

**UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA**

**Faculté des Sciences et Technologie**

**et des Sciences de la Matière**

**Département Sciences de la Matière**



**Mémoire**

**MASTER ACADEMIQUE**

**Domaine : Sciences de la Matière**

**Filière : Chimie**

**Spécialité : Chimie Appliquée**

**Présenté par : Fatima zohra bentebba**

**Thème**

*Etude de la complexation électrocommandée des cations  
métalliques par quelques composés dithioliques*

**Soutenu publiquement le /06/2013**

**Devant le jury:**

<b>M<sup>elle</sup> DAKMOUCHE Messaouda</b>	<b>(MA-A)</b>	<b>Présidente</b>	<b>UKM OUARGLA</b>
<b>Mr. LOUNAS Ali</b>	<b>(MC-A)</b>	<b>Examineur</b>	<b>UKM OUARGLA</b>
<b>Mr. HADJADJ Mohamed</b>	<b>(MC-A)</b>	<b>Rapporteur</b>	<b>UKM OUARGLA</b>

**Année Universitaire 2012-2013**

# Dédicace

*Quoi que de plus que de pouvoir partager les meilleurs moments de sa vie avec les êtres qu'on aime. j'ai le grand plaisir de dédier ce modeste travail :*

*A ma très chère mère, qui me donne toujours l'espoir de vivre et qui n'a jamais cessé de prier pour moi.*

*A l'esprit de mon père.*

*A Mes sœurs.*

*A mon frères .*

*A Mes tantes, mes oncles ainsi que leurs familles.*

*A toute ma grande famille, bentebba.*

*A mes meilleurs amies chacun à son nom.*

# Remerciements

*Tout d'abord, nous tenons à remercier Allah, le clément et le miséricordieux de nous avoir donné la force et la patience de mener à bien ce modeste travail.*

*Je voudrai exprimer mes vifs remerciements À mon encadreur Monsieur **MOHAMED HADJADJ**, maitre de conférences (A) pour ses aides, ses encouragements et ses conseils judicieux durant toute la période du travail.*

*Je remercie vivement Monsieur **Mohammed Abdelkader BELALEM**, maitre assistant (A) pour son aide précieuse et ses conseils éclairés dans la direction de mon travail.*

*Je remercie chaleureusement M<sup>elle</sup> **Messaouda DAKMOUCHE**, maitre assistant (A) pour l'aide et les conseils qu'elle m'a prodigués, sa constante disponibilité, sa grande expérience et sa grande sympathie, ainsi qui m'a fait le plaisir de présidé ce travail.*

*Je tiens à remercier vivement Monsieur **Ali LOUNAS**, maitre de conférences (A) de l'université de Ouargla qui m'a fait l'honneur d'examiner ce travail.*

*En définitive, je remercie toute personne qui a participé de près ou de loin, de façon directe ou indirecte, à la réussite de ce travail.*

## *Liste des tableaux*

<i>tableau</i>	<i>titre</i>	<i>page</i>
<b>1</b>	quelques définitions des termes fréquemment utilisés pour qualifier la fraction des métaux mesurée dans l'eau.	7
<b>2</b>	fonctions et toxicité des métaux dans les éléments biologiques	9
<b>3</b>	classification selon la théorie HSAB des cations métalliques susceptibles d'être contenus dans l'eau et de quelques groupes fonctionnels	10
<b>4</b>	Valeurs caractéristiques des voltammogrammes des ions métalliques	28
<b>5</b>	Valeurs caractéristiques des voltammogrammes des composés dithioliques	31

## *Liste des figures*

<i>figure</i>	<i>Titre</i>	<i>page</i>
<b>1</b>	métaux à la roche	5
<b>2</b>	roche de Limonite (ou hématite brune) (HfeO2) qui contient 62,85 % fer	6
<b>3</b>	formule développée de la TRIEN (N,N'-bis(2-aminoéthyl)-1,2-éthanediamine).	11
<b>4</b>	Structure moléculaire de quelques agents complexants du cadmium utilisés en médecine	12
<b>5</b>	Formule générale des 1,2-dithiole-3-thione	13
<b>6</b>	Structure cristalline des 1.2- dithiole-3-thione	13
<b>7</b>	Signal potentiel – temps, voltampérométrie cyclique à balayage linéaire	17
<b>8</b>	Grandeurs expérimentales mesurées par voltampérométrie cyclique pour un processus réversible dans lequel, par hypothèse, on effectue d'abord une réduction puis une oxydation.	18
<b>9</b>	Représentation schématique du circuit électronique d'un potentiostat.	18
<b>10</b>	dispositif expérimental pour les mesures à potentiel contrôlé	19
<b>11</b>	potentiostat-galvanostat utilisé pour la voltammétries.	21
<b>12</b>	cellule utilisée pour effectuer la voltammétries.	21
<b>13</b>	Transferts de masse et de charge au cours d'une électrolyse	24
<b>14</b>	Voltammogramme relatif au comportement du Cadmium en milieu aqueux 5mM sur électrode de CV ( $\Phi = 3 \text{ mm}$ ) à $v = 100 \text{ mv.s}^{-1}$	26
<b>15</b>	Voltammogramme relatif au comportement du cuivre en milieu aqueux 5mM sur électrode stationnaire de CV ( $\Phi = 3 \text{ mm}$ ) à $v = 100 \text{ mv.s}^{-1}$	27

<b>16</b>	Voltammogramme relatif au comportement du fer en milieu aqueux 5mM sur électrode stationnaire de CV ( $\Phi = 3$ mm) à $v= 100$ $\text{mv.s}^{-1}$	27
<b>17</b>	Voltammogramme relatif au comportement l'argent en milieu aqueux 5mM sur électrode stationnaire de CV ( $\Phi = 3$ mm) à $v= 100$ $\text{mv.s}^{-1}$	28
<b>18</b>	structures des composés dithioliques utilisés	29
<b>19</b>	Voltammogramme relatif au comportement du 3-méthylthio-5-(p-méthoxyphenyl)-1,2-dithiole-ylum anion( $\Gamma$ ). en milieu aqueux 5mM sur électrode stationnaire de CV ( $\Phi = 3$ mm) à $v= 100$ $\text{mv.s}^{-1}$ .	30
<b>20</b>	Voltammogramme relatif au comportement du 3-méthylthio-4-tolyl-1,2-dithiolethioone anion ( $\text{CH}_3\text{SO}_4^-$ ). en milieu aqueux 5mM sur électrode stationnaire de CV ( $\Phi = 3$ mm) à $v= 100$ $\text{mv.s}^{-1}$	31
<b>21</b>	Voltampérométrie du <u>1</u> et en présence de $\text{Cd}^{+2}$ dans un milieu aqueux.	32
<b>22</b>	Voltampérométrie du <u>2</u> et en présence de $\text{Cd}^{+2}$ dans un milieu aqueux	32
<b>23</b>	Voltammogramme relatif au comportement de 3-méthylthio-5-(p-méthoxyphenyl)-1,2-dithiole-ylum anion( $\Gamma$ ) dans un milieu aqueux sur électrode stationnaire de CV ( $\Phi = 3$ mm) à différent vitesse.	34
<b>24</b>	Evolution de l'intensité de pic de réduction du 3-méthylthio-5-(p-méthoxyphenyl)-1,2-dithiole-ylum anion( $\Gamma$ ) en fonction de la racine carrée de vitesse de balayage.	34

### *Liste des schémas*

<i>Schéma</i>	<i>Titre</i>	<i>page</i>
<b>1</b>	Représentation des étapes de réduction d'un composé dithiolethione	29
<b>2</b>	oxydation des espèces reconduit aux composés dithioliques initiaux	30
<b>3</b>	mécanisme proposé de la complexation de composés dithiolique	33

# SOMMAIRE

<b>Introduction générale</b> .....	<b>1</b>
 <b>Chapitre I : Les cations métalliques dans l'environnement et les propriétés des composés dithioliques</b>	
<b>I-Introduction</b> .....	<b>4</b>
<b>I-1-Enjeux de la détection des cations métalliques</b> .....	<b>4</b>
<b>I-1-1-Origine des métaux dans l'environnement</b> .....	<b>4</b>
<b>I-1-1-1- Apports telluriques naturels : érosion, transport, sédimentation</b> .....	<b>4</b>
<b>I-1-1-2-Autres apports d'origine naturelle</b> .....	<b>6</b>
<b>I-1-1-3-Devenir des métaux dans l'environnement aquatique</b> .....	<b>6</b>
<b>I-1-2-Comportement des métaux et biodisponibilité</b> .....	<b>7</b>
<b>I-1-3-Cations métalliques dans les processus biologiques</b> .....	<b>8</b>
<b>I-1-4-Mécanismes biologiques de défense contre les surcharges en métaux et traitement thérapeutique des intoxications</b> .....	<b>10</b>
<b>I-1-4-1-Surcharge en cuivre</b> .....	<b>11</b>
<b>I-1-4-2-Surcharge en cadmium</b> .....	<b>12</b>
<b>I-2-Composés dithioliques</b> .....	<b>12</b>
<b>I-2-1-Définition</b> .....	<b>12</b>
<b>I-2-2-Structure cristalline</b> .....	<b>13</b>
<b>I.2.3.Propriétés thérapeutiques</b> .....	<b>13</b>
<b>I-2-4 -Propriétés physiques</b> .....	<b>14</b>
<b>I-2-5-Propriétés spectrales</b> .....	<b>14</b>

## **Chapitre II : notion électrochimique sur la voltamétrie cyclique**

<b>II. Introduction</b> .....	<b>16</b>
<b>II.1.Techniques électrochimiques voltampérométriques</b> .....	<b>16</b>
<b>II.1.1 Technique de voltampérométrie cyclique</b> .....	<b>16</b>
<b>II-1-1-Principe de voltampérométrie cyclique</b> .....	<b>18</b>
<b>II-1-3 -Choix de l'électrolyte support et le solvant</b> .....	<b>19</b>
<b>II-1-3 -1-Electrolyte support</b> .....	<b>19</b>
<b>II-1-3-2-Solvant</b> .....	<b>20</b>
<b>II-1-4-Avantages de la voltampérométrie cyclique</b> .....	<b>20</b>

## Chapitre III : Partie expérimentale

<b>III –Introduction .....</b>	<b>21</b>
<b>III-1- Matériels utilisés .....</b>	<b>21</b>
<b>III-2- Produits chimiques .....</b>	<b>22</b>
<b>III-3- Dépôts électrolytiques de métaux .....</b>	<b>22</b>
<b>III-4- Mécanisme d'électrodéposition .....</b>	<b>23</b>
<b>III-5-Cristallisation .....</b>	<b>24</b>
<b>III-6- comportement des métaux en milieu aqueux .....</b>	<b>24</b>
<b>III-7- Electrode à disque tournante .....</b>	<b>25</b>
<b>III-8- comportement électrochimique de dithioles en milieu aqueux .....</b>	<b>28</b>
<b>III-9- Effet des ions métalliques sur le comportement électrochimique de dithioles .....</b>	<b>31</b>
<b>III-9-1- Mécanisme de réduction .....</b>	<b>33</b>
<b>III-10- Evolution des voltammogrammes en fonction de la vitesse de balayage .....</b>	<b>33</b>
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>36</b>
<b>Référence .....</b>	<b>38</b>



# Introduction générale

Les éléments métalliques sont des constituants naturels de la croûte terrestre qui peuvent se disséminer, notamment dans l'environnement aquatique, par l'intermédiaire de phénomènes tels que l'érosion ou le volcanisme. Indépendamment de tout apport anthropique, de grandes différences (plusieurs ordres de grandeur) peuvent ainsi être observées dans les concentrations naturelles des masses d'eau selon la nature géologique du bassin versant ou la proximité d'une éventuelle activité volcanique. Certains écosystèmes sont ainsi naturellement très riches en éléments métalliques alors que d'autres ne le sont pas [1].

La conception de capteurs chimiques pour la détection et le dosage d'espèces cationiques dans des échantillons réels et sur site révèle toute son importance si l'on considère le rôle primordial joué par les cations métalliques dans les processus environnementaux et biologiques.

Plusieurs approches analytiques sont possibles, en particulier les méthodes optiques (spectroscopies d'absorption et d'émission) et les méthodes électrochimiques. Au cours de ce travail, nous nous sommes tout particulièrement intéressés à l'approche électrochimique pour l'analyse de cations métalliques : la reconnaissance électrochimique cationique et la redissolution anodique.

La reconnaissance électrochimique cationique est une approche originale et prometteuse, basée sur le principe de la reconnaissance moléculaire. Cette méthode nécessite la conception de récepteurs moléculaires synthétiques, capables de complexer sélectivement un cation cible. Ces récepteurs doivent en outre être fonctionnalisés par une unité signalétique rédox capable de rendre compte qualitativement et quantitativement de l'évènement de complexation.

