est lavé à plusieurs reprises dans un mélange acétate d'éthyle/hexane (2/8) et passé en centrifugation. Un solide dense est ensuite récupéré avec de bons rendements compris entre 50 et 70 %.

Le composé dissymétrique **N-Fc-HI** a été obtenu comme un produit secondaire dans la réaction click addition du dérivé **N-Fc-II** avec l'azido-ferrocène.

Tous ces produits ont été caractérisés par RMN  $^1\text{H}$  et sont présentés en annexe.

Les composées N-Fc-II et N-Fc-HH ont ensuite subi un méthylation en présence de 1.25 eq de MeOTf. L'ajout d'un groupement méthyle sur l'atome d'azote permet la formation de molécule monocationique  $\text{N}^+\text{-Fc-II}$  et  $\text{N}^+\text{-Fc-HH}$  augmentant ainsi la force des donneur HB et XB.

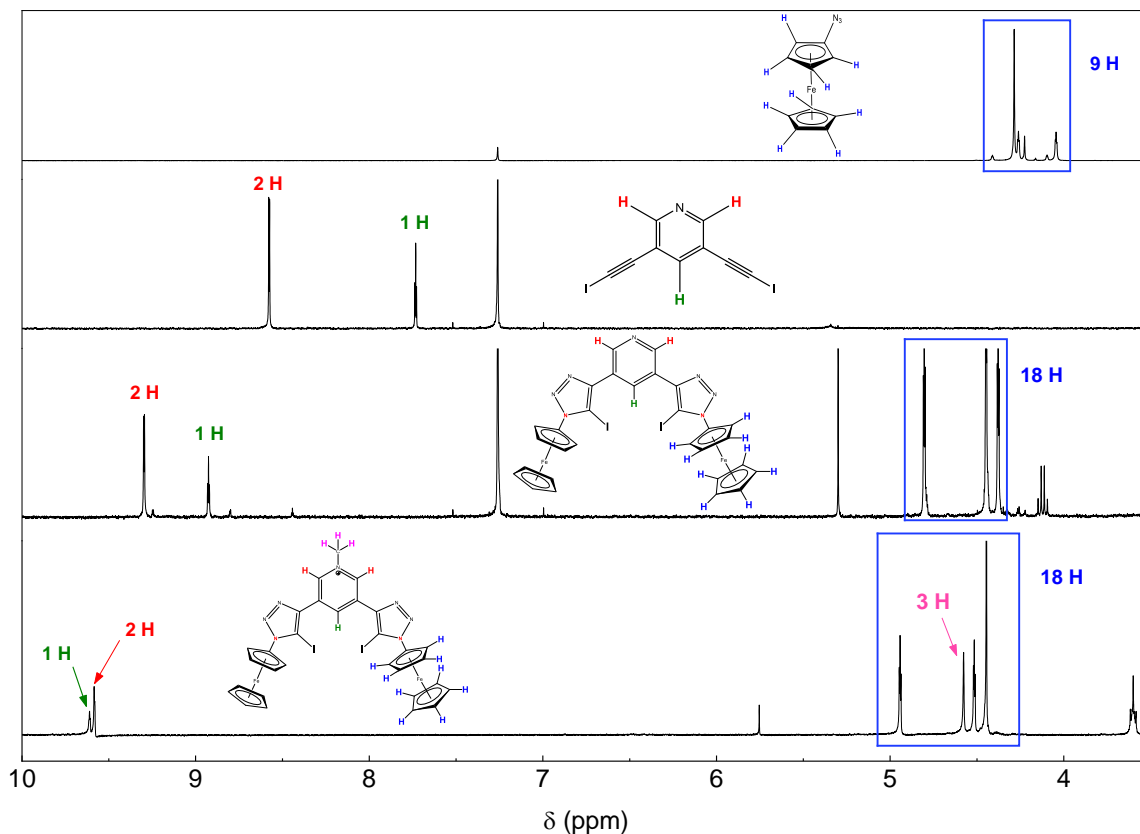


Figure 153: Spectres RMN  $^1\text{H}$  du  $\text{N}_3\text{-Fc}$ ,  $\text{Py-I}_2$ ,  $\text{N-Fc-II}$  dans  $\text{CD}_3\text{Cl}$  et  $\text{N}^+\text{-Fc-II}$  dans  $\text{DMSO-d}_6$ .

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  de la synthèse du  $\text{N}^+\text{-Fc-II}$  sont présentés ci-dessus. En haut est présenté le spectre du  $\text{N}_3\text{-Fc}$ , avec 5H équivalents à 4.25 ppm, un triplet à 4.04 ppm pour les deux protons de part et d'autre de l'azote et un triplet à 4.28 ppm pour les 2H restants. Pour la synthèse du  $\text{N}^+\text{-Fc-II}$ , le précurseur pyridinium diiodé est utilisé, son spectre RMN présente un triplet à 7.71 ppm pour le proton para et un triplet à 8.55 ppm pour les 2H en ortho de la pyridine. Pour  $\text{N-Fc-II}$ , le spectre obtenu montre un déblindage de tous les protons avec les 18H des Fc compris entre 4.38 et 4.80 ppm, les 2H ortho à 9.30 ppm et le proton para à 8.95 ppm. Cette molécule a ensuite été méthyliée pour obtenir le  $\text{N}^+\text{Fc-II}$ . Pour des raisons de solubilisation, celle-ci a été étudiée dans du  $\text{DMSO-d}_6$  on observe l'apparition du pic du groupement méthyle à 4.58 ppm.

### Caractérisation électrochimique :

Une première caractérisation électrochimique des dérivés  $\text{N-Fc-II}$  et  $\text{N}^+\text{-Fc-II}$  a été réalisée par voltamétrie cyclique. Dans les deux cas nous observons une seule vague réversible à 2 électrons correspondant à l'oxydation simultanée des deux groupements Fc équivalents. Pour des raisons de solubilité le dérivé  $\text{N-Fc-II}$  est étudié à 0.5 mM dans 0.1 M  $\text{TBAPF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  à température ambiante. (Figure 154.A) On observe une vague réversible à un potentiel de  $E^{\circ'} = 700$  mV vs SCE avec un coefficient de diffusion de  $D = 4.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Dans le cas du  $\text{N}^+\text{-Fc-II}$ , celui-ci est étudié à 0.1 mM dans

TBAPF<sub>6</sub>/ACN à température ambiante avec un potentiel de  $E^{\circ'} = 677$  mV vs SCE et un coefficient de diffusion de  $D = 1.5 \times 10^{-4}$  cm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup> (Figure 154. B).

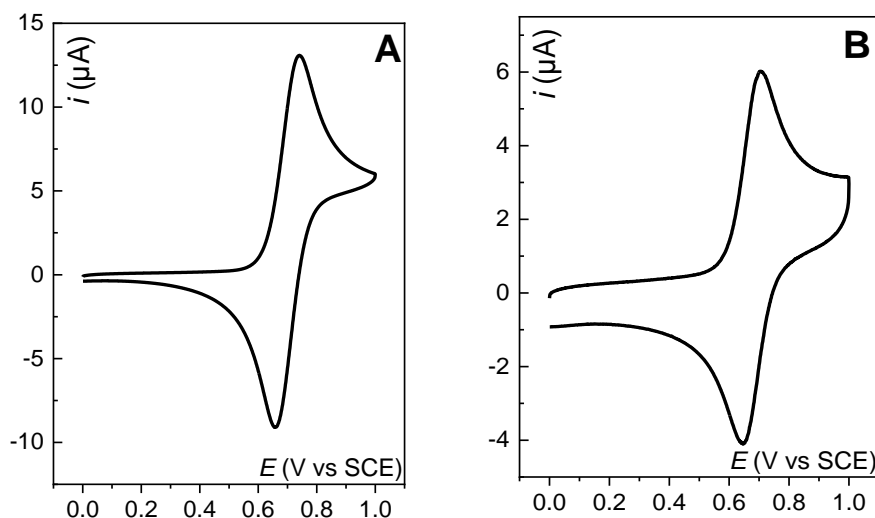


Figure 154: **A**) CV (scan 2) du **N-Fc-II** (0.5 mM) dans 0.1 M TBAPF<sub>6</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et **B**) CV (scan 2) du **N<sup>+</sup>-Fc-II** à 0.1mM dans TBAPF<sub>6</sub>/ACN sur GC (d = 3,3 mm) ref : SCE, CE : Pt,  $\nu = 100$  mV·s<sup>-1</sup>

Le caractère XBD du **N-Fc-II** a été évalué en présence de chlorure, un premier titrage jusqu'à 5 éq. de TBACl induit un déplacement du potentiel de -20 mV ce qui indique une stabilisation de l'espèce oxydée probablement due à la formation d'un complexe XB. (Figure 155.A) Au-delà de 5 éq, une perte de réversibilité ainsi que la diminution de l'intensité du pic d'oxydation est observée (Figure 155.A). Ce comportement ressemble davantage à celui d'une réaction chimique (Figure 155.B).

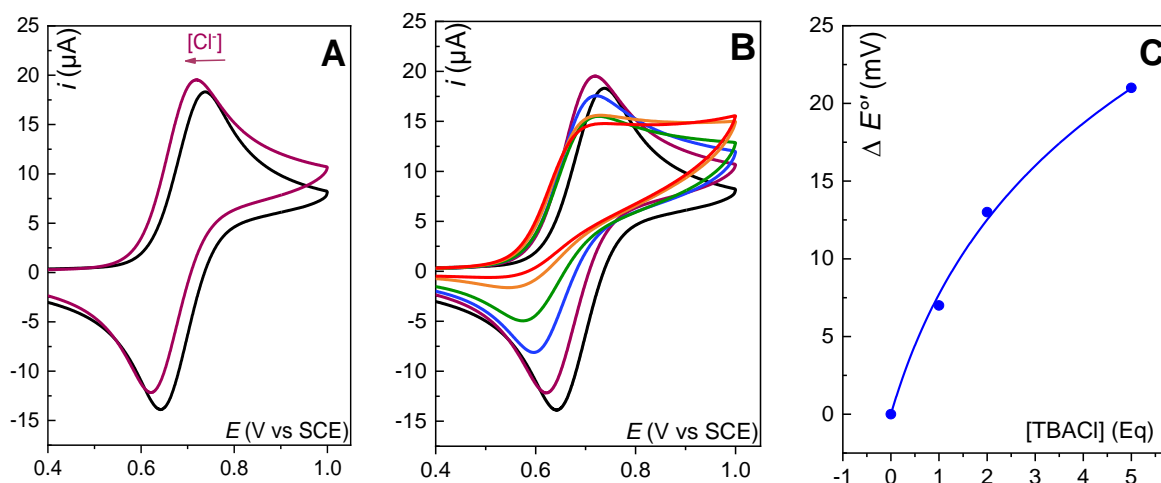


Figure 155: CV (SCAN 2) sur GC (d= 3,3 mm) du N-Fc-II (0.5 mM) dans 0.1 M TBAPF<sub>6</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> en absence et en présence de concentration croissante de TBACl **A**) 0 à 5 éq de TBACl et **B**) 0 à 100 éq de TBACl. 0 éq (noire), 5 éq (bordeaux), 10 éq (bleu), 20 éq (vert), 50 éq (orange) et 100 éq (rouge) de TBACl. Ref : SCE, CE : Pt,  $\nu = 100$  mV·s<sup>-1</sup>. **C**) courbe de dosage.

Une courbe de titration a pu être tracée entre 0 et 5 éq de chlorure ajouté (Figure 155.C). Cette expérience doit être reproduites avec plus de points entre 5 et 10 éq afin d'extraire des constantes d'affinité pour le complexe **[N-Fc-II<sup>+</sup>; Cl<sup>-</sup>]**.

### *Perspectives :*

Nous avons donc réussi la synthèse de molécules XBD neutres et monocationiques. Nous souhaitons faire une complète caractérisation électrochimique des différents composés et étudier leur affinité vis-à-vis de différentes bases de Lewis ( $\text{HSO}_4^{2-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{N}_3^-$ , etc) dans différents solvants par voltamétrie cyclique. Des caractérisations complémentaires par RMN et ITC sont également envisagées. Leur pouvoir catalytique sera ensuite testé sur des réactions d'organocatalyses en collaboration avec le Pr. S Huber sur des réactions de Diels Alder ou de déhalogénéation.

Les catalyseurs seront testés dans leur état initial mais également à l'état oxydé pour voir si la catalyse est amplifiée lors de l'activation électrochimique du catalyseur. En fonction des résultats en solution, nous pouvons envisager de greffer ces molécules à la surface soit via l'alkylation de l'azote du groupement pyridine soit via une réaction avec le dérivé BrC-Fc-II et une molécule appropriée.

La fonctionnalisation de la surface d'électrode par le greffage de ses molécules sera ensuite étudiée. En effet, d'après les précédents travaux du Dr H. Hijazi, la fonctionnalisation de XBD en surface pour la détection d'anions est possible. L'arrangement des molécules en surface permet la formation de liaison XB chelatantes, augmentant significativement la sélectivité des de la XB pour les anions.

# CONCLUSION

La première partie de mes travaux de thèse s'est concentrée sur la détection, le contrôle et la quantification des liaisons halogène dans les liquides ioniques essentiellement par électrochimie. Pour cela, un nouveau liquide ionique à base d'iodo-imidazolium ( $[I-EMim^+][NTF_2^-]$ ) a été synthétisé et comparé aux dérivés analogues hydrogéné ( $[EMim^+][NTF_2^-]$ ) et méthylé ( $[Me-EMim^+][NTF_2^-]$ ). À l'aide de différentes techniques analytiques telles que la RMN, la diffraction des rayons X et des techniques électrochimiques, le caractère XBD du liquide ionique mono iodé synthétisé a été démontré. Le comportement électrochimique de différentes bases de Lewis anioniques en fonction de la nature du cation imidazolium a ensuite été étudié. Cette étude montre l'importance de la nature de la substitution en C2 sur le cœur imidazolium (proton, un groupement méthyle ou un iode). Dans le liquide ionique iodé ayant une forte propriété XBD, le potentiel d'oxydation d'anions est augmenté d'une manière significative ce qui permet d'ouvrir considérablement la fenêtre de potentiel via la formation d'une liaison halogène.

Une étude complémentaire de la détection et de l'activation par électrochimie de sondes rédox XBD iodo-TTF dans les liquides ioniques a été menée. Ces travaux montrent la possibilité de former le complexe  $[I-Me_3TTF^{2+}; Cl^-]$  par électrochimie en milieu liquide ionique. Ce même complexe XB, peut-être favorisé ou défavorisé en fonction du milieu choisi. Ainsi, lorsque le solvant,  $[I-EMim^+][NTF_2^-]$ , est lui-même un XBD, la formation du complexe  $[I-Me_3TTF^{2+}; Cl^-]$  devient négligeable par rapport au complexe  $[I-EMim^+; Cl^-]$ .

Le cation iodo-imidazolium ( $I-EMim^+$ ) étant un XBD fort, il a été étudié et comparé à d'autres donneurs forts. Dans ce cadre, de nouveaux XBD, les dérivés iodoliums ( $IDL^+$ ), dont l'effet XBD n'avait encore jamais été étudié par électrochimie, ont été étudiés. Ainsi, par le biais de dosages compétitifs, nous avons pu déterminer une échelle de force relative dans l'ordre croissant entre  $I-C_6F_{13}$ ,  $I-EMim^+$  et  $IDL^+$ .

Les dérivés iodoliums sont donc de forts XBD et sont facilement modulables aussi bien par le choix du contre-ion que par différentes fonctionnalisations sur le cœur cationique. Leur affinité a été étudiée et quantifiée vis-à-vis du chlorure. Des variations structurelles du cœur iodolium ont permis d'établir des relations structures/activité. Grâce à ces nouveaux donneurs, nous avons pu observer pour la première fois la formation de liaisons halogène sur le radical anion TCQ $^-$  de la tétrachloroquinone, base de Lewis nettement plus faible que le dianion TCQ $^{2-}$  correspondant. De plus, en présence de  $IDL^+$  une variation de potentiel a également pu être détectée pour la première fois sur un dérivé phénylènediamine, une base de Lewis neutre et donc relativement faible.

Enfin, un chapitre d'ouverture présente quelques résultats préliminaires sur des réactions d'organocatalyse gouvernées par la XB. Dans un premier temps, les propriétés catalytiques des différents donneurs ont été testées dans le cadre de la réaction de catalyse entre un oxyde de styrène et le CO<sub>2</sub> pour former le carbonate de styrène correspondant. Les premiers résultats obtenus montrent un excellent taux de conversion en présence du **I-EMim**<sup>+</sup> et de Br<sup>-</sup>. Les conditions de cette expérience sont en cours d'optimisation afin de transposer la réaction dans une cellule électrochimique. L'objectif final étant d'augmenter la force des catalyseurs XBD par oxydation électrochimique afin de contrôler la réaction. Dans un second temps, la synthèse et la caractérisation électrochimique de nouvelles molécules XBD, neutres et cationiques, contenant différents groupements ferrocène sont présentées. La réactivité de ces molécules sera ensuite testée sur différents systèmes de catalyse XB, comme la réaction d'abstraction d'halogène ou le couplage CO<sub>2</sub>/époxyde.



# PARTIE EXPERIMENTALE

## Générale

De petits volumes de produits sont introduits en utilisant des seringues en plastiques NORMJECT et des canules BRAUN. Des volumes exacts sont prélevés à l'aide de micropipettes Eppendorf entre 0.1 mL et 5mL. La chromatographie sur couche mince (CCM) est effectuée sur des plaques d'aluminium Merck (gel de silice 60, F254) et les colonnes chromatographiques sont effectuées avec du gel de silice (0.04-0.063 cm de diamètre, Macherey-Nagel Si60) à pression atmosphérique.

## Produits chimiques

Les solvants et les produits commerciaux sont fournis par Acros Organics, Sigma Aldrich ou TCI. Les sels de tétrabutylammonium sont commandés par TCI : Tétrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAPF<sub>6</sub> > 99.9%, électrolyte support), chlorure de tétrabutylammonium (TBACl >98%), bromure de tétrabutylammonium (TBABr > 99%), iodure de tétrabutylammonium (TBAI > 99%), nitrophénolate de tétrabutylammonium (TBANO<sub>2</sub>PhO > 98%), nitrate de tétrabutylammonium (TBANO<sub>3</sub> > 98%) . Ils sont préalablement séchés sous vide avant chaque utilisation. Le Ethyl-3-methylimidazolium Éthyle sulfate (Sigma Aldrich) est purifié sur charbon actif. Le 1-Ethyl-2,3-methylimidazolium méthyl sulfate est fourni par Fluka. De nouvelles bouteilles de n-Buthyllithium à 1.6M dans l'hexane (Sigma Aldrich) et de Méthyltriflate (TCI) sont ouvertes puis refermées et maintenues sous argon au réfrigérateur. Le sel de lithium bis(trifluoromethane)sulfonimide (TCI) est stocké sous vide.

Le TTF est commercialisé par Sigma-Aldrich, alors que les dérivés I-TTF et I-Me<sub>3</sub>TTF nous sont fournis par l'institut des Sciences Chimiques de Rennes par la Pr. D . Lorcy.

Les dérivés iodolium sont synthétisés par l'université de Bochum en Allemagne par le groupe du Pr. Stefan Huber spécialisé en chimie organique.

Les solvants commerciaux utilisés, N,N-Diméthylformamide (DMF, 99.9%) et l'acétonitrile (CAN, 99.8%) sont fournis par Acros Organics. Alors que le dichlorométhane est distillé sur CaH<sub>2</sub>. Tous les solvants sont passés sur colonne d'alumine avant chaque utilisation. Les solvants deutérés sont fournis par Eurisotop (Acétonitrile-d<sub>3</sub>, DMSO-d<sub>6</sub>).

## Dosages:

Les expériences de titrage ont été effectuées en ajoutant des quantités croissantes d'une solution mère TBAX de 1 M à l'échantillon d'IL, où X était l'anion étudié. Les solutions mères ont été préparées en utilisant l'IL étudié comme solvant. Une aliquote de 500µL d'IL a été placée dans la cellule électrochimique qui était équipée des électrodes de travail, auxiliaires et de référence. La cellule a été maintenue sous atmosphère d'argon anhydre et à une température constante. Les ILs ont été dégazés pendant quelques minutes et une CV vierge a été enregistrée avant de commencer le titrage. Toutes les CVs présentées dans ce manuscrit correspond au second scan.

Dans le cadre de mes travaux les expériences ont été reproduites entre 3 et 8 fois, représenté par les barres d'erreur et des écartypes sur les valeurs extraites. Les quelques expériences non reproduites sont spécifiés dans le manuscrit.

## Méthodes d'analyses :

### Électrochimie : Voltamétrie cyclique et Voltamétrie à vague carrée

Pour toutes les expériences, un AUTOLAB Metrohm a été utilisé, avec le logiciel Nova 2.1.4. Un montage Classique a été utilisé (Figure 156). La contre électrode est un fil de platine. L'électrode de travail est une électrode commerciale fournie par Biologic de 1.6 mm ou 3 mm de diamètre, préalablement polie sur tapis de polissage à l'aide de solutions de diamant en suspension et nettoyée au sonicateur dans l'acétone. L'électrode de référence est une électrode de calomel commercial (Biologic) placée dans un pont contenant l'électrolyte support séparée par un fritté ou une électrode en carbone actif (AC) décrite partie 2.3.3 directement plongée dans la solution. La température est systématiquement maintenue à l'aide d'un thermostat (Julabo) connecté à une cellule à double parois.

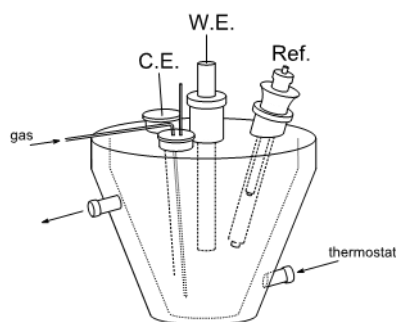


Figure 156: Cellule à trois électrodes

Des expériences en voltamétrie cyclique ont été réalisées à l'aide d'un instrument Metrohm AUTOLAB pour l'électrochimie classique. Les mesures ont été effectuées dans un compartiment à trois électrodes thermostatées contenant. Une électrode polie à disque de carbone vitreux (tige de carbone de 1,6 mm ou 3 mm de diamètre incrusté dans une matrice polymère insoluble a été utilisée comme électrode de travail et un fil de platine comme électrode auxiliaire. Un pont de sel contenant l'électrolyte a été utilisé pour connecter la cellule électrochimique avec une électrode de référence de calomel saturée (SCE) pour des expériences dans le solvant organique. Une électrode de référence en carbone activé (AC) a été utilisée pour des expériences dans des liquides ioniques avec du ferrocène ou du décaméthylferrocène comme référence interne. L'électrolyte et le solvant ont été placés dans la cellule électrochimique équipée de l'électrode de travail, auxiliaire et de référence sous atmosphère d'argon anhydre. Les solvants ont été dégazés quelques minutes avant l'expérience. Après une analyse de fond, une solution contenant le sel a été ajoutée, le voltamétrie cyclique (CV) et le voltamétrie à vagues carrées (SWV) ont été enregistrés. Les données ont été analysées sur Nova 2.1.4. La cellule est maintenue sous flux d'argon tout au long de l'expérience.

## Spectroscopie UV-vis

Toutes les expériences ont été réalisées sur un spectromètre Cary-60 (Agilent Technologies)

## Spectroscopie RMN

Les expériences RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$  et  $^{13}\text{C}$  sont réalisées sur un spectromètre Bruker AvanceDRX-400 400 MHz. Les déplacements chimiques sont donnés en parti par million (ppm). Les données sont analysées sur MestReNova 6 et Bindfit.

## Point de fusion :

Le point de fusion est déterminé sur appareil de mesure Büchi M565.

## DRX :

La structure des monocristaux a été analysée à l'aide d'un Bruker APEX-II avec un monochromateur au graphite, rayonnement Cu K $\alpha$  provenant d'un tube scellé microfocus. La structure a été résolue en utilisant le progiciel Olex2 en combinaison avec ShelXL et ShelXT. Les tableaux ont été générés à l'aide d'une version modifiée de CifTab. Les images des structures étaient générées avec Diamond 4.

## Titration calorimétrique (ITC)

Dans la cellule de référence, l'acétonitrile a été ajouté au maximum et le surplus d'acétonitrile a été retiré du marqueur, tout en évitant les bulles dans la cellule. La cellule de mesure a été rincée avec de l'acétonitrile, puis avec une solution catalyseur de 1 mM, puis soigneusement remplie avec la même solution mère. La seringue a été remplie avec une solution de 10 mM du titrant correspondant (TBACl, TBABr). La température, si elle n'est pas mentionnée autrement, est réglée à 30 °C. Le temps entre chaque injection, de 6.3  $\mu\text{L}$  chacun, est réglé à 190 secondes. La vitesse d'agitation a été réglée à 210 tr/min pour assurer un bon mélange dans la cuve à réaction.



# ANNEXES

## Synthèses

### 1-Ethyl-3-methylimidazolium bis ((trifluorométhyl) sulfonyl) amide [EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]

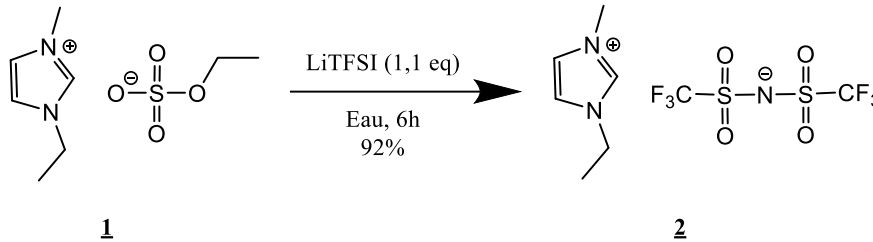


Figure S 1: Schéma de synthèse du dérivé **2** ([EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]).

Le produit **1** est préalablement purifier avant son utilisation. Diluer le produit avec du dichlorométhane puis ajouter du charbon actif en quantité suffisante avant de filtrer. Passer le liquide obtenu à l'évaporateur rotatif jusqu'à évaporation totale du dichlorométhane. Le produit est conservé à l'abri de la lumière et de l'humidité

Diluer 18,5g (78mmol ; 1 Eq) de [EMIM] [ESO<sub>4</sub>] purifié dans 40mL d'eau et dissoudre 25g(87mmol ; 1.1 Eq) de [LITFSI] dans 30mL d'eau. Mélanger les deux solutions dans un ballon et chauffer à 70°C pendant 6h en agitant pour obtenir un mélange homogène. Ajouter 70mL de dichlorométhane pour diluer la phase organique. Récupérer la phase organique et faire plusieurs rinçages à l'eau puis sécher au sulfate de magnésium. Filtrer et récupérer la phase organique et évaporer le solvant. Rendement :  $\eta = 92\%$ . Le Liquide incolore obtenu est conservé au frigo dans un flacon étanche.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>CN)  $\delta = 8.39$  (s, 1H, N-CH-N),  $7.37$  (s, 1H, N-CH-CH-N),  $7.32$  (s, 1H, N-CH-CH-N),  $4.16$  (q,  $J = 7.3$  Hz, 2H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>),  $3.81$  (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>),  $1.45$  (t,  $J = 7.3$  Hz, 3H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CD<sub>3</sub>CN)  $\delta = 137.0$  (s, N-CH-N),  $125.1$  (s, N-CH-CH-N),  $123.4$  (s, N-CH-CH-N),  $46.3$  (s, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>),  $37.2$  (s, N-CH<sub>3</sub>),  $15.6$  (s, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

<sup>19</sup>F NMR (377 MHz, CD<sub>3</sub>CN)  $\delta = -80.2$  (s, 6F, CF<sub>3</sub>).

### 1-Ethyl-2,3-dimethylimidazolium bis ((trifluorométhyl) sulfonyl) amide [Me-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]

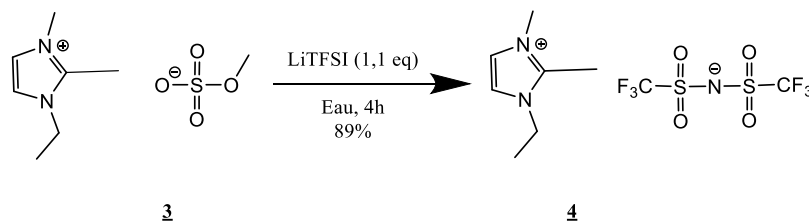


Figure S 2: Schéma de synthèse du dérivé **4** ([Me-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]).

Dissoudre 19.5g (78mmol ; 1Eq) de [EMIMOTF] dans 8mL d'eau et dissoudre 25g (87 mmol ; 1.1Eq) de [LITFSI] dans 6mL d'eau. Mélanger les deux solutions dans un ballon et chauffer à 70°C pendant 4h en agitant pour obtenir un mélange homogène. Ajouter 20mL de dichlorométhane pour diluer la phase organique. Récupérer la phase organique et faire plusieurs rinçages à l'eau puis sécher au sulfate de magnésium. Filtrer et récupérer la phase organique et évaporer le solvant. Rendement :  $\eta = 89\%$ . Le liquide jaune obtenu est conservé au frigo dans un flacon étanche.

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta = 7.26$  (d,  $J = 2.1$  Hz, 1H, N- $\underline{\text{C}}\text{H}$ -CH-N), 7.23 (d,  $J = 2.1$  Hz, 1H, N-CH- $\underline{\text{C}}\text{H}$ -N), 4.07 (q,  $J = 7.3$  Hz, 2H, N- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ -CH<sub>3</sub>), 3.68 (s, 3H, N- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 2.49 (s, 3H, C- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 1.38 (t,  $J = 7.3$  Hz, 3H, N-CH<sub>2</sub>- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ).

$^{13}\text{C NMR}$  (101 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta = 145.7$  (s, N-C-N), 123.8 (s, N- $\underline{\text{C}}\text{H}$ -CH-N), 121.6 (s, N-CH- $\underline{\text{C}}\text{H}$ -N), 44.9 (s, N- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ -CH<sub>3</sub>), 36.0 (s, N- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 15.2 (s, C- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 10.2 (s, N-CH<sub>2</sub>- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ).

$^{19}\text{F NMR}$  (377 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta = -80.2$  (s,  $\text{CF}_3$ ).

### 1-Ethyl-2-iodo-3-methylimidazolium bis (trifluorométhyl) sulfonyle amide [I-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]

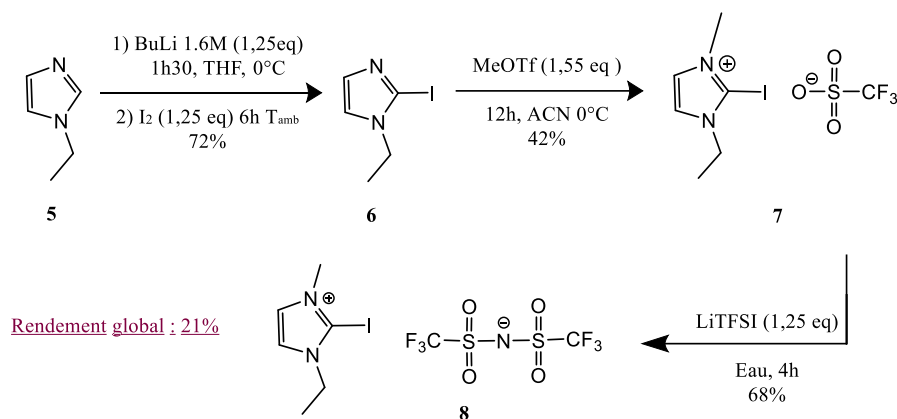


Figure S 3: Synthèse multi-étapes du composé **8** ([I-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]).

### 1-Ethyl-2-iodoimidazolium

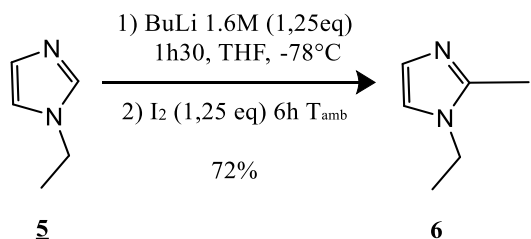


Figure S 4: Schéma de synthèse du dérivé **6** 1-Ethyl-2-iodoimidazolium

Mettre 10mL (0.10 mol ; 1Eq) de 1Ethyl-imidazole (**5**) dans 200mL de THF anhydre sous Argon à -78°C sous agitation. Préparer 12.2 mL (0.13 mol, 1,25 eq) de BuLi à 1,6M dans de l'hexane. Ajouter la solution goutte à goutte et agiter pendant 1h30. Préparer une solution d'I<sub>2</sub>, soit 33g (0.13 mol, 1,25 eq) dans 15mL THF Anhydre. Ajouter goutte à goutte à -78°C puis laisser remonter à température ambiante et agiter pendant 6h. Évaporer le solvant et ajouter une solution saturée de thiosulfate de

sodium. Extraire le produit avec du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (DCM). Passer le produit en chromatographie-flash avec Méthanol/DCM (0.25/99.75). Récupérer un liquide jaune.

