

## Synthèse et propriétés électrochimiques de 1-hydroxyéthylferrocène et de métanitrophénylferrocène

Lazhar BECHKI<sup>1\*</sup>, Mohamed Khaled BECHKI<sup>1</sup> et Touhami LANEZ<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire de Valorisation et Promotion des Ressources Sahariennes, Université Kasdi Merbah  
Ouargla, route de Ghardaïa BP 511, Algérie

<sup>2</sup>Laboratoire VTRS, Université El-Oued, BP 789, 39000, El-Oued, Algérie

\* Correspondance, courriel : [lbechki1@gmail.com](mailto:lbechki1@gmail.com)

### Résumé

Le 1-hydroxyéthylferrocène, a été synthétisée par la réduction de Fc-CO-CH<sub>3</sub> approprié, avec LiAlH<sub>4</sub>, et de la réduction de l'acétylferrocène. L'étude électrochimique d'alcool et de métanitrophénylferrocène ont été étudiée par la voltammétrie cyclique dans deux milieux différents (milieu organique aprotique et mixte eau/éthanol : 1/4) avec KClO<sub>4</sub> et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> comme électrolyte avec une électrode de carbone vitreux (CV) de diamètre 3 mm. L'utilisation du diméthylformamide (DMF) a permis de constater que notre composé s'oxyde difficilement avec une intensité de courant plus élevée qu'en milieu mixte. Tandis que les potentielle et les intensités d'oxydoréduction de métanitrophénylferrocène sont plus élevés que ceux de l'alcool. Cette étude nous a montré un processus électrochimiquement réversible avec un potentiel formel de réduction (E° contre Fc/Fc<sup>+</sup>).

**Mots-clés :** *acétylferrocène, métanitrophénylferrocène, éthanol, acide sulfurique, voltammétrie cyclique.*

### Abstract

#### Synthesis and electrochemical properties of 1-hydroxyéthylferrocène and métanitrophénylferrocène

1-hydroxyethylferrocene, was synthesized by reduction of the Fc-CO-CH<sub>3</sub> appropriate, with LiAlH<sub>4</sub>, and the reduction of Acetylferrocene. The electrochemical study of alcohol and metanitrophenylferrocene were studied by cyclic voltammetry in two different media (aprotic organic medium and mixed water / ethanol: 1/4) with KClO<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> as electrolyte with a glassy carbon electrode (CV) 3 mm diameter. The use of dimethylformamide (DMF) showed that our compound is oxidized easily with a current higher than in mixed environments. While the potential and redox intensities of metanitrophenylferrocene are higher than those of alcohol. This study showed an electrochemically reversible process with a formal reduction potential (E° against Fc / Fc<sup>+</sup>).

**Keywords :** *acetylferrocene, metanitrophenylferrocene, ethanol, sulfuric acid, cyclic voltammetry.*

## 1. Introduction

La chimie organométallique est un domaine qui traite l'association de métaux de transition à des ligands organiques. En effet, les métaux de transition seuls ont généralement de faibles capacités en catalyse, ils sont donc associés à des ligands organiques qui améliorent leurs performances.

Les composés organométalliques peuvent être définis comme des composés dans lesquels il existe au moins une liaison métal-carbone; plus généralement, la chimie organométallique concerne les transformations des composés organiques par des métaux [1]. Les métallocènes sont appliqués largement dans la chimie de fabrication des catalyseurs, des sondes et des dispositifs. Une grande partie de ces applications repose sur les propriétés des métallocènes qui subissent une oxydation chimique dont la réduction est facile, ce qui est particulièrement utile pour les commutateurs et les indicateurs. Dans un solvant particulier, les métallocènes peuvent avoir la couleur de ces ions. C'est le principe fondamental de la fabrication des sondes électrochimiques.

Ainsi, plusieurs applications en catalyse ont été décrites puisque les complexes de métaux de transition correspondants se sont révélés très volumineux, actifs et généralement stables à l'air, ce qui facilite l'utilisation. [2]. Il reste encore de nombreuses choses à découvrir dans ce domaine, ce afin de faire évoluer les propriétés des catalyseurs, mais également pour réussir à s'orienter vers une chimie plus douce et plus propre via l'utilisation de solvants dits "verts" [3-4].