Le mémoire que nous présentons se divise en trois chapitres:

- **Le premier chapitre:** présentation des cations métalliques et leur utilité dans les processus environnementaux et biologiques avec un petit rappel sur les propriétés des composés dithioliés.
- **Le deuxième chapitre:** contient quelques notions fondamentales sur la technique électrochimie utilisée.

- **Le troisième chapitre** nous étudions l'électrodéposition des métaux dans un milieu aqueux, le comportement électrochimique de quelques sels dithioliques dans le même milieu et l'effet des ions métalliques sur le comportement électrochimique des composés dithioliques par la voltammétrie cyclique.

*Chapitre I:  
Cations métalliques dans les processus  
environnementaux et Propriétés des composés  
dithioliques.*

## **I-Introduction:**

Dans ce chapitre nous présenterons, au travers d'exemples significatifs, le rôle joué par les cations métalliques dans les processus environnementaux et biologiques, ainsi que le développement des chélateurs thérapeutiques en cas d'intoxication par ces métaux. Puis nous verrons un petit rappel sur des composés dithioliques.

### **I-1-Enjeux de la détection des cations métalliques:**

La détection des cations métalliques a toute son importance dans deux domaines : l'environnement et la médecine. En effet, la présence de cations métalliques dans les écosystèmes influe directement sur la santé des êtres vivants. Le développement de nouvelles méthodes de détection et de dosage de ces espèces cibles est donc un objectif de première importance.

#### **I-1-1-Origine des métaux dans l'environnement:**

##### **I-1-1-1- Apports telluriques naturels : érosion, transport, sédimentation:**

Les métaux sont naturellement présents dans la croûte terrestre. Ce sont des éléments lourds, concentrés dans le magma granitique. Les métaux sont également présents dans tous les compartiments de l'environnement, mais en général en quantités très faibles (traces). Depuis la formation de la Terre, ils suivent un cycle géochimique qui conduit à une distribution hétérogène de leur concentration à la surface du globe [1].

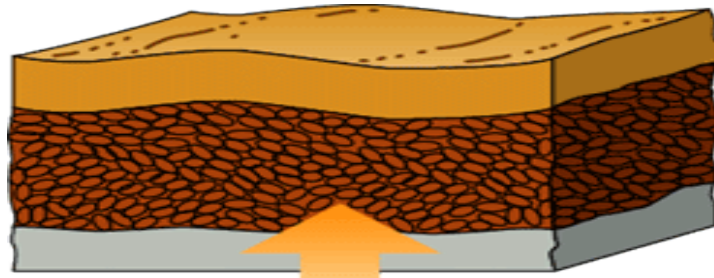
- les métaux fixés dans les roches sous forme d'oxydes ou de silicates sont peu altérables chimiquement ; les oxydes et silicates métalliques sont libérés de la roche par érosion et transportés sous forme de particules [2].
- les métaux présents dans les roches sous forme de sulfures et de carbonates sont au contraire attaqués chimiquement et très facilement dissous dans l'eau. L'eau transporte en aval les débris rocheux et les divers sels solubilisés. En plaine, lorsque le courant de l'eau devient insuffisant pour assurer le transport des particules rocheuses, celles-ci s'accumulent dans le lit du cours d'eau : il y a sédimentation [2].

Les métaux dissous dans l'eau, notamment ceux apportés ultérieurement par l'activité humaine, ont tendance à s'adsorber à la surface des particules en suspension. Ces métaux

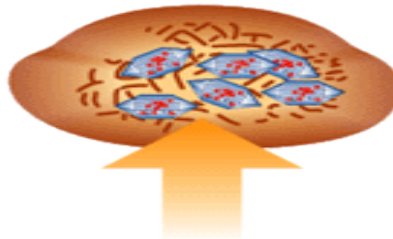
Adsorbés peuvent être remis en solution en cas de changement des conditions physicochimiques du milieu [2].

Les métaux s'adsorbent en particulier très facilement sur les argiles, très fines particules d'aluminosilicates. L'adsorption est également favorisée lorsque les concentrations en matière organique sont élevées [2].

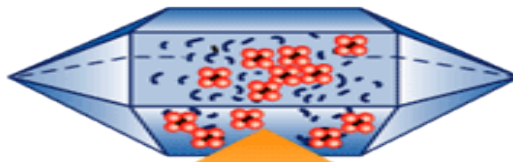
**Ensemble  
rocheux**



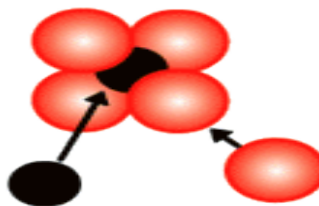
**Roche**



**Minéral**



**Éléments chimiques**



**Figure 1: métaux à la roche [3].**



**Figure 2: roche de Limonite (ou hématite brune) ( $\text{HfeO}_2$ ) qui contient 62,85 % fer [4].**

### **I-1-1-2-Autres apports d'origine naturelle:**

Des apports de métaux par la voie atmosphérique existent également : volcanisme, érosion et transport éoliens de poussières, transport d'aérosols d'origine océanique, feux de forêts, etc. Certaines eaux souterraines, en particulier dans les régions volcaniques ou dans les nappes profondes, sont très riches en métaux. Pour le cas particulier des eaux marines, l'activité tectonique et le volcanisme sous-marins sont également à l'origine d'un apport en éléments métalliques important [5].

### **I-1-1-3-Devenir des métaux dans l'environnement aquatique:**

Les différentes formes chimiques sous lesquelles peuvent être retrouvés les métaux, dépendent de la physico-chimie du milieu. Par exemple, les métaux dissous peuvent précipiter en cas de changement de pH ou de conditions redox, ce qui peut être le cas au niveau des zones de confluences de cours d'eau par exemple. A mesure que le cours d'eau grandit, la concentration en carbone organique dissous augmente, ce qui favorise la formation de complexes stables entre les métaux et la matière organique. Par ailleurs, par l'activité bactérienne les conditions peuvent devenir anoxiques et réductrices ; les métaux tendent alors à précipiter sous forme de sulfures métalliques. C'est également dans ces conditions réductrices que le mercure est méthylyé par des bactéries, puis très fortement accumulé par les organismes vivants [5].

### **I-1-2-Comportement des métaux et biodisponibilité:**

Dans les milieux aqueux, les métaux sont présents sous différentes formes chimiques. Ils peuvent être complexés par différents types de ligands présents dans ces milieux :

- les éléments et composés chimiques inorganiques ; parmi les ligands possibles pour les métaux, on trouve les anions suivants : chlorure, bromure, cyanure, nitrite, carbonate, hydroxyde, etc...
- les éléments et composés organiques (e.g. composés formant la matière organique dissoute,).

Il s'agit dans le premier cas de la complexation inorganique et de la complexation organique dans le second cas. Par analogie, on appelle également complexation avec le ligand biotique la fixation du métal par les organismes. L'interaction entre les organismes vivants et le métal dépend entre autres de la forme sous laquelle ce dernier se trouve dans le milieu. Les phénomènes de complexation faisant intervenir les métaux sont gouvernés par un ensemble de paramètres physico-chimiques. Ceux-ci modifient la spéciation des métaux, c'est-à-dire qu'ils influent sur la répartition des différentes formes chimiques métalliques, mais agissent également sur l'assimilation par les organismes vivants. Parmi ces paramètres, on peut citer le pH, le potentiel d'oxydoréduction et bien sûr la quantité de ligands disponible (aussi appelée capacité complexante). C'est ainsi que, dans la plupart des cas, les concentrations métalliques totales (voir définitions dans le tableau 1) sont connues pour être de mauvais indicateurs d'effets sur les organismes du compartiment aquatique [6].

Pour quelques métaux (e. g. Ag, Cd, Cu, Ni, Pb, Zn), les concentrations en ions métalliques libres ainsi que celles de certains complexes sont, semble-t-il, principalement responsables de la toxicité [7].

<b>Métal total</b>	Quantité totale de métal, sous toutes ses formes. Le métal total englobe à la fois les quantités fixées sur les particules (métal particulaire) et celles dissoutes dans le milieu (métal dissous).
<b>Métal Particulaire</b>	Quantité de métal fixée sur des particules retenues par un filtre de 0,45 µm.
<b>Métal «libre»</b>	Espèce métallique la plus simple, sous sa forme ionisée, accompagnée, en solution aqueuse, de sa sphère d'hydratation. Les espèces «libres»appartiennent à la fraction métallique dissoute.

**Tableau 1: quelques définitions des termes fréquemment utilisés pour qualifier la fraction des métaux mesurée dans l'eau [6].**

Certains auteurs considèrent qu'un métal est biodisponible s'il est assimilable par les organismes, pour d'autres il faut en plus qu'il soit susceptible d'induire un effet :

- Selon Newman et Jagoe, la biodisponibilité est définie comme la possibilité qu'un contaminant soit assimilé et/ou adsorbé sur un organisme vivant [8].
- Selon Campbell, un métal est considéré comme biodisponible quand il est assimilé par un organisme et peut entraîner un effet sur celui-ci.

Les effets biologiques associés aux métaux (M) ont souvent été reliés à la concentration de l'ion métallique libre ( $M^{n+}$ ) mais aussi à celles de certaines formes complexées à des ligands inorganiques et organiques [7].

Des méthodes d'analyse de ces différentes formes chimiques, c'est à dire d'évaluation des concentrations en ions libres et en complexes inorganiques et organiques, sont donc nécessaires à une bonne interprétation des effets des métaux sur les organismes vivants.

### **I-1-3-Cations métalliques dans les processus biologiques:**

Les éléments métalliques ont en effet la propriété de se fixer sur des protéines et ainsi de modifier la structure moléculaire et le mode d'action de ces dernières. Ces modifications de structure peuvent être essentielles à la bonne fonctionnalité de certaines protéines (enzymes, pigments respiratoires), ou au contraire induire un effet toxique en les inactivant. Les organismes sont capables, dans une certaine mesure, d'utiliser et de réguler les concentrations en métaux qui leur sont essentiels. Des effets toxiques apparaissent lorsque cette régulation ne peut plus avoir lieu [7].

En résumé, certains métaux sont donc indispensables aux organismes vivants alors que d'autres, en revanche, ne sont pas essentiels. La toxicité, même à de très faibles concentrations, de certains de ces métaux non essentiels (cadmium, plomb) est reconnue alors que les métaux essentiels peuvent également devenir dangereux à de fortes concentrations (zinc, cuivre). On ne soupçonne que les métaux non essentiels interviennent dans les voies métaboliques d'éléments essentiels de structure chimique apparentée, nuisant ainsi aux fonctions de ces éléments. Inversement, les métaux essentiels peuvent modifier les effets nocifs des éléments toxiques (Tableau 2).



<b>Métaux</b>	<b>Fonctions biologiques</b>	<b>Toxicité</b>	<b>Commentaires</b>
<b>Fer</b>	Essentiel pour tous les organismes.	Une consommation excessive peut provoquer de la sidérose et des dommages aux organes à cause d'un stockage excessif de fer (hémochromatose)	Elément très abondant (5% de la croûte terrestre) ; ne peut pas être disponible aux pH élevés.
<b>Cobalt</b>	Essentiel pour de nombreux organismes, y compris les mammifères.	Très toxique pour les plantes et modérément toxiques pour les mammifères par injection intraveineuse.	–
<b>Manganèse</b>	Essentiel pour tous les organismes actifs de nombreuses enzymes.	Modérément toxique.	–
<b>Cuivre</b>	Essentiel pour tous les organismes constituant des enzymes redox et de l'hémocyanine.	Très toxique pour la plupart des plantes ; extrêmement toxique pour les invertébrés, modérément pour les mammifères.	Pollution par les fumées industrielles et peut être par l'utilisation de l'agriculture. La maladie de Wilson, provoque une augmentation toxique du stockage du cuivre.
<b>Zinc</b>	Essentiel pour tous les organismes. Utilisé par plus de 70 enzymes.	Modérément à légèrement toxique.	Pollution par les fumées industrielles, peut provoquer des affections pulmonaires.
<b>Cadmium</b>	Début de preuve du caractère essentiel à l'état d'ultra traces chez les rats.	Modérément toxique pour tous les organismes ; poison cumulatif chez les mammifères.	A provoqué des maladies graves (« itai itai ») au Japon à cause de la pollution. Peut aussi poser des problèmes de pollution dans son association
<b>Plomb</b>	Aucune connue.	Très toxique pour la plupart des plantes ; poison cumulatif pour les mammifères. Inhibe la synthèse de l'hémoglobine chez les mammifères. Toxique du système nerveux central.	Polluant universel de l'atmosphère, concentré dans les zones urbaine, venant de la combustion du tétraéthylplomb dans l'essence ; empoisonnements dus à des pigments de peintures à base de plomb.

Tableau 2: fonctions et toxicité des métaux dans les éléments biologiques [9].