Rendement :  $\eta = 71.9\%$

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta = 7.20$  (s, 1H, N-CH-CH-N), 6.99 (s, 1H, N-CH-CH-N), 3.93 (q,  $J = 7.3$  Hz, 2H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.33 (t,  $J = 7.3$  Hz, 3H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C NMR}$  (101 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta = 133.3$  (s, N-CH-CH-N), 124.1 (s, N-CH-CH-N), 90.4 (s, N-CH<sub>3</sub>), 45.6 (s, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 16.4 (s, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

### 1-Ethyl-2-iodo-3 méthylimidazolium triflate

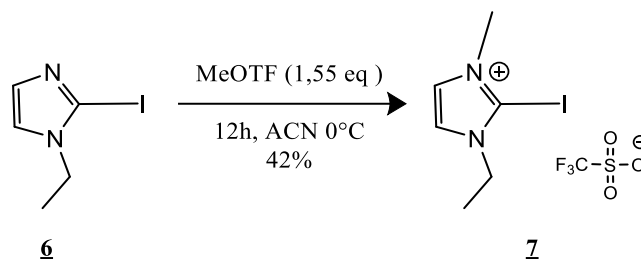


Figure S 5: Schéma de synthèse du dérivé **7** 1-Ethyl-2-iodo-3-méthylimidazolim triflate

Préparer une solution de **6** 1.1g (50 mmol ; 1Eq) dans 100mL d'ACN. Ajouter goutte à goutte  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OCH}_3$  8.8mL (77.5 mmol, 1.55 Eq) à  $0^\circ\text{C}$ . Agiter pendant 12h à température ambiante. Évaporer l'ACN et laver le liquide ionique à l'Ether 2 fois (50mL). Évaporer le solvant. Rendement :  $\eta = 42\%$ .

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta = 7.62$  (d,  $J = 2.1$  Hz, 1H, N-CH-CH-N), 7.60 (d,  $J = 1.9$  Hz, 1H, N-CH-CH-N), 4.15 (q,  $J = 7.3$  Hz, 2H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 3.78 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>), 1.41 (t,  $J = 7.3$  Hz, 3H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C NMR}$  (101 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta = 128.1$  (s, N-CH-CH-N), 126.1 (s, N-CH-CH-N), 49.5 (s, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 40.6 (s, N-CH<sub>3</sub>), 15.3 (s, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)

### 1-Ethyl-2-iodo-3 méthylimidazolium bis (trifluorométhyl) sulfonyl amide

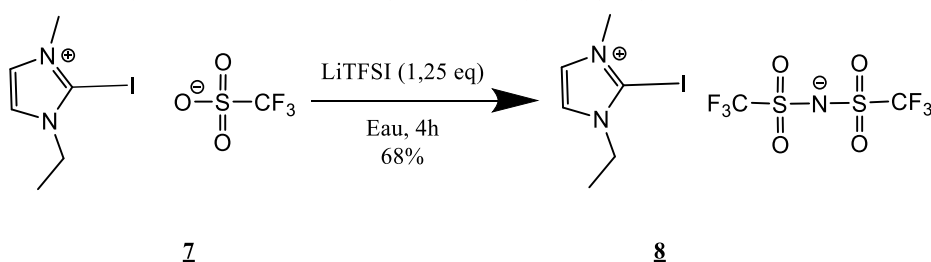


Figure S 6: Schéma de synthèse du dérivé **8** [1-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>].

Préparer une solution de 9.6g (25mmol ; 1Eq) de **2** dans 100mL d'eau. Ajouter 8.9g (31mmol ; 1.25Eq) de LiTFSI et agiter pendant 24h à  $70^\circ\text{C}$ . Filtrer la poudre blanche (LiOTf). Séparer la phase aqueuse du liquide ionique (séparation au DCM). Sécher avec du  $\text{MgSO}_4$ . Rendement :  $\eta = 68\%$  Le liquide marron clair obtenu est conservé au frigo dans un flacon étanche.

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta = 7.60$  (d,  $J = 2.1$  Hz, 1H, N-CH-CH-N), 7.58 (d,  $J = 2.1$  Hz, 1H, N-CH-CH-N), 4.15 (q,  $J = 7.3$  Hz, 2H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 3.78 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>), 1.41 (t,  $J = 7.3$  Hz, 3H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$ = 128.1 (s, N- $\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}-\text{N}$ ), 126.1 (s, N- $\text{CH}-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{N}$ ), 49.5 (s, N- $\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_3$ ), 40.7 (s, N- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 15.2 (s, N- $\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ).

$^{19}\text{F}$  NMR (377 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$ = -80.18 (s,  $\text{CF}_3$ ).

## Synthèse de l'azidoferrrocène :



Figure S 7: Schéma de synthèse du dérivé S1 azidoferrrocène

Dans un schlenck sous argon, 2 g (1 equiv) de bromoferrrocène est dissous dans 44 mL d'éthanol dégazé à  $0^\circ\text{C}$ .  $\text{CuCl}$  (0,97 g, 1,3 eq) est ensuite ajouté en absence de lumière. Une solution aqueuse contenant 1,08 g (2,2 eq) de  $\text{NaN}_3$  est ajoutée au mélange réactionnel. Le schlenck est placé dans un bain à ultrason pendant 3 heures puis mis sous agitation continue toute la nuit à  $0^\circ\text{C}$  grâce à un cryostat. Après 24 heures, l'agitation est arrêtée et la formation d'un précipité blanc ( $\text{CuBr}$ ) est observé. Le mélange réactionnel est traité, dans un premier temps, par filtration à l'aide d'un Büchner contenant une couche de célite. La célite est lavée plusieurs fois avec de l'éthanol. Le filtrat orange-marron obtenu est récupéré dans un ballon et réduit à  $v = 10$  ml. Une extraction liquide-liquide eau /diethylether est ensuite effectuée. Les phases organiques jaunes-orangées sont rassemblées et lavées plusieurs fois par 100 mL d'eau glacée puis avec 50 mL de solution saturée en  $\text{NaCl}$ . La phase organique est ensuite séchée sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  puis évaporée à sec sous pression réduite. Une solide jaune-orangé d'azidoferrrocène est obtenu avec un rendement de 67%. Ce dernier doit être conservé à basse température et à l'abri de la lumière.

**RMN  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$  ; 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 4.04 (t,  $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 2$  Hz, 2H,  $\underline{\text{H}}\text{CCHCN}_3$ ); 4.26 (t,  $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 2$  Hz, 2H,  $\text{HCCN}_3$ ); 4.29 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ )

## Iodation des dérivés acétylènes

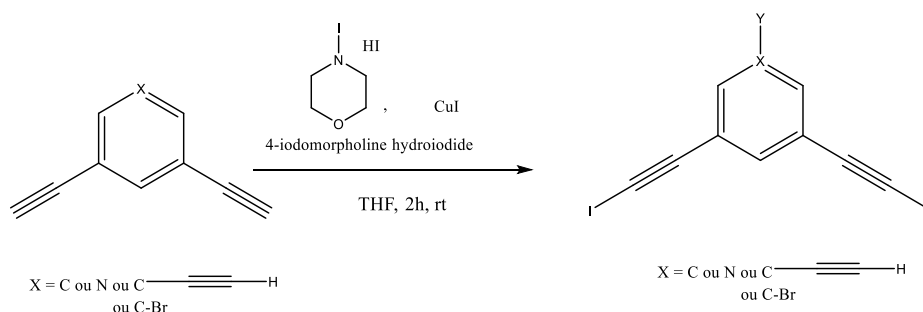


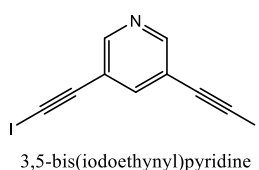
Figure S 8:Schéma Générale d'iodation des dérivés acétylènes

Dans un ballon, 1 eq du dérivé acétylène est dissous dans du THF anhydre et sous argon. Du  $\text{CuI}$  (0.18 équivalents) et de la N-iodomorpholine hydriodide (2.2 équivalents, ou 3.3 équivalents



1,3,5-tris(iodoethynyl)benzene) sont ensuite ajoutés. Le mélange est laissé sous atmosphère inerte pendant 3h. Une filtration sur une épaisse couche d'alumine neutre est réalisée. Le filtrat est récupéré et lavé avec 4x50 mL de dichlorométhane (DCM). Après évaporation, une extraction liquide-liquide avec une solution saturée de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est réalisée. Après séchage de la phase organique sur du MgSO<sub>4</sub> et évaporation, le solide obtenu est purifié soit par recristallisation dans l'hexane (3,5-bis(iodoethynyl)pyridine) ou par trituration dans l'hexane pour le produit 1-bromo-3,5-bis(iodoethynyl)benzene.

### 3,5-bis(iodoethynyl)pyridine (Py-I2)

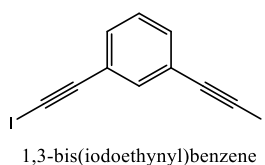


	Nbr Eq.	M (g.mol <sup>-1</sup> )	n (mol)	m (g)
<b>N-iodomorpholine Hydriodide</b>	2.2	340.93	5.225	1.781
<b>3,5-diethynylpyridine</b>	1	127.15	2.375	0.30
<b>CuI</b>	0.18	190.45	0.427	0.08
<b>THF anhydre</b>	24 mL			

Le produit est obtenu avec un rendement de 50 %.

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub> ; 400 MHz): δ (ppm) = 7.73 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 2 Hz, 1H, CCHC); 8.57 (d, <sup>2</sup>J(H,H) = 2 Hz, 2H, NCH).

### 1,3-bis(iodoethynyl)benzene Ph-I2

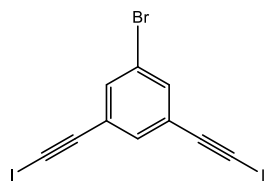


	Nbr Eq.	M (g.mol <sup>-1</sup> )	n (mol)	m (g)
<b>N-iodomorpholine Hydriodide</b>	2.2	340.93	5.225	1.781
<b>1,3-diethynylbenzene</b>	1	126.15	2.375	0.29
<b>CuI</b>	0.18	190.45	0.427	0.08
<b>THF anhydre</b>	24 mL			

Le produit est obtenu avec un rendement de 73 %.

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub> ; 400 MHz): δ (ppm) = 7.49 (td, <sup>3</sup>J(H,H) = 1.59 et 7.42 Hz, 1H, ICCCHCCCI); 7.36 (dd, <sup>2</sup>J(H,H) = 1.59 et 0.55 Hz, 2H, ICCCHCH), 7.25 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.42 Hz, 1H, ICCCHCH).

### 1-bromo-3,5-bis(iodoethynyl)benzene Ph-I2-Br



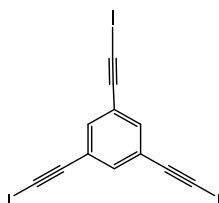
1-bromo-3,5-bis(iodoethynyl)benzene

	Nbr Eq.	M (g.mol <sup>-1</sup> )	n (mol)	m (g)
<b>N-iodomorpholine Hydriodide</b>	2,2	340.93	5.225	1.781
<b>1-bromo-3,5-diethynylbenzene</b>	1	205.054	0.375	0.487
<b>CuI</b>	0,18	190.45	0.427	0.08
<b>THF anhydre</b>	24 mL			

Le produit est obtenu avec un rendement de 84 %.

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub> ; 400 MHz): δ (ppm) = 7.4 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 1.6 Hz, 1H, Br-CCHCCH); 7.51 (d, <sup>2</sup>J(H,H) = 1.6 Hz, 2H, Br-CCHCCH).

### 1,3,5-tris(iodoethynyl)benzene Ph-I3



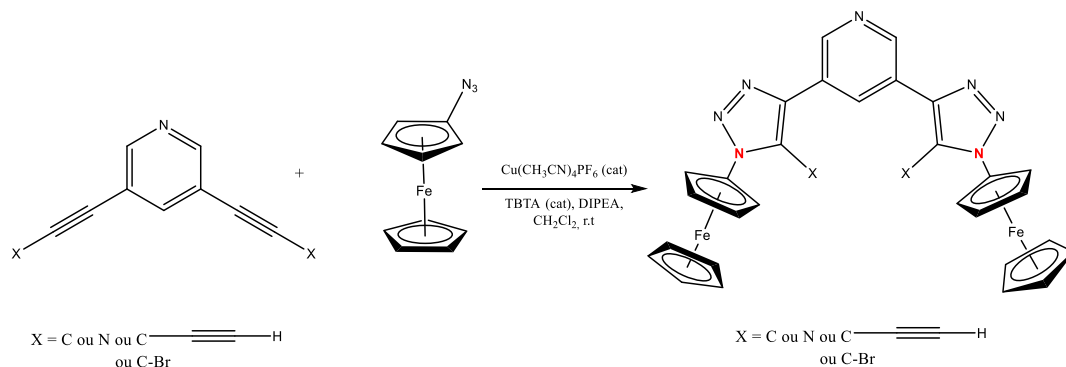
1,3,5-tris(iodoethynyl)benzene

	Nbr Eq.	M (g.mol <sup>-1</sup> )	n (mol)	m (g)
<b>N-iodomorpholine Hydriodide</b>	3,3	340.93	3.43	1.17
<b>1,3,5-tri(prop-1-yn-1-yl)benzene</b>	1	192.26	1.04	0.2
<b>CuI</b>	0,18	190.45	0.427	0.08
<b>THF anhydre</b>	24 mL			

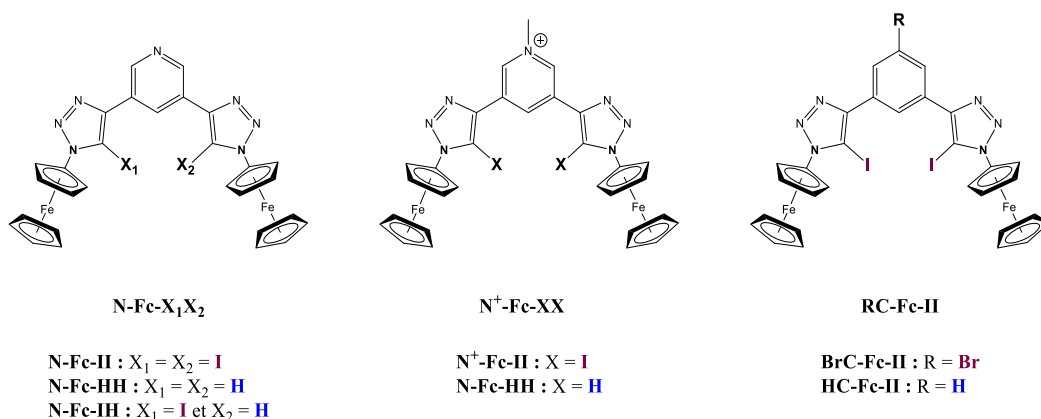
Le produit est obtenu avec un rendement de 93 %.

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub> ; 400 MHz): δ (ppm) = 7.41 (s, 3H, CH).

### Composé ferrrocène par réaction click addition de Huisgen

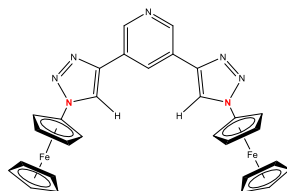


Dans un ballon, le composé iodo-acétylène (1équivalent) est dissous dans 2 mL de dichlorométhane. Une autre solution contenant 3 mL de dichlorométhane dégazé, 0.12 équivalent de  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$ , 0.9 équivalent de N, N diisopropylethylamine (DIPEA), 0.03 équivalent de Tris(benzyltriazolylméthyl)amine (TBTA) est ajoutée. La solution est agitée à TA pendant 45 minutes. Une fois la réaction arrêtée, le mélange a été dilué dans 20 mL de dichlorométhane. La phase organique a été lavée avec 2x10 mL d'une solution aqueuse à 10% d'ammoniac à 0,02 M d'EDTA puis plusieurs fois avec de l'eau distillée. Enfin, le produit a été purifié par lavage du produit brut dans un mélange acétate d'éthyl/hexane (2/8) et par centrifugation à 10000 tpm, à 10 °C pendant 20 minutes.



3-(1-chloro-1H-1,2,3-triazol-4-yl)-5-(1-chloro-5-iodo-1H-1,2,3-triazol-4-yl)pyridine

### 3,5-bis(1-ferro-1,2,3-triazol-4-yl)pyridine (N-Fc-HH)

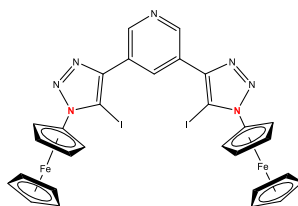


	Nbr Eq.	M (g.mol <sup>-1</sup> )	n (mmol)	m (g)
R (X=H) 3,5-diethynylpyridine	1	127	0.3	38
Fc-N <sub>3</sub>	2,2	227,04	0.66	150
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$	0,4	372,72	0.12	44
TBTA	0,1	530,63	0,03	16
DIPEA	3	129,24	0.9	116

Poudre orange avec un rendement de 60.5 %.

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub> ; 400 MHz): δ (ppm) = 4.27 (s, 10H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>); 4.34 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 2 Hz, 4H, NNCCHCH); 4.93 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 2 Hz, 4H, NNCCHCH); 8.18 (s, 2H, HCNCH); 8.72 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 2 Hz, 1H, HN<sub>py</sub>); 9.12 (d, <sup>2</sup>J(H,H) = 2 Hz, 2H, HN<sub>triazole</sub>).

**3,5-bis(1-ferro-5-iodo-1,2,3-triazol-4-yl)pyridine (N-Fc-II)**

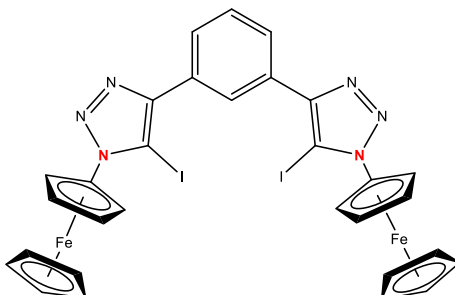


	Nbr Eq.	M (g.mol <sup>-1</sup> )	n (mmol)	m (g)
<b>3,5-bis(iodoethynyl)pyridine</b>	1	387,84	0,51	200
<b>Fc-N<sub>3</sub></b>	2,2	227,04	1,13	257
<b>Cu(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>PF<sub>6</sub></b>	0,4	372,72	0,206	77
<b>TBTA</b>	0,1	530,63	0,05	27
<b>DIPEA</b>	3	129,24	1,54	119

Poudre orange avec un rendement de 58 %.

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub> ; 400 MHz): δ (ppm) = 4.38 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 2 Hz, 4H, NNCCHCH); 4.44 (s, 10H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>); 4.80 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 1.6 Hz, 4H, NNCCHCH); 8.92 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 2 Hz, 1H, ICCCHCCCI); 9.2 (d, <sup>2</sup>J(H,H) = 2 Hz, 2H, NpyCH).

**1,3-bis(1-ferro-5-iodo-1,2,3-triazol-4-yl)benzene (HC-Fc-II)**

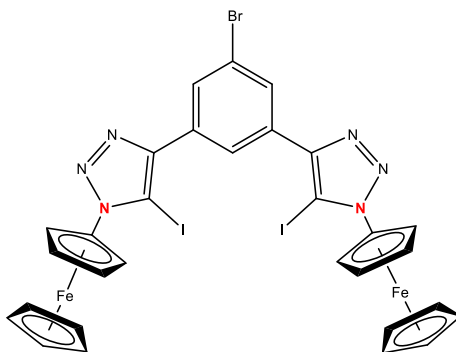


	Nbr Eq.	M (g.mol <sup>-1</sup> )	n (mmol)	m (g)
<b>1,3-bis(iodoethynyl)benzene</b>	1	377.95	0,3	133,38
<b>Fc-N<sub>3</sub></b>	2,2	227,04	0,66	150
<b>TBTA</b>	0,1	530,63	0,03	16
<b>DIPEA</b>	3	129,24	0,9	116
<b>Cu(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>PF<sub>6</sub></b>	0,4	372,72	0,12	45

Poudre orange avec un rendement de 50 %.

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub> ; 400 MHz): δ (ppm) = 4.36 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 2 Hz, 4H, NNCCHCH); 4.44 (s, 10H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>); 4.80 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 1.6 Hz, 4H, NNCCHCH); 7.6 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.6Hz, 1H, HPh intercycle); 8.04 (d, <sup>2</sup>J(H,H) = 7.2 Hz, 2H, NNCCCH); 8.62 (s, 1H, NpyCH<sub>intra</sub>).

**4,4'-(5-bromo-1,3-phenylene)bis(1-ferro-5-iodo-1,2,3-triazole) (BrC-Fc-II)**

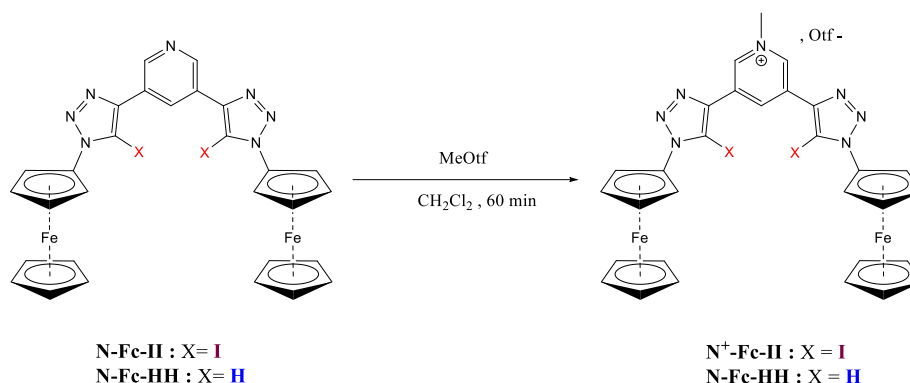


	Nbr Eq.	M (g.mol <sup>-1</sup> )	n (mmol)	m (g)
<b>1-bromo-3,5-bis(iodoethynyl)benzene</b>	1	456,84	0,275	125,8
<b>Fc-N<sub>3</sub></b>	2,2	227,04	0,605	137,54
<b>TBTA</b>	0,1	530,63	0,0275	14,59
<b>DIPEA</b>	3	129,24	0,825	106,62
<b>Cu(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>PF<sub>6</sub></b>	0,4	372,72	0,11	41

Poudre orange avec un rendement de 71 %.

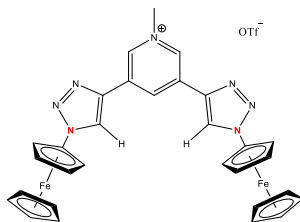
RMN 1H (CDCl<sub>3</sub> ; 400 MHz): δ (ppm) = 4.37 (t, 3J(H,H) = 2 Hz, 4H, NNCCHCH); 4.45 (s, 10H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>); 4.80 (t, 3J(H,H) = 1.6 Hz, 4H, NNCCHCH); 8.21 (t, 3J(H,H) = XX Hz, 2H, HCCBr); 8.59 (s, 1H, NpyCHintra).

**Alkylation des dérivés ferrocènes**



Sous atmosphère inerte, le dérivé Ferrocène (1 equiv) est dissout dans du dichlorométhane anhydre puis le triflate de méthyle (5 equiv) est ajouté. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante pendant 1 heure. Après apparition d'un précipité très fin, du diethyl éther est ajouté. Le filtrat est centrifugé à 10000 tours/min, à 10 °C, pendant 30 minutes. Le précipité est ensuite récupéré. Concernant la réaction d'alkylation avec l'iodométhane, 25 équivalents d'agent alkylant seront ajoutés dans les mêmes conditions que précédemment.

**3,5-bis(1-ferro-1,2,3-triazol-4-yl)-1-methylpyridine (N<sup>+</sup>-Fc-HH)**

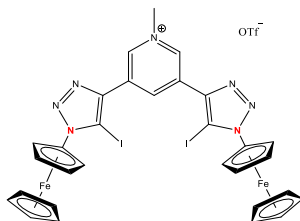


	Nbr Eq.	M (g.mol <sup>-1</sup> )	n (mmol)	m (g)
<b>N-Fc-HH</b>	1	581.07	0.086	50 mg
<b>MeOtf (d=1,45)</b>	5	164,1	0.43	48,7 µl

Rendement : 85,6%

RMN 1H (CDCl<sub>3</sub> ; 400 MHz): δ (ppm) = 4.31 (s, 10H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>); 4.47 (t, 3J(H,H) = 2 Hz, 4H, NNCCHCH); 4.53 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>) ; 5.11 (t, 3J(H,H) = 2 Hz, 4H, NNCHCH); 9.4 (t, 3J(H,H) = 2 Hz, 1H, CH<sub>3</sub>NCHCCH); 9.44 (s, 2H, HCNCH<sub>3</sub>), 9.54 (d, 2J(H,H) = 2 Hz, 2H, CH triazole).

**3,5-bis(1-ferro-5-iodo-1H-1,2,3-triazol-4-yl)-1-methylpyridine (N<sup>+</sup>-Fc-II)**



	Nbr Eq.	M (g.mol <sup>-1</sup> )	n (mmol)	m (g)
<b>N-Fc-II</b>	1	581.07	0.086	50 mg
<b>MeOtf (d=1,45)</b>	5	164,1	0.43	48.7 µL

Rendement : 83,68%

RMN 1H (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 4.45 (s, 10H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>); 4.52 (t, J = 2.0 Hz, 4H, NNCCHCH); 4.58 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>) ; 4.94 (t, J = 2.0 Hz, 4H, NNCHCH); 9.58 (d, J = 1.7 Hz, 2H, CH<sub>3</sub>NCHCCH); 9.61 (t, J = 1.7 Hz, 1H HPy intra)

## Spectres RMN

### 1-Ethyl-3-methylimidazolium bis (trifluorométhyl) sulfonyl amide [EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]

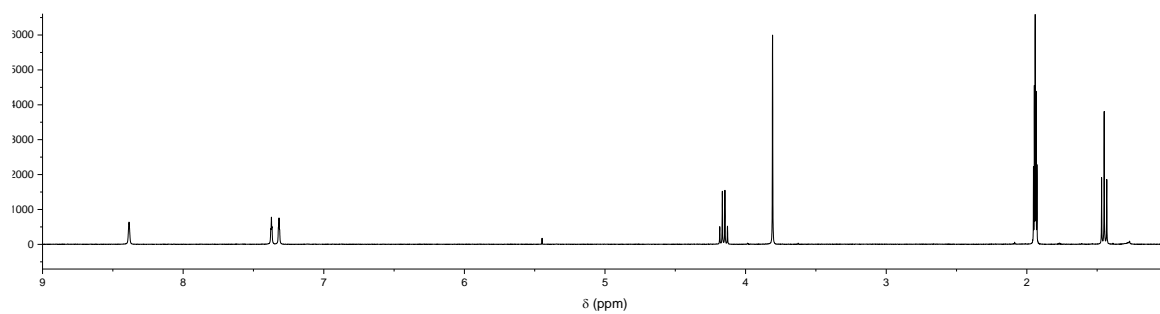


Figure S 9: RMN <sup>1</sup>H 400 MHz, dans CD<sub>3</sub>CN du 1-Ethyl-3-methylimidazolium bis (trifluorométhyl) sulfonyl amide.

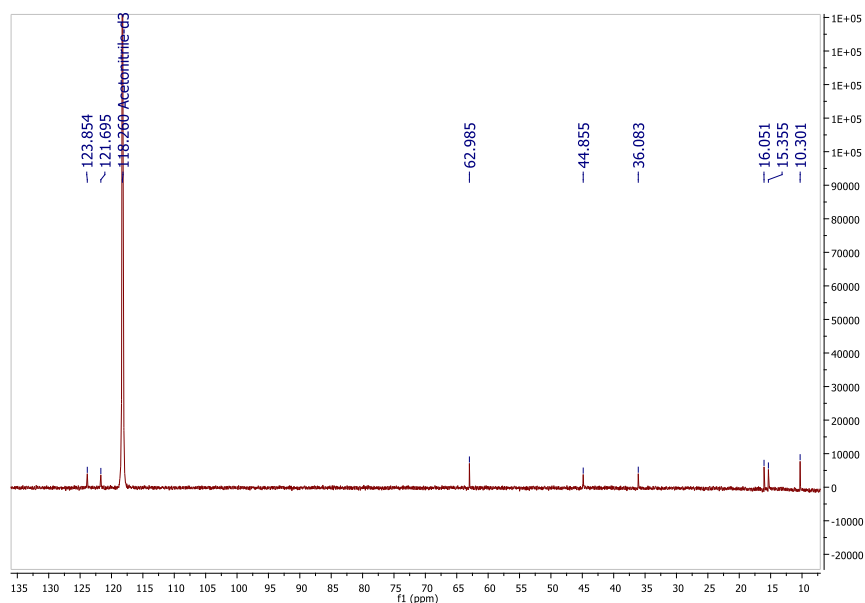


Figure S 10: RMN <sup>13</sup>C 101MHz MHz, dans CD<sub>3</sub>CN du 1-Ethyl-3-methylimidazolium bis (trifluorométhyl) sulfonyl amide.

1-Ethyl-2,3-dimethylimidazolium bis ((trifluorométhyl) sulfonyl) amide  
[Me-EMim+][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]

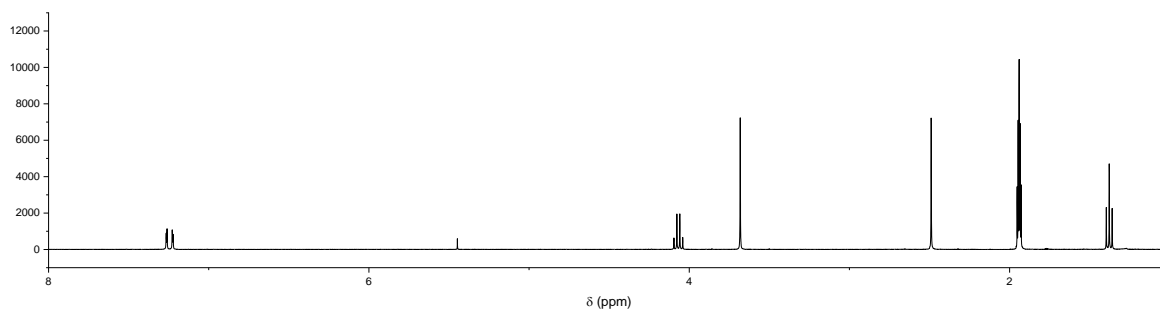


Figure S 11: RMN <sup>1</sup>H 400 MHz, dans CD<sub>3</sub>CN du 1-Ethyl-2,3-diméthylimidazolium bis (trifluorométhyl) sulfonyl amide.

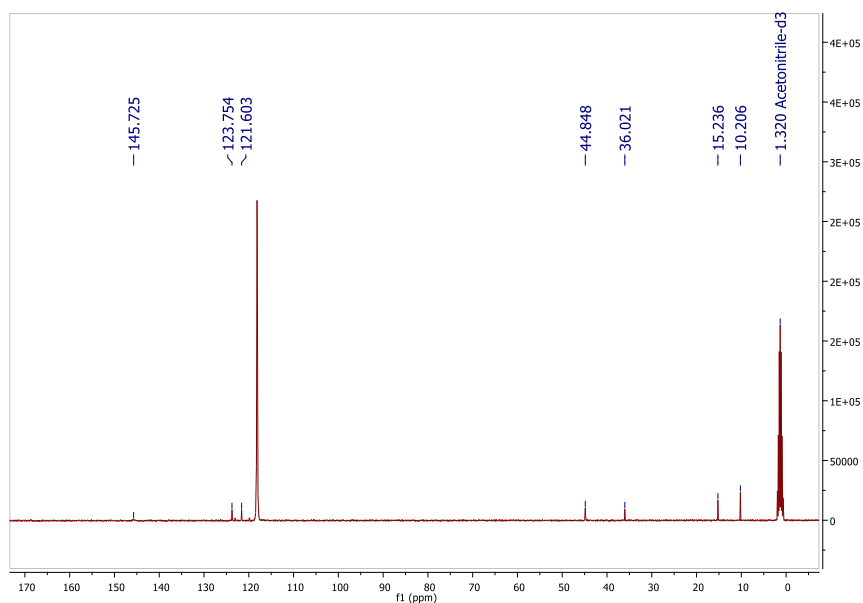


Figure S 12: RMN <sup>13</sup>C 101 MHz, dans CD<sub>3</sub>CN du 1-Ethyl-2,3-diméthylimidazolium bis (trifluorométhyl) sulfonyl amide.