Cet article concerne donc la synthèse de nouveaux ligands N-hétérocycliques à motif ferrocène en vue de leur utilisation ultérieure en catalyse [5-8].

## 2. Matériel et méthodes

### 2-1. Etudes voltamétriques

Les voltammogrammes ont été obtenus en utilisant un appareil équipé d'un enregistreur XY PAR 362 (Kipp et Zonen). Pour la voltamétrie, l'électrode de travail est une micro-électrode de platine, nettoyée de papier de verre avant chaque enregistrement. Les potentiels sont mesurés par rapport à une électrode au calomel saturé (SCE) séparée de la solution par une jonction liquide.

### 2-2. Spectroscopie RMN

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  ont été enregistrés sur des spectromètres Bruker AVANCE DPX 200 et AM 300 WB sonde QNP équipé avec des multi-cores. Le déplacement chimique des signaux ( $\delta$ ) exprimée en ppm et est corrélée avec le signal d' $\text{CDCl}_3$  (1 H, 7,26 ppm, 13 C: 77,00 ppm (pic central)). Les spectres des produits synthétisés ont été réalisés à température ambiante ( $\approx 22^\circ\text{C}$  chambre climatisée), tous les produits sont analysés dans  $\text{CDCl}_3$ .

## 3. Résultats et Discussion

### 3.1. Synthèse de 1-hydroxyéthylferrocène

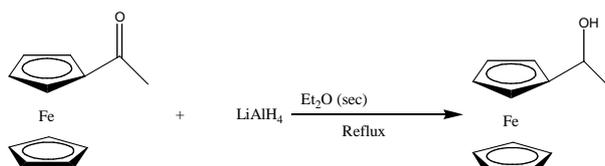
Dans un tricol, on introduit (3.66 g, 0.016 mol) de  $\text{Fc-CO-CH}_3$ , 0.54 g de  $\text{LiAlH}_4$  et 125 ml de l'éther diéthylique anhydre (*Figure 1*). Le milieu réactionnel est porté à reflux pendant deux heures. Après avoir refroidi la solution à température ambiante, on effectue une addition lente d'acétate d'éthyle, suivie d'une addition

prudente d'eau distillé. Un précipité blanc se forme et est filtré. Le filtrat est séché sur  $MgSO_4$  puis évaporé sous vide. On obtient un solide jaune.

Masse : 3.25 g; Rendement : 88 %.

**$RMN^1H$  (200MHz ;  $CDCl_3$   $\delta_{ppm}$ ):** 1,45 (d, 3H,  $J=6.4$  Hz,  $CH_3$ ); 1.85 (sl, 1H, OH); 4.21 (s, 5H, Cp); 4.15-4.25 (m, 4H, Cp); 4.56 (q, 1H,  $J=6.4$  Hz,  $CH(Me)$ ).

**$RMN^{13}C$  (200MHz ;  $CDCl_3$   $\delta_{ppm}$ ):** 94.1(C1); 65.46 (C2, C5); 67.46 (C3, C4); 68.1(Cp); 65.1(CH); 23.4( $CH_3$ ).



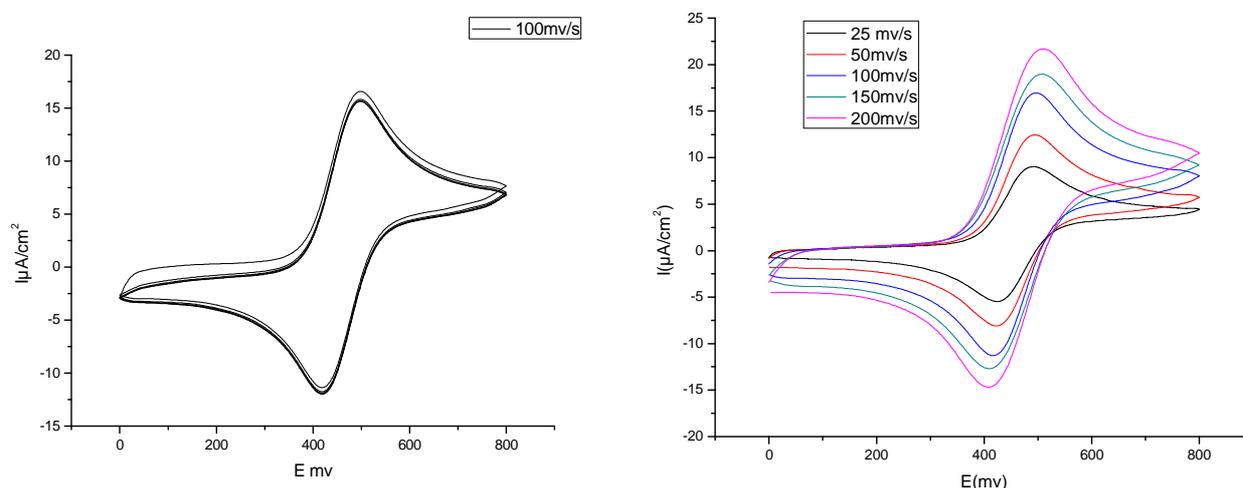
**Figure 1 :** Synthèse du Complexe 1-hydroxyéthylferrocène.