### I-1-4-Mécanismes biologiques de défense contre les surcharges en métaux et traitement thérapeutique des intoxications:

L'étude des mécanismes biologiques de défense contre les surcharges en métaux toxiques permet de concevoir des chélateurs synthétiques mimant les molécules naturelles de défense des êtres vivants. La conception de chélateurs à visée thérapeutique nécessite de plus la connaissance parfaite de la sélectivité du ligand synthétisé et de la stabilité du complexe métal-ligand [10, 11]. La théorie HSAB (Hard and Soft Acids and Bases) développée par Pearson [12, 13] permet de prévoir l'affinité d'un ligand pour le métal cible. Selon cette théorie, l'interaction entre deux entités est assimilée à un équilibre acide base. Les ions ou les atomes aisément polarisables sont considérés comme mous, tandis que ceux qui possèdent une densité de charge plus élevée sont dits durs car leur nuage électronique est moins apte à se déformer. Dans le premier cas, les liaisons formées possèdent un caractère covalent contrairement au second, où la liaison est de type ionique. Les ions susceptibles d'être présents dans l'eau du robinet, ainsi que certains métaux toxiques, peuvent être ainsi répartis en trois catégories rappelées dans le tableau 3. L'affinité d'un ion métallique pour un atome donneur peut ainsi être prévue puisqu'un métal mou se lie préférentiellement à des ligands mous (groupes thiol ou thiolate par exemple). Il en va de même pour les partenaires durs (amines, groupements oxygénés...) (Tableau 3).

Acides durs	Acides intermédiaires	Acides mous
Sn <sup>2+</sup> , Al <sup>3+</sup> , Sc <sup>3+</sup> , Ga <sup>3+</sup> , In <sup>3+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , As <sup>3+</sup>	Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup>	Ag <sup>+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup>
Bases dures	Bases intermédiaires	Bases molles
H <sub>2</sub> O, OH <sup>-</sup> , F <sup>-</sup> , CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Cl <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , ROH, RO <sup>-</sup> , R <sub>2</sub> O, NH <sub>3</sub> , RNH <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> .	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>-</sup> , NH <sub>2</sub> <sup>-</sup> , C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N, N <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , N <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> S, RSH, RS <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , SCN <sup>-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , R <sub>3</sub> P, CN <sup>-</sup> , CO, C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , H <sup>-</sup> , R <sup>-</sup>

Tableau 3: classification selon la théorie HSAB des cations métalliques susceptibles d'être contenus dans l'eau et de quelques groupes fonctionnels [12, 13].

Une partie de notre étude a été consacrée à l'électroanalyse des cations cuivre (II), cadmium (II). Nous allons voir plus en détail quels types de chélateurs thérapeutiques ont été et sont encore utilisés pour ces deux cations métalliques.

### I-1-4-1-Surcharge en cuivre:

Le cuivre est un métal doué de puissantes propriétés catalytiques. Il est incorporé à de nombreuses enzymes dont la plus importante, la cytochrome oxydase, active les processus respiratoires des cellules animales et végétales. Il intervient dans la synthèse de la lysyl oxydase (impliquée dans le processus de maturation des réseaux de collagène et d'élastine), dans celle du superoxyde dismutase (SOD), puissant antioxydant qui intervient aussi dans les processus anti-inflammatoires; la SOD protège les cellules des effets toxiques des radicaux libres et de la peroxydation lipidique [14]. Lors d'une intoxication à dose élevée, le cuivre s'accumule dans le foie et les organes nobles provoquant une hépatite, puis une cirrhose dite "cirrhose pigmentaire du cuivre". Des lésions des reins apparaissent (néphrite), ainsi que de l'ostéomalacie (responsable de fractures spontanées) et des lésions du système nerveux (qui provoquent des tremblements et de l'épilepsie). Une telle situation se rencontre dans la maladie de Wilson, maladie héréditaire rare et récessive, caractérisée par un déficit de la synthèse de la céruloplasmine, protéine plasmatique porteuse du cuivre. La toxicité aiguë est essentiellement le fait d'une inhalation accidentelle (fièvre des fondeurs) qui se manifeste par de la fièvre, une irritation des voies respiratoires, des maux de tête et des douleurs musculaires.

Le cuivre (II) est classé comme un acide intermédiaire (Tableau 4), et le traitement de l'intoxication par le cuivre fait appel à divers chélateurs possédant des fonctions amine et/ou thiol comme la D-pénicillamine ou la triéthylènetétramine (TRIEN) (Figure 3). La molécule de D-pénicillamine comporte un seul atome de soufre, mais l'azote du groupe amine peut également jouer le rôle de donneur d'électrons pour la complexation des ions cuivre (II). La TRIEN comporte quatre fonctions amine et possède des propriétés assez semblables à celles de l'EDTA (acide éthylène diamine tétraacétique), mais elle provoque une déficience en fer qu'il faut compenser.

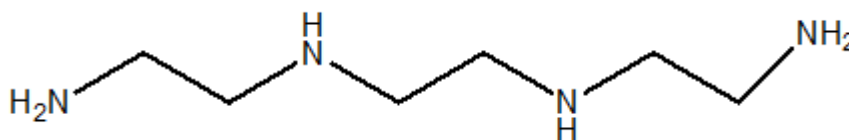
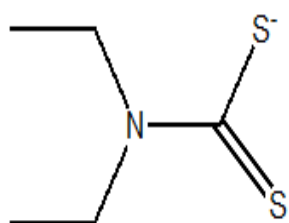


Figure 3: formule développée de la TRIEN (N,N'-bis(2-aminoéthyl)-1,2-éthanediamine).

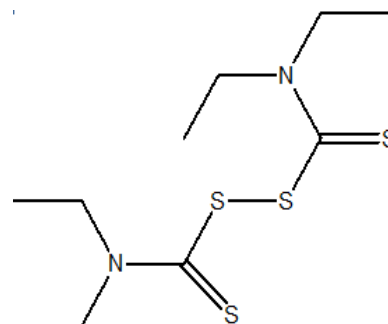
### I-1-4-2-Surcharge en cadmium:

Les divers composés du cadmium présentent des effets toxiques variables selon leur solubilité et donc leur facilité d'assimilation par l'organisme. Ainsi le chlorure de cadmium, qui est soluble, apparaît plus toxique que le sulfure de cadmium, très insoluble. La principale préoccupation vis-à-vis du cadmium correspond aux possibilités d'expositions prolongées et à de faibles doses. Les principales causes d'exposition au cadmium sont l'alimentation et le tabagisme. L'essentiel du cadmium ingéré provient de végétaux à feuillage vert, salades, choux, épinards et dans une moindre mesure des céréales. La principale voie d'élimination du cadmium est l'urine, mais cette élimination est très lente. L'accumulation du cadmium s'effectuant principalement dans les reins, cet organe est considéré de ce fait comme un organe "cible". Parmi les expositions professionnelles aux sels de cadmium, on peut noter la métallurgie du zinc, la production de pigments, la fabrication d'accumulateurs, ou le décapage de peintures.

Le cadmium (II) est classé comme un acide mou (tableau 4) et le traitement de l'intoxication par le cadmium fait appel à divers chélateurs soufrés, comme le 2,3-dimercapto-1-propanol(BAL), le 2,3-dimercapto-1-propanesulfonate de sodium (DMPS), la N-(2-mercaptopropyl)glycine, l'acide méso-2,3-dimercaptosuccinique(DMSA) le diéthylthiocarbamate de sodium ou le disulfirame (figure 4) [15, 16].



Na<sup>+</sup>



Diéthylthiocarbamate de sodium

Disulfirame

Figure 4: Structure moléculaire de quelques agents complexants du cadmium utilisés en médecine [17].

## I-2-Composés dithioliques :

### I-2-1-Définition:

Les 1,2-dithiole-3-thiones sont des composés hétérocycliques de formule générale (Figure 5). Ils sont obtenus par des réactions de sulfuration de divers précurseurs, à l'aide du soufre ou eu de P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> [18].

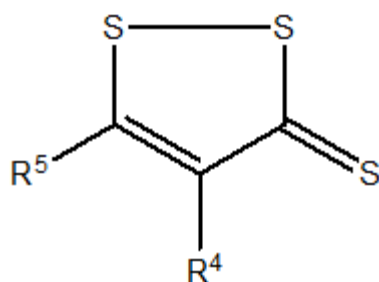


Figure 5: formule générale des 1,2-dithiole-3-thione

### I-2-2-Structure cristalline:

La structure cristalline des 1,2-dithiole-3-thiones a été étudiée par Zaslovski et Kodroshov et prouvée par la suite par RX. C'est grâce aux analyses faites par Kehle et Jefery sur ces structures que les longueurs des liaisons C=C, C=S et S-C ont été déterminées exactement [19].

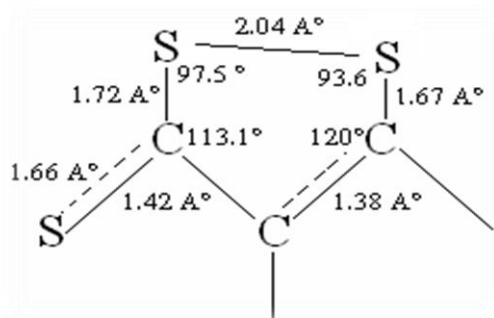


Figure 6: structure cristalline des 1,2-dithiole-3-thione

### I.2.3. Propriétés thérapeutiques:

Les dithiolethiones jouent un rôle très important dans plusieurs domaines, elles sont utilisées comme des promoteurs dans le champ de la pharmacologie ou la sulfarlem (ADT) a été utilisée pendant longtemps comme médicament thérapeutique aussi l'oltpiraz (OPZ) qui possède la propriété d'un inhibiteur efficace [20]. Aussi le composé diclofenac qui a été utilisé pendant longtemps comme anti-inflammatoire et traitement pour les malades du rhumatisme surtout chez les personnes âgées. Un grand nombre des dithiolethiones sont connus comme des agents chimioprotecteurs, et peuvent être accomplis par l'usage de produits chimiques naturels et synthétiques pour retarder, bloquer ou renverser le processus cancéreux.

Nous citons quelques dithiolethiones qu'elles sont utilisées actuellement comme des médicaments efficaces pour un grand nombre de maladies [21].

#### **I-2-4 -Propriétés physiques:**

Les plus parts des 1.2-dithiole-3-thiones ont des cristaux colorés, ceux qui sont substituées par des composés aromatiques ont des couleurs entre rouge et orange et ont des températures de fusion supérieur a ceux substitues par des composés aliphatique qui ont la couleur jaune.

Les plus lourds d'entre eux sont des huiles ; Elles sont très stable thermiquement, et sont inodore. La plus part des dithiolethiones sont insolubles dans les solvants polaire et peu soluble dans les solvants aliphatique et soluble dans les hydrocarbures aromatiques et dans l'acide sulfurique concentré [19].

#### **I-2-5-Propriétés spectrales:**

Les 1.2-dithiole-3-thiones absorbent dans le visible et l'ultraviolet (UV/VIS) par l'apparition des bandes intenses vers [225, 250, 335 et 417  $\mu\text{m}$ ] et absorbent dans l'infrarouge (IR) en ces types d'absorptions C = S (1050-1200 $\text{cm}$ ), C-S (2550-2600) et S-S (500-540).

L'étude spectrale par (RMN  $^1\text{H}$ ) de 4 ou 5-phényl-1.2-dithiole-3-thione a bien prouvé l'aromatisation de cycle dithiolique dont les protons appartiens au cycle apparaissent comme un pic dans la zone [6.86 à 8.27 ppm], et la transition de proton de la position 5 est plus grand que celle de la position 4 de cycle dithiolique [18].







*Chapitre II: Notions électrochimiques  
sur la voltamétrie cyclique*

### II. Introduction

L'électrochimie permet d'analyser les liens qui existent entre la chimie et l'électricité. Elle traite des réactions ou interviennent un ou plusieurs électrons, en particulier les réactions d'oxydo-réduction [22].

Chaque technique électrochimique étant différenciée par le régime de transport diffusif (modalités expérimentales employées) [22], nous présenterons seulement les rapports théoriques nécessaires à la compréhension de la méthode utilisée dans ce travail (voltampérométrie cyclique).

#### II.1. Techniques électrochimiques voltampérométriques

La connaissance des caractéristiques fondamentales d'une réaction électrochimique se fait au moyen de la mesure des variations du courant en fonction du potentiel appliqué aux bornes d'une cellule d'électrolyse. La détermination expérimentale de cette relation se traduit par l'obtention de figures appelées voltampérogrammes. Elle est l'objet de la voltampérométrie.

La voltampérométrie hydrodynamique et la voltampérométrie cyclique sont deux méthodes électroanalytiques basées sur des mesures dans des conditions de microélectrolyse dynamiques (hors équilibre), et utilisées à des fins d'analyse pour déterminer la nature et la concentration des espèces oxydables ou réductibles présentes, mettent en jeu des perturbations de l'électrode indicatrice constituant en des brusques variations de leurs potentiels ( $C \leq 10^{-3}$  mol/l) [22].

Les méthodes électrochimiques peuvent être classées selon deux groupes distincts: Les méthodes stationnaires et les non stationnaires (dites méthodes transitoires) [22].