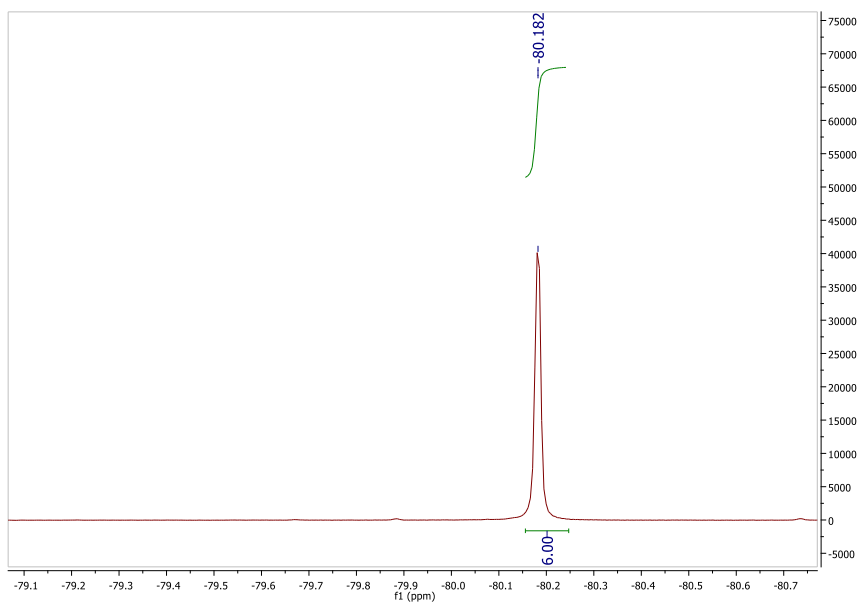


Figure S 13: RMN  $^{19}\text{F}$  377 MHz, dans  $\text{CD}_3\text{CN}$  du 1-Ethyl-2,3-diméthylimidazolium bis (trifluorométhyl) sulfonyl amide.

1-Ethyl-2-iodo-3-méthylimidazolium bis (trifluorométhyl) sulfonyl amide  
 [1-EMim $^+$ ][NTF $_2^-$ ]

*1-Ethyl-2-iodo-imidazolium*

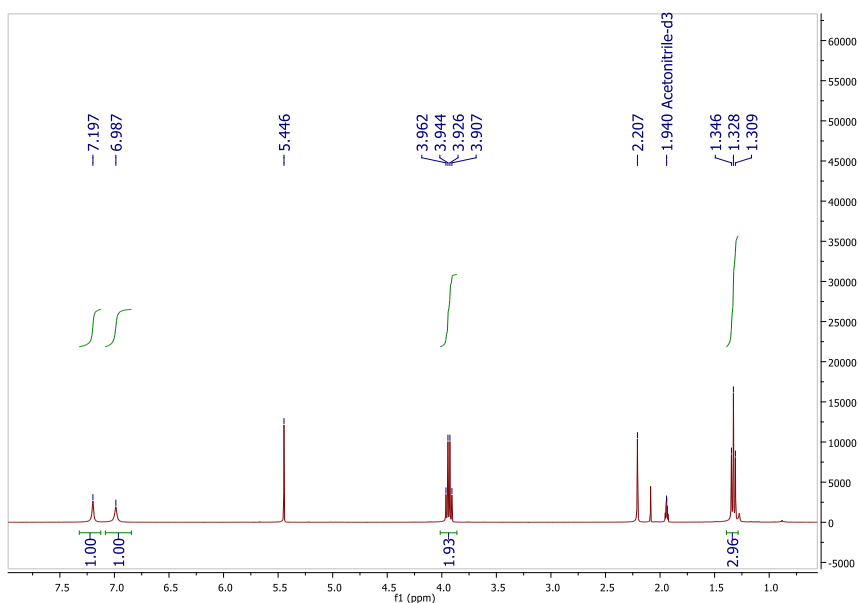


Figure S 14: RMN  $^1\text{H}$  400 MHz, dans  $\text{CD}_3\text{CN}$  du 1-Ethyl-2-iodo-imidazolium

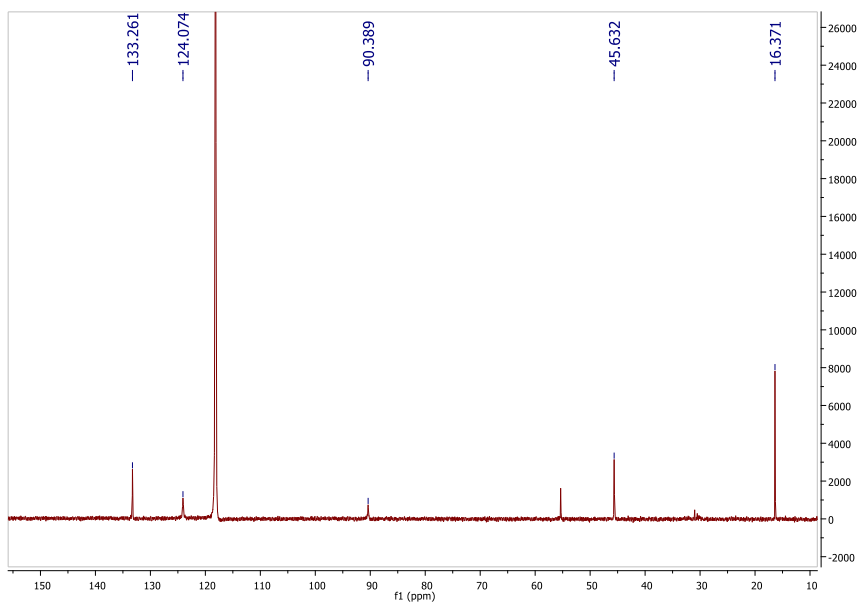


Figure S 15: RMN  $^{13}\text{C}$  101 MHz, dans  $\text{CD}_3\text{CN}$  du 1-Ethyl-2-iodo-imidazolium

*1-Ethyl-2-iodo-3 méthylimidazolium triflate*

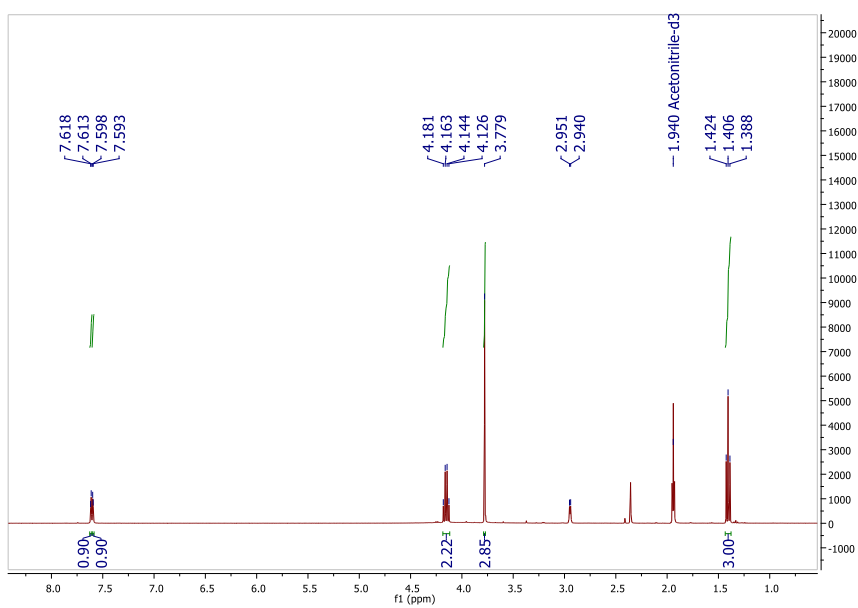


Figure S 16: RMN  $^1\text{H}$  400 MHz, dans  $\text{CD}_3\text{CN}$  du 1-Ethyl-2-iodo-3 méthylimidazolium triflate

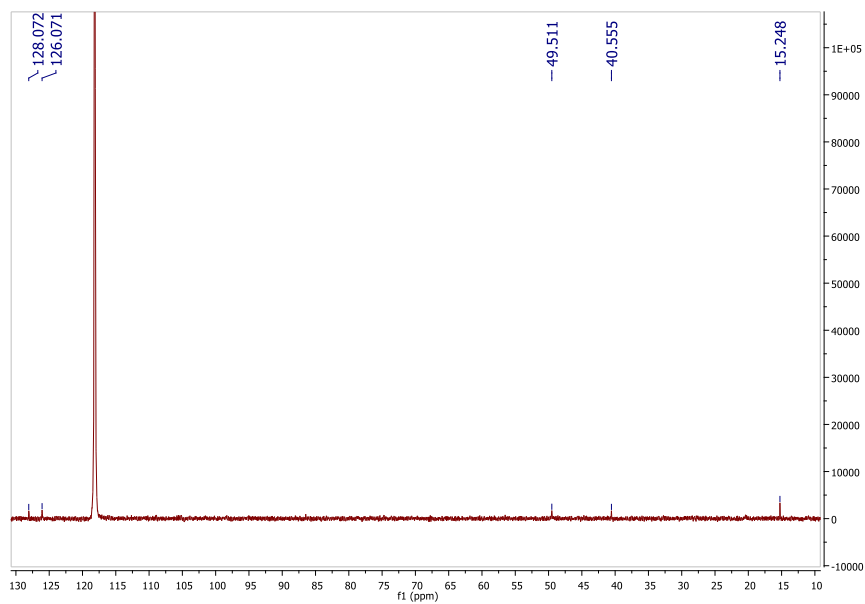


Figure S 17: RMN  $^{13}\text{C}$  101 MHz, dans  $\text{CD}_3\text{CN}$  du 1-Ethyl-2-iodo-3 méthylimidazolium triflate

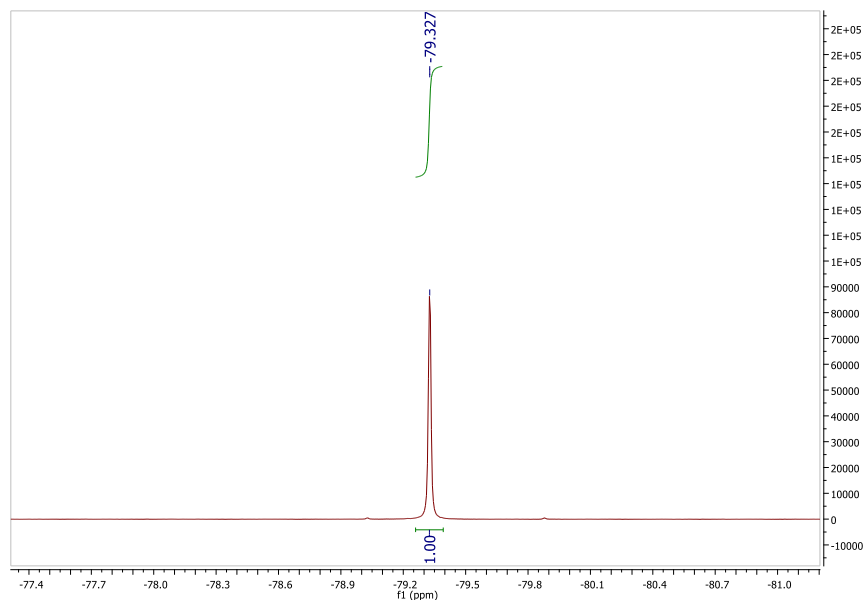


Figure S 18: RMN  $^{19}\text{F}$  377 MHz, dans  $\text{CD}_3\text{CN}$  du 1-Ethyl-2-iodo-3 méthylimidazolium triflate

***1-Ethyl-2-iodo-3 méthylimidazolium bis (trifluorométhyl) sulfonyle amide***

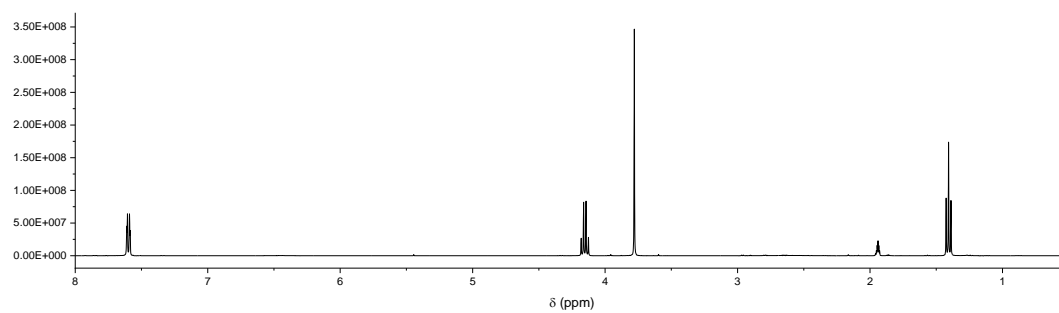


Figure S 19: RMN  $^1\text{H}$  400 MHz, dans  $\text{CD}_3\text{CN}$  du 1-Ethyl-2-iodo-3 méthylimidazolium bis (trifluorométhyl) sulfonyl amide

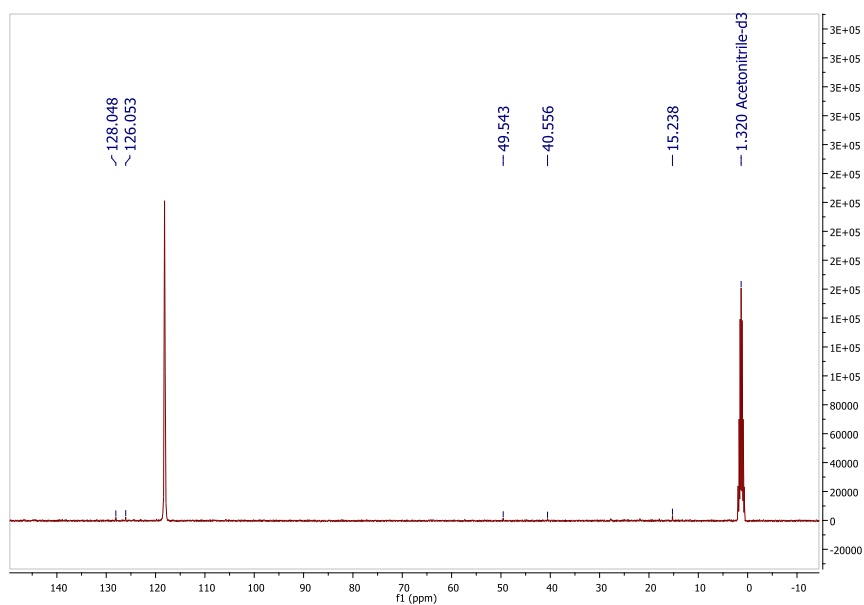


Figure S 20: RMN  $^{13}\text{C}$  101 MHz, dans  $\text{CD}_3\text{CN}$  du 1-Ethyl-2-iodo-3 méthylimidazolium bis (trifluorométhyl) sulfonyl amide

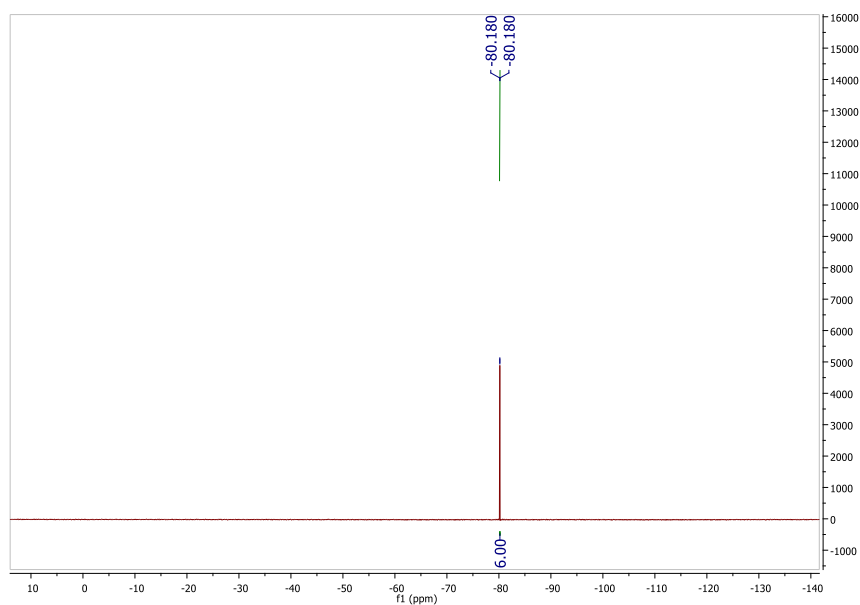


Figure S 21: RMN  $^{19}\text{F}$  377 MHz, dans  $\text{CD}_3\text{CN}$  du 1-Ethyl-2-iodo-3 méthylimidazolium bis (trifluorométhyl) sulfonyl amide

## Sels de tétrabutylammonium (TBAX)

### *TBACl*

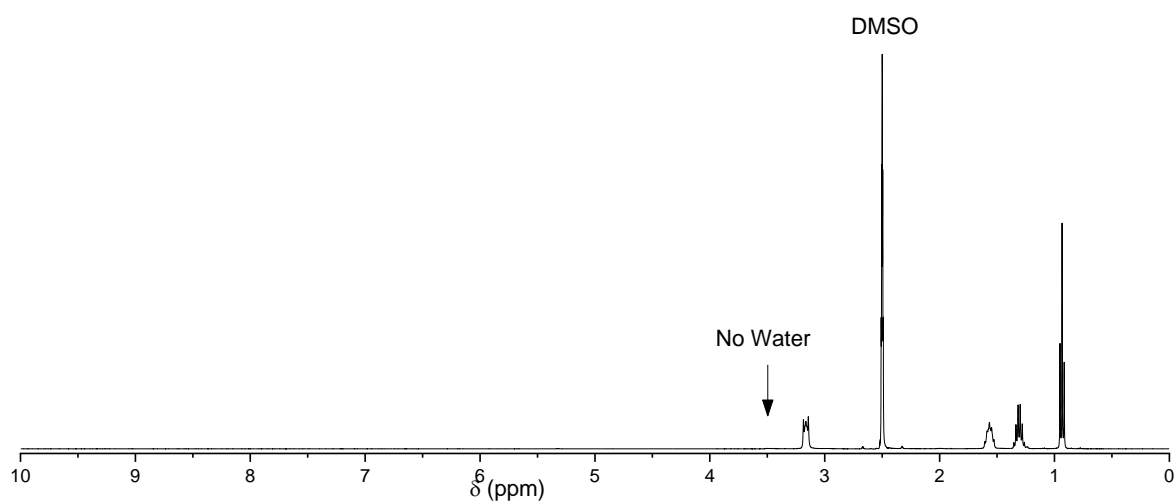


Figure S 22: RMN <sup>1</sup>H 400 MHz, dans DMSO-d<sub>6</sub> du chlorure de tétrabutylammonium

### *TBABr*

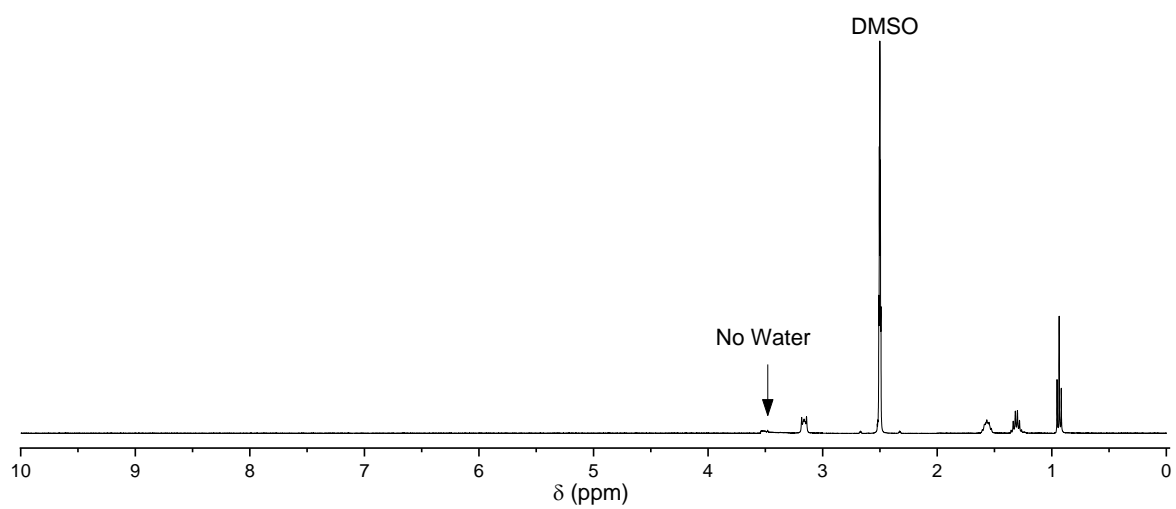


Figure S 23: RMN <sup>1</sup>H 400 MHz, dans DMSO-d<sub>6</sub> du bromure de tétrabutylammonium

**TBAI**

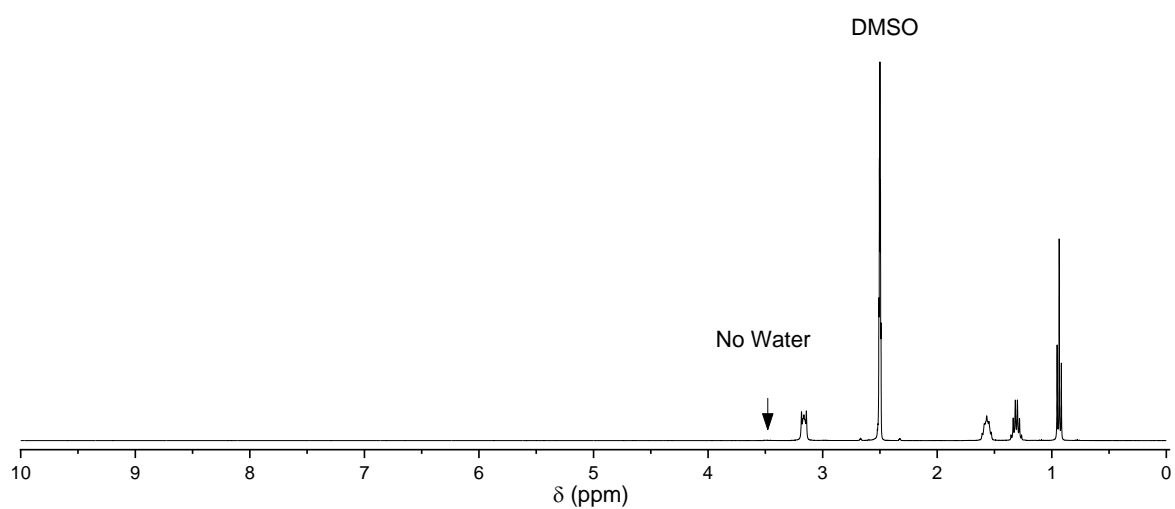


Figure S 24: RMN  $^1\text{H}$  400 MHz, dans  $\text{DMSO-d}_6$  du iodure de tétrabutylammonium

**TBANO3**

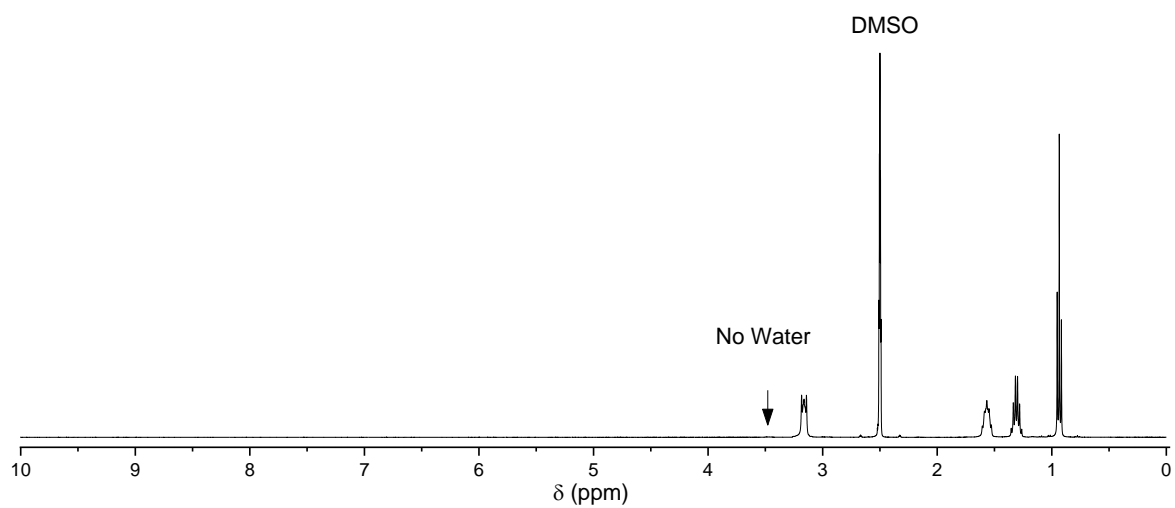


Figure S 25: RMN  $^1\text{H}$  400 MHz, dans  $\text{DMSO-d}_6$  du nitrate de tétrabutylammonium

## TBANO2PhO

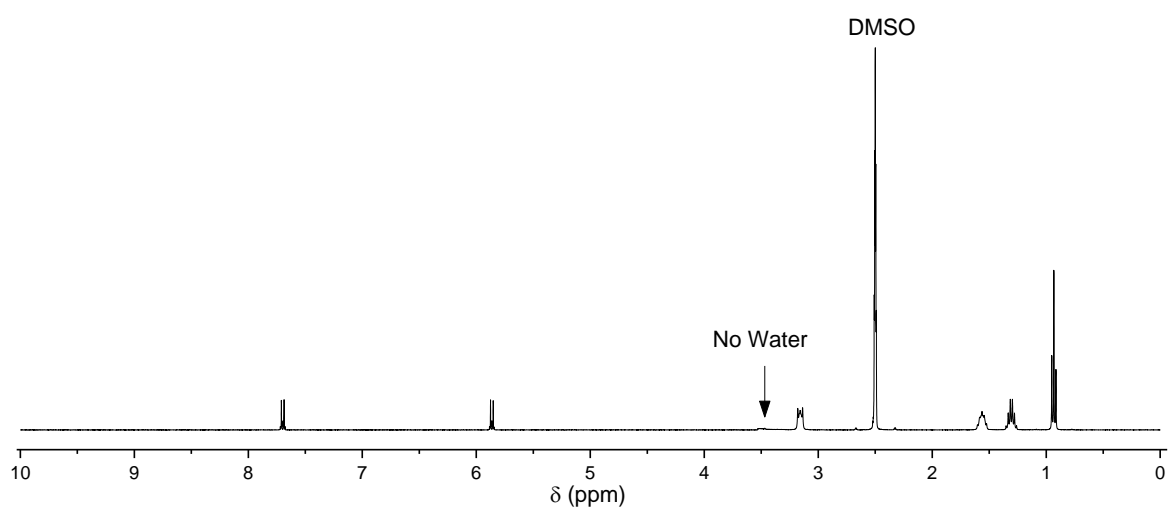


Figure S 26: RMN <sup>1</sup>H 400 MHz, dans DMSO-d<sub>6</sub> du nitrophénolate de tétrabutylammonium

## Dérivés Ferrocènes

### Azidoferrocène

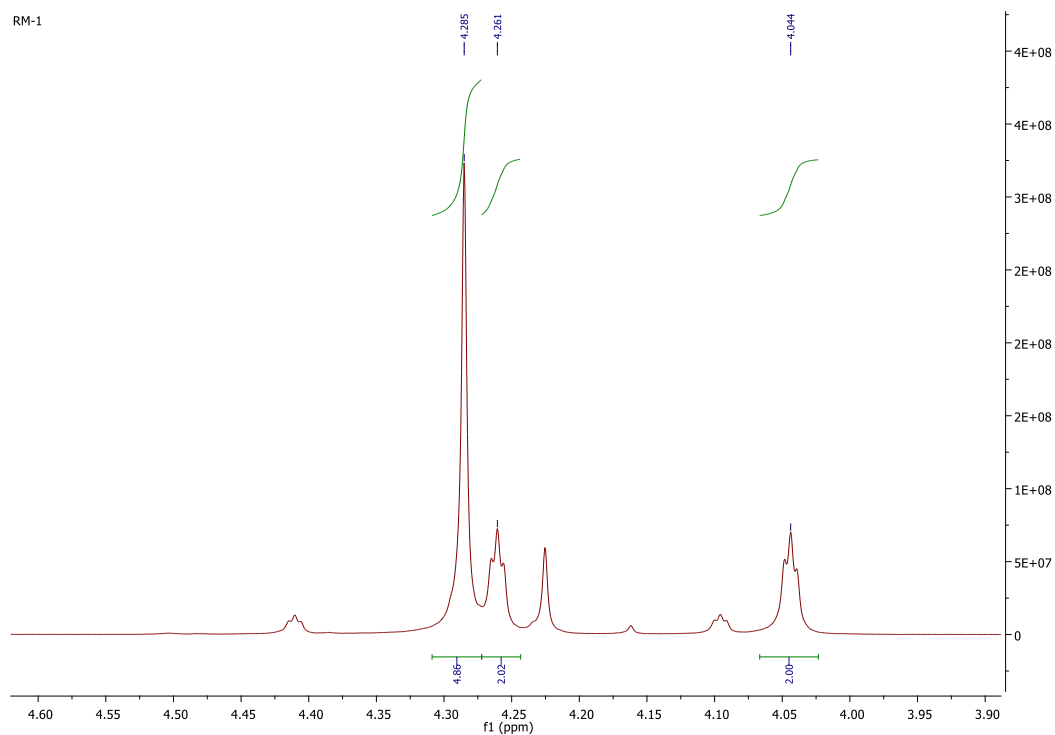


Figure S 27: RMN <sup>1</sup>H 400 MHz, dans CDCl<sub>3</sub> de l'azidoferrocène

### 3,5-bis (iodoéthynyle) pyridine

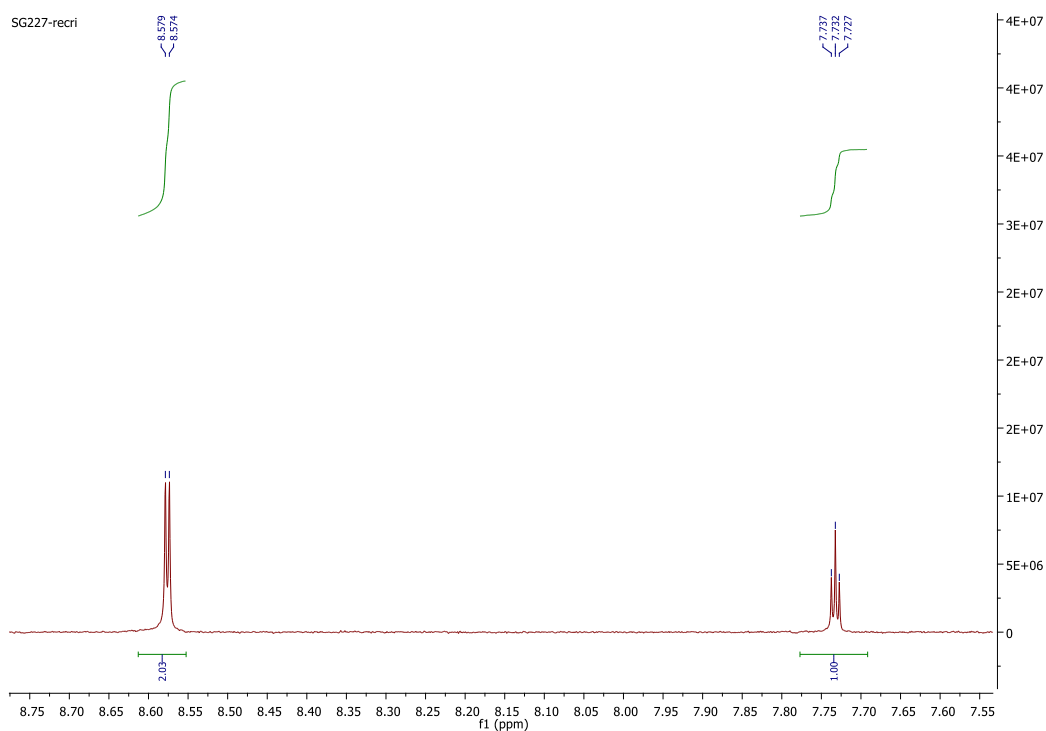


Figure S 28: RMN  $^1\text{H}$  400 MHz, dans  $\text{CDCl}_3$  du 3,5-bis(iodoéthynyle)pyridine