### 3-2. Comportement électrochimique du 1-hydroxyéthylferrocène:

#### 3-2-1. Milieu Organique

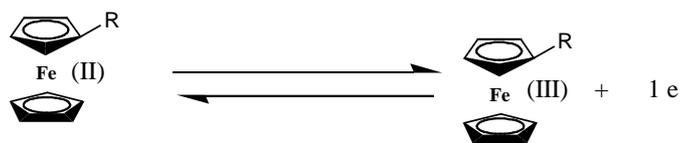
Les voltammogrammes du 1-hydroxyéthylferrocène représentés dans la **Figure 2** ont été obtenu à  $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  sur une électrode de carbone vitreux de diamètre 3 mm en milieu organique (DMF) et en présence de  $KClO_4$  enregistré dans une gamme de tension allant de 0 à 800 mV/ECS, montrent un pic anodique à 492 mV/ECS et un pic cathodique à 421mV/ECS.

Ces deux pics attribués au pic d'oxydation et de réduction du couple redox  $Cp_2Fe^{+3}/Cp_2Fe^{+2}$  et que cette oxydation est monoélectronique selon le schéma 2.



**Figure 2 :** Voltammogramme du 1-hydroxyéthylferrocène ( $10^{-3}M$ ) dans un milieu organique DMF en présence de  $KClO_4$ ,  $U = 100\text{mV/s}$  sur une électrode de CV (3 mm)

Le balayage successif (5 balayages) enregistré dans le domaine du potentiel présente un système reproductible ce qui montre la stabilité de notre composé.



**Figure 3 :** Schéma d'oxydation de ferrocène

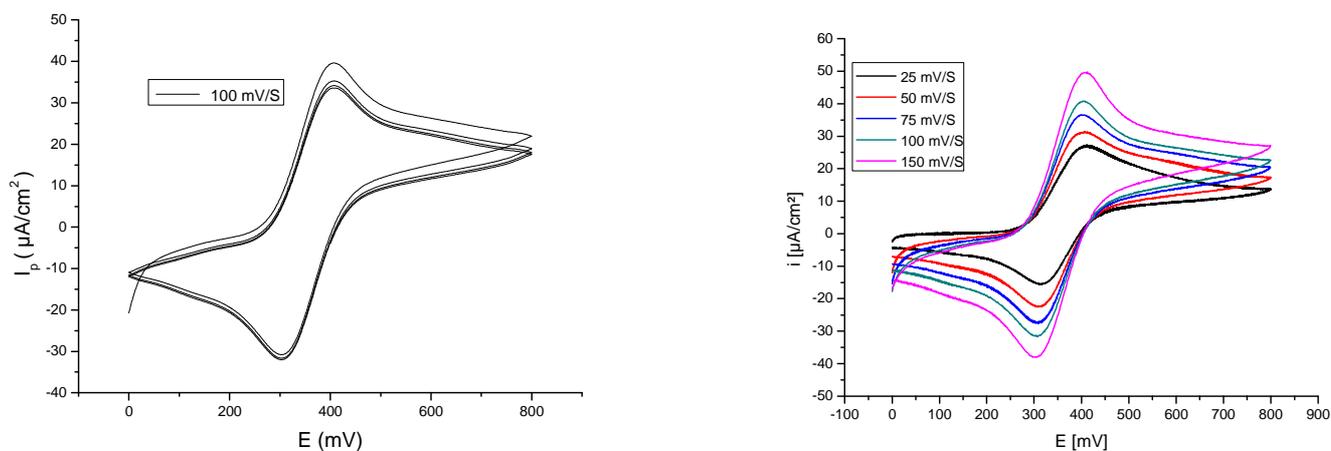
Les paramètres électrochimiques du 1-hydroxyéthylferrocène à différentes vitesses de balayage sont regroupés dans le (**Tableau 1**)