##### II.1.1 Technique de voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique ou voltamétrie cyclique engendre des courants situés entre le nanoampère et le microampère. Selon le type d'informations désiré, un balayage simple ou multiple peut être exécuté. La trace du courant en fonction du potentiel appliqué fournit un graphe nommé voltampérogramme cyclique. Cette configuration impose à l'expérimentateur de manipuler au sein d'une solution non agitée. Il s'agit à ce moment de distinguer les systèmes réversibles des systèmes dits irréversibles. Elle est basée sur un balayage linéaire aller-retour du potentiel de l'électrode de travail (balayage triangulaire, Figure 5) [20].

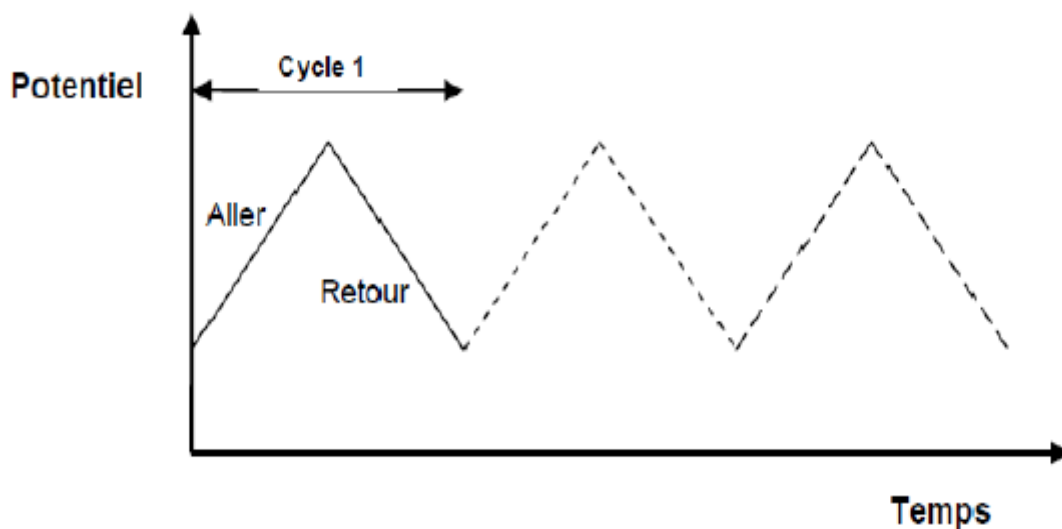


Figure 7: Signal potentiel – temps, voltampérométrie cyclique à balayage linéaire.

Pour obtenir un diagramme voltampérométrie cyclique le potentiel appliqué doit varier dans la solution, variation de courant électrique est mesurée par rapport à celle du potentiel. Ce type de voltammétrie est utilisé pour étudier les propriétés redox des structures d'interface, et de composés chimiques à l'interface de l'électrode [22].

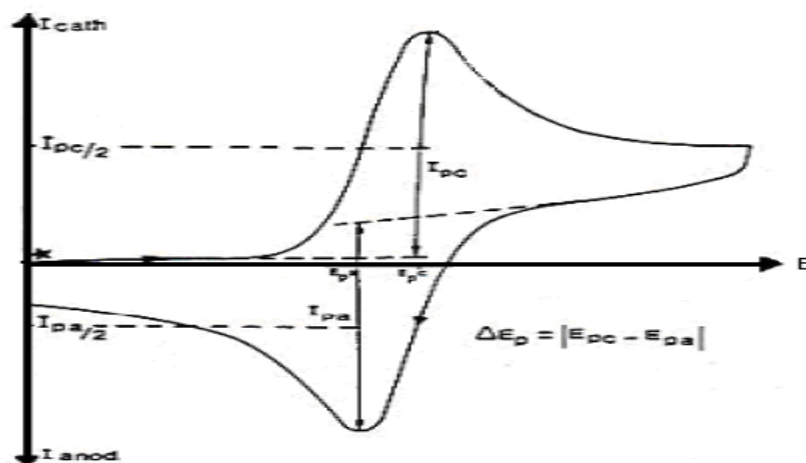


Figure 8: grandeurs expérimentales mesurées par voltampérométrie cyclique pour un processus réversible dans lequel, par hypothèse, on effectue d'abord une réduction puis une oxydation.

$E_{pc}$ ,  $E_{pa}$  : potentiels de pics cathodique et anodique.

$I_{pc}$ ,  $I_{pa}$  : courants de pics cathodique et anodique.

$E_{pc}/2$ ,  $E_{pa}/2$  : potentiels à mi-hauteur des pics cathodique et anodique.

$\Delta E_p$  : différence de potentiel  $E_{pc}$  et  $E_{pa}$  [23].

### II-1-1-Principe de voltampérométrie cyclique:

La voltampérométrie cyclique est une méthode expérimentale qui consiste à mesurer les variations du courant en fonction de la tension appliquée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence dans une cellule électrochimique. Cette méthode permet l'étude est la mise en évidence des composés intermédiaires peu stables. Elle est généralement utilisée pour la caractérisation des mécanismes réactionnels dans lesquels la diffusion est le seul mode de transport mis en jeu par la substance électroactive. Le potentiel est mesuré entre l'électrode de référence et l'électrode de travail et le courant est mesuré entre l'électrode de travail et la contre-électrode. Ces données sont ensuite tracées comme l'intensité ( $i$ ) fonction du potentiel ( $E$ ) [23].

### II-1-2-Composants:

Les unités de base d'un analyseur voltamétrique sont (*Figure 9*) :

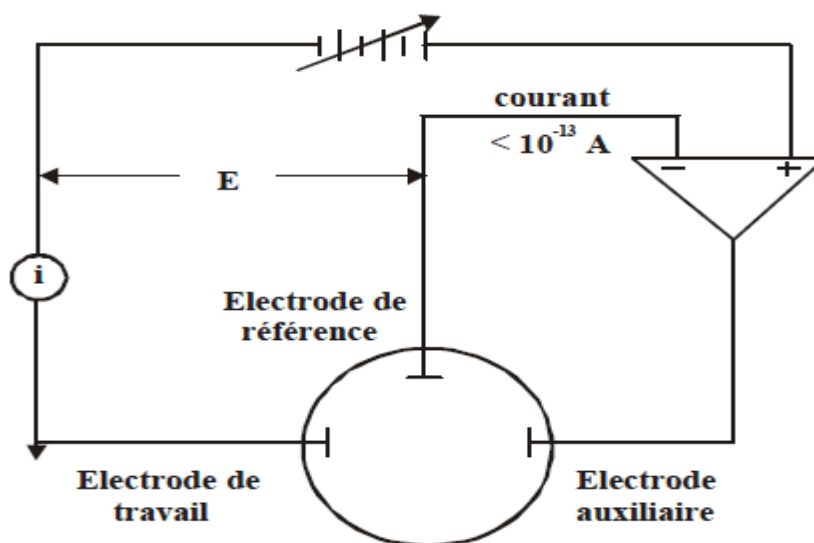


Figure 9 : Représentation schématique du circuit électronique d'un potentiostat [24].

- Une cellule basée sur un système à trois électrodes immergées dans la solution à analyser.
- Les trois électrodes sont:
  - une électrode de travail (parfois aussi appelée électrode indicatrice).
  - une électrode de référence.
  - une électrode auxiliaire (parfois aussi appelée contre-électrode).

- Un circuit électronique, appelé potentiostat, permettant de modifier le potentiel et d'enregistrer le courant (voire figure 10) du dispositif expérimental) .

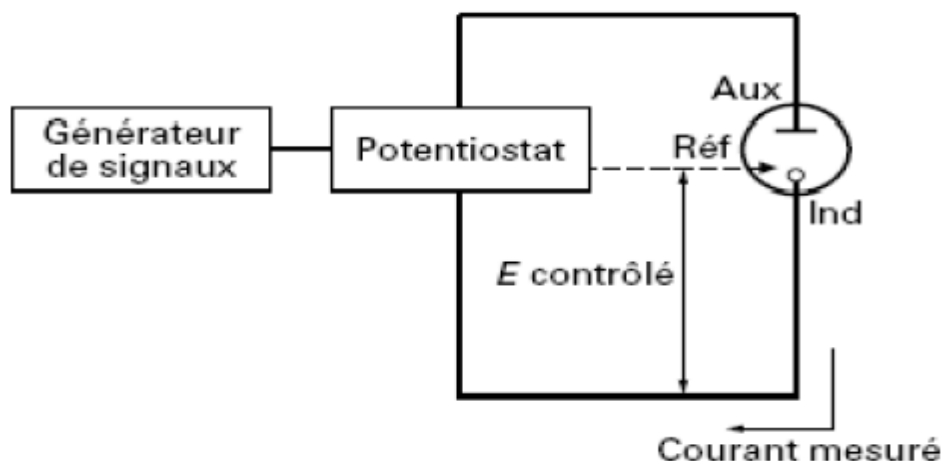


Figure 10: dispositif expérimental pour les mesures à potentiel contrôlé [24]

### II-1-3 -Choix de l'électrolyte support et le solvant:

#### II-1-3 -1-Electrolyte support:

Le choix de l'électrolyte support est fondé sur les propriétés suivantes :

- ✓ Il doit être assez soluble et dissocié dans les solvants d'étude, pour assurer une bonne conductibilité à une concentration de **50 à 100** fois plus grande que celle de l'espèce électroactive.
- ✓ La force ionique demeure constante, et la contribution de l'espèce électroactive du courant de migration est négligeable.
- ✓ Il ne doit pas interagir chimiquement avec l'espèce électroactive.
- ✓ Il ne doit pas interagir chimiquement avec les composés étudiés ni avec leurs produits de réduction.
- ✓ Son domaine d'électroactivité doit être le plus large possible [25].

#### II-1-3-2-Solvant:

Il ne doit être ni oxydable ni réductible dans le domaine de potentiel exploré, posséder une bonne stabilité thermique, solubiliser les espèces électroactive et l'électrolyte support, n'être pas trop visqueux et volatil pour éviter les variations de concentration pendant les mesures.

En tenant compte de ces caractéristiques, les solvants les plus appropriés sont les solvants frottements dissociant c'est-à-dire des constants diélectriques et moments dipolaires assez élevés [22].

#### **II-1-4-Avantages de la voltampérométrie cyclique:**

Parmi les principaux avantages de la voltampérométrie cyclique on peut citer :

- ❖ La rapidité des mesures.
- ❖ Les courbes obtenues peuvent être utilisées à des fins d'analyse pour déterminer la nature et la concentration des espèces oxydables ou réductibles présentes.
- ❖ La connaissance de l'évolution des voltampérogrammes lors d'une réaction permet d'en suivre le cours et ainsi de mettre au point, par exemple, des méthodes de détection ampérométriques ou potentiométriques.
- ❖ Les courbes voltamperométrique peuvent aussi être utilisées pour mesurer des paramètres de cinétique : soit de cinétique électrochimique soit de cinétique chimique lorsqu'une réaction chimique se trouve couplée à une réaction électrochimique.
- ❖ L'étude de la réoxydation des produits formés à l'électrode [25].

*Chapitre III :*  
*Partie expérimentale*

### III -Introduction

L'action des métaux sur des molécules organiques contenant un ou plusieurs atomes de soufre a donné lieu à de nombreux travaux qui témoignent de l'aptitude du soufre à se coordonner aux métaux de transition [26].

L'application des méthodes électrochimiques à l'étude des complexes organométalliques a connu durant les dernières années un essor considérable. Le développement de ces travaux de d'analyse s'appuie sur une connaissance approfondie des mécanismes électrochimiques réactionnels.

nombreux travaux ont en particulier montré l'intérêt de l'électrochimie dans l'étude des réactions chimiques catalysées par transfert d'électron.

#### III-1- Matériels utilisés

- ✓ potentiostat-galvanostat PGZ301 modèle voltalab 40 piloté par un logiciel de travail voltmaster4 du analytical Radiometer,



Figure 11: potentiostat-galvanostat utilisé pour la voltammétries.

- ✓ une cellule électrochimique constituée d'un bécher de 50cm<sup>3</sup> et qui contient les électrodes



Figure 12: cellule utilisée pour effectuer la voltammétries.



- électrode de travail ou s'effectué la réaction rédox, est une microélectrode de carbone vitreux de diamètre de 3 mm, attachée à une tige, lavée avant chaque enregistrement avec l'eau et nettoyé par un papier abrasif.
- électrode auxiliaire est une électrode de platine.
- électrode de référence ECS.