***1,3-bis(iodoéthynyle)benzène***

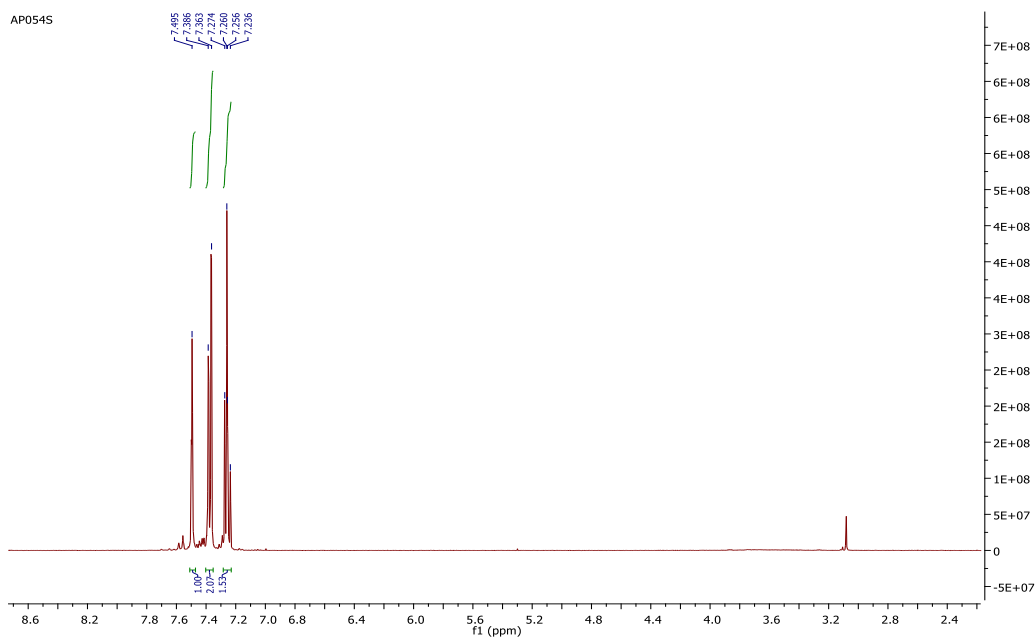


Figure S 29: RMN  $^1\text{H}$  400 MHz, dans  $\text{CDCl}_3$  du 1,3-bis(iodoéthynyle)benzène

***1-bromo-3,5 bis(diéthynyl) benzène***



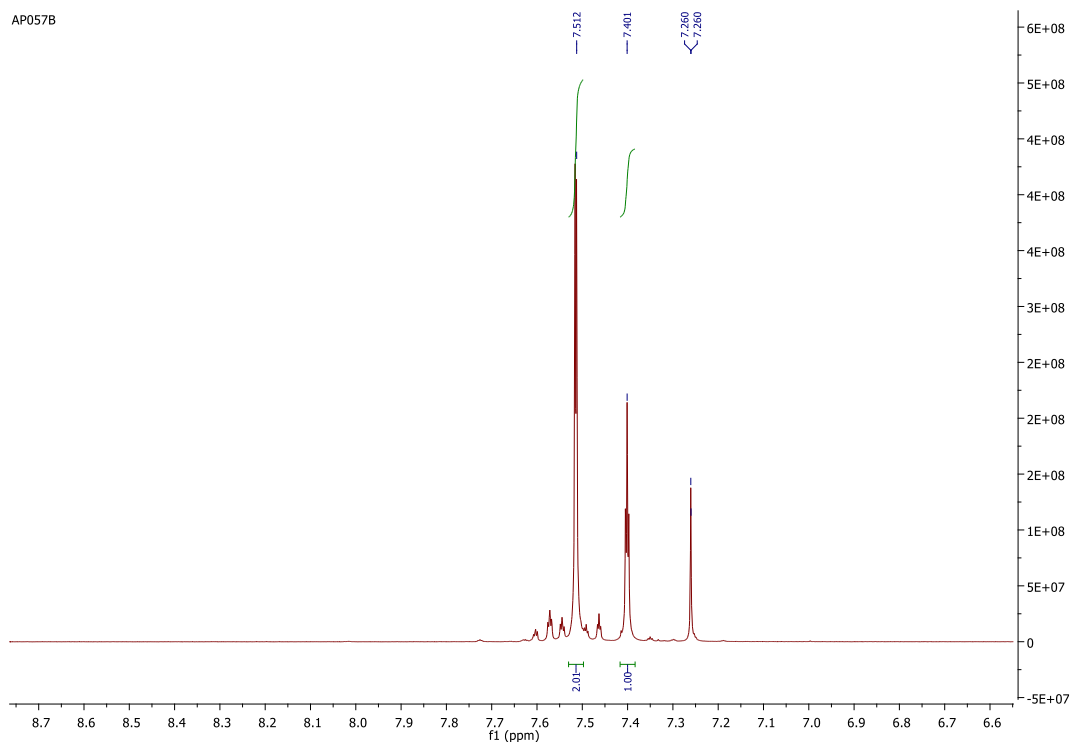


Figure S 30: RMN  $^1\text{H}$  400 MHz, dans  $\text{CDCl}_3$  du 1-bromo-3,5 bis(diéthynyl) benzène

*1,3,5-tris(iodoéthynyl)benzène*

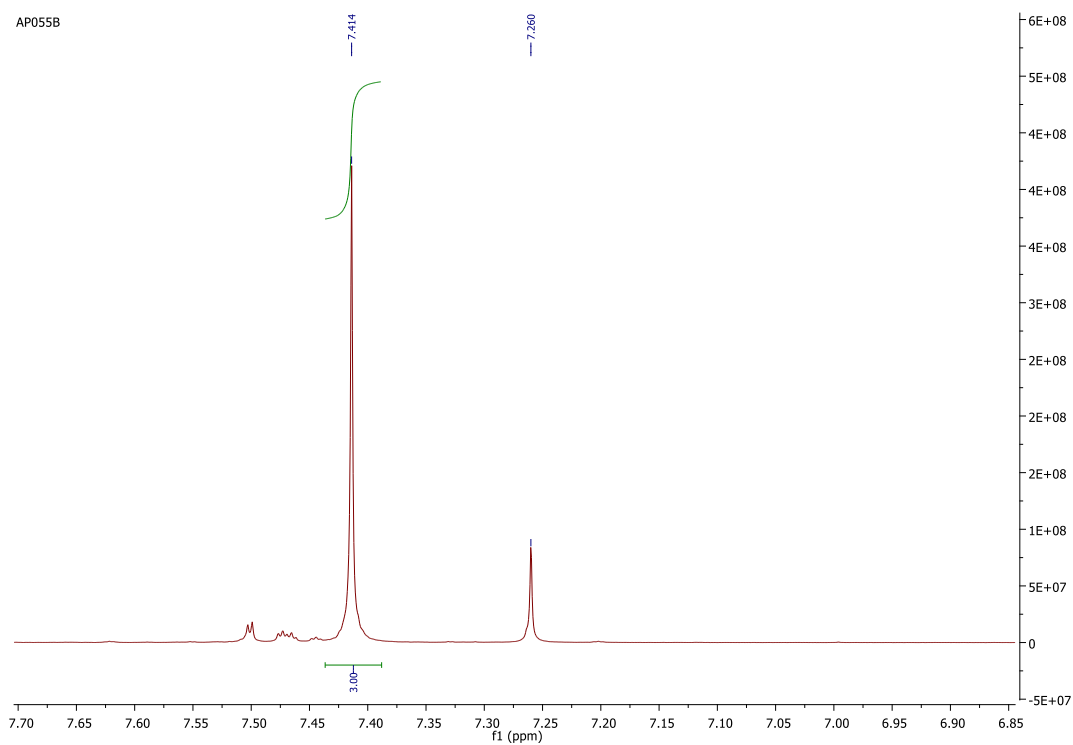


Figure S 31: RMN  $^1\text{H}$  400 MHz, dans  $\text{CDCl}_3$  du 1,3,5-tris(iodoéthynyl)benzène

**3,5-bis(1-ferro-1,2,3-triazol-4-yl)pyridine (N-Fc-HH)**

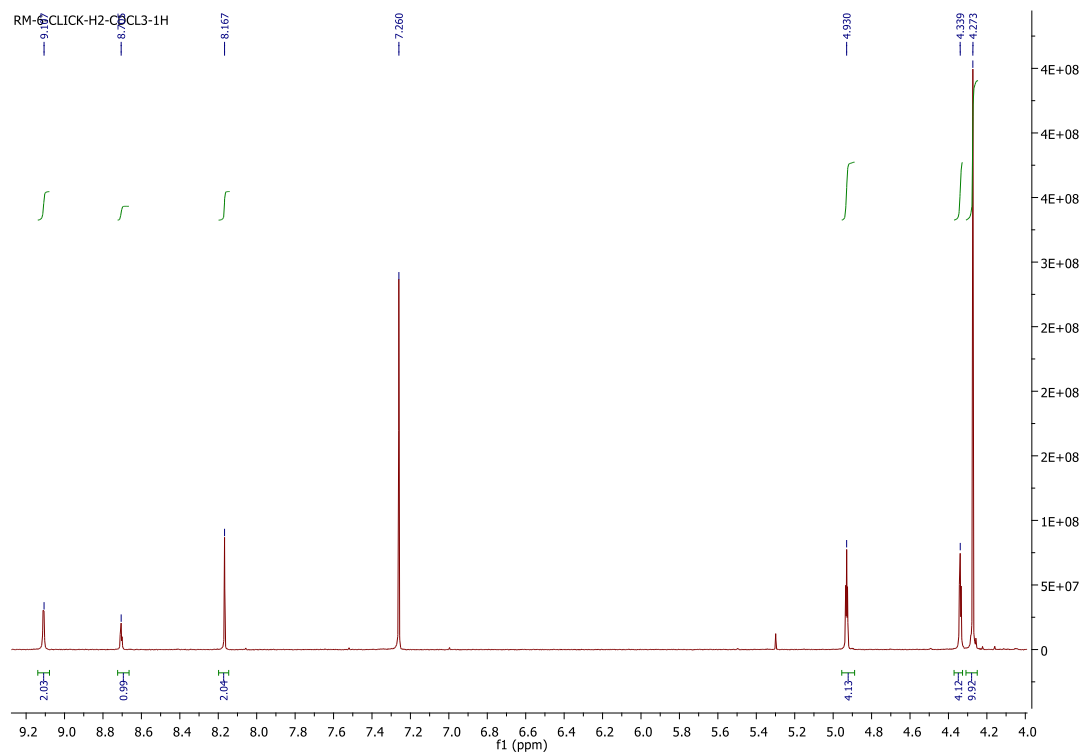


Figure S 32: RMN  $^1\text{H}$  400 MHz, dans  $\text{CDCl}_3$  du 3,5-bis(1-ferro-1,2,3-triazol-4-yl)pyridine (N-Fc-HH)

**3,5-bis(1-ferro-5-iodo-1,2,3-triazol-4-yl)pyridine (N-Fc-II)**

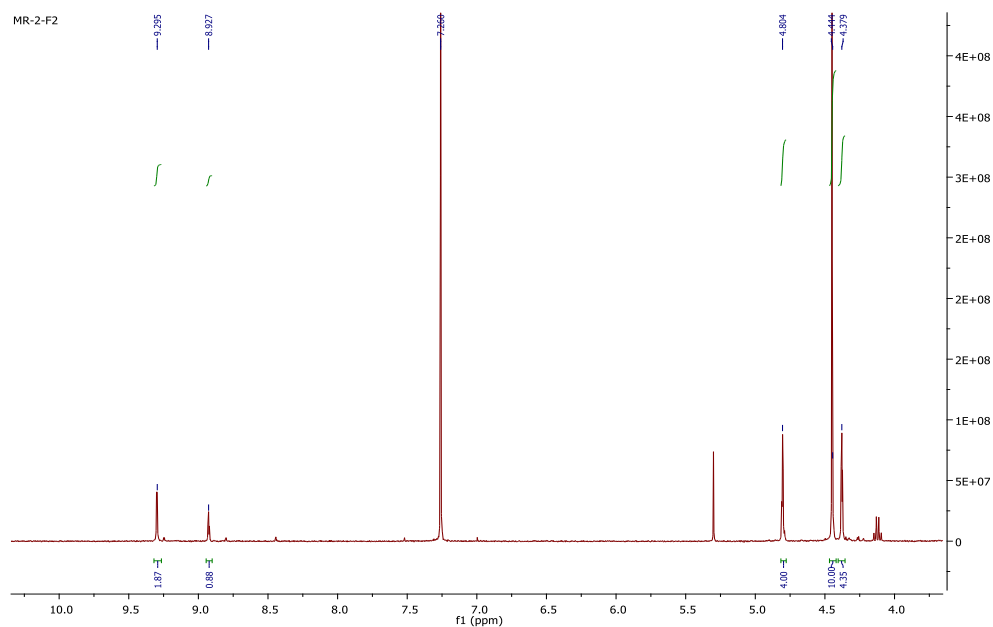


Figure S 33: RMN  $^1\text{H}$  400 MHz, dans  $\text{CDCl}_3$  du 3,5-bis(1-ferro-5-iodo-1,2,3-triazol-4-yl)pyridine (N-Fc-II)

**1,3-bis(1-ferro-5-iodo-1,2,3-triazol-4-yl)benzene (HC-Fc-II)**

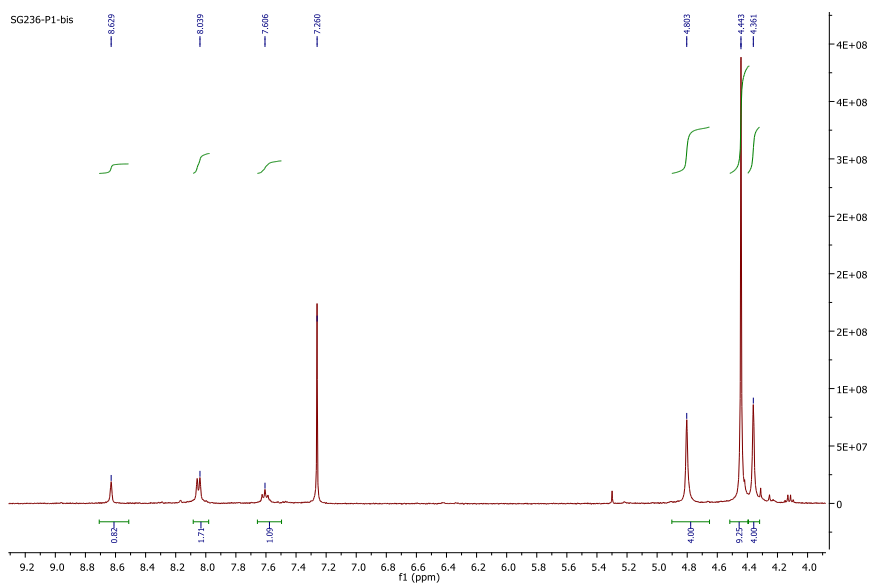


Figure S 34: RMN <sup>1</sup>H 400 MHz, dans CDCl<sub>3</sub> du 1,3-bis(1-ferro-5-iodo-1,2,3-triazol-4-yl)benzene (HC-Fc-II)

**4,4'-(5-bromo-1,3-phenylene)bis(1-ferro-5-iodo-1,2,3-triazole) (BrC-Fc-II)**

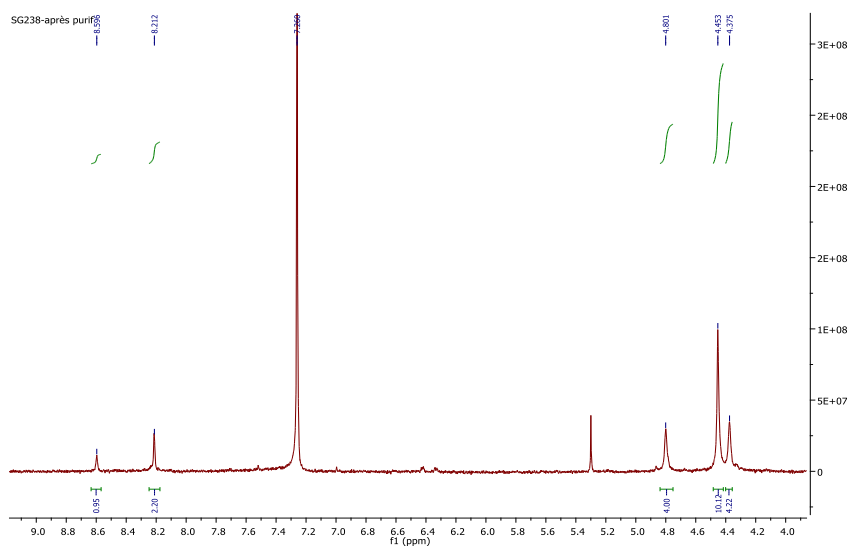


Figure S 35: RMN <sup>1</sup>H 400 MHz, dans CDCl<sub>3</sub> du 4,4'-(5-bromo-1,3-phenylene)bis(1-ferro-5-iodo-1,2,3-triazole) (BrC-Fc-II)

**3,5-bis(1-ferro-1,2,3-triazol-4-yl)-1-methylpyridine ( $N^+$ -Fc-HH)**

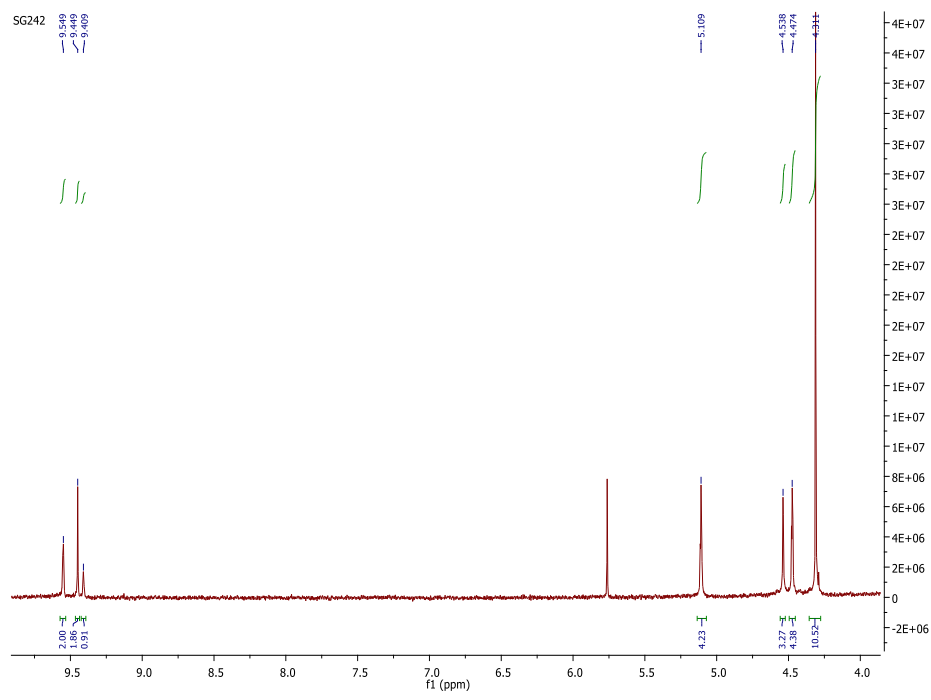


Figure S 36: RMN  $^1\text{H}$  400 MHz, dans DMSO- $\text{d}_6$  du 3,5-bis(1-ferro-1,2,3-triazol-4-yl)-1-méthylpyridine ( $N^+$ -Fc-HH)

**3,5-bis(1-ferro-5-iodo-1H-1,2,3-triazol-4-yl)-1-méthylpyridine ( $N^+$ -Fc-II)**

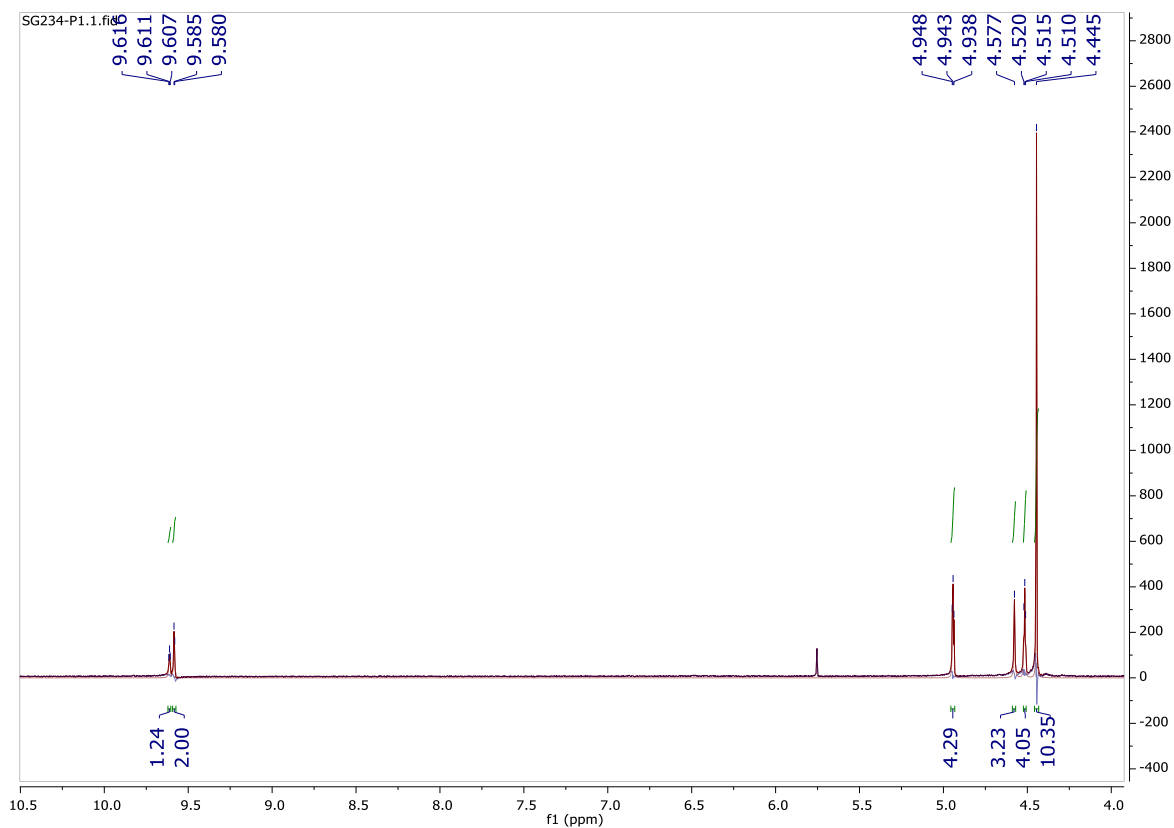


Figure S 37: RMN  $^1\text{H}$  400 MHz, dans DMSO- $\text{d}_6$  du 3,5-bis(1-ferro-5-iodo-1H-1,2,3-triazol-4-yl)-1-méthylpyridine ( $\text{N}^+\text{-Fc-II}$ )

### Titration RMN :

#### $[\text{EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$ vs TBACl

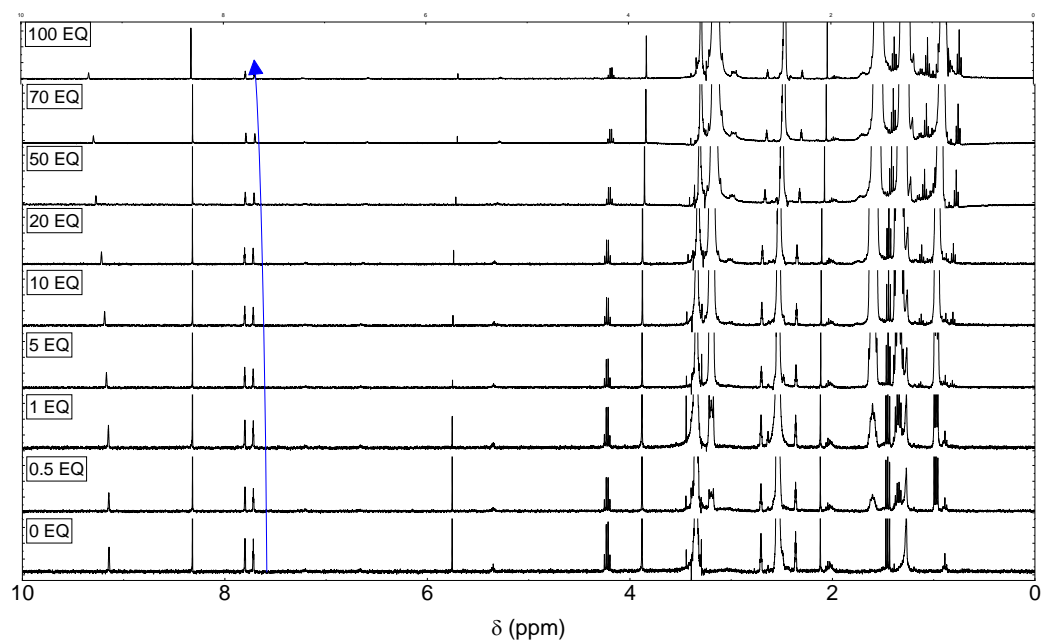


Figure S 38: RMN  $^1\text{H}$  400 MHz, dans DMSO- $\text{d}_6$  du  $[\text{EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  à 1mM par du TBACl de 0 à 100 eq.

#### $[\text{Me-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$ vs TBACl

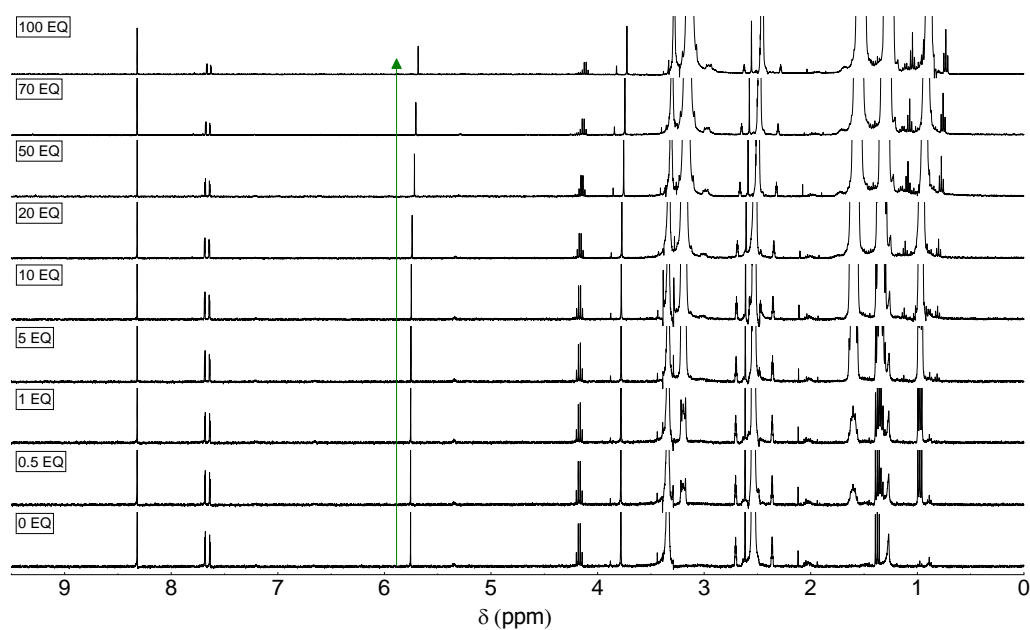


Figure S 39: RMN  $^1\text{H}$  400 MHz, dans DMSO- $\text{d}_6$  du  $[\text{Me-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  à 1mM par du TBACl de 0 à 100 eq.

### $[\text{I-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$ vs TBAX

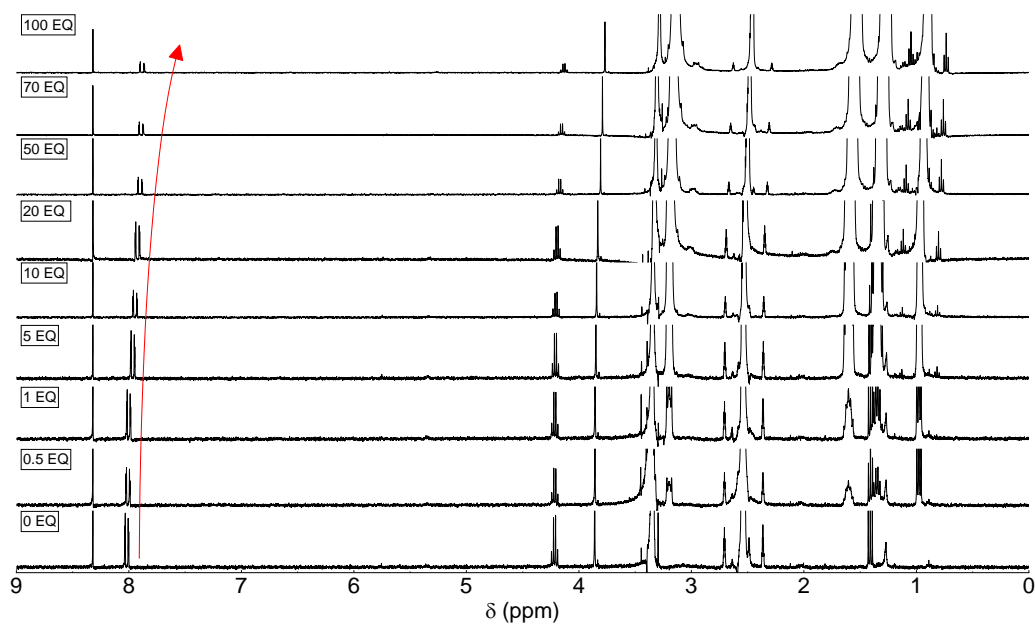


Figure S 40: RMN  $^1\text{H}$  400 MHz, dans DMSO- $\text{d}_6$  du  $[\text{I-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  à 1mM par du TBACl de 0 à 100 eq.

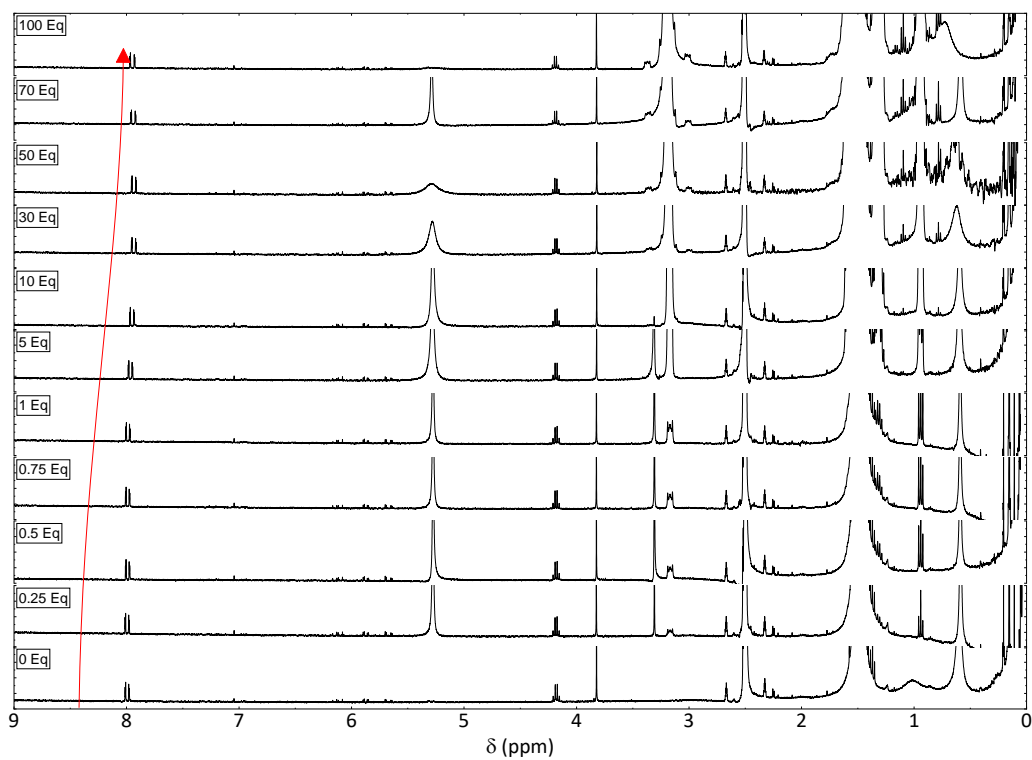


Figure S 41: RMN  $^1\text{H}$  400 MHz, dans DMSO- $\text{d}_6$  du  $[\text{I-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  à 1mM par du TBABr de 0 à 100 eq.

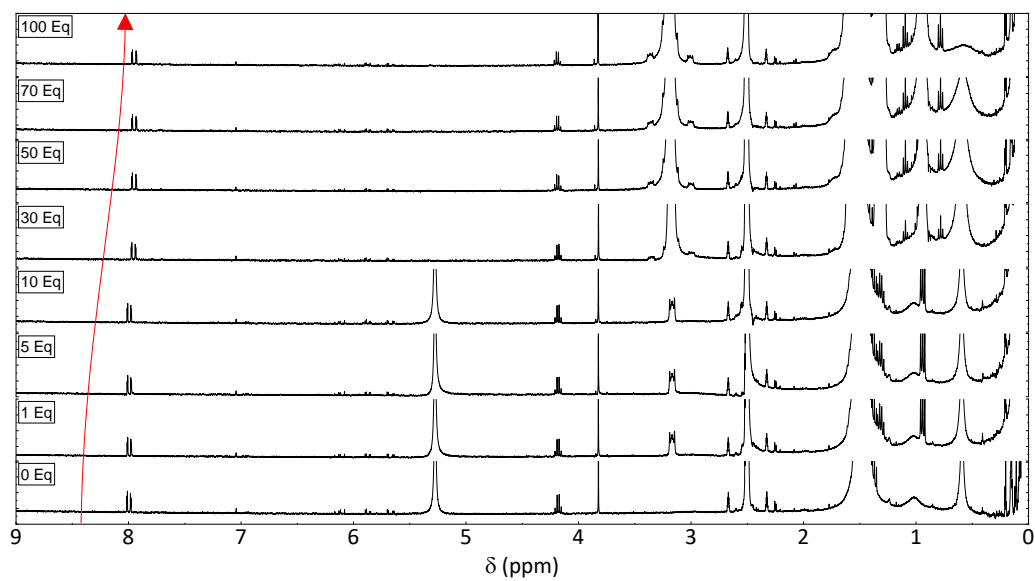


Figure S 42: RMN  $^1\text{H}$  400 MHz, dans  $\text{DMSO-d}_6$  du  $[\text{I-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  à 1mM par du TBAI de 0 à 100 eq.