**Tableau 1 :** Paramètres électrochimiques du 1-hydroxyéthylferrocène dans un milieu organique DMF en présence de  $KClO_4$  à différentes vitesses de balayage (électrode CV)

Vitesse de balayage ( $mV \cdot s^{-1}$ )	$E_{pa}$ (mV)	$E_{pc}$ (mV)	$\Delta E_p$ (mV)	$I_{pa}/I_{pc}$	LogV (V/s)	$V^{1/2}$ ( $mV/s$ )	$I_{pa}$ ( $\mu A/cm^2$ )
25	487.7	428	59	0.89	1.4	5	6,69
50	490	426	64	0.93	1.7	7.07	9,54
100	492	421	71	0.93	2	10	13,05
150	501	417	84	0.92	2.17	12.24	15
200	502	414	88	0.92	2.30	14.14	16,34

### 3-2-2. Milieu mixte Eau/Organique

Nous avons étudié le comportement électrochimique de 1-hydroxyéthylferrocène à une concentration ( $10^{-3}$  M) par la voltammétrie cyclique dans un milieu eau/éthanol (1/4) en présence de  $H_2SO_4$ . Les voltammogrammes (**Figure 4**) enregistrés dans un balayage de potentiel entre 0 et 800 mV/ECS de même composé à une vitesse de balayage de 100 mV/s, montrent un pic d'oxydation à 400 mV/ECS et un pic de réduction à 311 mV/ESC, ces deux pics attribués au système redox  $Cp_2Fe^{+3}/Cp_2Fe^{+2}$ .



**Figure 4 :** Voltammogrammes du 1-hydroxyéthylferrocène ( $10^{-3}$  M) dans un milieu mixte en présence de  $H_2SO_4$  ( $10^{-3}$  M),  $U = 100$  mV/s sur une électrode de CV (3 mm)

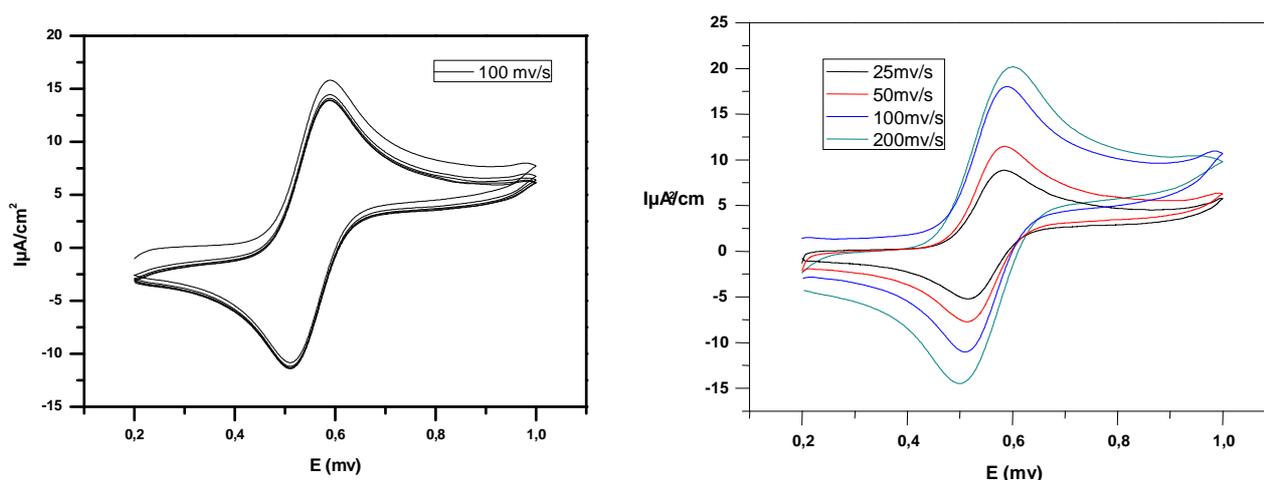
Le balayage successif (5 balayages) enregistré dans le domaine du potentiel de 0 jusqu'à 800 mV/s, produit toujours le même voltammogramme, donc le 1-hydroxyéthylferrocène construit un système stable. Les paramètres électrochimiques du 1-hydroxyéthylferrocène à différentes vitesses de balayage sont donnés dans le (Tableau 2)