### **III-2- Produits chimiques**

Les composés chimiques utilisés au cours de notre travail étaient les produits suivants :

- ✓ sulfate de cuivre (**99%** ; Biochem)
- ✓ Nitrate d'argent (**99.8%** ; Biochem)
- ✓ chlorure de cadmium (**98%** ; Prolabo)
- ✓ chlorure de fer (**99%** ; Biochem)
- ✓ 3-méthylthio-5-(p-méthoxyphenyl)-1,2-dithiole-ylum anion(I)
- ✓ 3-méthylthio -4-tolyl-1,2-dithiole-ylum anion ( $\text{CH}_3\text{SO}_4^-$ )

### **III-3- Dépôts électrolytiques de métaux**

Le dépôt électrolytique est un procédé dans lequel un film métallique est appliqué sur un substrat métallique au moyen d'un courant électrique passant dans une solution contenant le substrat [28].

Le dépôt d'un film de métal différent du substrat modifie les propriétés de surface du support tant d'un point de vue décoratif que technologique. La présence d'une pellicule différente apporte une amélioration des propriétés de surface telle que protection contre la corrosion, aspect décoratif, résistance à l'usure, dureté, réflexivité thermique ou optique, conductivité électrique et thermique, facilité de nettoyage.

Le revêtement utilisé dépend des propriétés attendues. Malheureusement, tous les métaux ne peuvent être déposés. Seuls 14 métaux sont déposés commercialement en phase aqueux, on trouve l'argent, l'or, le cadmium, le cobalt, le chrome, le cuivre, le fer, le nickel, le plomb, le platine, le rhodium, l'étain et le zinc. Une fois le métal choisi, il faut encore que le dépôt soit d'épaisseur aussi constante que possible sur l'ensemble de la surface traitée, qu'il soit très adhérent au support, qu'il ait une granulation cristalline extrêmement fine. Pour ceci, il faut choisir des conditions opératoires adéquates, dans ce but, une bonne connaissance des processus électrochimiques est nécessaire [27].

### III-4- Mécanisme d'électrodéposition

Si un électrolyte contient un sel métallique, il est envisageable à un potentiel donné de déposer ce métal. Le processus d'électrocristallisation (**figure 14**) peut être décrit de manière simplifiée par les trois étapes suivantes:

- **Transfert de masse**

Ce transfert correspond à l'apport des ions hydratés du sein de la surface jusqu'à l'interface métal-solution.

Trois facteurs conjugués déterminent ce phénomène:

1. La migration des ions sous l'effet du champ électrique résultant de la différence de potentiel entre l'anode et la cathode;
2. La diffusion liée au mouvement d'espèce due au gradient de concentration au voisinage de l'interface électrode-solution tendant à compenser la concentration de matière à l'électrode;
3. La convection de la solution (agitation mécanique, thermique. . .).

- **Transfert de charge**

Depuis plusieurs décennies une polémique relative au transfert de charge aux électrodes demeure et deux courants se confrontent, le plus ancien datant des années 50. La théorie classique stipule que les ions contenus dans la double couche (zone très proche de l'électrode inférieure à 300 Å, considérée comme un condensateur) se dirigent directement sur la surface de l'électrode où ils se désolvatent, s'adsorbent et se déchargent. Cette neutralisation peut aussi s'effectuer par l'intermédiaire de plusieurs étapes élémentaires.

La théorie la plus majoritairement retenue, fut développée durant les années 60. Elle précise que l'ion solvaté vient s'adsorber sur la surface, et diffuse alors superficiellement sous la forme d'adion vers un site d'incorporation où il se décharge. La plus grande mobilité de l'adion devant celle de l'adatome, renforce le point de vue des partisans de cette théorie plus récente.

Par ailleurs, les transferts de charges s'effectuent le plus fréquemment en plusieurs réactions élémentaires faisant intervenir des espèces intermédiaires. La vitesse globale de décharge est alors déterminée par l'interdépendance de toutes ces réactions élémentaires.

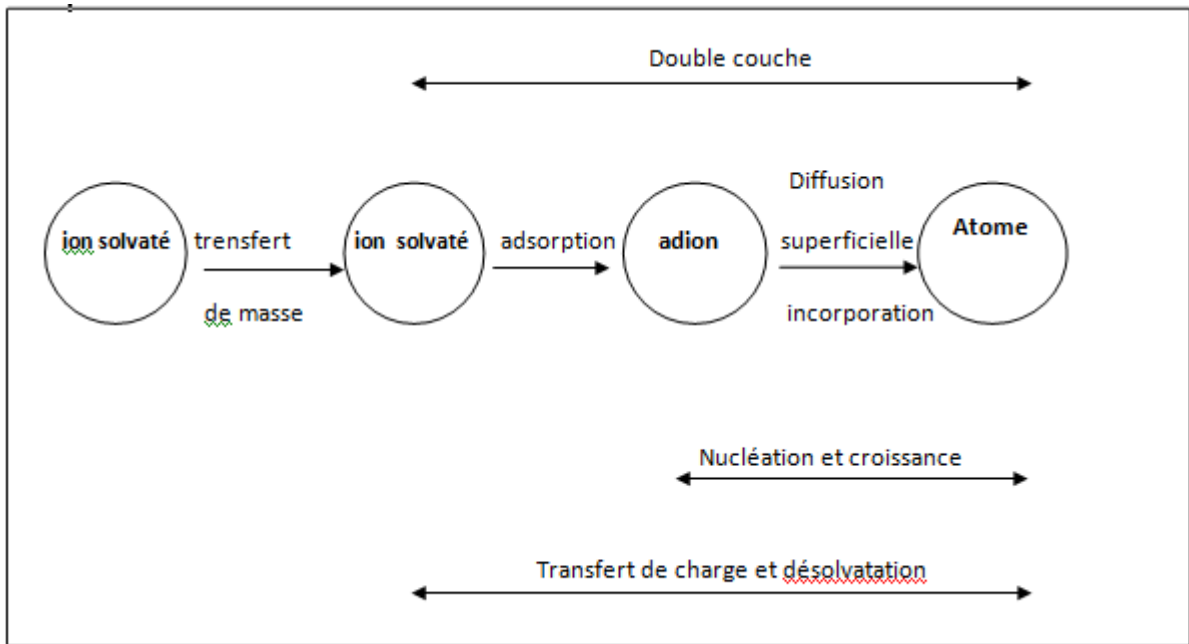


Figure 13: Transferts de masse et de charge au cours d'une électrolyse[29].

### III-5-Cristallisation

Le développement du réseau cristallin à partir des adions dépend maintenant substantiellement des aspects de la surface de l'électrode (nature, état de surface, contaminations, additifs, température, surtension..). L'adion se développant préférentiellement sur une surface plane, il diffuse alors vers une imperfection du réseau cristallin afin de s'y intégrer.

A part les trois étapes d'un processus s'électrodeposition détaillées ci-dessus, la formation d'un dépôt électrolytique nécessite aussi l'utilisation d'un bain de bonne conductivité et d'une satisfaisante stabilité dans l'objectif de reproductibilité. Les choix de potentiels de décharge, des densités de courant et d'agitations, constituent autant de paramètres à gérer et à déterminer afin d'obtenir des dépôts correspondant aux caractéristiques recherchées [28]

L'adjonction de certaines substances dans l'électrolyte peut engendrer des modifications de cinétiques et de croissances des dépôts. Ces additifs métalliques ou organiques permettent de modifier sensiblement les propriétés physico-chimiques des dépôts et de contrôler certaines caractéristiques (taille des cristaux, absence de piqûres. . .).

### III-6- comportement des métaux en milieu aqueux

La méthode consiste à enregistrer les voltammogrammes de solution des cations métalliques en régime de diffusion sur une électrode stationnaire avant l'addition des sels

dithioliques. Afin de couvrir le domaine des potentiels disponibles en milieu aqueux (H<sub>2</sub>O) nous avons étudié les sels des métaux ; le cuivre, le cadmium, le fer, l'argent. Les voltammogrammes ont été enregistrés avec un balayage des potentiels s'effectuant d'abord vers négatives puis inversion pour dissoudre les métaux électrodéposés sur l'électrode.

Les figures **14-15-16-17** montrent l'électroactivité des métaux (**M**) sur une électrode de carbone vitreux (CV). Les métaux présentaient un comportement électrochimique analogue. Sur une électrode tournante, les voltammogrammes comportaient une vague de réduction suivie d'un pic de redissolution anodique bien symétrique lors du balayage retour. Lors des balayages cathodiques des potentiels, l'électrodéposition du **M** débute à **E<sub>c</sub>** et atteint un palier de diffusion. Lors des balayages cathodiques, l'électrode de carbone vitreux se recouvre de métal. Lors de balayage retours, **M<sup>n+</sup>** se réduit facilement sur cette surface de métal. Il en résulte un croisement des courants cathodiques caractéristique d'un phénomène de nucléation. Ce croisement des tracés aller et retour correspond au fait à la formation de germes cristallins du métal **M** sur l'électrode utilisée. Le métal déposé lors du balayage cathodique est oxydé lors du balayage anodique. Cette oxydation se manifeste par la présence d'un pic de dissolution caractérisé par un décroissement du courant jusqu'à son annulation lorsque le métal électrodéposé disparaît totalement. Il est nécessaire d'effectuer plusieurs cycles afin d'avoir la reproductibilité des voltammogrammes

Les rapports des quantités de courant consommé lors de la redissolution anodique et lors de la réduction de métaux  $Q_a/Q_c$  sont représentés sur le tableau 4, proche de la valeur théorique de 1, pour d'autre, attendue pour un processus chimiquement réversible selon :



L'écart par rapport à la valeur théorique peut être attribué d'une perte de cristaux de **M** favorisée par la rotation de l'électrode. Un second cycle de potentiel ne redonne pas exactement le même voltammogramme dans la mesure où la surtension de nucléation change quelque peu du fait de la modification de l'état de surface subie par l'électrode lors du premier cycle [28].

### III-7- Electrode à disque tournante

L'électrode à disque tournante est un dispositif expérimental, particulièrement bien adapté pour l'étude des phénomènes de transport de masse. D'une part de varier facilement et de façon reproductible les conditions de transport, d'autre part, il représente un des cas rares de transport uniforme, car l'épaisseur de la couche de diffusion est indépendante du rayon. Pour

obtenir ce type de régime de diffusion hydrodynamique, l'électrode est mise en rotation autour de son axe longitudinal, à vitesse constante [28].

Le choix des conditions géométriques et hydrodynamiques (rayon du disque, vitesse de rotation élevée) permettent de négliger les effets de bord et de considérer la diffusion des espèces électroactives en solution vers la surface de l'électrode comme strictement perpendiculaire à la surface de celle-ci. Près de la surface de l'électrode, le liquide est entraîné dans la solution, et par action de la force centrifuge, se trouve expulsé vers la périphérie. Il se crée par suite une aspiration de liquide en direction de l'électrode, vers le centre du disque et perpendiculairement à celui-ci, cet écoulement se poursuivant vers la périphérie à la proche de l'électrod

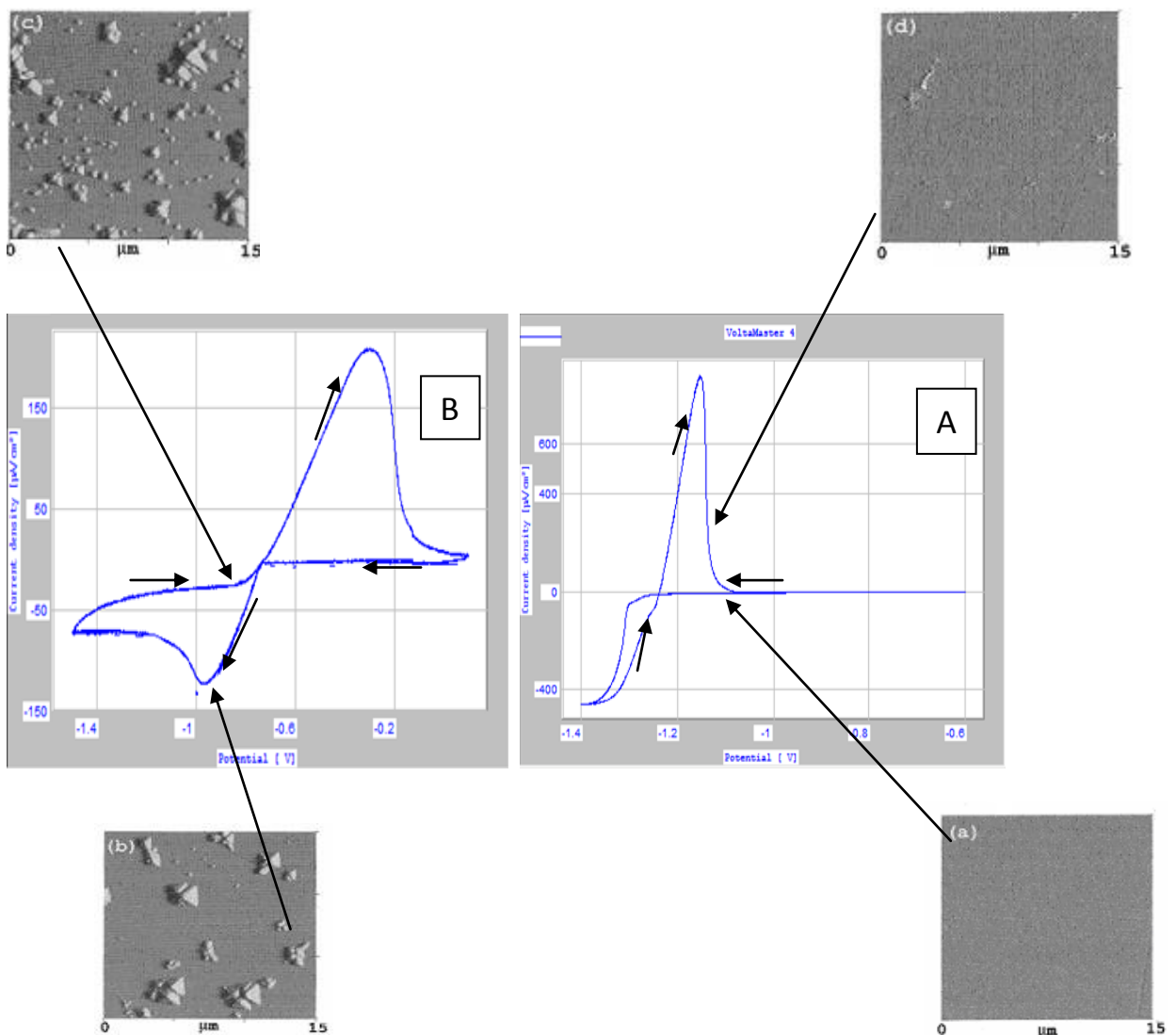


Figure 14 : Voltammogramme relatif au comportement du Cadmium en milieu aqueux 5mM sur électrode de CV ( $\Phi = 3 \text{ mm}$ ) à  $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$ .