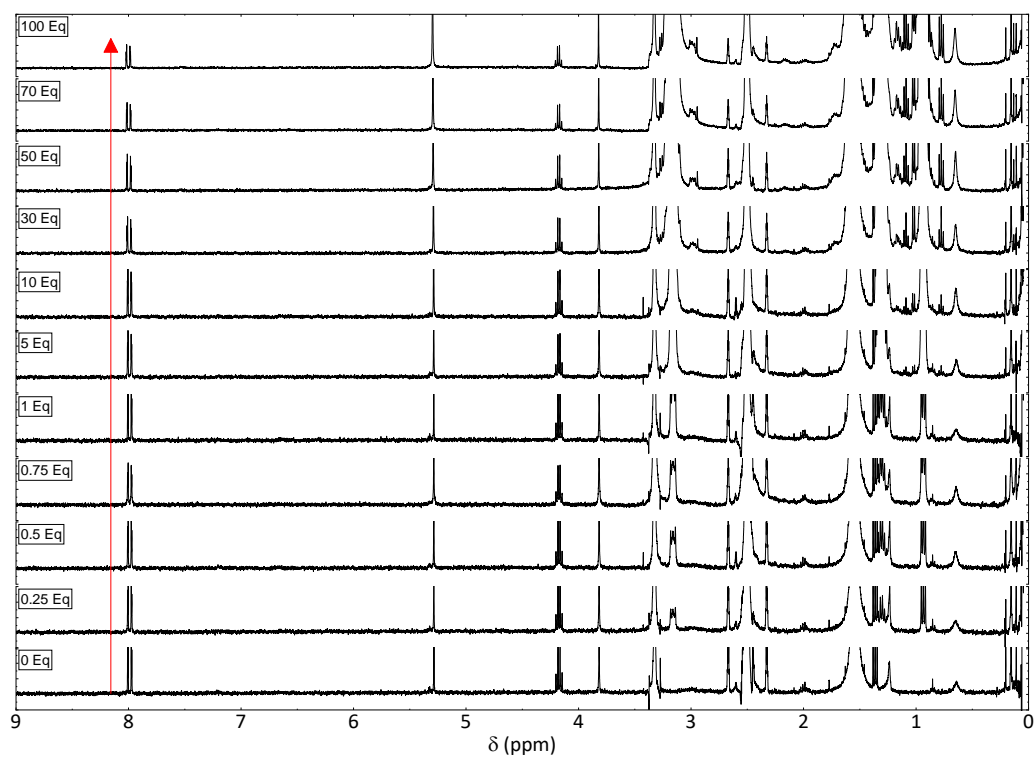


Figure S 43: RMN  $^1\text{H}$  400 MHz, dans  $\text{DMSO-d}_6$  du  $[\text{I-EMim}^+][\text{NTF}_2^-]$  à 1mM par du  $\text{TBANO}_3$  de 0 à 100 eq.

## IDL<sup>+</sup>X<sup>-</sup> vs TBACl

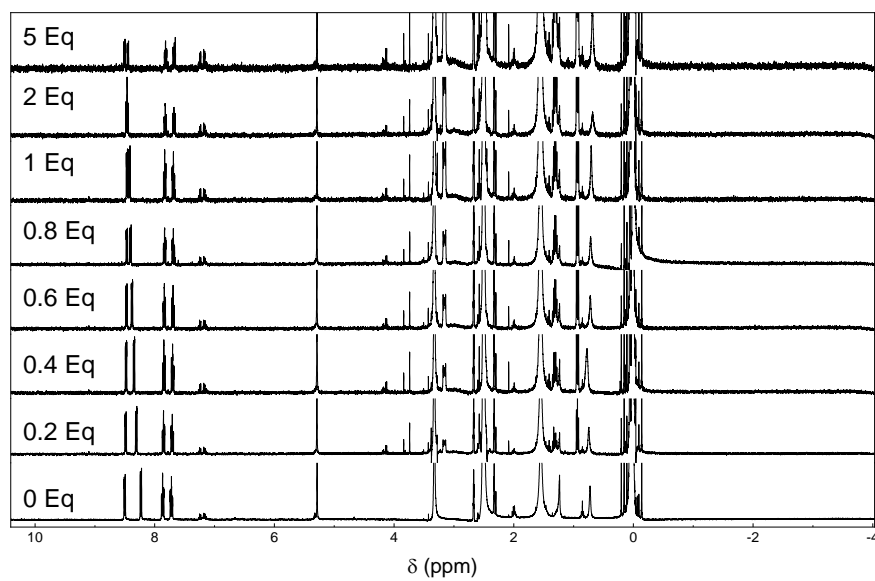


Figure S 44: RMN <sup>1</sup>H 400 MHz, dans DMSO-d<sub>6</sub> du IDL<sup>+</sup>OTf par du TBACl de 0 à 5 eq.

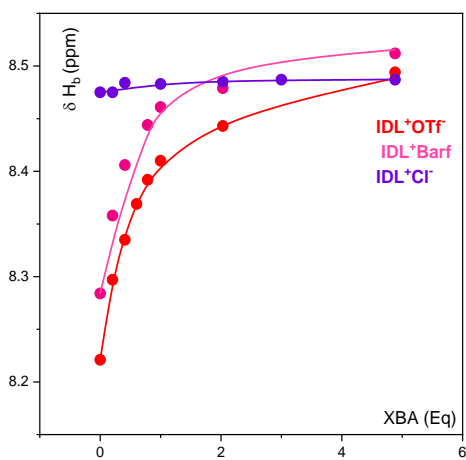


Figure S 45: Courbes de titration RMN <sup>1</sup>H 400 MHz, dans DMSO-d<sub>6</sub> de IDL<sup>+</sup>X<sup>-</sup> par Cl<sup>-</sup> de 0 à 5 eq. Avec X<sup>-</sup> = OTf (rouge) X<sup>-</sup> = Barf (rose), X<sup>-</sup> = Cl<sup>-</sup> (violet).



## Electrochimie :

### Coefficient de diffusion :

#### DMFc dans [EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] à 40°C

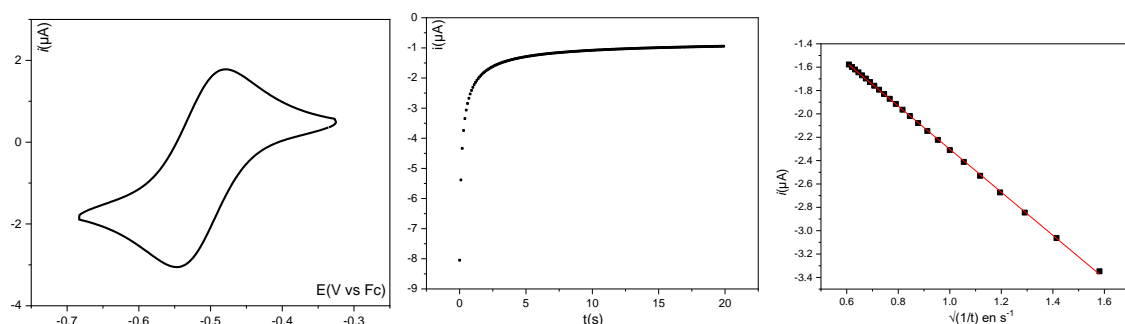


Figure S 46: Gauche) CV du DMFc ( $c = 4 \text{ mM}$ ) sur GC ( $d = 1.6 \text{ mm}$ ) dans [EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] à 40°C vs Fc,  $\nu = 0.1\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ . Centre) Chronoampérométrie à  $E_{\text{app}} = -0.61 \text{ V vs Fc}$  pendant  $t = 20\text{s}$ . Droite) Régression linéaire  $I(t) = nFAC\sqrt{D/\pi t}$  avec  $I$  le courant (A),  $n$  le nombre d'électron (mol),  $F$  constante de faraday ( $\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) ;  $A$  aire de la surface de l'électrode( $\text{cm}^2$ ),  $C$  concentration ( $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) and  $D$  coefficient de diffusion ( $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ).

#### DMFc dans [Me-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] à 40°C

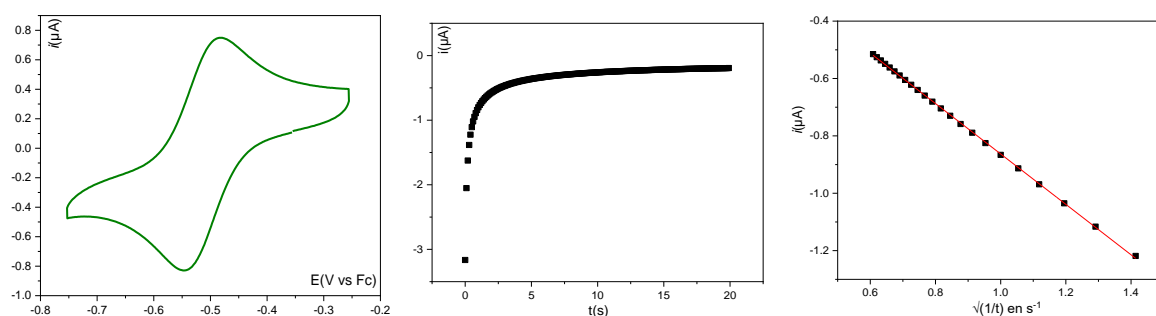


Figure S 47: Gauche) CV du DMFc ( $c = 3.5 \text{ mM}$ ) sur GC ( $d = 1.6 \text{ mm}$ ) dans [Me-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] à 40°C vs Fc,  $\nu = 0.1\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ . Centre) Chronoampérométrie à  $E_{\text{app}} = -0.61 \text{ V vs Fc}$  pendant  $t = 20\text{s}$ . Droite) Régression linéaire  $I(t) = nFAC\sqrt{D/\pi t}$  avec  $I$  le courant (A),  $n$  le nombre d'électron (mol),  $F$  constante de faraday ( $\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) ;  $A$  aire de la surface de l'électrode( $\text{cm}^2$ ),  $C$  concentration ( $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) and  $D$  coefficient de diffusion ( $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ).

#### DMFc dans [I-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] à 60°C

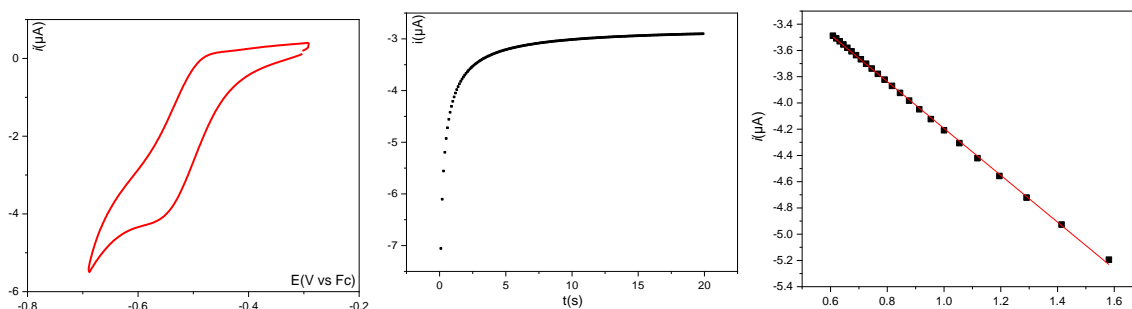


Figure S 48: Gauche) CV du DMFc ( $c = 5 \text{ mM}$ ) sur GC ( $d = 1.6 \text{ mm}$ ) dans [I-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] à 40°C vs Fc,  $\nu = 0.1\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ . Centre) Chronoampérométrie à  $E_{\text{app}} = -0.61 \text{ V vs Fc}$  pendant  $t = 20\text{s}$ . Droite) Régression linéaire  $I(t) = nFAC\sqrt{D/\pi t}$

$D/\pi t$  avec  $I$  le courant (A),  $n$  le nombre d'électron (mol),  $F$  constante de Faraday ( $C \cdot mol^{-1}$ );  $A$  aire de la surface de l'électrode ( $cm^2$ ),  $C$  concentration ( $mol \cdot cm^{-3}$ ) and  $D$  coefficient de diffusion ( $cm^2 \cdot s^{-1}$ ).

**TTF dans 0.1 M [EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]/DMF à 20°C**

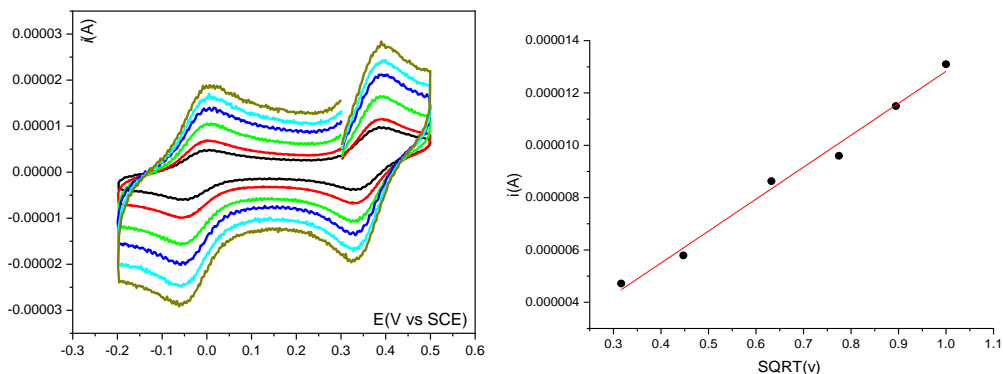


Figure S 49: CVs du TTF [0.25 mM] et DMFc [0.25 mM] dans 0.1 M [EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]/DMF à 20°C. variation de vitesse de balayage avec  $v = 100, 200, 400, 600, 800,$  et  $1000 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , électrode de travail = GC 3mm. Ref SCE, Ce : Pt. Intensité du pic d'oxydation du TTF en fonction de la racine carrée de la vitesse.

**TTF dans 0.1 M [EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]/DMF à 40°C**

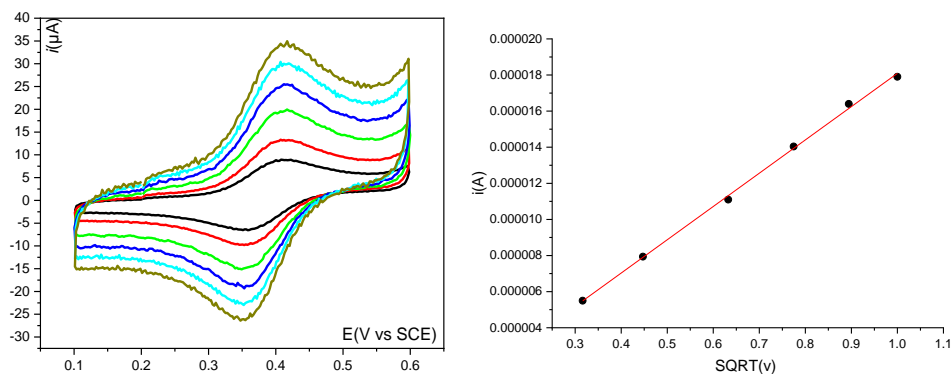


Figure S 50: CVs du TTF [0.25 mM] et DMFc [0.25 mM] dans 0.1 M [EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]/DMF à 40°C. variation de vitesse de balayage avec  $v = 100, 200, 400, 600, 800,$  et  $1000 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , électrode de travail = GC 3mm. Ref SCE, Ce : Pt. Intensité du pic d'oxydation du TTF en fonction de la racine carrée de la vitesse.

**TCQ dans 0.1 M TBAPF<sub>6</sub>/DMF 20°C**

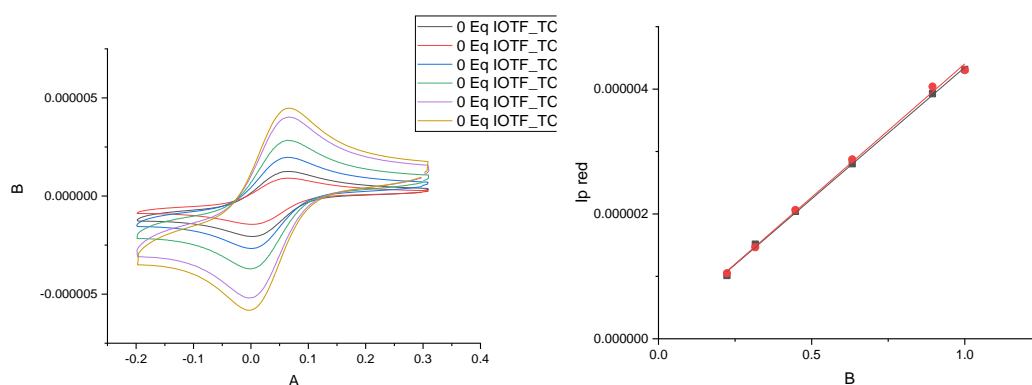


Figure S 51: CVs de la **TCQ** [0.25 mM] dans 0.1 M TBAPF<sub>6</sub>/ACN à 20°. Variation de vitesse de balayage avec  $v = 50, 100, 200, 400, \text{ et } 800, \text{ et } 1000 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , électrode de travail = GC 1.6 mm. Ref SCE, Ce : Pt. Intensité du pic en d'oxydation (rouge) et de réduction (noire) fonction de la racine carrée de la vitesse.

**TCQ dans 0.1 M TBAPF<sub>6</sub>/DMF 20°C en présence de 100 eq de IDL<sup>+</sup>OTF**

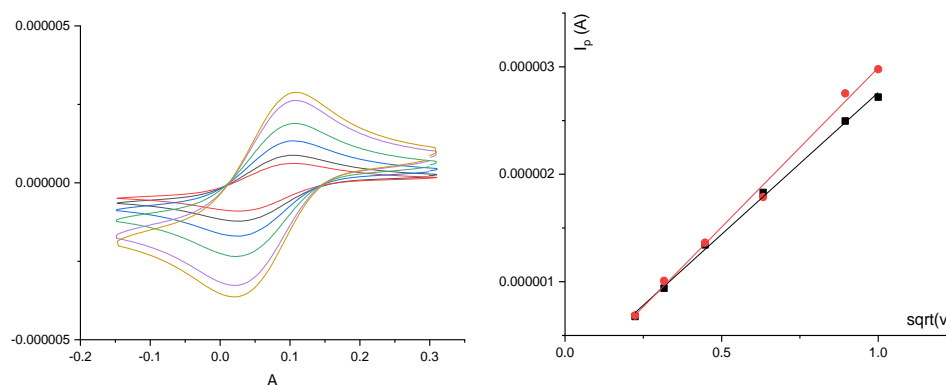


Figure S 52: CVs de la **TCQ** [0.25 mM] dans 0.1 M TBAPF<sub>6</sub>/ACN à 20° en présence de 100Eq de **IDL<sup>+</sup>OTF**. Variation de vitesse de balayage avec  $v = 50, 100, 200, 400, \text{ et } 800, \text{ et } 1000 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , électrode de travail = GC 1.6 mm. Ref SCE, Ce : Pt. Intensité du pic en d'oxydation (rouge) et de réduction (noire) fonction de la racine carrée de la vitesse.

**TCQ dans 0.1 M TBAPF<sub>6</sub>/DMF 20°C en présence de 100 eq de IDL<sup>+</sup>Barf**

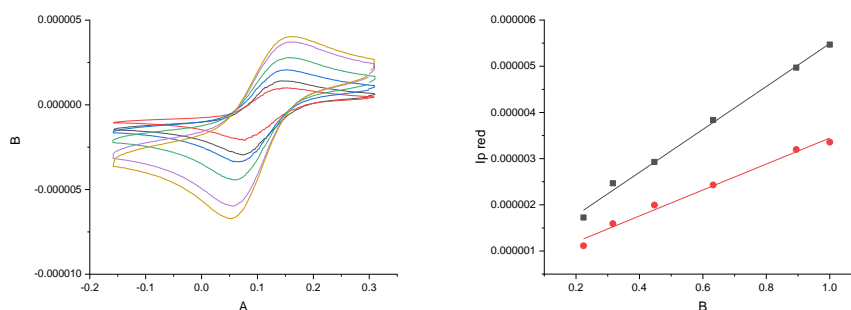


Figure S 53: CVs de la **TCQ** [0.25 mM] dans 0.1 M TBAPF<sub>6</sub>/ACN à 20° en présence de 100Eq de **IDL<sup>+</sup>Barf**. Variation de vitesse de balayage avec  $v = 50, 100, 200, 400, \text{ et } 800, \text{ et } 1000 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , électrode de travail = GC 1.6 mm. Ref SCE, Ce : Pt.

SCE , Ce : Pt. Intensité du pic en d'oxydation (rouge) et de réduction (noire) fonction de la racine carrée de la vitesse.

**TCQ dans 0.1 M TBAPF<sub>6</sub>/DMF 20°C en présence de 100 eq de IDL<sup>+</sup>(Me)<sub>2</sub>Barf**

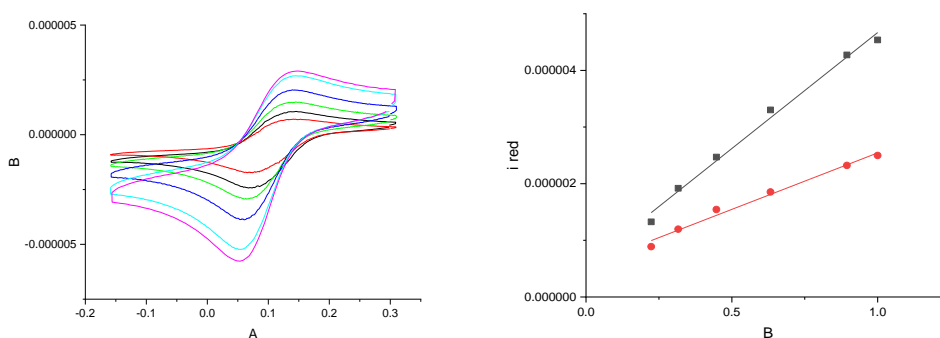


Figure S 54: CVs de la TCQ [0.25 mM] dans 0.1 M TBAPF<sub>6</sub>/ACN à 20° en présence de 100Eq de IDL<sup>+</sup>(Me)<sub>2</sub>Barf. Variation de vitesse de balayage avec v = 50, 100, 200, 400, et 800, et 1000 mV·s<sup>-1</sup>, électrode de travail = GC 1.6 mm. Ref SCE , Ce : Pt. Intensité du pic en d'oxydation (rouge) et de réduction (noire) fonction de la racine carrée de la vitesse.

**TCQ dans 0.1 M TBAPF<sub>6</sub>/DMF 20°C en présence de 100 eq de IDL<sup>+</sup>(Me)<sub>4</sub>Barf**

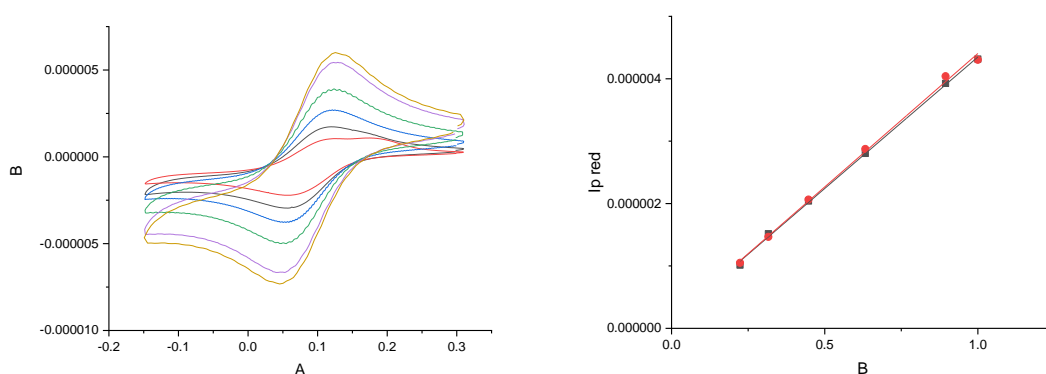


Figure S 55: CVs de la TCQ [0.25 mM] dans 0.1 M TBAPF<sub>6</sub>/ACN à 20° en présence de 100Eq de IDL<sup>+</sup>(Me)<sub>4</sub>Barf. Variation de vitesse de balayage avec v = 50, 100, 200, 400, et 800, et 1000 mV·s<sup>-1</sup>, électrode de travail = GC 1.6 mm. Ref SCE , Ce : Pt. Intensité du pic en d'oxydation (rouge) et de réduction (noire) fonction de la racine carrée de la vitesse.

**TMPD dans 0.1M TBAPF<sub>6</sub>/ACN à 20°C**

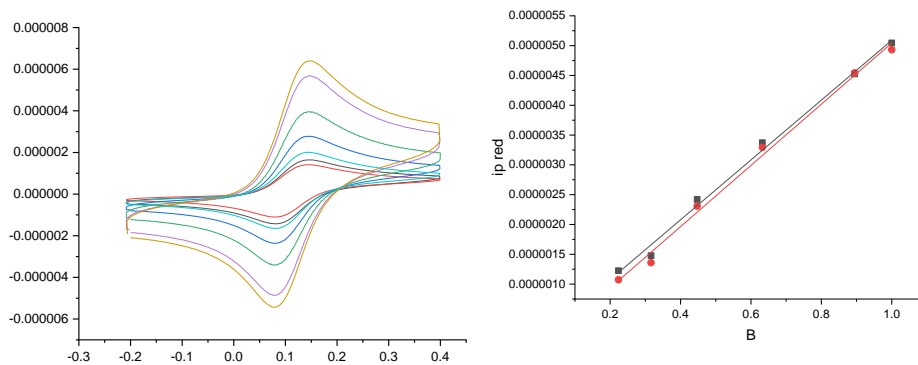


Figure S 56: CVs de la TMPD [0.25 mM] dans 0.1 M TBAPF<sub>6</sub>/ACN à 20°. Variation de vitesse de balayage avec  $v = 50, 100, 200, 400,$  et  $800,$  et  $1000 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , électrode de travail = GC 1.6 mm. Ref SCE, Ce : Pt. Intensité du pic en d'oxydation (rouge) et de réduction (noire) fonction de la racine carrée de la vitesse.

**TMPD dans 0.1M TBAPF<sub>6</sub>/ACN à 20°C en présence de 100 eq de IDL<sup>+</sup>Barf**

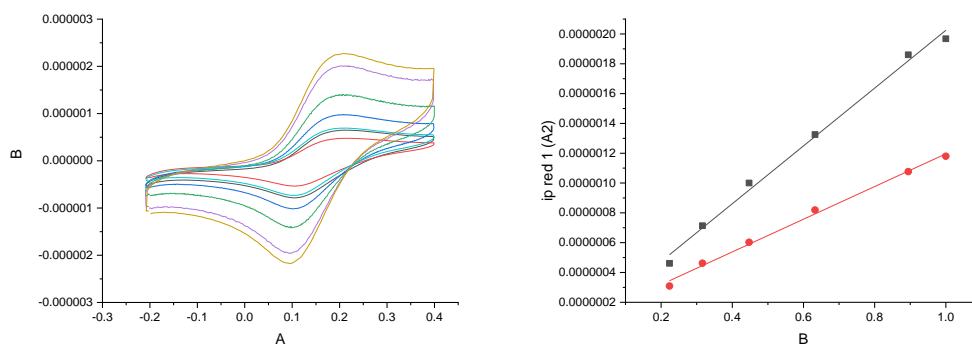


Figure S 57: CVs de la TMPD [0.25 mM] dans 0.1 M TBAPF<sub>6</sub>/ACN à 20° en présence de 100Eq de IDL<sup>+</sup>Barf. Variation de vitesse de balayage avec  $v = 50, 100, 200, 400,$  et  $800,$  et  $1000 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , électrode de travail = GC 1.6 mm. Ref SCE, Ce : Pt. Intensité du pic en d'oxydation (rouge) et de réduction (noire) fonction de la racine carrée de la vitesse.

**TMPD dans 0.1M TBAPF<sub>6</sub>/ACN à 20°C en présence de 100 eq de IDL<sup>+</sup>(Me)<sub>4</sub>Barf**

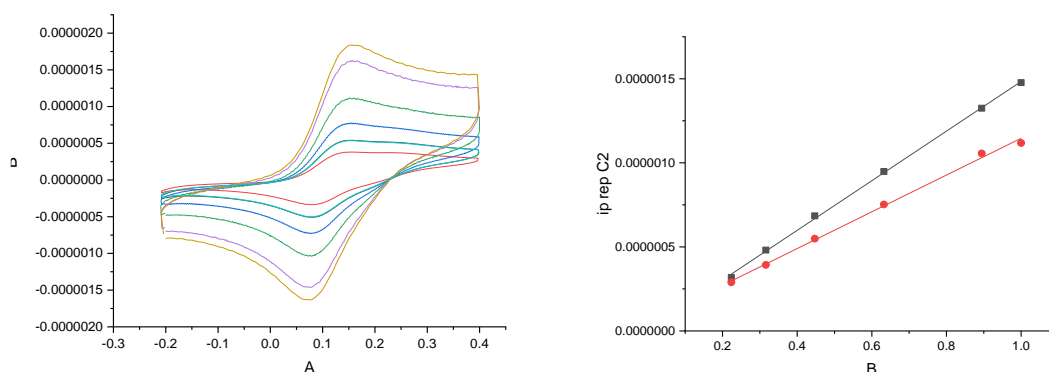


Figure S 58: CVs de la TMPD [0.25 mM] dans 0.1 M TBAPF<sub>6</sub>/ACN à 20° en présence de 100Eq de IDL<sup>+</sup>(Me)<sub>4</sub>Barf. Variation de vitesse de balayage avec  $v = 50, 100, 200, 400,$  et  $800,$  et  $1000 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , électrode de travail = GC 1.6 mm. Ref SCE, Ce : Pt. Intensité du pic en d'oxydation (rouge) et de réduction (noire) fonction de la racine carrée de la vitesse.

*N-Fc-II dans 0.1M TBAPF<sub>6</sub>/DCM à T<sub>amb</sub>*

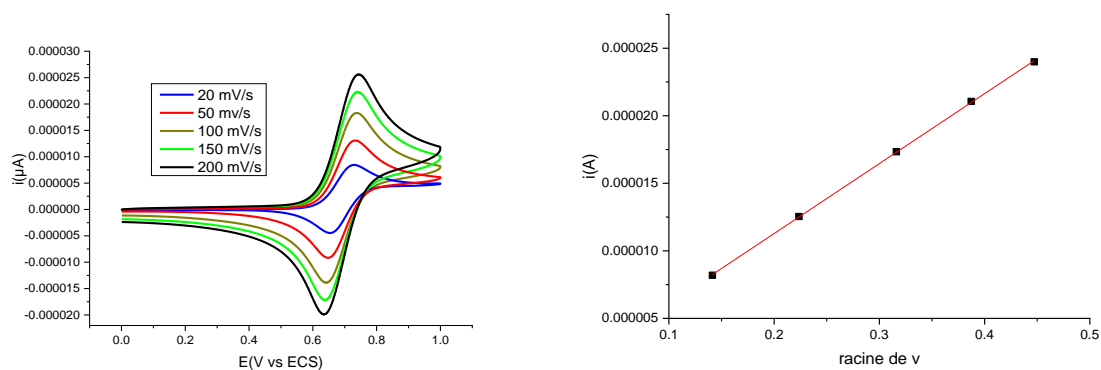


Figure S 59: CVs de la N-Fc-II [0.5 mM] dans 0.1 M TBAPF<sub>6</sub>/DCM à T<sub>amb</sub>. Variation de vitesse de balayage avec  $v = 20, 50, 100, 150$  et  $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , électrode de travail = GC 3.3 mm. Ref SCE, Ce : Pt. Intensité du pic en d'oxydation (rouge) et de réduction (noire) fonction de la racine carrée de la vitesse.