**Tableau 2 :** Paramètres électrochimiques du 1-hydroxyéthylferrocène dans un milieu mixte en présence de  $H_2SO_4$  à différentes vitesses de balayage (électrode CV)

Vitesse de balayage (mV.s <sup>-1</sup> )	Epa (mV)	Epc (mV)	ΔEp (mV)	Ipa/ipc	LogV (V/s)	V <sup>1/2</sup> (mV/s)	Ipa (μA/cm <sup>2</sup> )
25	400	316	84	1,082	1.4	5	20,58
50	399	315	84	1,001	1.7	7,07	24,75
75	399	312	87	1,017	1.87	8,66	28,94
100	400	311	89	1,027	2	10	32,84
150	401	312	89	1,019	2.17	12,24	38,59

#### 4. Comportement électrochimique de métanitrophénylferrocène

Le voltammogramme (Figure 5) de métanitrophénylferrocène dans un milieu organique DMF en présence de  $KClO_4$  enregistré dans le domaine de potentiel de 200 à 1000 mV/ECS montre un pic anodique à 585 mV/ECS attribué au pic d'oxydation, et un pic cathodique observé à 515 mV/ECS attribué au pic de la réduction du couple redox de ferrocène  $Cp_2Fe^{+3}/Cp_2Fe^{+2}$ .



**Figure 5 :** Voltammogramme du métanitrophénylferrocène ( $10^3 M$ ) dans un milieu organique DMF en présence de  $KClO_4$ , enregistré entre 200 et 1000 mV/ECS  $U = 100 mV/s$  sur une électrode de CV (3 mm).

Le balayage successif enregistré dans un domaine du potentiel allant de 200 à 1000 mv/ECS, cela indique que le système électrochimiquement stable. Les paramètres électrochimiques du métanitrophénylferrocène avec l'électrode carbone vitreux (CV) à différentes vitesses de balayage sont enregistrés dans le **Tableau 3**.

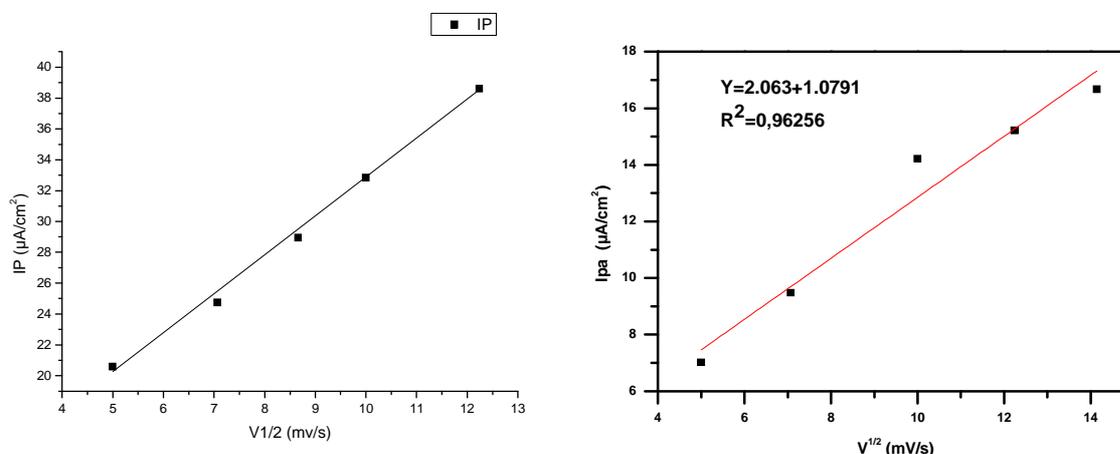
**Tableau 3 :** Paramètres électrochimiques de métanitrophénylferrocène dans un milieu organique

Vitesse de balayage (mV.s <sup>-1</sup> )	Epa (mV)	Epc (mV)	ΔEp (mV)	Ipa/ipc	LogV (V/s)	V <sup>1/2</sup> (mV/s)	Ipa (μA/cm <sup>2</sup> )
25	580	520	60	1.09	1.4	5	7,02
50	581	517	64.5	1.066	1.7	7.07	9,48
100	585	515	70	1.05	2	10	14,21
150	588	510	78	1.05	2.17	12.24	15,22
200	594	506	88	1.05	2.30	14.14	16,67