A\_ sur électrode tournante ( $\omega = 2700 \text{ rpm}$ ).

B\_5mM sur électrode stationnaire.

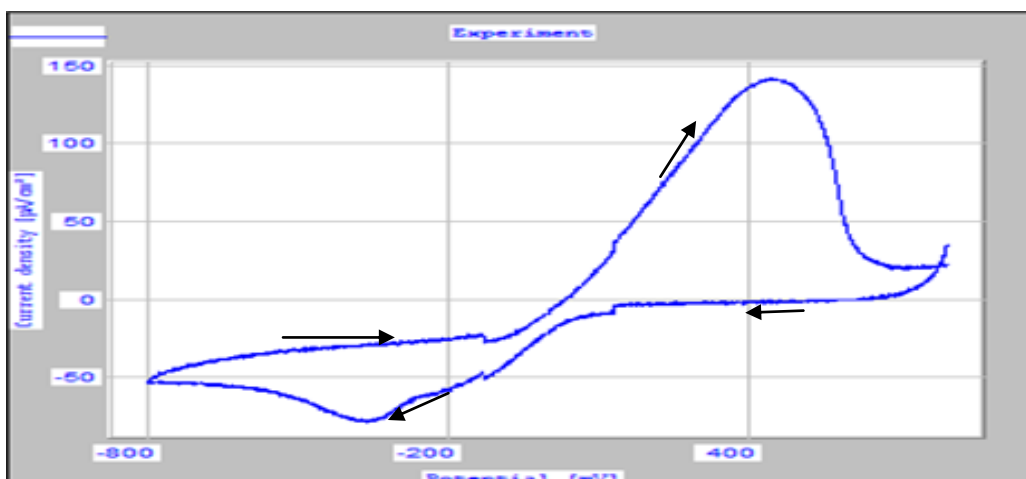


Figure 15 : Voltammogramme relatif au comportement du cuivre en milieu aqueux 5mM sur électrode stationnaire de CV ( $\Phi = 3$  mm) à  $v = 100$  mV.s<sup>-1</sup>.

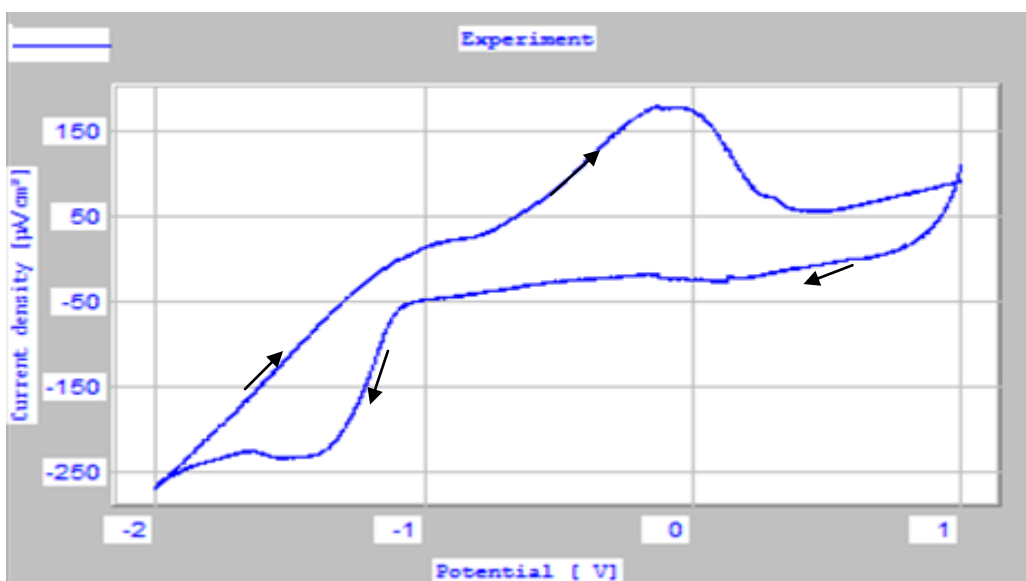


Figure 16 : Voltammogramme relatif au comportement du fer en milieu aqueux 5mM sur électrode stationnaire de CV ( $\Phi = 3$  mm) à  $v = 100$  mV.s<sup>-1</sup>.

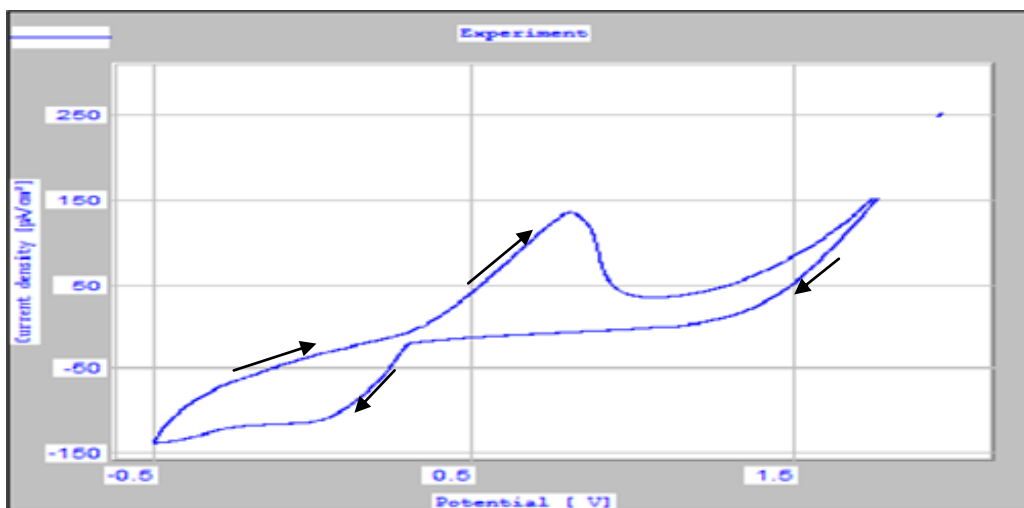


Figure 17 : Voltammogramme relatif au comportement l'argent en milieu aqueux 5mM sur électrode stationnaire de CV ( $\Phi = 3 \text{ mm}$ ) à  $v= 100 \text{ mV.s}^{-1}$ .

Ion métallique	$E_{p_c}$ (mV/ECS)	$I_{pc}$ ( $\mu\text{A}$ )	$E_c$ (mV/ECS)	$Q_a/Q_c$
$\text{Cd}^{2+}$	-994	-36.99	-125.7	0.71
$\text{Cu}^{2+}$	-365	-22.26	-193.4	0.81
$\text{Ag}^+$	-23	-32.95	-380	0.89
$\text{Fe}^{2+}$	-469	-66.32	-126.2	0.61

Tableau 4 : Valeurs caractéristiques des voltammogrammes des ions métalliques.

$E_c$ : c'est le potentiel du début de l'électrodeposition du metal considéré.

On remarque que l'argent et le cuivre se réduisent avant les dithioles utilisés tandis que les autres métaux étudiés se réduisent après les dithioles utilisés.

### III-8- comportement électrochimique de dithioles en milieu aqueux.

La Sulfarlem est utilisée en thérapeutique humaine depuis plus de 50 ans comme cholérétique et sialagogue. Elle connaît depuis quelques années un regain d'intérêt car la famille des 1,2-dithiole-3-thiones présentent in vivo des propriétés antioxydantes.

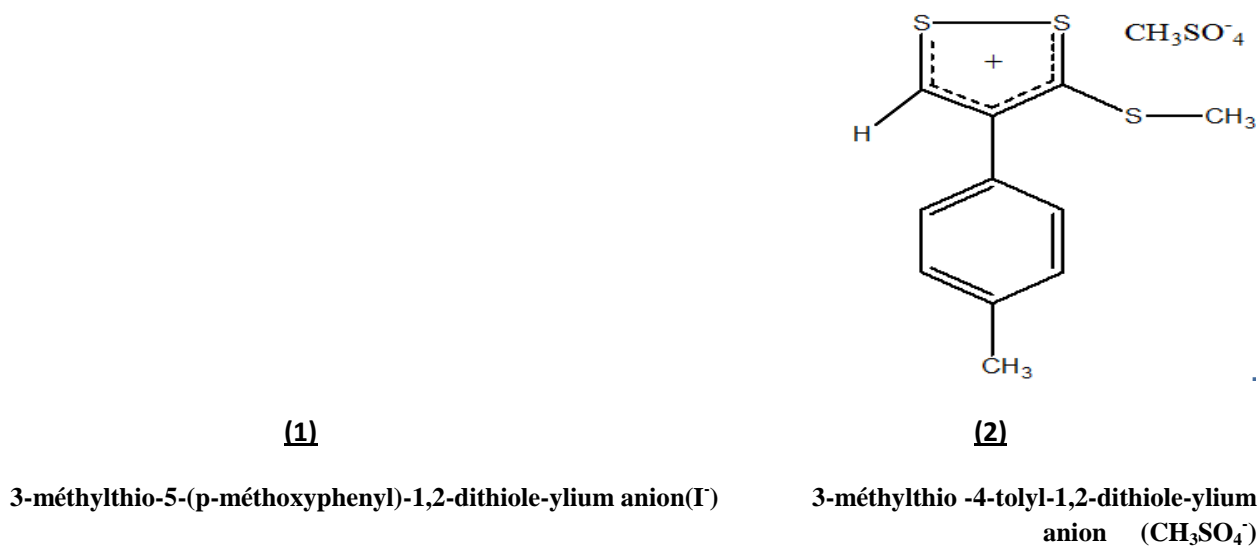


Figure 18 : structures des composés dithioliques utilisés

Les résultats expérimentaux sont bien décrit par le (schéma 1) montre les différentes étapes de réduction d'un composé dithiolylum.