*N<sup>+</sup>-Fc-II dans 0.1M TBAPF<sub>6</sub>/ACN à T<sub>amb</sub>*

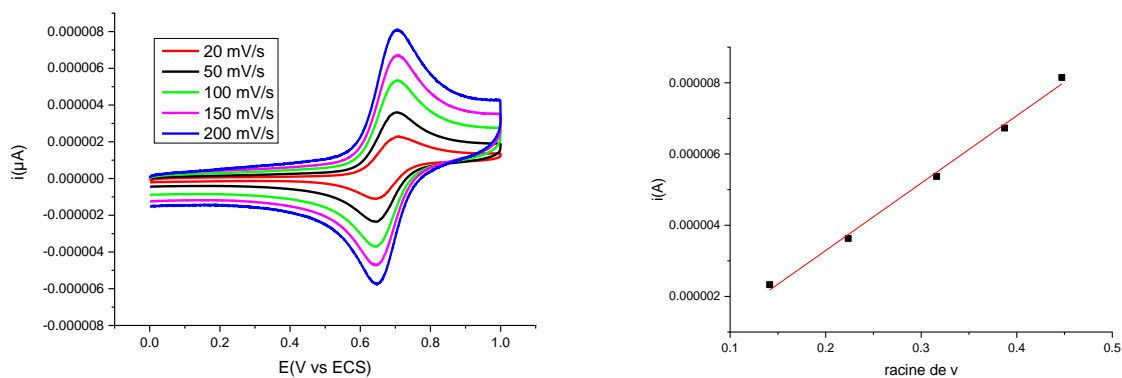


Figure S 60: CVs de la N<sup>+</sup>-Fc-II [0.1 mM] dans 0.1 M TBAPF<sub>6</sub>/ACN à 20°. Variation de vitesse de balayage avec  $v = 20, 50, 100, 150$  et  $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , électrode de travail = GC 1.6 mm. Ref SCE, Ce : Pt. Intensité du pic en d'oxydation (rouge) et de réduction (noire) fonction de la racine carrée de la vitesse.

Phénomènes électrochimiques observés :

*TTF dans 0.1 M [EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]/DMF à 40°C*

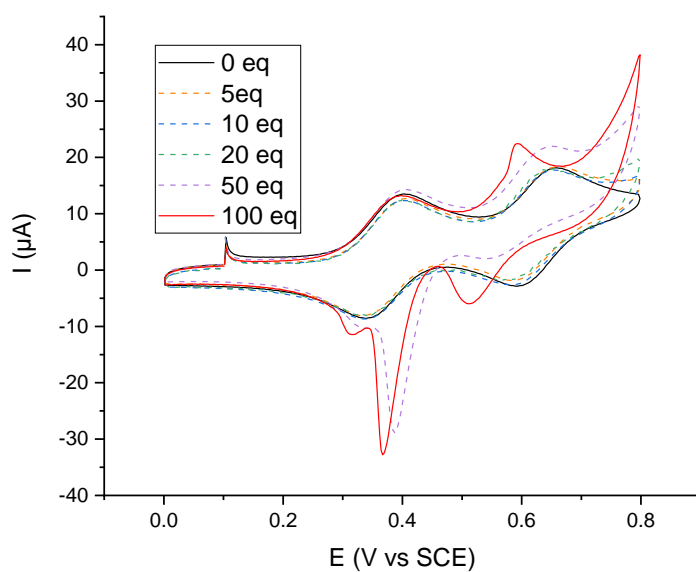


Figure S 61: CVs du TTF [0.25 mM] en absence (courbe noire) et en présence de concentration croissante de TBACl dans 0.1 M [EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]/DMF à 40°C  $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , électrode de travail = GC 3mm.

***I-TTF dans 0.1 M [EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]/DMF à 40°C***

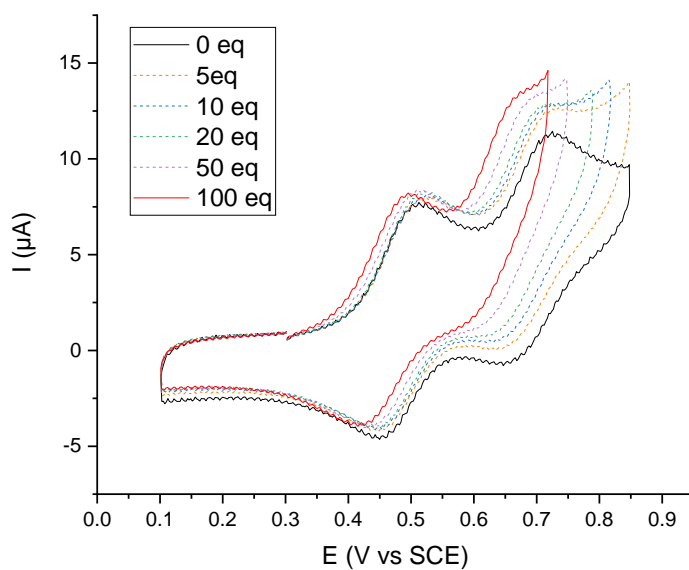


Figure S 62: CVs du I-TTF [0.25 mM] en absence (courbe noire) et en présence de concentration croissante de TBACl dans 0.1 M [EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]/DMF à 40°C  $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , électrode de travail = GC 3mm.

***I-TTF dans 0.1 M [Me-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] à 40°C***

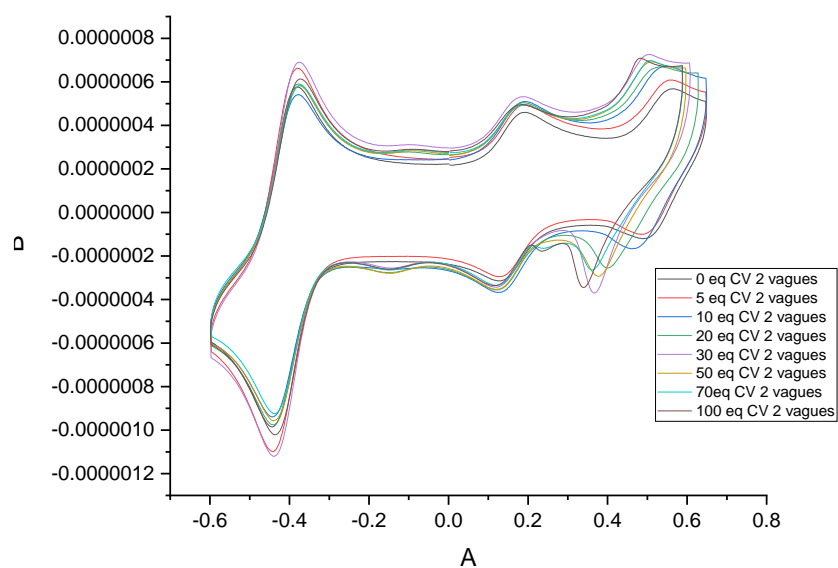


Figure S 63: CVs du I-TTF [0.5 mM] en absence (courbe noire) et en présence de concentration croissante de TBACl dans [Me-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] à 40°C  $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , électrode de travail = 3 mm.

**TTF dans 0.1 M [Me-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] à 40°C**

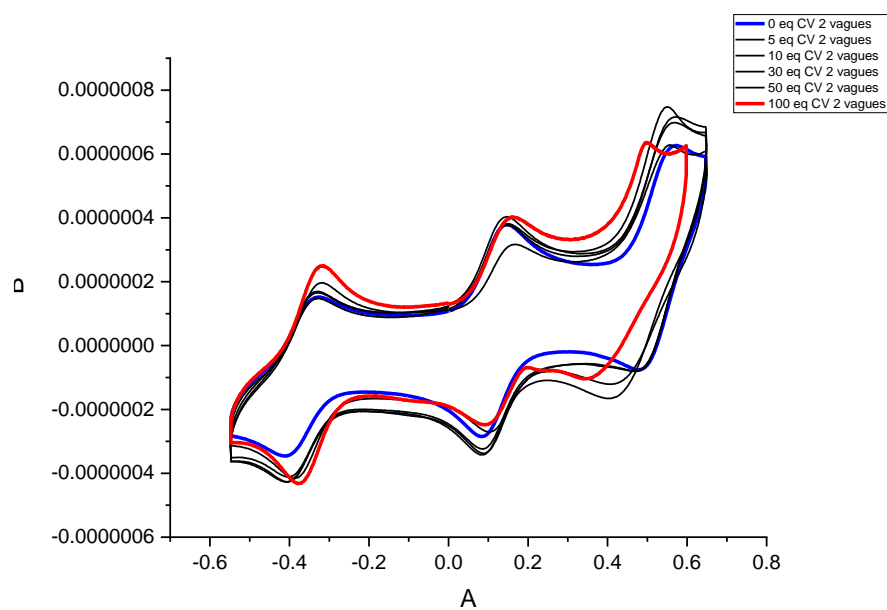


Figure S 64: CVs du TTF [0.5 mM] en absence (courbe noire) et en présence de concentration croissante de TBACl dans [Me-EMim<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] à 40°C  $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , électrode de travail = 3 mm.



*TCQ dans 0.1 M TBAPF<sub>6</sub>/DMF 20°C en présence de IDL<sup>+</sup>OTF*

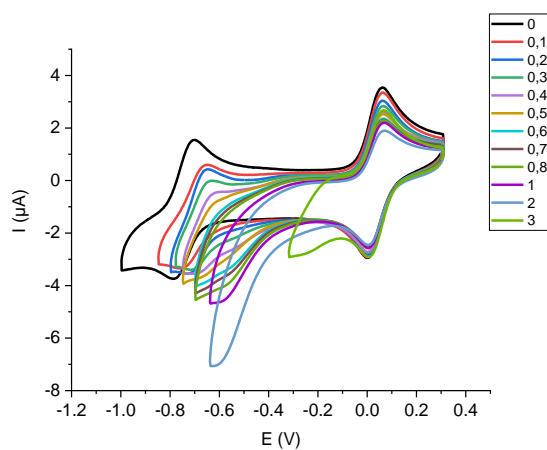


Figure S 65: CVs de la **TCQ** [0.25 mM] dans 0.1 M TBAPF<sub>6</sub>/ACN à 20° en présence de concentration croissante de **IDL<sup>+</sup>OTF**.  $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , électrode de travail = GC 1.6 mm. Ref SCE, Ce : Pt.



# BIBLIOGRAPHIE

- (1) Desiraju, G. R.; Ho, P. S.; Kloo, L.; Legon, A. C.; Marquardt, R.; Metrangolo, P.; Politzer, P.; Resnati, G.; Rissanen, K. Definition of the Halogen Bond (IUPAC Recommendations 2013). *Pure Appl. Chem.* **2013**, *85* (8), 1711–1713. <https://doi.org/10.1351/PAC-REC-12-05-10>.
- (2) Gilday, L. C.; Robinson, S. W.; Barendt, T. A.; Langton, M. J.; Mullaney, B. R.; Beer, P. D. Halogen Bonding in Supramolecular Chemistry. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 7118–7195. <https://doi.org/10.1021/cr500674c>.
- (3) Cavallo, G.; Metrangolo, P.; Milani, R.; Pilati, T.; Priimagi, A.; Resnati, G.; Terraneo, G. The Halogen Bond. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (4), 2478–2601. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00484>.
- (4) Meyer, F.; Dubois, P. Halogen Bonding at Work: Recent Applications in Synthetic Chemistry and Materials Science. *Cryst. Enginering Commun.* **2013**, *15*, 3058–3071. <https://doi.org/10.1039/C4CE01704H>.
- (5) Bulfield, D.; Huber, S. M. Halogen Bonding in Organic Synthesis and Organocatalysis. *Chem. - Eur. J.* **2016**, *22* (41), 14434–14450. <https://doi.org/10.1002/chem.201601844>.
- (6) Breugst, M.; Koenig, J. J.  $\sigma$ -Hole Interactions in Catalysis. *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, *2020* (34), 5473–5487. <https://doi.org/10.1002/ejoc.202000660>.
- (7) Colin, J. J.; Gaultier de Claubry, H. G. Combinaisons de l'iode Avec Les Substances Végétales et Animales. *Ann Chim* **1814**, *90*, 87–100.
- (8) Remsen, I.; Norris, J. F. Action of Halogens on the Methylamines. *J. Am. Chem. Soc.* **1896**, *18*, 90–95.
- (9) Benesi, H. A.; Hildebrand, J. H. Ultraviolet Absorption Bands of Iodine in Aromatic Hydrocarbons. *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70* (8), 2832–2833. <https://doi.org/10.1021/ja01188a527>.
- (10) Benesi, H. A.; Hildebrand, J. H. A Spectrophotometric Investigation of the Interaction of Iodine with Aromatic Hydrocarbons. *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71* (8), 2703–2707. <https://doi.org/10.1021/ja01176a030>.
- (11) Mulliken, R. S. Structures of Complexes Formed by Halogen Molecules with Aromatic and with Oxygenated Solvents. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72* (1), 600–608. <https://doi.org/10.1021/ja01157a151>.
- (12) Mulliken, R. S. Molecular Compounds and Their Spectra. III. The Interaction of Electron Donors and Acceptors. *J. Phys. Chem.* **1952**, *56* (7), 801–822. <https://doi.org/10.1021/j150499a001>.
- (13) Hassel, O.; Hvorslef, J. The Structure of Bromine 1,4-Dioxanate. *Acta Chem. Scand.* **1954**, *8*, 873–873. <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.08-0873>.
- (14) Hassel, O.; Rømming, Chr. Direct Structural Evidence for Weak Charge-Transfer Bonds in Solids Containing Chemically Saturated Molecules. *Quarterly Rev. Chem. Soc.* **1962**, *16* (1), 1–18. <https://doi.org/10.1039/QR9621600001>.
- (15) The Chemistry of Halides, Pseudo-Halides, and Azides. *Wiley* **1983**, *2*. <https://doi.org/10.1002/9780470771723>.
- (16) Legon, A. Prereactive Complexes of Dihalogens XY with Lewis Bases B in the Gas Phase: A Systematic Case for the Halogen Analogue B<sup>+</sup>XY of the Hydrogen Bond B<sup>+</sup>HX. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38* (18), 2986–2714. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1521-3773\(19990917\)38:18<2686::aid-anie2686>3.0.co;2-6](https://doi.org/10.1002/(sici)1521-3773(19990917)38:18<2686::aid-anie2686>3.0.co;2-6).
- (17) Brinck, T.; Murray, J. S.; Politzer, P. Surface Electrostatic Potentials of Halogenated Methanes as Indicators of Directional Intermolecular Interactions. *Int. J. Quantum Chem.* **1992**, *44* (S19), 57–64. <https://doi.org/10.1002/qua.560440709>.
- (18) Brinck, T.; Murray, J. S.; Politzer, P. Molecular Surface Electrostatic Potentials and Local Ionization Energies of Group V-VII Hydrides and Their Anions: Relationships for Aqueous and

- Gas-Phase Acidities. *Int. J. Quantum Chem.* **1993**, *48* (2), 73–88. <https://doi.org/10.1002/qua.560480202>.
- (19) Clark, T.; Hennemann, M.; Murray, J.; Politzer, P. Halogen Bonding: The  $\sigma$ -Hole. *J. Mol. Model.* **2007**, *13*, 291–296. <https://doi.org/10.1007/s00894-006-0130-2>.
- (20) Guo, N.; Maurice, R.; Teze, D.; Graton, J.; Champion, J.; Montavon, G.; Galland, N. Experimental and Computational Evidence of Halogen Bonds Involving Astatine. *Nat. Chem.* **2018**, *10* (4), 428–434. <https://doi.org/10.1038/s41557-018-0011-1>.
- (21) Metrangolo, P.; Resnati, G. Halogen Bonding: A Paradigm in Supramolecular Chemistry. *Halogen Bond.* **2001**, *7* (12), 2511–2519. [https://doi.org/10.1002/1521-3765\(20010618\)7:12<2511::aid-chem25110>3.0.co;2-t](https://doi.org/10.1002/1521-3765(20010618)7:12<2511::aid-chem25110>3.0.co;2-t).
- (22) Erdelyi, M. A Big Hello to Halogen Bonding. *Nat. Chem.* **2014**, *6* (9), 762–764. <https://doi.org/10.1038/nchem.2042>.
- (23) Wood, P. A.; Allen, F. H.; Pidcock, E. Hydrogen-Bond Directionality at the Donor H Atom—Analysis of Interaction Energies and Database Statistics. *Cryst. Engineering Commun.* **2009**, *11* (8), 1563–1571. <https://doi.org/10.1039/b902330e>.
- (24) Bianchi, R.; Forni, A.; Pilati, T. Experimental Electron Density Study of the Supramolecular Aggregation between 4,4'-Dipyridyl-*N, N'*-Dioxide and 1,4-Diiodotetrafluorobenzene at 90 K. *Acta Crystallogr. B* **2004**, *60* (5), 559–568. <https://doi.org/10.1107/S0108768104014557>.
- (25) Politzer, P.; Murray, J. S.; Clark, T. Halogen Bonding: An Electrostatically-Driven Highly Directional Noncovalent Interaction. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12* (28), 7748–7757. <https://doi.org/10.1039/c004189k>.
- (26) Lommerse, J. P. M.; Stone, A. J.; Taylor, R.; Allen, F. H. The Nature and Geometry of Intermolecular Interactions between Halogens and Oxygen or Nitrogen. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118* (13), 3108–3116. <https://doi.org/10.1021/ja953281x>.
- (27) Padgett, C. W.; Walsh, R. D.; Drake, G. W.; Hanks, T. W.; Pennington, W. T. New Conformations and Binding Modes in Halogen-Bonded and Ionic Complexes of 2,3,5,6-Tetra(2'-Pyridyl)Pyrazine. *Cryst. Growth Des.* **2005**, *5* (2), 745–753. <https://doi.org/10.1021/cg049730z>.
- (28) Syssa-Magalé, J.-L.; Boubekour, K.; Schöllhorn, B. First Molecular Self-Assembly of 1,4-Diiodo-Tetrafluoro-Benzene and a Ketone via (O⋯I) Non-Covalent Halogen Bonds. *J. Mol. Struct.* **2005**, *737* (2–3), 103–107. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2004.10.008>.
- (29) *Halogen Bonding I*, Eds.; Metrangolo, P., Resnati, G., Eds.; Topics in Current Chemistry; Springer International Publishing: Cham, 2015; Vol. 358. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-14057-5>.
- (30) Pigge, F. C.; Vangala, V. R.; Swenson, D. C. Relative Importance of X⋯O=C vs. X⋯X Halogen Bonding as Structural Determinants in 4-Halotriarylbenzenes. *Chem Commun* **2006**, No. 20, 2123–2125. <https://doi.org/10.1039/B603110B>.
- (31) *Halogen Bonding*; Metrangolo, P., Resnati, G., Eds.; Structure and Bonding; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2008; Vol. 126. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-74330-9>.
- (32) Bondi, A. Van Der Waals Volumes and Radii. *J. Phys. Chem.* **1964**, *68* (3), 441–451. <https://doi.org/10.1021/j100785a001>.
- (33) Messina, M. T.; Metrangolo, P.; Panzeri, W.; Pilati, T.; Resnati, G. Intermolecular Recognition between Hydrocarbon Oxygen-Donors and Perfluorocarbon Iodine-Acceptors: The Shortest O⋯I Non-Covalent Bond. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *57*, 8543–8550.
- (34) Syssa-Magalé, J.-L.; Boubekour, K.; Palvadeau, P.; Meerschaut, A.; Schöllhorn, B. The Tailoring of Crystal Structures via the Self-Assembly of Organic Coordination Compounds by NI Non-Covalent Halogen Bonds: Co-Crystals of Sterically Hindered N-Heterocycles and 1,3-Diiodo-Tetrafluorobenzene. *Cryst. Engineering Commun.* **2005**, *7*, 302–308. <https://doi.org/10.1039/b500009b>.
- (35) Erdélyi, M. Halogen Bonding in Solution. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (9), 3547–3557. <https://doi.org/10.1039/C2CS15292D>.

- (36) Mulliken, R. S.; Person, W. B. Molecular Compounds and Their Spectra. XXI. Some General Considerations. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91* (13), 3409–3413. <https://doi.org/10.1021/ja01041a001>.
- (37) Rosokha, S. V.; Neretin, I. S.; Rosokha, T. Y.; Hecht, J.; Kochi, J. K. Charge-Transfer Character of Halogen Bonding: Molecular Structures and Electronic Spectroscopy of Carbon Tetrabromide and Bromoform Complexes with Organic  $\sigma$ - and  $\pi$ -Donors. *Heteroat. Chem.* **2006**, *17* (5), 449–459. <https://doi.org/10.1002/hc.20264>.
- (38) Jin Shen, Q.; Jun Jin, W. Strong Halogen Bonding of 1,2-Diodoperfluoroethane and 1,6-Diodoperfluorohexane with Halide Anions Revealed by UV-Vis, FT-IR, NMR Spectroscopies and Crystallography. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13* (30), 13721. <https://doi.org/10.1039/c1cp20522f>.
- (39) Riley, K. E.; Hobza, P. The Relative Roles of Electrostatics and Dispersion in the Stabilization of Halogen Bonds. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15* (41), 17742–17751. <https://doi.org/10.1039/c3cp52768a>.
- (40) Green, R. D.; Martin, J. S. Anion-Molecule Complexes in Solution. I. Nuclear Magnetic Resonance and Infrared Studies of Halide Ion-Trihalomethane Association. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90* (14), 3659–3668. <https://doi.org/10.1021/ja01016a010>.
- (41) Maugeri, L.; Lébl, T.; Cordes, D. B.; Slawin, A. M. Z.; Philp, D. Cooperative Binding in a Phosphine Oxide-Based Halogen Bonded Dimer Drives Supramolecular Oligomerization. *J. Org. Chem.* **2017**, *82* (4), 1986–1995. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.6b02822>.
- (42) Chang, Y.-P.; Tang, T.; Jagannathan, J. R.; Hirbawi, N.; Sun, S.; Brown, J.; Franz, A. K. NMR Quantification of Halogen-Bonding Ability To Evaluate Catalyst Activity. *Org. Lett.* **2020**, *22* (16), 6647–6652. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.0c02427>.
- (43) Zapata, F.; Caballero, A.; Molina, P.; Alkorta, I.; Elguero, J. Open Bis(Triazolium) Structural Motifs as a Benchmark To Study Combined Hydrogen- and Halogen-Bonding Interactions in Oxoanion Recognition Processes. *J. Org. Chem.* **2014**, *79* (15), 6959–6969. <https://doi.org/10.1021/jo501061z>.
- (44) Sabater, P.; Zapata, F.; Caballero, A.; de la Visitación, N.; Alkorta, I.; Elguero, J.; Molina, P. Comparative Study of Charge-Assisted Hydrogen- and Halogen-Bonding Capabilities in Solution of Two-Armed Imidazolium Receptors toward Oxoanions. *J. Org. Chem.* **2016**, *81* (17), 7448–7458. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.6b01146>.
- (45) Selective Sensing of Phosphates by a New Bis-heteroleptic Rull Complex through Halogen Bonding: A Superior Sensor over Its Hydrogen-Bonding Analogue - Chowdhury - 2016 - Chemistry – A European Journal - Wiley Online Library.
- (46) von der Heiden, D.; Vanderkooy, A.; Erdélyi, M. Halogen Bonding in Solution: NMR Spectroscopic Approaches. *Coord. Chem. Rev.* **2020**, *407*.
- (47) Thordarson, P. Determining Association Constants from Titration Experiments in Supramolecular Chemistry. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (3), 1305–1323. <https://doi.org/10.1039/C0CS00062K>.
- (48) Schulz, N.; Schindler, S.; Huber, S. M.; Erdelyi, M. NMR Determination of the Binding Constant of Ionic Species: A Caveat. *J. Org. Chem.* **2018**, *83* (18), 10881–10886. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.8b01567>.
- (49) Roelens, S.; Vacca, A.; Venturi, C. Binding of Ionic Species: A General Approach To Measuring Binding Constants and Assessing Affinities. *Chem. – Eur. J.* **2009**, *15* (11), 2635–2644. <https://doi.org/10.1002/chem.200802298>.
- (50) Hua, Y.; Ramabhadran, R. O.; Uduehi, E. O.; Karty, J. A.; Raghavachari, K.; Flood, A. H. Aromatic and Aliphatic CH Hydrogen Bonds Fight for Chloride While Competing Alongside Ion Pairing within Triazolophanes. *Chem. – Eur. J.* **2011**, *17* (1), 312–321. <https://doi.org/10.1002/chem.201002340>.
- (51) Dumele, O.; Wu, D.; Trapp, N.; Goroff, N.; Diederich, F. Halogen Bonding of (Iodoethynyl)Benzene Derivatives in Solution. *Org. Lett.* **2014**, *16* (18), 4722–4725. <https://doi.org/10.1021/ol502099j>.

- (52) Bertrán, J. F.; Rodríguez, M. Detection of Halogen Bond Formation by Correlation of Proton Solvent Shifts. II—Methylene Halides in n-Electron Donor Solvents. *Org. Magn. Reson.* **1980**, *14* (4), 244–246. <https://doi.org/10.1002/mrc.1270140404>.
- (53) Thorson, R. A.; Woller, G. R.; Driscoll, Z. L.; Geiger, B. E.; Moss, C. A.; Schlapper, A. L.; Speetzen, E. D.; Bosch, E.; Erdélyi, M.; Bowling, N. P. Intramolecular Halogen Bonding in Solution: <sup>15</sup>N, <sup>13</sup>C, and <sup>19</sup>F NMR Studies of Temperature and Solvent Effects. *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, *2015* (8), 1685–1695. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201403671>.
- (54) Jungbauer, S. H.; Bulfield, D.; Kniep, F.; Lehmann, C. W.; Herdtweck, E.; Huber, S. M. Toward Molecular Recognition: Three-Point Halogen Bonding in the Solid State and in Solution. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (48), 16740–16743. <https://doi.org/10.1021/ja509705f>.
- (55) Riel, A. M. S.; Decato, D. A.; Sun, J.; Massena, C. J.; Jessop, M. J.; Berryman, O. B. The Intramolecular Hydrogen Bonded–Halogen Bond: A New Strategy for Preorganization and Enhanced Binding. *Chem. Sci.* **2018**, *9* (26), 5828–5836. <https://doi.org/10.1039/C8SC01973H>.
- (56) Sun, J.; S. Riel, A. M.; B. Berryman, O. Solvatochromism and Fluorescence Response of a Halogen Bonding Anion Receptor. *New J. Chem.* **2018**, *42* (13), 10489–10492. <https://doi.org/10.1039/C8NJ00558C>.
- (57) Dumele, O.; Schreib, B.; Warzok, U.; Trapp, N.; Schalley, C. A.; Diederich, F. Halogen-Bonded Supramolecular Capsules in the Solid State, in Solution, and in the Gas Phase. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56* (4), 1152–1157. <https://doi.org/10.1002/anie.201610884>.
- (58) Sarwar, M. G.; Dragisic, B.; Sagoo, S.; Taylor, M. S. A Tridentate Halogen-Bonding Receptor for Tight Binding of Halide Anions. *Angew. Chem.* **2010**, *122* (9), 1718–1721. <https://doi.org/10.1002/ange.200906488>.
- (59) C. Robertson, C.; S. Wright, J.; J. Carrington, E.; N. Perutz, R.; A. Hunter, C.; Brammer, L. Hydrogen Bonding vs. Halogen Bonding: The Solvent Decides. *Chem. Sci.* **2017**, *8* (8), 5392–5398. <https://doi.org/10.1039/C7SC01801K>.
- (60) *Halogen Bonding II*, Eds.; Metrangolo, P., Resnati, G., Eds.; Topics in Current Chemistry; Springer International Publishing: Cham, 2015; Vol. 359. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-15732-0>.
- (61) Schulz, N.; Sokkar, P.; Engelage, E.; Schindler, S.; Erdelyi, M.; Sanchez-Garcia, E.; Huber, S. M. The Interaction Modes of Haloimidazolium Salts in Solution. *Chem. - Eur. J.* **2018**, *24* (14), 3464–3473. <https://doi.org/10.1002/chem.201705032>.
- (62) Webb, J. A.; Klijn, J. E.; Hill, P. A.; Bennett, J. L.; Goroff, N. S. Experimental Studies of the <sup>13</sup>C NMR of Iodoalkynes in Lewis-Basic Solvents. *J. Org. Chem.* **2004**, *69* (3), 660–664. <https://doi.org/10.1021/jo035584c>.
- (63) Ma, N.; Zhang, Y.; Ji, B.; Tian, A.; Wang, W. Structural Competition between Halogen Bonds and Lone-Pair··· $\pi$  Interactions in Solution. *ChemPhysChem* **2012**, *13* (6), 1411–1414. <https://doi.org/10.1002/cphc.201101004>.
- (64) Zhang, Y.; Ji, B.; Tian, A.; Wang, W. Communication: Competition between  $\pi$ ··· $\pi$  Interaction and Halogen Bond in Solution: A Combined <sup>13</sup>C NMR and Density Functional Theory Study. *J. Chem. Phys.* **2012**, *136* (14), 141101. <https://doi.org/10.1063/1.3701155>.
- (65) Tytko, K.-H.; Schmeisser, M. Chemische Charakterisierung Des [Py2X]<sup>+</sup>-Ions (X = Br, J) / Chemical Characterization of the [Py2X]<sup>+</sup> Ion (X = Br, J). *Z. Für Naturforschung B* **1973**, *28* (11–12), 731–735. <https://doi.org/10.1515/znb-1973-11-1206>.
- (66) M. Anderson, G.; M. Winfield, J. Preparation and Properties of Bis(Acetonitrile)Iodine( I ) Hexafluoromolybdate( V ) and Hexafluorouranate( V ). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, *0* (2), 337–341. <https://doi.org/10.1039/DT9860000337>.
- (67) Lim, J. Y. C.; Beer, P. D. Sigma-Hole Interactions in Anion Recognition. *Chem* **2018**, *4* (4), 731–783. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2018.02.022>.
- (68) Rodrigues, C. G.; Machado, D. C.; da Silva, A. M. B.; Júnior, J. J. S.; Krasilnikov, O. V. Hofmeister Effect in Confined Spaces: Halogen Ions and Single Molecule Detection. *Biophys. J.* **2011**, *100* (12), 2929–2935. <https://doi.org/10.1016/j.bpj.2011.05.003>.
- (69) Job, P. Job's Method of Continuous Variation. *Ann. Chim.* **1928**, *9*, 113–203.

- (70) Gogoi, P.; Mohan, U.; Borpuzari, M. P.; Boruah, A.; Baruah, S. K. UV-Visible Spectroscopy and Density Functional Study of Solvent Effect on Halogen Bonded Charge-Transfer Complex of 2-Chloropyridine and Iodine Monochloride. *Arab. J. Chem.* **2019**, *12* (8), 4522–4532. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.07.011>.
- (71) Hijazi, H.; Vacher, A.; Groni, S.; Lorcy, D.; Levillain, E.; Fave, C.; Schöllhorn, Bernd. Electrochemically Driven Interfacial Halogen Bonding on SAM for Anion Detection. *Chem. Commun.* **2019**, *52* (1), 64–69.
- (72) Mole, T. K.; Arter, W. E.; Marques, I.; Félix, V.; Beer, P. D. Neutral Bimetallic Rhenium(I)-Containing Halogen and Hydrogen Bonding Acyclic Receptors for Anion Recognition. *J. Organomet. Chem.* **2015**, *792*, 206–210. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2015.04.039>.
- (73) Watson, B.; Grounds, O.; Borley, W.; V. Rosokha, S. Resolving the Halogen vs. Hydrogen Bonding Dichotomy in Solutions: Intermolecular Complexes of Trihalomethanes with Halide and Pseudohalide Anions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20* (34), 21999–22007. <https://doi.org/10.1039/C8CP03505A>.
- (74) C. Robertson, C.; N. Perutz, R.; Brammer, L.; A. Hunter, C. A Solvent-Resistant Halogen Bond. *Chem. Sci.* **2014**, *5* (11), 4179–4183. <https://doi.org/10.1039/C4SC01746C>.
- (75) Engelage, E.; Hijazi, H.; Gartmann, M.; Chamoreau, L.-M.; Schöllhorn, B.; M. Huber, S.; Fave, C. Towards Redox-Switchable Organocatalysts Based on Bidentate Halogen Bond Donors. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2021**, *23* (7), 4344–4352. <https://doi.org/10.1039/D0CP06612E>.
- (76) Cardillo, P.; Corradi, E.; Lunghi, A.; Valdo Meille, S.; Teresa Messina, M.; Metrangolo, P.; Resnati, G. The N···I Intermolecular Interaction as a General Protocol for the Formation of Perfluorocarbon–Hydrocarbon Supramolecular Architectures1. *Tetrahedron* **2000**, *56* (30), 5535–5550. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(00\)00476-2](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(00)00476-2).
- (77) Hauchecorne, D.; Szostak, R.; Herrebout, W. A.; van der Veken, B. J. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>···O Halogen Bonding: Interactions of Trifluoromethyl Halides with Dimethyl Ether. *ChemPhysChem* **2009**, *10* (12), 2105–2115. <https://doi.org/10.1002/cphc.200900125>.
- (78) Walter, S. M.; Kniep, F.; Rout, L.; Schmidtchen, F. P.; Herdtweck, E.; Huber, S. M. Isothermal Calorimetric Titrations on Charge-Assisted Halogen Bonds: Role of Entropy, Counterions, Solvent, and Temperature. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (20), 8507–8512. <https://doi.org/10.1021/ja2119207>.
- (79) Mayer, R. J.; Ofial, A. R.; Mayr, H.; Legault, C. Y. Lewis Acidity Scale of Diaryliodonium Ions toward Oxygen, Nitrogen, and Halogen Lewis Bases. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142* (11), 5221–5233. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b12998>.
- (80) Gupta, N.; Linschitz, H. Hydrogen-Bonding and Protonation Effects in Electrochemistry of Quinones in Aprotic Solvents. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119* (27), 6384–6391. <https://doi.org/10.1021/ja970028j>.
- (81) Uno, B.; Okumura, N.; Goto, M.; Kano, K. N–σ Charge-Transfer Interaction and Molecular and Electronic Structural Properties in the Hydrogen-Bonding Systems Consisting of p-Quinone Dianions and Methyl Alcohol. *J. Org. Chem.* **2000**, *65* (5), 1448–1455. <https://doi.org/10.1021/jo991590q>.
- (82) Shi, R. R. S.; Tessensohn, M. E.; Lauw, S. J. L.; Foo, N. A. B. Y.; Webster, R. D. Tuning the Reduction Potential of Quinones by Controlling the Effects of Hydrogen Bonding, Protonation and Proton-Coupled Electron Transfer Reactions. *Chem. Commun.* **2019**. <https://doi.org/10.1039/C8CC09188A>.
- (83) Clare, L. A.; Pham, T. D.; Rafou, L. A.; Buenaventura, A. G.; Scott, T. R.; Mikhaylova, V.; Smith, D. K. The Role of H-Bonding in Nonconcerted Proton-Coupled Electron Transfer: Explaining the Voltammetry of Phenylenediamines in the Presence of Weak Bases in Acetonitrile. *J Phys Chem C* **2019**, *13*.
- (84) Tessensohn, M. E.; Koh, Y. R.; Lim, S.; Hirao, H.; Webster, R. D. Using Voltammetry to Measure the Relative Hydrogen-Bonding Strengths of Pyridine and Its Derivatives in Acetonitrile. *ChemPhysChem* **2017**, *18* (16), 2250–2257. <https://doi.org/10.1002/cphc.201700560>.