#### 4-1. Evolution des voltammogrammes en fonction de la vitesse de balayage

L'étude en fonction de la vitesse de balayage est particulièrement intéressante puisque la vitesse de balayage est le paramètre électrochimique que nous pouvons facilement faire varier expérimentalement. L'évolution des voltammogrammes obtenus pour différentes vitesses de balayage en présence de 1-hydroxyéthylferrocène et de métanitrophénylferrocène de concentration 10<sup>-3</sup>M. l'augmentation de la vitesse de balayage s'accompagne d'un élargissement des pics et d'un décalage des potentiels des pics. L'évolution de paramètre caractéristique de voltammogramme (Ip) en fonction de la vitesse de balayage permet de distinguer le comportement redox au niveau d'électrode. La figure 4 présente la variation du courant de pic d'oxydation avec la vitesse de balayage.

Le tracé de l'intensité de pic en fonction de la racine carrée de la vitesse donne une variation linéaire qui passe par l'origine et est proportionnelle au coefficient de diffusion des espèces oxydées. Le mécanisme de l'oxydation de 1-hydroxyéthylferrocène et de métanitrophénylferrocène est bien régi par la diffusion.



**Figure 4 :** Evolution de l'intensité de pic d'oxydation en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.

## 5. Conclusion

Au cours de cette étude, nous avons tenté de mettre en évidence l'application de la voltammétrie cyclique pour des complexes ferrocéniques avec une concentration de  $[10^{-3} \text{ M}]$  dans un milieu organique en présence de  $\text{KClO}_4$  avec un électrode de carbone vitreux (CV) de diamètre de 3 mm on a constaté que le groupe ferrocényl a un processus électrochimiquement réversible avec un potentiel formel de réduction, et que le groupement métanitrophénylferrocène déplace le potentiel d'oxydation vers les valeurs plus positive que le 1-hydroxyéthylferrocène et que une intensité plus significative. En plus le mécanisme d'oxydation de 1-hydroxyéthylferrocène et de métanitrophénylferrocène est bien régi par la diffusion.

## Références

- [1] - K. Öfele, J. Organomet. Chem. 12 (1968), P43.
- [2] - H. W. Wanzlick, H. J. Schönherr, Angew. Chem. Int. Ed. 7, (1968), 141.
- [3] - Hwang, S.-H.; Moorefield, C.N.; Newkome, G.R. *Chem. Soc. Rev.*, 37, (2008), 2543–2557.
- [4] - Evans, R.C.; Douglas, P.; Winscom, C.J. *Coord. Chem. Rev.* 250, (2006), 2093–2126.
- [5] - Bolm, J. Legros, J. Le Pailh, L. Zani, *Chem. Rev.* 104, (2004), 6217-6254.
- [6] - J. Kischel, K. Mertins, D. Michalik, A. Zapf, M Beller *Adv. Synth. Catal.* (2007), 349,
- [7] - Bechki Lazhar and Lanez Touhami, Asian Journal of Chemistry, Vol. 22No. 7, (2010), 5523-5527.
- [8] - Xiao-Feng Wu, Chloe´ Vovard-Le Bray, Lazhar Bechki, Christophe Darcel *Tetrahedron* 65, (2009) 7380–7384,
- [9] - Nicolaou, K.C.; Bulger, P.G.; Sarlah, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* 44, (2005), 4442 – 4489.
- [10] - W. A. Herrmann, E. Martina, J. Fischer, C. Koecher, G. R. J. Artus, Ger. Offen. 497151, (1996).
- [11] - W. A. Herrmann, J. Fischer, E. Martina, C. Koecher, Eur. Pat. Appl. 520918, (1966).
- [12] - M. Schillo, T. M. Trnka, J. P. Morgan, R. H. Grubbs, *Tetrahedron Lett.* 40, (1999), 2247.
- [13] - J. Huang, E. D. Stevens, S. P. Nolan, J. L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* 121, (1999), 2674.
- [14] - D. Hoppe, U. Schöllkopf, *Liebigs Ann. Chem.* (1972), 763