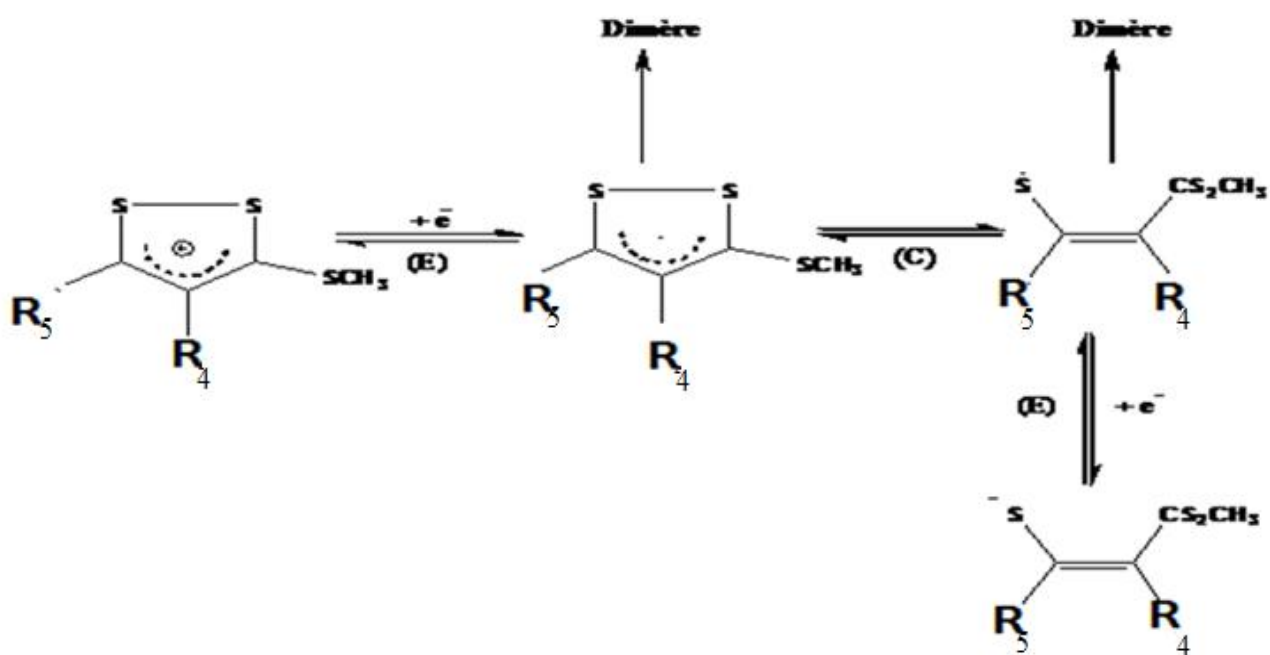
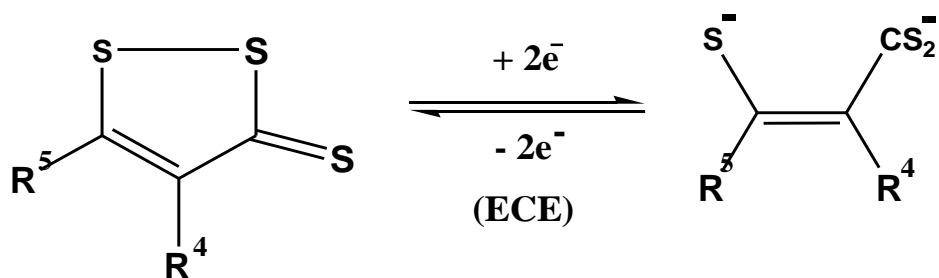


Schéma 1 : Mécanisme de réduction d'un composé dithiolylum



En effet, de selon ce qui a été formulée dans le mécanisme de la réduction des dithiolethione [29] que le transfert de deux électrons au même potentiel implique un mécanisme ECE au cours duquel une étape chimique (C) rend possible le transfert du second électron (E). L'étape chimique est nécessaire au transfert du deuxième électron. Cette étape est réversible de sorte que l'oxydation des espèces reconduit aux composés dithioliques initiaux (Shéma2)



Shéma2 : oxydation des espèces reconduit aux composés dithioliques initiaux.

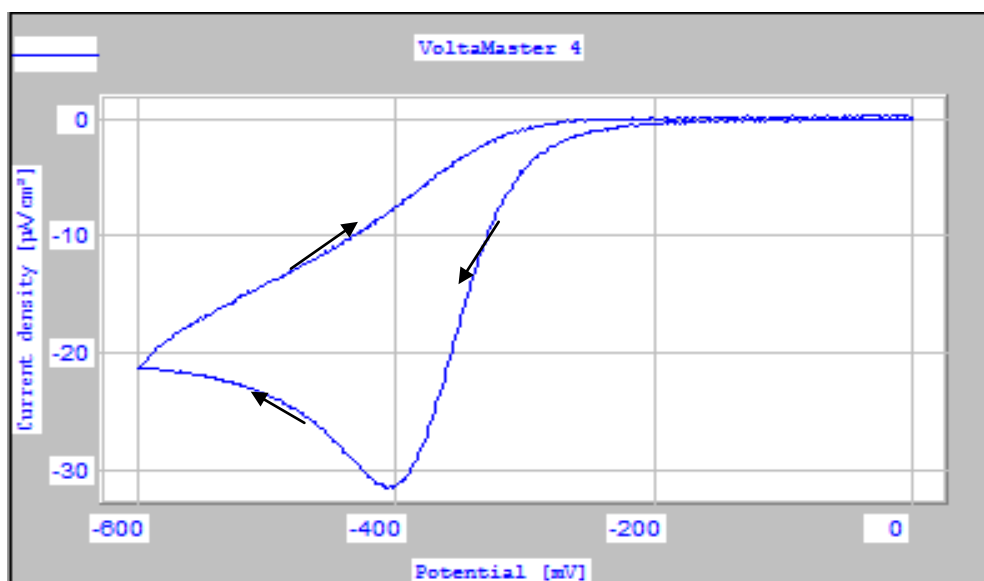


Figure 19 : Voltammogramme relatif au comportement du 3-méthylthio-5-(p-méthoxyphenyl)-1,2-dithiolethyl anion (I). en milieu aqueux 5mM sur électrode stationnaire de CV ( $\Phi = 3 \text{ mm}$ ) à  $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$ .

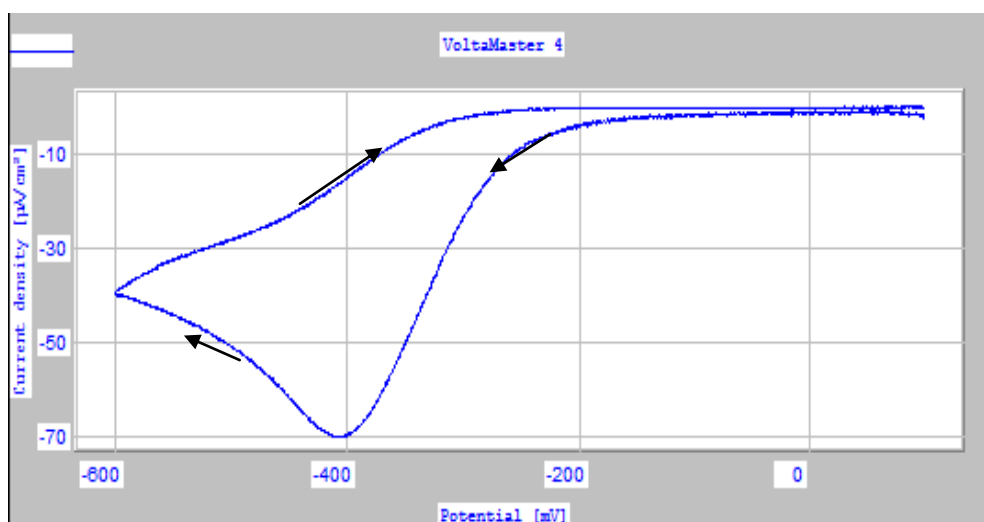


Figure 20 : Voltammogramme relatif au comportement du 3-méthylthio -4-tolyl-1,2-dithiole-ylum anion ( $\text{CH}_3\text{SO}_4^-$ ), en milieu aqueux 5mM sur électrode stationnaire de CV ( $\Phi = 3 \text{ mm}$ ) à  $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$

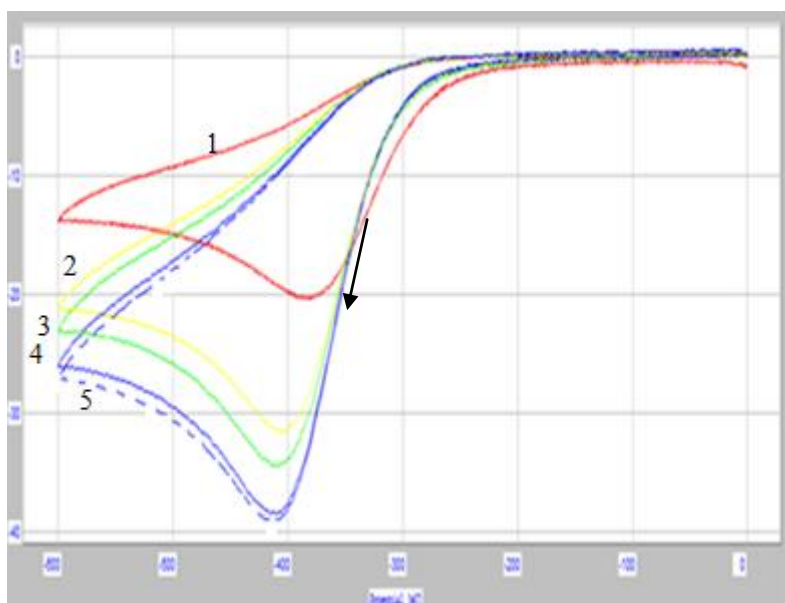
Substrat	$E_{p_c}$ (mV/ECS)	$I_{pc}$ ( $\mu\text{A}$ )	$E_c$ (mV/ECS)
(1)	-391.9	-9,85	-100.35
(2)	-515	-19,78	-302

Tableau 5 : Valeurs caractéristiques des voltammogrammes des composés dithioliques

### III-9- Effet des ions métalliques sur le comportement électrochimique de dithioles

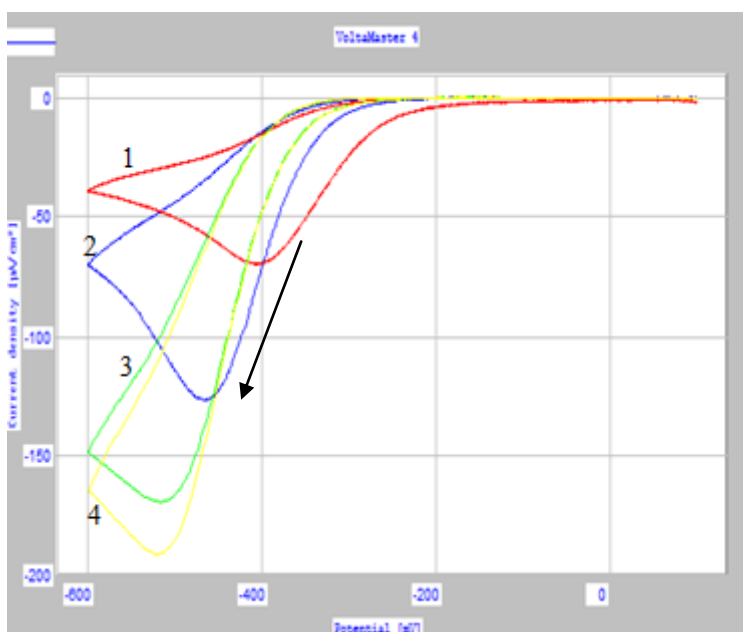
Les figures 21-22 montrent que l'addition croissante des ions  $\text{Cd}^{+2}$  entraîne lors de balayage cathodique une augmentation progressive des pics cathodiques.. Nous pensons que l'augmentation du courant des ces pics ces résulte de la formation d'une paire d'ion au niveau du radical anion intermédiaire qui favoriserait le transfert du second électron.

Figure 21 : Voltampérométrie du 1 3mM et en présence de  $\text{Cd}^{+2}$  dans un milieu aqueux sur électrode stationnaire de CV ( $\Phi = 3 \text{ mm}$ ) à  $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$ .



- 1** 3mM de 1
- 2** 3mM de 1+1mM de  $\text{Cd}^{+2}$
- 3** 3mM de 1+2mM de  $\text{Cd}^{+2}$
- 4** 3mM de 1+3mM de  $\text{Cd}^{+2}$
- 5** 3mM de 1+5mM de  $\text{Cd}^{+2}$

Figure 21 : Voltampérométrie du 1 3mM et en présence de  $\text{Cd}^{+2}$  dans un milieu aqueux sur électrode stationnaire de CV ( $\Phi = 3 \text{ mm}$ ) à  $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$ .



- 1** 3mM de 2
- 2** 3mM de 2+1mM de  $\text{Cd}^{+2}$
- 3** 3mM de 2+2mM de  $\text{Cd}^{+2}$
- 4** 3mM de 2+5mM de  $\text{Cd}^{+2}$

Figure 22 : Voltampérométrie du 2 3mM et en présence de  $\text{Cd}^{+2}$  dans un milieu aqueux. sur électrode stationnaire de CV ( $\Phi = 3 \text{ mm}$ ) à  $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$ .

### III-9-1- Mécanisme de réduction

Il est important de signaler que l'augmentation du courant cathodique des dithioles étudiés. Cette remarque nous permet de préciser le mécanisme ECE de la réduction à deux électrons des dithioles en présence de certains ions métalliques. Après le premier transfert électronique, les ions interviennent sur l'atome de soufre, ce qui entraîne une ouverture du cycle dithiolique et permet le transfert du second électron. Cette constatation vient à l'appui du mécanisme proposé (schéma 3).