- (85) Goldenberg, Leonid M.; Neilands, O. Hydrogen Bond Complexation of Dimethyl-[1-Butyl-2,4-Dioxo(1H,3H)Pyrimido]Tetrathiafulvalene with Aminopyridine Derivatives Probed by Cyclic Voltammetry. *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *463* (2), 212–217. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(98\)00456-2](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(98)00456-2).
- (86) Carr, J. D.; Lambert, L.; Hibbs, D. E.; Hursthouse, M. B.; Malik, K. M. A.; Tucker, J. H. R. Novel Electrochemical Sensors for Neutral Molecules. *Chem. Commun.* **1997**, *0* (17), 1649–1650. <https://doi.org/10.1039/A703183A>.
- (87) Chung, Y.-C.; Tu, Y.-J.; Lu, S.-H.; Hsu, W.-C.; Chiu, K. Y.; Su, Y. O. Redox Potential Inversion by Ionic Hydrogen Bonding between Phenylenediamines and Pyridines. *Org. Lett.* **2011**, *13* (11), 2826–2829. <https://doi.org/10.1021/ol2007764>.
- (88) Hein, R.; Beer, P. D.; Davis, J. J. Electrochemical Anion Sensing: Supramolecular Approaches. *Chem. Rev.* **2020**, *120* (3), 1888–1935. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00624>.
- (89) Fave, C.; Schöllhorn, B. Electrochemical Activation of Halogen Bonding. *Curr. Opin. Electrochem.* **2019**, *15*, 89–96. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2019.04.005>.
- (90) Huber, S. M. *Halogen Bonding in Solution*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2021.
- (91) Kaifer, A. E.; Gómez-Kaifer, M. *Supramolecular Electrochemistry*; John Wiley & Sons, 2008.
- (92) Groni, S.; Maby-Raud, T.; Fave, C.; Branca, M.; Schöllhorn, B. Electrochemical Controlling and Monitoring of Halogen Bond Formation in Solution - Chemical Communications (RSC Publishing). *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 14616. <https://doi.org/10.1039/c4cc04134h>.
- (93) Zapata, F.; Caballero, A.; Molina, P. Ferrocene-Triazole Combination as a Benchmark for the Electrochemical Detection of Noncovalent Halogen-Bonding Interactions: Ferrocene-Triazole Combination as a Benchmark for the Electrochemical Detection of Noncovalent Halogen-Bonding Interactions. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *2017* (2), 237–241. <https://doi.org/10.1002/ejic.201600838>.
- (94) Lim, J. Y. C.; Beer, P. D. A Halogen Bonding 1,3-Disubstituted Ferrocene Receptor for Recognition and Redox Sensing of Azide: A Halogen Bonding 1,3-Disubstituted Ferrocene Receptor for Recognition and Redox Sensing of Azide. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *2017* (2), 220–224. <https://doi.org/10.1002/ejic.201600805>.
- (95) C. Lim, J. Y.; J. Cunningham, M.; J. Davis, J.; D. Beer, P. Halogen Bonding-Enhanced Electrochemical Halide Anion Sensing by Redox-Active Ferrocene Receptors. *Chem. Commun.* **2015**, *51* (78), 14640–14643. <https://doi.org/10.1039/C5CC05704C>.
- (96) Robinson, S. W.; Mustoe, C. L.; White, N. G.; Brown, A.; Thompson, A. L.; Kennepohl, P.; Beer, P. D. Evidence for Halogen Bond Covalency in Acyclic and Interlocked Halogen-Bonding Receptor Anion Recognition. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (1), 499–507. <https://doi.org/10.1021/ja511648d>.
- (97) Hein, R.; Li, X.; D. Beer, P.; J. Davis, J. Enhanced Voltammetric Anion Sensing at Halogen and Hydrogen Bonding Ferrocenyl SAMs. *Chem. Sci.* **2021**, *12* (7), 2433–2440. <https://doi.org/10.1039/D0SC06210C>.
- (98) Oliveira, R.; Groni, S.; Vacher, A.; Barriere, F.; Lorcy, D.; Fourmigue, M.; Maisonhaute, E.; Schöllhorn, B.; Fave, Claire. Electrochemical Activation of TTF-Based Halogen Bond Donors: A Powerful, Selective and Sensitive Analytical Tool for Probing a Weak Interaction in Complex Media. *ChemistrySelect* **2018**, *3* (Copyright (C) 2018 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.), 8874–8880. <https://doi.org/10.1002/slct.201801957>.
- (99) Oliveira, R.; Groni, S.; Fave, C.; Branca, M.; Mavre, F.; Lorcy, D.; Fourmigue, M.; Schöllhorn, B. Electrochemical Activation of a Tetrathiafulvalene Halogen Bond Donor in Solution. *Phys. Chem. Chem. Phys. PCCP* **2016**, *18* (Copyright (C) 2018 U.S. National Library of Medicine.), 15867. <https://doi.org/10.1039/c6cp02219g>.
- (100) Kaifer, A. E. Toward Reversible Control of Cucurbit[n]Urils Complexes. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47* (7), 2160–2167. <https://doi.org/10.1021/ar5001204>.
- (101) Mullaney, B. R.; Cunningham, M. J.; Davis, J. J.; Beer, P. D. Acyclic Halogen and Hydrogen Bonding Diquat-Containing Receptors for the Electrochemical Sensing of Anions. *Polyhedron* **2016**, *116*, 20–25. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2016.03.006>.



- (102) Creste, G.; Groni, S.; Fave, C.; Branca, M.; Schöllhorn, B. Comparative Study of Non-Covalent Interactions between Cationic N-Phenylviologens and Halides by Electrochemistry and NMR: The Halogen Bonding Effect. *Faraday Discuss.* **2017**, *203* (Copyright (C) 2018 U.S. National Library of Medicine.), 301.
- (103) Laurence, C.; Graton, J.; Berthelot, M.; El Ghomari, M. J. The Diiodine Basicity Scale: Toward a General Halogen-Bond Basicity Scale. *Chem. - Eur. J.* **2011**, *17* (37), 10431–10444. <https://doi.org/10.1002/chem.201101071>.
- (104) Takagi, K.; Yamauchi, K.; Murakata, H. Halogen-Bonding-Mediated and Controlled Cationic Polymerization of Isobutyl Vinyl Ether: Expanding the Catalytic Scope of 2-Iodoimidazolium Salts. *Chem. - Eur. J.* **2017**, *23* (40), 9495–9500. <https://doi.org/10.1002/chem.201702455>.
- (105) Vogel, L.; Wonner, P.; Huber, S. M. Chalcogen Bonding: An Overview. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58* (7), 1880–1891. <https://doi.org/10.1002/anie.201809432>.
- (106) Schmauck, J.; Breugst, M. The Potential of Pnicogen Bonding for Catalysis – a Computational Study. *Org. Biomol. Chem.* **2017**, *15* (38), 8037–8045. <https://doi.org/10.1039/C7OB01599B>.
- (107) Hallett, J. P.; Welton, T. Room-Temperature Ionic Liquids: Solvents for Synthesis and Catalysis. 2. *Chem. Rev.* **2011**, *111* (5), 3508–3576. <https://doi.org/10.1021/cr1003248>.
- (108) Zahn, S.; Uhlig, F.; Thar, J.; Spickermann, C.; Kirchner, B. Intermolecular Forces in an Ionic Liquid ([Mmim][Cl]) versus Those in a Typical Salt (NaCl). *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47* (19), 3639–3641. <https://doi.org/10.1002/anie.200705526>.
- (109) I. Izgorodina, E.; Golze, D.; Maganti, R.; Armel, V.; Taige, M.; S. Schubert, T. J.; R. MacFarlane, D. Importance of Dispersion Forces for Prediction of Thermodynamic and Transport Properties of Some Common Ionic Liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16* (16), 7209–7221. <https://doi.org/10.1039/C3CP53035C>.
- (110) Kopylovich; Maximilian, N.; Mahmudov; Kamran, T.; Pombeiro; Armando, J.; Silva; Fátima; Guedes da. *Noncovalent Interactions in Catalysis-Royal Society of Chemistry*; 2019.
- (111) Lee, H. Y.; Shirota, H.; Castner, E. W. Differences in Ion Interactions for Isoelectronic Ionic Liquid Homologs. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4* (9), 1477–1483. <https://doi.org/10.1021/jz400465x>.
- (112) Yang, M.; Mallick, B.; Mudring, A.-V. A Systematic Study on the Mesomorphic Behavior of Asymmetrical 1-Alkyl-3-Dodecylimidazolium Bromides. *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14* (4), 1561–1571. <https://doi.org/10.1021/cg401396n>.
- (113) Fayer, M. D. Dynamics and Structure of Room Temperature Ionic Liquids. *Chem. Phys. Lett.* **2014**, *616–617*, 259–274. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2014.09.062>.
- (114) Daly, R. P.; Araque, J. C.; Margulis, C. J. Communication: Stiff and Soft Nano-Environments and the “Octopus Effect” Are the Crux of Ionic Liquid Structural and Dynamical Heterogeneity. *J. Chem. Phys.* **2017**, *147* (6), 061102. <https://doi.org/10.1063/1.4990666>.
- (115) P. Matthews, R.; Welton, T.; A. Hunt, P. Competitive Pi Interactions and Hydrogen Bonding within Imidazolium Ionic Liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16* (7), 3238–3253. <https://doi.org/10.1039/C3CP54672A>.
- (116) S. Wilkes, J.; J. Zaworotko, M. Air and Water Stable 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Based Ionic Liquids. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, *0* (13), 965–967. <https://doi.org/10.1039/C39920000965>.
- (117) Wilkes, J. S.; Zaworotko, M. J. Manifestations of Noncovalent Interactions in the Solid State. Dimeric and Polymeric Self-Assembly in Imidazolium Salts via Face-to-Face Cation—Cation  $\pi$ -Stacking. *Supramol. Chem.* **1993**, *1* (3–4), 191–193. <https://doi.org/10.1080/10610279308035160>.
- (118) Deetlefs, M.; Hardacre, C.; Nieuwenhuyzen, M.; Padua, A. A. H.; Sheppard, O.; Soper, A. K. Liquid Structure of the Ionic Liquid 1,3-Dimethylimidazolium Bis{(Trifluoromethyl)Sulfonyl}amide. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (24), 12055–12061. <https://doi.org/10.1021/jp060924u>.

- (119) P. Matthews, R.; Welton, T.; A. Hunt, P. Hydrogen Bonding and  $\pi$ - $\pi$  Interactions in Imidazolium-Chloride Ionic Liquid Clusters. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17* (22), 14437–14453. <https://doi.org/10.1039/C5CP00459D>.
- (120) Frontera, A.; Gamez, P.; Mascal, M.; Mooibroek, T. J.; Reedijk, J. Putting Anion- $\pi$  Interactions Into Perspective. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50* (41), 9564–9583. <https://doi.org/10.1002/anie.201100208>.
- (121) P. Matthews, R.; J. Villar-Garcia, I.; C. Weber, C.; Griffith, J.; Cameron, F.; P. Hallett, J.; A. Hunt, P.; Welton, T. A Structural Investigation of Ionic Liquid Mixtures. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18* (12), 8608–8624. <https://doi.org/10.1039/C6CP00156D>.
- (122) Niedermeyer, H.; Ashworth, C.; Brandt, A.; Welton, T.; Hunt, P. A. A Step towards the a Priori Design of Ionic Liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15* (27), 11566–11578. <https://doi.org/10.1039/C3CP50521A>.
- (123) Muller, P. Glossary of terms used in physical organic chemistry (IUPAC Recommendations 1994). *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66* (5), 1077–1184. <https://doi.org/10.1351/pac199466051077>.
- (124) Steiner, T. The Hydrogen Bond in the Solid State. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41* (1), 48–76. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20020104\)41:1<48::AID-ANIE48>3.0.CO;2-U](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20020104)41:1<48::AID-ANIE48>3.0.CO;2-U).
- (125) Meot-Ner (Mautner), M. The Ionic Hydrogen Bond. *Chem. Rev.* **2005**, *105* (1), 213–284. <https://doi.org/10.1021/cr9411785>.
- (126) Grabowski, S. J. What Is the Covalency of Hydrogen Bonding? *Chem. Rev.* **2011**, *111* (4), 2597–2625. <https://doi.org/10.1021/cr800346f>.
- (127) Desiraju, G. R. Hydrogen Bridges in Crystal Engineering: Interactions without Borders. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35* (7), 565–573. <https://doi.org/10.1021/ar010054t>.
- (128) A. Hunt, P.; R. Ashworth, C.; P. Matthews, R. Hydrogen Bonding in Ionic Liquids. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44* (5), 1257–1288. <https://doi.org/10.1039/C4CS00278D>.
- (129) Ye, C.; Shreeve, J. M. Syntheses of Very Dense Halogenated Liquids. *J. Org. Chem.* **2004**, *69* (19), 6511–6513. <https://doi.org/10.1021/jo0490649>.
- (130) Mukai, T.; Nishikawa, K. Halogen-Bonded and Hydrogen-Bonded Network Structures in Crystals of 1-Propyl- and 1-Butyl-4,5-Dibromo-3-Methylimidazolium Bromides. *Chem. Lett.* **2009**, *38* (5), 402–403. <https://doi.org/10.1246/cl.2009.402>.
- (131) Saito, M.; Tsuji, N.; Kobayashi, Y.; Takemoto, Y. Direct Dehydroxylative Coupling Reaction of Alcohols with Organosilanes through Si-X Bond Activation by Halogen Bonding. *Org. Lett.* **2015**, *17* (12), 3000–3003. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.5b01290>.
- (132) Tsuji, N.; Kobayashi, Y.; Takemoto, Y. Electrophilic Iodine( i ) Compounds Induced Semipinacol Rearrangement via C-X Bond Cleavage. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (89), 13691–13694. <https://doi.org/10.1039/C4CC06014H>.
- (133) Mukai, T.; Nishikawa, K. Syntheses and Crystal Structures of Two Ionic Liquids with Halogen-Bonding Groups: 4,5-Dibromo- and 4,5-Diiodo-1-Butyl-3-Methylimidazolium Trifluoromethanesulfonates. *Solid State Sci.* **2010**, *12* (5), 783–788. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2010.02.019>.
- (134) Lampl, M.; Laus, G.; Kahlenberg, V.; Wurst, K.; Huppertz, H.; Schottenberger, H. Synthesis and Crystal Structures of 2-Bromo-1,3-Di-methyl-imidazolium Iodides. *Acta Crystallogr. Sect. E Crystallogr. Commun.* **2018**, *74* (4), 497–501. <https://doi.org/10.1107/S2056989018003390>.
- (135) Zhang, S.; Chen, Z.; Lu, Y.; Xu, Z.; Wu, W.; Zhu, W.; Peng, C.; Liu, H. Halogen Bonding Interactions in Ion Pairs versus Conventional Charge-Assisted and Neutral Halogen Bonds: A Theoretical Study Based on Imidazolium Species. *RSC Adv.* **2015**, *5* (91), 74284–74294. <https://doi.org/10.1039/C5RA13988K>.
- (136) Cametti, M.; Raatikainen, K.; Metrangolo, P.; Pilati, T.; Terraneo, G.; Resnati, G. 2-Iodo-Imidazolium Receptor Binds Oxoanions via Charge-Assisted Halogen Bonding. *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10* (7), 1329–1333. <https://doi.org/10.1039/C1OB06524F>.
- (137) Serpell, C. J.; Kilah, N. L.; Costa, P. J.; Félix, V.; Beer, P. D. Halogen Bond Anion Templated Assembly of an Imidazolium Pseudorotaxane. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49* (31), 5322–5326. <https://doi.org/10.1002/anie.201001729>.

- (138) Brown, A.; D. Beer, P. Halogen Bonding Anion Recognition. *Chem. Commun.* **2016**, 52 (56), 8645–8658. <https://doi.org/10.1039/C6CC03638D>.
- (139) Yan, C.; Mu, T. Investigation of Ionic Liquids for Efficient Removal and Reliable Storage of Radioactive Iodine: A Halogen-Bonding Case. *Phys Chem Chem Phys* **2014**, 16 (11), 5071–5075. <https://doi.org/10.1039/C4CP00279B>.
- (140) Gaspard, D.; Seddon, K. R.; Robertson, P. K. J.; Gunaratne, H. Q. N. Halogen-Bond Mediated Efficient Storage of Extremely Volatile Perfluoroiodides in Ionic Liquids. *Chem. Commun.* **2019**, 55 (62), 9088–9091. <https://doi.org/10.1039/C9CC04198B>.
- (141) Halilu, A.; Hayyan, M.; Kheireddine Aroua, M.; Yusoff, R.; F. Hizaddin, H. Mechanistic Insights into Carbon Dioxide Utilization by Superoxide Ion Generated Electrochemically in Ionic Liquid Electrolyte. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2021**, 23 (2), 1114–1126. <https://doi.org/10.1039/D0CP04903D>.
- (142) Torriero, A. A. J. *Electrochemistry in Ionic Liquids. Volume 1: Fundamentals*; Springer: Cham Heidelberg New York Dordrecht London, 2015; Vol. 1.
- (143) Torriero, A. A. J. *Electrochemistry in Ionic Liquids. Volume 2: Applications*; Springer: Cham Heidelberg New York Dordrecht London, 2015; Vol. 2.
- (144) Hapiot, P.; Lagrost, C. Electrochemical Reactivity in Room-Temperature Ionic Liquids. *Chem. Rev.* **2008**, 108 (7), 2238–2264. <https://doi.org/10.1021/cr0680686>.
- (145) MacFarlane, D. R.; Forsyth, M. Plastic Crystal Electrolyte Materials: New Perspectives on Solid State Ionics. *Adv. Mater.* **2001**, 13 (12–13), 957–966. [https://doi.org/10.1002/1521-4095\(200107\)13:12/13<957::AID-ADMA957>3.0.CO;2-#](https://doi.org/10.1002/1521-4095(200107)13:12/13<957::AID-ADMA957>3.0.CO;2-#).
- (146) Galiński, M.; Lewandowski, A.; Stępiak, I. Ionic Liquids as Electrolytes. *Electrochimica Acta* **2006**, 51 (26), 5567–5580. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.03.016>.
- (147) Buzzeo, M. C.; Evans, R. G.; Compton, R. G. Non-Haloaluminate Room-Temperature Ionic Liquids in Electrochemistry—A Review. *ChemPhysChem* **2004**, 5 (8), 1106–1120. <https://doi.org/10.1002/cphc.200301017>.
- (148) Silvester, D. S.; Compton, R. G. Electrochemistry in Room Temperature Ionic Liquids: A Review and Some Possible Applications. *Z. Für Phys. Chem.* **2006**, 220 (10), 1247–1274. <https://doi.org/10.1524/zpch.2006.220.10.1247>.
- (149) Zhang, S.; Sun, N.; He, X.; Lu, X.; Zhang, X. Physical Properties of Ionic Liquids: Database and Evaluation. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2006**, 35 (4), 1475–1517. <https://doi.org/10.1063/1.2204959>.
- (150) Bonhôte, P.; Dias, A.-P.; Papageorgiou, N.; Kalyanasundaram, K.; Grätzel, M. Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts <sup>†</sup>. *Inorg. Chem.* **1996**, 35 (5), 1168–1178. <https://doi.org/10.1021/ic951325x>.
- (151) McEwen, A. B. Electrochemical Properties of Imidazolium Salt Electrolytes for Electrochemical Capacitor Applications. *J. Electrochem. Soc.* **1999**, 146 (5), 1687. <https://doi.org/10.1149/1.1391827>.
- (152) Fitchett, B. D.; Knepp, T. N.; Conboy, J. C. 1-Alkyl-3-Methylimidazolium Bis(Perfluoroalkylsulfonyl)Imide Water-Immiscible Ionic Liquids: The Effect of Water on Electrochemical and Physical Properties. *J. Electrochem. Soc.* **2004**, 151 (7), E219. <https://doi.org/10.1149/1.1751197>.
- (153) Tokuda, H.; Hayamizu, K.; Ishii, K.; Susan, Md. A. B. H.; Watanabe, M. Physicochemical Properties and Structures of Room Temperature Ionic Liquids. 1. Variation of Anionic Species. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108 (42), 16593–16600. <https://doi.org/10.1021/jp047480r>.
- (154) Jiqin, Z.; Jian, C.; Chengyue, L.; Weiyang, F. Viscosities and Interfacial Properties of 1-Methyl-3-Butylimidazolium Hexafluorophosphate and 1-Isobutenyl-3-Methylimidazolium Tetrafluoroborate Ionic Liquids. *J. Chem. Eng. Data* **2007**, 52 (3), 812–816. <https://doi.org/10.1021/je0604277>.
- (155) Dzyuba, S. V.; Bartsch, R. A. Influence of Structural Variations in 1-Alkyl(Aralkyl)-3-Methylimidazolium Hexafluorophosphates and Bis(Trifluoromethylsulfonyl)Imides on Physical

- Properties of the Ionic Liquids. *ChemPhysChem* **2002**, *3* (2), 161–166. [https://doi.org/10.1002/1439-7641\(20020215\)3:2<161::AID-CPHC161>3.0.CO;2-3](https://doi.org/10.1002/1439-7641(20020215)3:2<161::AID-CPHC161>3.0.CO;2-3).
- (156) A. Every, H.; G. Bishop, A.; R. MacFarlane, D.; Orädd, G.; Forsyth, M. Transport Properties in a Family of Dialkylimidazolium Ionic Liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6* (8), 1758–1765. <https://doi.org/10.1039/B315813F>.
- (157) Forsyth, C. M.; MacFarlane, D. R.; Golding, J. J.; Huang, J.; Sun, J.; Forsyth, M. Structural Characterization of Novel Ionic Materials Incorporating the Bis(Trifluoromethanesulfonyl)Amide Anion. *Chem. Mater.* **2002**, *14* (5), 2103–2108. <https://doi.org/10.1021/cm0107777>.
- (158) Noda, A.; Hayamizu, K.; Watanabe, M. Pulsed-Gradient Spin-Echo <sup>1</sup>H and <sup>19</sup>F NMR Ionic Diffusion Coefficient, Viscosity, and Ionic Conductivity of Non-Chloroaluminate Room-Temperature Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105* (20), 4603–4610. <https://doi.org/10.1021/jp004132q>.
- (159) Tokuda, H.; Hayamizu, K.; Ishii, K.; Susan, Md. A. B. H.; Watanabe, M. Physicochemical Properties and Structures of Room Temperature Ionic Liquids. 2. Variation of Alkyl Chain Length in Imidazolium Cation. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (13), 6103–6110. <https://doi.org/10.1021/jp044626d>.
- (160) Hunt, P. A. Why Does a Reduction in Hydrogen Bonding Lead to an Increase in Viscosity for the 1-Butyl-2,3-Dimethyl-Imidazolium-Based Ionic Liquids? *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111* (18), 4844–4853. <https://doi.org/10.1021/jp067182p>.
- (161) Noack, K.; Schulz, P. S.; Paape, N.; Kiefer, J.; Wasserscheid, P.; Leipertz, A. The Role of the C2 Position in Interionic Interactions of Imidazolium Based Ionic Liquids: A Vibrational and NMR Spectroscopic Study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12* (42), 14153. <https://doi.org/10.1039/c0cp00486c>.
- (162) Ohno, H. *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*, John Wiley & Sons: Hoboken.; 2005.
- (163) MacFarlane, D. R.; Sun, J.; Golding, J.; Meakin, P.; Forsyth, M. High Conductivity Molten Salts Based on the Imide Ion. *Electrochimica Acta* **2000**, *45* (8), 1271–1278. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(99\)00331-X](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00331-X).
- (164) Every, H.; Bishop, A. G.; Forsyth, M.; MacFarlane, D. R. Ion Diffusion in Molten Salt Mixtures. *Electrochimica Acta* **2000**, *45* (8), 1279–1284. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(99\)00332-1](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00332-1).
- (165) Forsyth, S. A.; Batten, S. R.; Dai, Q.; MacFarlane, D. R. Ionic Liquids Based on Imidazolium and Pyrrolidinium Salts of the Tricyanomethanide Anion. *Aust. J. Chem.* **2004**, *57* (2), 121–124. <https://doi.org/10.1071/ch03245>.
- (166) Yoshida, Y.; Baba, O.; Saito, G. Ionic Liquids Based on Dicyanamide Anion: Influence of Structural Variations in Cationic Structures on Ionic Conductivity. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111* (18), 4742–4749. <https://doi.org/10.1021/jp067055t>.
- (167) Matsumoto, H.; Yanagida, M.; Tanimoto, K.; Nomura, M.; Kitagawa, Y.; Miyazaki, Y. Highly Conductive Room Temperature Molten Salts Based on Small Trimethylalkylammonium Cations and Bis(Trifluoromethylsulfonyl)Imide. *Chem. Lett.* **2000**, *29* (8), 922–923. <https://doi.org/10.1246/cl.2000.922>.
- (168) Lee, S.-Y.; Yong, H. H.; Lee, Y. J.; Kim, S. K.; Ahn, S. Two-Cation Competition in Ionic-Liquid-Modified Electrolytes for Lithium Ion Batteries. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (28), 13663–13667. <https://doi.org/10.1021/jp051974m>.
- (169) Fuller, J.; Carlin, R. T.; Osteryoung, R. A. The Room Temperature Ionic Liquid 1-Ethyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate: Electrochemical Couples and Physical Properties. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144* (11), 3881. <https://doi.org/10.1149/1.1838106>.
- (170) Kosmulski, M.; Osteryoung, R. A.; Ciszowska, M. Diffusion Coefficients of Ferrocene in Composite Materials Containing Ambient Temperature Ionic Liquids. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147* (4), 1454. <https://doi.org/10.1149/1.1393377>.
- (171) Zistler, M.; Wachter, P.; Wasserscheid, P.; Gerhard, D.; Hinsch, A.; Sastrawan, R.; Gores, H. J. Comparison of Electrochemical Methods for Triiodide Diffusion Coefficient Measurements

- and Observation of Non-Stokesian Diffusion Behaviour in Binary Mixtures of Two Ionic Liquids. *Electrochimica Acta* **2006**, *52* (1), 161–169. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.04.050>.
- (172) A. Walsh, D.; J. Lovelock, K. R.; Licence, P. Ultramicroelectrode Voltammetry and Scanning Electrochemical Microscopy in Room-Temperature Ionic Liquid Electrolytes. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39* (11), 4185–4194. <https://doi.org/10.1039/B822846A>.
- (173) J. Lovelock, K. R.; Ejigu, A.; Fun Loh, S.; Men, S.; Licence, P.; A. Walsh, D. On the Diffusion of Ferrocenemethanol in Room-Temperature Ionic Liquids: An Electrochemical Study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13* (21), 10155–10164. <https://doi.org/10.1039/C1CP20392D>.
- (174) Barrosse-Antle, L. E.; Aldous, L.; Hardacre, C.; Bond, A. M.; Compton, R. G. Dissolved Argon Changes the Rate of Diffusion in Room Temperature Ionic Liquids: Effect of the Presence and Absence of Argon and Nitrogen on the Voltammetry of Ferrocene. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (18), 7750–7754. <https://doi.org/10.1021/jp9015849>.
- (175) Tsierkezos, N. G. Cyclic Voltammetric Studies of Ferrocene in Nonaqueous Solvents in the Temperature Range from 248.15 to 298.15 K. *J. Solut. Chem.* **2007**, *36* (3), 289–302. <https://doi.org/10.1007/s10953-006-9119-9>.
- (176) Evans, R. G.; Klymenko, O. V.; Hardacre, C.; Seddon, K. R.; Compton, R. G. Oxidation of N,N,N',N'-Tetraalkyl-Para-Phenylenediamines in a Series of Room Temperature Ionic Liquids Incorporating the Bis(Trifluoromethylsulfonyl)Imide Anion. *J. Electroanal. Chem.* **2003**, *556*, 179–188. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(03\)00343-7](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(03)00343-7).
- (177) Suarez, P. A. Z.; Consorti, C. S.; Souza, R. F. de; Dupont, J.; Gonçalves, R. S. Electrochemical Behavior of Vitreous Glass Carbon and Platinum Electrodes in the Ionic Liquid 1-n-Butyl-3-Methylimidazolium Trifluoroacetate. *J. Braz. Chem. Soc.* **2002**, *13* (1), 106–109. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532002000100017>.
- (178) Xiao, L.; Johnson, K. E. Electrochemistry of 1-Butyl-3-Methyl-1H-Imidazolium Tetrafluoroborate Ionic Liquid. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150* (6), E307. <https://doi.org/10.1149/1.1568740>.
- (179) Zein El Abedin, S.; Borissenko, N.; Endres, F. Electrodeposition of Nanoscale Silicon in a Room Temperature Ionic Liquid. *Electrochem. Commun.* **2004**, *6* (5), 510–514. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2004.03.013>.
- (180) O'Mahony, A. M.; Silvester, D. S.; Aldous, L.; Hardacre, C.; Compton, R. G. Effect of Water on the Electrochemical Window and Potential Limits of Room-Temperature Ionic Liquids. *J. Chem. Eng. Data* **2008**, *53* (12), 2884–2891. <https://doi.org/10.1021/je800678e>.
- (181) Holbrey, J. D.; Seddon, K. R. Ionic Liquids. *Clean Technol. Environ. Policy* **1999**, *4* (1), 223–236.
- (182) Fontaine, O.; Ghilane, J.; Martin, P.; Lacroix, J.-C.; Randriamahazaka, H. Ionic Liquid Viscosity Effects on the Functionalization of Electrode Material through the Electroreduction of Diazonium. *Langmuir* **2010**, *26* (23), 18542–18549. <https://doi.org/10.1021/la103000u>.
- (183) Park, S.; Kazlauskas, R. J. Improved Preparation and Use of Room-Temperature Ionic Liquids in Lipase-Catalyzed Enantio- and Regioselective Acylations. *J. Org. Chem.* **2001**, *66* (25), 8395–8401. <https://doi.org/10.1021/jo015761e>.
- (184) Chakraborty, S.; Dutta, R.; Ghosh, P. Halogen Bonding Assisted Selective Removal of Bromide. *Chem. Commun.* **2015**, *51* (79), 14793–14796. <https://doi.org/10.1039/C5CC05495H>.
- (185) Fraile, J. M.; García, J. I.; Herrerías, C. I.; Mayoral, J. A.; Gmough, S.; Vaultier, M. Comparison of the Immobilization of Chiral Bis(Oxazoline)–Copper Complexes onto Anionic Solids and in Ionic Liquids. *Green Chem* **2004**, *6* (2), 93–98. <https://doi.org/10.1039/B313017G>.
- (186) Fredlake, C. P.; Crosthwaite, J. M.; Hert, D. G.; Aki, S. N. V. K.; Brennecke, J. F. Thermophysical Properties of Imidazolium-Based Ionic Liquids. *J. Chem. Eng. Data* **2004**, *49* (4), 954–964. <https://doi.org/10.1021/je034261a>.
- (187) Widegren, J. A.; Saurer, E. M.; Marsh, K. N.; Magee, J. W. Electrolytic Conductivity of Four Imidazolium-Based Room-Temperature Ionic Liquids and the Effect of a Water Impurity. *J. Chem. Thermodyn.* **2005**, *37* (6), 569–575. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2005.04.009>.
- (188) Buzzeo, M. C.; Klymenko, O. V.; Wadhawan, J. D.; Hardacre, C.; Seddon, K. R.; Compton, R. G. Voltammetry of Oxygen in the Room-Temperature Ionic Liquids: One-Electron Reduction To

- Form Superoxide. Steady-State and Transient Behavior in the Same Cyclic Voltammogram Resulting from Widely Different Diffusion Coefficients of Oxygen and Superoxide. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107* (42), 8872–8878. <https://doi.org/10.1021/jp0304834>.
- (189) W. Taylor, A.; Licence, P.; P. Abbott, A. Non-Classical Diffusion in Ionic Liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13* (21), 10147–10154. <https://doi.org/10.1039/C1CP20373H>.
- (190) Torriero, A. A. J. Characterization of Decamethylferrocene and Ferrocene in Ionic Liquids: Argon and Vacuum Effect on Their Electrochemical Properties. *Electrochimica Acta* **2014**, *137*, 235–244. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.06.005>.
- (191) Matsumoto, M.; Swaddle, T. W. The Decamethylferrocene(+0) Electrode Reaction in Organic Solvents at Variable Pressure and Temperature. *Inorg. Chem.* **2004**, *43* (8), 2724–2735. <https://doi.org/10.1021/ic030326j>.
- (192) Torriero, A.; Shiddiky, M. *Electrochemical Properties and Applications of Ionic Liquids*; Nova Science Publishers, 2011.
- (193) Hultgren, V. M.; Mariotti, A. W. A.; Bond, A. M.; Wedd, A. G. Reference Potential Calibration and Voltammetry at Macrodisk Electrodes of Metallocene Derivatives in the Ionic Liquid [Bmim][PF<sub>6</sub>]. *Anal. Chem.* **2002**, *74* (13), 3151–3156. <https://doi.org/10.1021/ac015729k>.
- (194) Zhang, J.; Bond, A. M. Practical Considerations Associated with Voltammetric Studies in Room Temperature Ionic Liquids. *Analyst* **2005**, *130* (8), 1132–1147. <https://doi.org/10.1039/B504721H>.
- (195) Caban, K.; Donten, M.; Stojek, Z. Electroformation of Microlayers of Ionic Liquids in Undiluted Nitromethane and Its Homologues. Unusual Oscillations behind the Range of Limiting Steady-State Current. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108* (3), 1153–1159. <https://doi.org/10.1021/jp036637x>.
- (196) C. Brown, R. J.; J. Dyson, P.; J. Ellis, D.; Welton, T. 1-Butyl-3-Methylimidazolium Cobalt Tetracarbonyl [Bmim][Co(CO)<sub>4</sub>]: A Catalytically Active Organometallic Ionic Liquid. *Chem. Commun.* **2001**, *0* (18), 1862–1863. <https://doi.org/10.1039/B104601M>.
- (197) Endres, F.; Schrodt, C. In Situ STM Studies on Germanium Tetraiodide Electroreduction on Au(111) in the Room Temperature Molten Salt 1-Butyl-3-Methylimidazolium Hexafluorophosphate. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2* (24), 5517–5520. <https://doi.org/10.1039/B007897M>.
- (198) Snook, G. A.; Best, A. S.; Pandolfo, A. G.; Hollenkamp, A. F. Evaluation of a Ag|Ag<sup>+</sup> Reference Electrode for Use in Room Temperature Ionic Liquids. *Electrochem. Commun.* **2006**, *8* (9), 1405–1411. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2006.07.004>.
- (199) Torriero, A. A. J.; Sunarso, J.; Howlett, P. C. Critical Evaluation of Reference Systems for Voltammetric Measurements in Ionic Liquids. *Electrochimica Acta* **2012**, *82*, 60–68. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.01.115>.
- (200) Huber, B.; Roling, B. Development of a Ag/Ag<sup>+</sup> Micro-Reference Electrode for Electrochemical Measurements in Ionic Liquids. *Electrochimica Acta* **2011**, *56* (19), 6569–6572. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.02.055>.
- (201) Endres, F.; Abbott, A.; MacFarlane, D. *Electrodeposition from Ionic Liquids*; 2017. <https://doi.org/10.1002/9783527682706.fmatter>.
- (202) Koch, V. R.; Dominey, L. A.; Nanjundiah, C.; Ondrechen, M. J. The Intrinsic Anodic Stability of Several Anions Comprising Solvent-Free Ionic Liquids. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143* (3), 798. <https://doi.org/10.1149/1.1836540>.
- (203) Ghilane, J.; Hapiot, P.; Bard, A. J. Metal/Polypyrrole Quasi-Reference Electrode for Voltammetry in Nonaqueous and Aqueous Solutions. *Anal. Chem.* **2006**, *78* (19), 6868–6872. <https://doi.org/10.1021/ac060818o>.
- (204) Weingarh, D.; Foelske-Schmitz, A.; Wokaun, A.; Kotz, R. PTFE Bound Activated Carbon - A Quasi Reference Electrode for Ionic Liquids and Its Application. *ECS Trans.* **2013**, *50* (11), 111–117. <https://doi.org/10.1149/05011.0111ecst>.
- (205) *Handbook of Reference Electrodes*; Inzelt, G., Baucke, F. G. K., Lewenstam, A., Scholz, F., Eds.; Springer: Berlin, 2013.

- (206) Lewandowski, A.; Waligora, L.; Galinski, M. Ferrocene as a Reference Redox Couple for Aprotic Ionic Liquids. *Electroanalysis* **2009**, *21* (20), 2221–2227. <https://doi.org/10.1002/elan.200904669>.
- (207) Sukardi, S. K.; Zhang, J.; Burgar, I.; Horne, M. D.; Hollenkamp, A. F.; MacFarlane, D. R.; Bond, A. M. Prospects for a Widely Applicable Reference Potential Scale in Ionic Liquids Based on Ideal Reversible Reduction of the Cobaltocenium Cation. *Electrochem. Commun.* **2008**, *10* (2), 250–254. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2007.11.022>.
- (208) Noviandri, I.; Brown, K. N.; Fleming, D. S.; Gulyas, P. T.; Lay, P. A.; Masters, A. F.; Phillips, L. The Decamethylferrocenium/Decamethylferrocene Redox Couple: A Superior Redox Standard to the Ferrocenium/Ferrocene Redox Couple for Studying Solvent Effects on the Thermodynamics of Electron Transfer. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103* (32), 6713–6722. <https://doi.org/10.1021/jp991381+>.
- (209) Barrière, F.; Geiger, W. E. Use of Weakly Coordinating Anions to Develop an Integrated Approach to the Tuning of  $\Delta E_{1/2}$  Values by Medium Effects. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (12), 3980–3989. <https://doi.org/10.1021/ja058171x>.
- (210) Aranzaes, J. R.; Daniel, M.-C.; Astruc, D. Metallocenes as References for the Determination of Redox Potentials by Cyclic Voltammetry — Permethylated Iron and Cobalt Sandwich Complexes, Inhibition by Polyamine Dendrimers, and the Role of Hydroxy-Containing Ferrocenes. *Can. J. Chem.* **2011**. <https://doi.org/10.1139/v05-262>.
- (211) Villagrán, C.; Banks, C. E.; Hardacre, C.; Compton, R. G. Electroanalytical Determination of Trace Chloride in Room-Temperature Ionic Liquids. *Anal. Chem.* **2004**, *76* (7), 1998–2003. <https://doi.org/10.1021/ac030375d>.
- (212) Aldous, L.; Silvester, D. S.; Villagrán, C.; Pitner, W. R.; Compton, R. G.; Cristina Lagunas, M.; Hardacre, C. Electrochemical Studies of Gold and Chloride in Ionic Liquids. *New J Chem* **2006**, *30* (11), 1576–1583. <https://doi.org/10.1039/B609261F>.
- (213) Hossain, Md. M.; Hosseini Bab Anari, E.; Aldous, L. Electrochemistry of Chloride in Ambient Room Temperature Ionic Liquids: Formation of Oxychloride Species. *Electrochem. Commun.* **2013**, *34*, 331–334. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2013.07.006>.
- (214) Allen, G. D.; Buzzeo, M. C.; Villagrán, C.; Hardacre, C.; Compton, R. G. A Mechanistic Study of the Electro-Oxidation of Bromide in Acetonitrile and the Room Temperature Ionic Liquid, 1-Butyl-3-Methylimidazolium Bis(Trifluoromethylsulfonyl)Imide at Platinum Electrodes. *J. Electroanal. Chem.* **2005**, *575* (2), 311–320. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2004.09.023>.
- (215) Bentley, C. L.; Bond, A. M.; Hollenkamp, A. F.; Mahon, P. J.; Zhang, J. Unexpected Complexity in the Electro-Oxidation of Iodide on Gold in the Ionic Liquid 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Bis(Trifluoromethanesulfonyl)Imide. *Anal. Chem.* **2013**, *85* (23), 11319–11325. <https://doi.org/10.1021/ac402150y>.
- (216) Bentley, C. L.; Bond, A. M.; Hollenkamp, A. F.; Mahon, P. J.; Zhang, J. Voltammetric Determination of the Iodide/Iodine Formal Potential and Triiodide Stability Constant in Conventional and Ionic Liquid Media. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (39), 22392–22403. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b07484>.
- (217) Sun, Q.; Gong, X.; Li, H.; Liu, S.; Zhao, X.; Shen, Y.; Wang, M. Direct Formation of I<sup>3-</sup> Ions in Organic Cation Solution for Efficient Perovskite Solar Cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2018**, *185*, 111–116. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2018.05.017>.
- (218) Jiang, P.; Zhou, J.; Zhang, A.; Zhong, Y. Electrochemical Degradation of P-Nitrophenol with Different Processes. *J. Environ. Sci.* **2010**, *22* (4), 500–506. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(09\)60140-6](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(09)60140-6).
- (219) Wang, Y.; Laborda, E.; Compton, R. G. Electrochemical Oxidation of Nitrite: Kinetic, Mechanistic and Analytical Study by Square Wave Voltammetry. *J. Electroanal. Chem.* **2012**, *670*, 56–61. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2012.02.016>.
- (220) Broder, T. L.; Silvester, D. S.; Aldous, L.; Hardacre, C.; Crossley, A.; Compton, R. G. The Electrochemical Oxidation and Reduction of Nitrate Ions in the Room Temperature Ionic Liquid

- [C2mim][NTf<sub>2</sub>]; the Latter Behaves as a 'Melt' Rather than an 'Organic Solvent.' *New J. Chem.* **2007**, 31 (6), 966–972. <https://doi.org/10.1039/B701097D>.
- (221) Silvester, D. S.; Wain, A. J.; Aldous, L.; Hardacre, C.; Compton, R. G. Electrochemical Reduction of Nitrobenzene and 4-Nitrophenol in the Room Temperature Ionic Liquid [C<sub>4</sub>dmim][N(Tf)<sub>2</sub>]. *J. Electroanal. Chem.* **2006**, 596 (2), 131–140. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2006.07.028>.
- (222) [Http://App.Supramolecular.Org/BindFit/](http://App.Supramolecular.Org/BindFit/).
- (223) Laurence, C.; Gal, J.-F. *Lewis Basicity and Affinity Scales*; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, 2009. <https://doi.org/10.1002/9780470681909>.
- (224) Evans, R. G.; Klymenko, O. V.; Price, P. D.; Davies, S. G.; Hardacre, C.; Compton, R. G. A Comparative Electrochemical Study of Diffusion in Room Temperature Ionic Liquid Solvents versus Acetonitrile. *ChemPhysChem* **2005**, 6 (3), 526–533. <https://doi.org/10.1002/cphc.200400549>.
- (225) Wang, Y.; Rogers, E. I.; Compton, R. G. The Measurement of the Diffusion Coefficients of Ferrocene and Ferrocenium and Their Temperature Dependence in Acetonitrile Using Double Potential Step Microdisk Electrode Chronoamperometry. *J. Electroanal. Chem.* **2010**, 648 (1), 15–19. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2010.07.006>.
- (226) Ha, T. H. Y.; Rasmussen, K.; Landgraf, S.; Grampp, G. Diffusion of Tetrathiafulvalene and Its Radical Cation in Ionic Liquids in Comparison to Conventional Solvents. *Electrochimica Acta* **2014**, 141, 72–81. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.07.011>.
- (227) Mei, X.; Ouyang, J. Electronically and Ionically Conductive Gels of Ionic Liquids and Charge-Transfer Tetrathiafulvalene–Tetracyanoquinodimethane. *Langmuir* **2011**, 27 (17), 10953–10961. <https://doi.org/10.1021/la202465k>.
- (228) Caro, D. de; Jacob, K.; Hahoui, H.; Faulmann, C.; Valade, L.; Kadoya, T.; Mori, T.; Fraxedas, J.; Viau, L. Nanoparticles of Organic Conductors: Synthesis and Application as Electrode Material in Organic Field Effect Transistors. *New J. Chem.* **2011**, 35 (6), 1315–1319. <https://doi.org/10.1039/C0NJ00858C>.
- (229) Zamfir, L.-G.; Rotariu, L.; Bala, C. Acetylcholinesterase Biosensor for Carbamate Drugs Based on Tetrathiafulvalene–Tetracyanoquinodimethane/Ionic Liquid Conductive Gels. *Biosens. Bioelectron.* **2013**, 46, 61–67. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2013.02.018>.
- (230) Voelkel, M. H. H.; Wonner, P.; Huber, S. M. Preorganization: A Powerful Tool in Intermolecular Halogen Bonding in Solution. *ChemistryOpen* **2020**, 9 (2), 214–224. <https://doi.org/10.1002/open.201900355>.
- (231) Libri, S.; Jasim, N. A.; Perutz, R. N.; Brammer, L. Metal Fluorides Form Strong Hydrogen Bonds and Halogen Bonds: Measuring Interaction Enthalpies and Entropies in Solution. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130 (25), 7842–7844. <https://doi.org/10.1021/ja8020318>.
- (232) Beer, P. D.; Gale, P. A. Anion Recognition and Sensing: The State of the Art and Future Perspectives. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40 (3), 486–516. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20010202\)40:3<486::AID-ANIE486>3.0.CO;2-P](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20010202)40:3<486::AID-ANIE486>3.0.CO;2-P).
- (233) Kubik, S. Anion Recognition in Water. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39 (10), 3648–3663. <https://doi.org/10.1039/B926166B>.
- (234) Berger, G.; Frangville, P.; Meyer, F. Halogen Bonding for Molecular Recognition: New Developments in Materials and Biological Sciences. *Chem. Commun.* **2020**, 10.1039/D0CC00841A. <https://doi.org/10.1039/D0CC00841A>.
- (235) Varvoglis, A.; Meth-Cohn, O.; Katritzky, A. R.; Rees, C. S. *Hypervalent Iodine in Organic Synthesis*, Best Synthetic Methods.; Academic Press, 1996.
- (236) *Hypervalent Iodine Chemistry*; Wirth, T., Ed.; Topics in Current Chemistry; Springer International Publishing: Cham, 2016; Vol. 373. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-33733-3>.
- (237) Zhdankin, V. V.; Stang, P. J. Recent Developments in the Chemistry of Polyvalent Iodine Compounds. *Chem. Rev.* **2002**, 102 (7), 2523–2584. <https://doi.org/10.1021/cr010003+>.
- (238) Breugst, M.; von der Heiden, D. Mechanisms in Iodine Catalysis. *Chem. - Eur. J.* **2018**, 24 (37), 9187–9199. <https://doi.org/10.1002/chem.201706136>.



- (239) Dong, D.-Q.; Hao, S.-H.; Wang, Z.-L.; Chen, C. Hypervalent Iodine: A Powerful Electrophile for Asymmetric  $\alpha$ -Functionalization of Carbonyl Compounds. *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12* (25), 4278–4289. <https://doi.org/10.1039/C4OB00318G>.
- (240) Merritt, E. A.; Olofsson, B.  $\alpha$ -Functionalization of Carbonyl Compounds Using Hypervalent Iodine Reagents. *Synthesis* **2011**, *2011* (4), 517–538. <https://doi.org/10.1055/s-0030-1258328>.
- (241) Quideau, S.; Lyvinec, G.; Marguerit, M.; Bathany, K.; Ozanne-Beaudenon, A.; Buffeteau, T.; Cavagnat, D.; Chénéde, A. Asymmetric Hydroxylative Phenol Dearomatization through In Situ Generation of Iodanes from Chiral Iodoarenes and M-CPBA. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48* (25), 4605–4609. <https://doi.org/10.1002/anie.200901039>.
- (242) Mizar, P.; Laverny, A.; El-Sherbini, M.; Farid, U.; Brown, M.; Malmedy, F.; Wirth, T. Enantioselective Diamination with Novel Chiral Hypervalent Iodine Catalysts. *Chem. Weinh. Bergstr. Ger.* **2014**, *20* (32), 9910–9913. <https://doi.org/10.1002/chem.201403891>.
- (243) Merritt, E. A.; Olofsson, B. Diaryliodoniums – aus dem Nichts ins Rampenlicht. *Angew. Chem.* **2009**, *121* (48), 9214–9234. <https://doi.org/10.1002/ange.200904689>.
- (244) Politzer, P.; Lane, P.; Concha, M. C.; Ma, Y.; Murray, J. S. An Overview of Halogen Bonding. *J. Mol. Model.* **2007**, *13* (2), 305–311. <https://doi.org/10.1007/s00894-006-0154-7>.
- (245) Postnikov, P. S.; Guselnikova, O. A.; Yusubov, M. S.; Yoshimura, A.; Nemykin, V. N.; Zhdankin, V. V. Preparation and X-Ray Structural Study of Dibenziodolium Derivatives. *J. Org. Chem.* **2015**, *80* (11), 5783–5788. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.5b00741>.
- (246) Bielawski, M.; Zhu, M.; Olofsson, B. Efficient and General One-Pot Synthesis of Diaryliodonium Triflates: Optimization, Scope and Limitations. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349* (17–18), 2610–2618. <https://doi.org/10.1002/adsc.200700373>.
- (247) Wu, B.; Yoshikai, N. Conversion of 2-Iodobiarlyls into 2,2'-Diiodobiarlyls via Oxidation-Iodination Sequences: A Versatile Route to Ladder-Type Heterofluorenes. *Angew. Chem.* **2015**, *127* (30), 8860–8863. <https://doi.org/10.1002/ange.201503134>.
- (248) Pimentel, G. C. The Bonding of Trihalide and Bifluoride Ions by the Molecular Orbital Method. *J. Chem. Phys.* **1951**, *19* (4), 446–448. <https://doi.org/10.1063/1.1748245>.
- (249) Beringer, F. M.; Chang, L. L. Exchange of Aryl Ligands to Polyvalent Iodine. *J. Org. Chem.* **1972**, *37* (10), 1516–1519. <https://doi.org/10.1021/jo00975a011>.
- (250) Merritt, E. A.; Olofsson, B. Diaryliodonium Salts: A Journey from Obscurity to Fame. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48* (48), 9052–9070. <https://doi.org/10.1002/anie.200904689>.
- (251) Catalano, L.; Cavallo, G.; Metrangolo, P.; Resnati, G.; Terraneo, G. Halogen Bonding in Hypervalent Iodine Compounds. In *Hypervalent Iodine Chemistry*; Wirth, T., Ed.; Topics in Current Chemistry; Springer International Publishing: Cham, 2016; pp 289–309. [https://doi.org/10.1007/128\\_2015\\_666](https://doi.org/10.1007/128_2015_666).
- (252) Cavallo, G.; Murray, J. S.; Politzer, P.; Pilati, T.; Ursini, M.; Resnati, G. Halogen Bonding in Hypervalent Iodine and Bromine Derivatives: Halonium Salts. *IUCrJ* **2017**, *4* (4), 411–419. <https://doi.org/10.1107/S2052252517004262>.
- (253) Pinto de Magalhães, H.; Lüthi, H. P.; Togni, A. Reductive Eliminations from  $\Lambda^3$ -Iodanes: Understanding Selectivity and the Crucial Role of the Hypervalent Bond. *Org. Lett.* **2012**, *14* (15), 3830–3833. <https://doi.org/10.1021/ol3014039>.
- (254) W. Alcock, N.; M. Countryman, R. Secondary Bonding. Part 1. Crystal and Molecular Structures of  $(C_6H_5)_2IX$  (X = Cl, Br, or I). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, *0* (3), 217–219. <https://doi.org/10.1039/DT9770000217>.
- (255) Koser, G. F.; McConville, D. B.; Rabah, G. A.; Youngs, W. J. Crystal and Molecular Structure of 1-Chloro-1,2-Benziodoxolin-3(1H)-One-tetra-n-Butylammonium Chloride. *J. Chem. Crystallogr.* **1995**, *25* (12), 857–862. <https://doi.org/10.1007/BF01671083>.
- (256) Heinen, F.; Engelage, E.; Cramer, C. J.; Huber, S. M. Hypervalent Iodine(III) Compounds as Biaxial Halogen Bond Donors. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142* (19), 8633–8640. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b13309>.

- (257) Heinen, F.; Engelage, E.; Dreger, A.; Weiss, R.; Huber, S. M. Iodine(III) Derivatives as Halogen Bonding Organocatalysts. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57* (14), 3830. <https://doi.org/10.1002/anie.201713012>.
- (258) Beringer, F. Marshall.; Messing, Sheldon. Electroreduction of Diphenyliodonium, Dibenziodolium, and 4,5-Phenanthryleneiodonium Ions. *J. Org. Chem.* **1972**, *37* (15), 2484–2489. <https://doi.org/10.1021/jo00980a027>.
- (259) Bachofner, H. E.; Beringer, F. M.; Meites, L. Diaryliodonium Salts. V. The Electroreduction of Diphenyliodonium Salts <sup>1,2</sup>. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80* (16), 4269–4274. <https://doi.org/10.1021/ja01549a037>.
- (260) Azoo, A.; Coil, F. G.; Grimshaw, J. Electrochemical Reactions. Part VII. I Reduction of Diphenyliodonium Salts. **1969**, *2*.
- (261) Romańczyk, P. P.; Kurek, S. S. The Reduction Potential of Diphenyliodonium Polymerisation Photoinitiator Is Not –0.2V vs. SCE. A Computational Study. *Electrochimica Acta* **2017**, *255*, 482–485. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.09.166>.
- (262) Romańczyk, P. P.; Kurek, S. S. Reliable Reduction Potentials of Diaryliodonium Cations and Aryl Radicals in Acetonitrile from High-Level Ab Initio Computations. *Electrochimica Acta* **2020**, *351*, 136404. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136404>.
- (263) Hui, Y.; Chng, E. L. K.; Chng, C. Y. L.; Poh, H. L.; Webster, R. D. Hydrogen-Bonding Interactions between Water and the One- and Two-Electron-Reduced Forms of Vitamin K<sub>1</sub>: Applying Quinone Electrochemistry To Determine the Moisture Content of Non-Aqueous Solvents. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (4), 1523–1534. <https://doi.org/10.1021/ja8080428>.
- (264) Clare, L. A.; Pham, A. T.; Magdaleno, F.; Acosta, J.; Woods, J. E.; Cooksy, A. L.; Smith, D. K. Electrochemical Evidence for Intermolecular Proton-Coupled Electron Transfer through a Hydrogen Bond Complex in a p-Phenylenediamine-Based Urea. Introduction of the “Wedge Scheme” as a Useful Means To Describe Reactions of This Type. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (50), 18930–18941. <https://doi.org/10.1021/ja410061x>.
- (265) Ahrendt, K. A.; Borths, C. J.; MacMillan, D. W. C. New Strategies for Organic Catalysis: The First Highly Enantioselective Organocatalytic Diels–Alder Reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122* (17), 4243–4244. <https://doi.org/10.1021/ja000092s>.
- (266) Alves, M.; Grignard, B.; Mereau, R.; Jerome, C.; Tassaing, T.; Detrembleur, C. Organocatalyzed Coupling of Carbon Dioxide with Epoxides for the Synthesis of Cyclic Carbonates: Catalyst Design and Mechanistic Studies. *Catal. Sci. Technol.* **2017**, *7* (13), 2651–2684. <https://doi.org/10.1039/C7CY00438A>.
- (267) Dalko, P. I. *Comprehensive Enantioselective Organocatalysis: Catalysts, Reactions, and Applications, 3 Volume Set*; John Wiley & Sons, 2013.
- (268) Shaikh, R. R.; Pornpraprom, S.; D’Elia, V. Catalytic Strategies for the Cycloaddition of Pure, Diluted, and Waste CO<sub>2</sub> to Epoxides under Ambient Conditions. *ACS Catal.* **2018**, *8* (1), 419–450. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b03580>.
- (269) North, M. Synthesis of Cyclic Carbonates from Carbon Dioxide and Epoxides. In *New and Future Developments in Catalysis*; Elsevier, 2013; pp 379–413. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53882-6.00014-0>.
- (270) North, M.; Pasquale, R. Mechanism of Cyclic Carbonate Synthesis from Epoxides and CO<sub>2</sub>. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48* (16), 2946–2948. <https://doi.org/10.1002/anie.200805451>.
- (271) Caló, V.; Nacci, A.; Monopoli, A.; Fanizzi, A. Cyclic Carbonate Formation from Carbon Dioxide and Oxiranes in Tetrabutylammonium Halides as Solvents and Catalysts. *Org. Lett.* **2002**, *4* (15), 2561–2563. <https://doi.org/10.1021/ol026189w>.
- (272) Jaiswal, P.; Varma, M. N. Catalytic Performance of Imidazolium Based ILs in the Reaction of 1,2-Epoxyoctane and Carbon Dioxide: Kinetic Study. *J. CO<sub>2</sub> Util.* **2016**, *14*, 93–97. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2016.03.005>.
- (273) Kawanami, H.; Sasaki, A.; Matsui, K.; Ikushima, Y. A Rapid and Effective Synthesis of Propylene Carbonate Using a Supercritical CO<sub>2</sub>–Ionic Liquid System. *Chem. Commun.* **2003**, *0* (7), 896–897. <https://doi.org/10.1039/B212823C>.

- (274) Peng, J.; Deng, Y. Cycloaddition of Carbon Dioxide to Propylene Oxide Catalyzed by Ionic Liquids. *New J. Chem.* **2001**, *25* (4), 639–641. <https://doi.org/10.1039/B008923K>.
- (275) Seki, T.; Grunwaldt, J.-D.; Baiker, A. In Situ Attenuated Total Reflection Infrared Spectroscopy of Imidazolium-Based Room-Temperature Ionic Liquids under “Supercritical” CO<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113* (1), 114–122. <https://doi.org/10.1021/jp800424d>.
- (276) Girard, A.-L.; Simon, N.; Zanatta, M.; Marmitt, S.; Gonçalves, P.; Dupont, J. Insights on Recyclable Catalytic System Composed of Task-Specific Ionic Liquids for the Chemical Fixation of Carbon Dioxide. *Green Chem.* **2014**, *16* (5), 2815–2825. <https://doi.org/10.1039/C4GC00127C>.
- (277) Sun, J.; Ren, J.; Zhang, S.; Cheng, W. Water as an Efficient Medium for the Synthesis of Cyclic Carbonate. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50* (4), 423–426. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2008.11.034>.
- (278) Yu, K. M. K.; Curcic, I.; Gabriel, J.; Tsang, S. C. E. Recent Advances in CO<sub>2</sub> Capture and Utilization. *ChemSusChem* **2008**, *1* (11), 893–899. <https://doi.org/10.1002/cssc.200800169>.
- (279) Shen, Y.-M.; Duan, W.-L.; Shi, M. Chemical Fixation of Carbon Dioxide Co-Catalyzed by a Combination of Schiff Bases or Phenols and Organic Bases. *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, *2004* (14), 3080–3089. <https://doi.org/10.1002/ejoc.200400083>.
- (280) Shiels, R. A.; Jones, C. W. Homogeneous and Heterogeneous 4-(N,N-Dialkylamino)Pyridines as Effective Single Component Catalysts in the Synthesis of Propylene Carbonate. *J. Mol. Catal. Chem.* **2007**, *261* (2), 160–166. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.08.002>.
- (281) Sankar, M.; Tarte, N. H.; Manikandan, P. Effective Catalytic System of Zinc-Substituted Polyoxometalate for Cycloaddition of CO<sub>2</sub> to Epoxides. *Appl. Catal. Gen.* **2004**, *276* (1), 217–222. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.08.008>.
- (282) Roshith Roshan, K.; Achuthan Palissery, R.; Cherian Kathalikkattil, A.; Babu, R.; Mathai, G.; Lee, H.-S.; Park, D.-W. A Computational Study of the Mechanistic Insights into Base Catalysed Synthesis of Cyclic Carbonates from CO<sub>2</sub>: Bicarbonate Anion as an Active Species. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6* (11), 3997–4004. <https://doi.org/10.1039/C5CY01902H>.
- (283) Yan, R.; Chen, K.; Li, Z.; Qu, Y.; Gao, L.; Tong, H.; Li, Y.; Li, J.; Hu, Y.; Guo, K. Fixation of CO<sub>2</sub> into Cyclic Carbonates by Halogen-Bonding Catalysis. *ChemSusChem* **2021**, *14* (2), 738–744. <https://doi.org/10.1002/cssc.202002525>.
- (284) Chen, K.; Yan, R.; Li, Z.; Huang, W.; Gao, L.; Duan, T.; Tong, H.; Li, Y.; Sun, J.; Guo, K. Halogen Bonding Catalysis for the [3+2] Cycloaddition Reactions of Epoxides with CO<sub>2</sub>, and Other Heterocumulenes. *J. CO<sub>2</sub> Util.* **2021**, *52*, 101663. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101663>.
- (285) Bruckmann, A.; Pena, M. A.; Bolm, C. Organocatalysis through Halogen-Bond Activation. *Synlett* **2008**, *2008* (6), 900–902. <https://doi.org/10.1055/s-2008-1042935>.
- (286) Jungbauer, S. H.; Walter, S. M.; Schindler, S.; Rout, L.; Kniep, F.; Huber, S. M. Activation of a Carbonyl Compound by Halogen Bonding. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (47), 6281. <https://doi.org/10.1039/c4cc03124e>.
- (287) Wittkopp, A.; Schreiner, P. R. Metal-Free, Noncovalent Catalysis of Diels–Alder Reactions by Neutral Hydrogen Bond Donors in Organic Solvents and in Water. *Chem. - Eur. J.* **2003**, *9* (2), 407–414. <https://doi.org/10.1002/chem.200390042>.
- (288) Takeda, Y.; Hisakuni, D.; Lin, C.-H.; Minakata, S. 2-Halogenoimidazolium Salt Catalyzed Aza-Diels–Alder Reaction through Halogen-Bond Formation. *Org. Lett.* **2015**, *17* (2), 318–321. <https://doi.org/10.1021/ol503426f>.
- (289) Haraguchi, R.; Hoshino, S.; Sakai, M.; Tanazawa, S.; Morita, Y.; Komatsu, T.; Fukuzawa, S. Bulky Iodotriazolium Tetrafluoroborates as Highly Active Halogen-Bonding-Donor Catalysts. *Chem. Commun.* **2018**, *54* (73), 10320–10323. <https://doi.org/10.1039/C8CC05309J>.
- (290) Walter, S. M.; Kniep, F.; Herdtweck, E.; Huber, S. M. Halogen-Bond-Induced Activation of a Carbon–Heteroatom Bond. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50* (31), 7187–7191. <https://doi.org/10.1002/anie.201101672>.

- (291) Kniep, F.; Walter, S. M.; Herdtweck, E.; Huber, S. M. 4,4'-Azobis(Halopyridinium) Derivatives: Strong Multidentate Halogen-Bond Donors with a Redox-Active Core. *Chem. – Eur. J.* **2012**, *18* (5), 1306–1310. <https://doi.org/10.1002/chem.201103071>.
- (292) Kniep, F.; Rout, L.; M. Walter, S.; V. Bensch, H. K.; H. Jungbauer, S.; Herdtweck, E.; M. Huber, S. 5-Iodo-1,2,3-Triazolium-Based Multidentate Halogen-Bond Donors as Activating Reagents. *Chem. Commun.* **2012**, *48* (74), 9299–9301. <https://doi.org/10.1039/C2CC34392D>.
- (293) D. Perera, M.; B. Aakeröy, C. Organocatalysis by a Multidentate Halogen-Bond Donor: An Alternative to Hydrogen-Bond Based Catalysis. *New J. Chem.* **2019**, *43* (21), 8311–8314. <https://doi.org/10.1039/C9NJ01404G>.
- (294) Dreger, A.; Engelage, E.; Mallick, B.; D. Beer, P.; M. Huber, S. The Role of Charge in 1,2,3-Triazol(ium)-Based Halogen Bonding Activators. *Chem. Commun.* **2018**, *54* (32), 4013–4016. <https://doi.org/10.1039/C8CC00527C>.
- (295) W. Robinson, S.; D. Beer, P. Halogen Bonding Rotaxanes for Nitrate Recognition in Aqueous Media. *Org. Biomol. Chem.* **2017**, *15* (1), 153–159. <https://doi.org/10.1039/C6OB02339H>.