En effet, selon le schéma 3 la complexation de quelques dithiolethiones est possible dans la mesure où la réaction de coupure de la liaison S-S du cycle dithiolique est favorisée par rapport à la réaction de dimérisation, ce mène à la formation d'un dianion

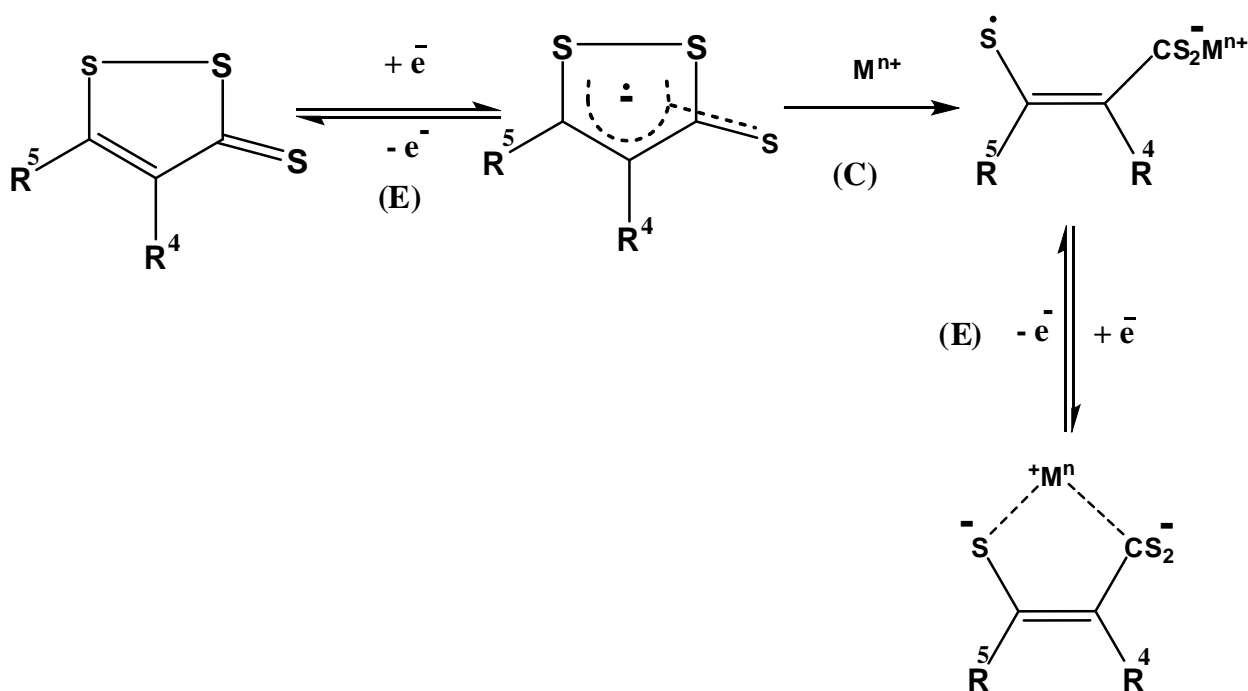


Schéma 3 : mécanisme proposé de la complexation de composés dithiolique .

### III-10- Evolution des voltammogrammes en fonction de la vitesse de balayage

L'étude en fonction de la vitesse de balayage ( $V$ ) est particulièrement intéressante puisque  $V$  est le paramètre électrochimique que nous pouvons facilement faire varier expérimentalement. L'évolution des voltammogrammes obtenus pour différentes vitesses de balayage de 3-méthylthio-5-(p-méthoxyphényl)-1,2-dithiole-ylum anion ( $\Gamma$ ) à 0,30 mM. L'augmentation de la vitesse de balayage  $V$  s'accompagne d'un élargissement des pics et d'un décalage des potentiels de pic.

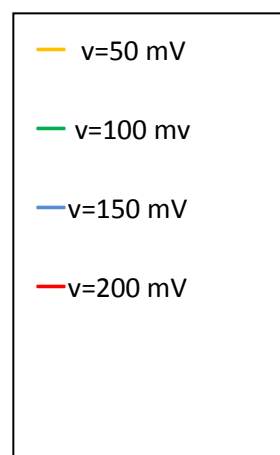
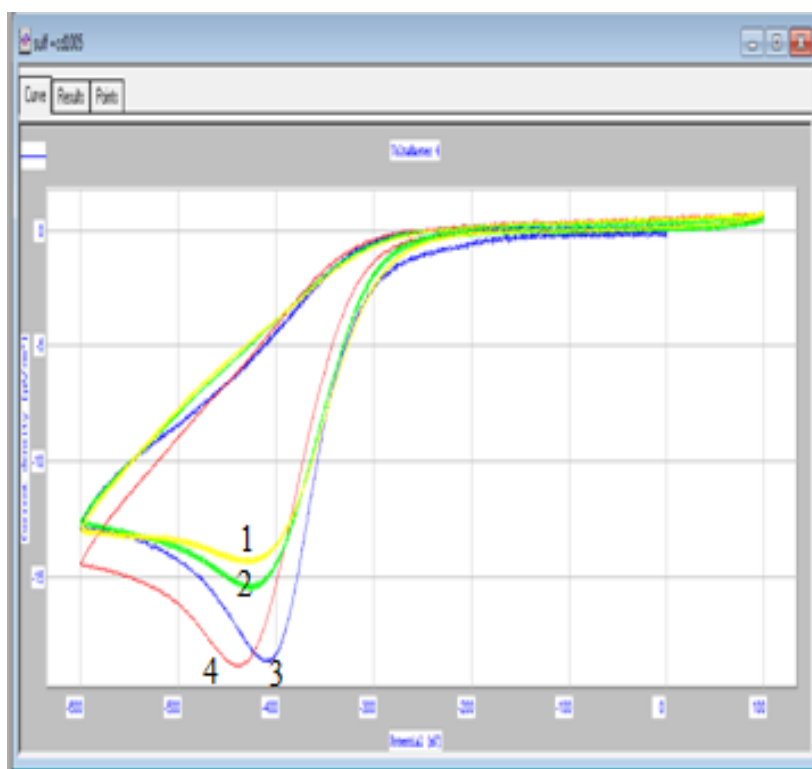


Figure 23 : Voltammogramme relatif au comportement de 3-méthylthio-5-(p-méthoxyphenyl)-1,2-dithiole-ylum anion(I) dans un milieu aqueux sur électrode stationnaire de CV ( $\Phi = 3$  mm) à différentes vitesses.

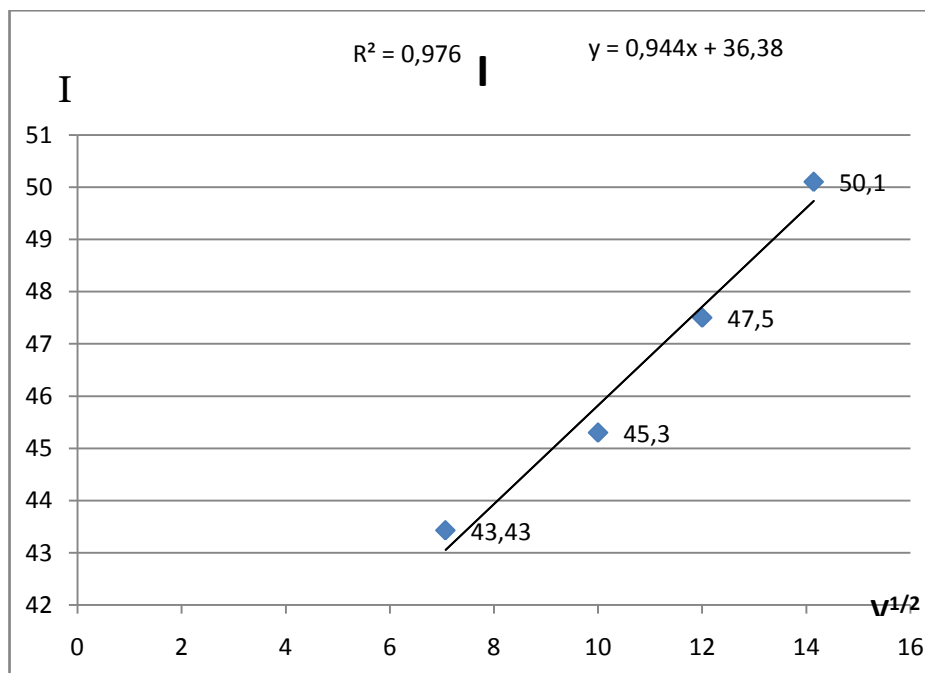


Figure 24 : Evolution de l'intensité de pic de réduction du 3-méthylthio-5-(p-méthoxyphenyl)-1,2-dithiole-ylum anion (I) en fonction de la racine carrée de vitesse de balayage.

L'évolution de paramètre caractéristique de Voltammogramme ( $I_p$ ) en fonction de la vitesse de balayage permet de distinguer le comportement redox au niveau d'électrode. La figure 24 représente la variation du courant de pic de réduction avec la vitesse de balayage. Le tracé de l'intensité de pic en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage donne une variation linéaire qui passe à peu près par l'origine et est proportionnelle au coefficient de diffusion de l'espèce réduite. Le mécanisme de réduction de 3-méthylthio-5-(p-méthoxyphenyl)-1,2-dithiole-ylum anion (I) est bien régi par la diffusion.

## Conclusion générale

L'ensemble de résultats de ce travail relative au comportement électrochimique des ions métalliques ( $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Ag}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$ ) dans un milieu aqueux montre la formation d'une couche mince à la surface de l'électrode, est que l'ajout d'ion de  $\text{Cd}^{+2}$  à la solution réactionnaire qui contient les composés 3-méthylthio-5-(p-méthoxyphenyl)-1,2-dithiole-ylum anion ( $\Gamma$ ) ou de 3-méthylthio-4-tolyl-1,2-dithiole-ylum anion ( $\text{CH}_3\text{SO}_4^-$ ) modifier le comportement électrochimique de ces composés étudiés. Cette modification de comportement électrochimique est attribuable à la formation d'un nouveau complexe dithiole /  $\text{Cd}^{+2}$ .

Les résultats obtenus à l'issue de ce travail offrent des perspectives pour la conception de nouveaux complexes qui peuvent présenter un intérêt biologique, pharmaceutique et catalytique. Vu la richesse du ligand en sulfures donneurs il peut être utilisé dans l'environnement comme capteur des cations lourds dans les milieux pollués.

## LISTE D'ABREVIATION

**ADT** : acide éthylène diamine tétraacétique

**CV** : carbone vitreux

**DMPS** : 2,3-dimercapto-1-propanesulfonate de sodium

**DMSA** : N-(2-mercaptopropyl)glycine, l'acide méso-2,3-dimercaptosuccinique

**ECS** : Électrode de carbone saturé

**Epc, Epa** : potentiels de pics cathodique et anodique.

**Epc/2, Epa/2** : courants de pics anodique et cathodique

**HSAB** : Hard and Soft Acids and Bases

**Ipa, Ipc** : courants de pics anodique et cathodique

**IR** : Infrarouge

**M<sup>n+</sup>** : ion métallique

**OPZ** : oltipraz

**PG** : potentiostat-galvanostat

**Ppm** : partie par million

**Q<sub>a</sub>, Q<sub>c</sub>** : quantités de courant anodique et cathodique

**RMN** : Résonance Magnétique Nucléaire

**SOD** : supéroxyde dismutase

**TRIE** : (N,N'-bis(2-aminoéthyl)-1,2-éthanediamine)..

**UV** : ultra violet

**VIS** : visible



## Résumé :

Ce travail porte sur l'étude de l'effet des ions métalliques sur le comportement de quelques composés dithioliques. A cet effet, nous avons étudié le comportement électrochimique des ions métalliques ( $Cd^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Ag^{+}$ ,  $Fe^{+2}$ ) et des composés dithioliques en milieu aqueux par la voltamétrie cyclique. Nous avons observé un croisement du tracé aller et retour lors de la réduction ce que signifie la formation des germes cristallins de cristaux sur la surface de l'électrode. Le comportement cathodique des dithioles en présence de l'ion de  $Cd^{+2}$  montre l'influence de cet ion. Cette modification de comportement électrochimique est attribuable à la formation d'un nouveau complexe  $Cd^{+2}$ /dithiole.

Afin d'étudier le régime de diffusion, nous avons étudié l'évolution de l'intensité de pic en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage, le tracé donne une variation linéaire de pic proportionnelle au coefficient de diffusion de l'espèce réduite. Ceci confirme, que le mécanisme de réduction de 3-méthylthio-5-(p-méthoxyphényl)-1,2-dithiole-ylum anion (I) est bien régi par la diffusion.

Mots clés : ions métalliques, comportement électrochimique, dithiolethiones, complexation.

## المخلص:

اهتم هذا العمل بدراسة تأثير الايونات المعدنية على سلوك بعض المركبات الثيولية.

قمنا بدراسة السلوك الكهروكيميائي للايونات المعدنية ( $Cd^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Ag^{+}$ ,  $Fe^{+2}$ ) وللمركبات الثيولية في الوسط المائي بواسطة الفولتامترية الحلقية. فلاحظنا تقاطع في مسار الذهاب والإياب لعملية الارجاع لايونات المعادن باستعمال الالكترود الدوار وهذا ما يعني تشكل بلورات على سطح الالكترود.

السلوك الكاثودي للثيولات في وجود ايون  $Cd^{+2}$  يبين مدى تأثير هذا المعدن عليها. حيث ان التغيير في السلوك الكهروكيميائي يدل على تشكل معقد  $Cd^{+2}$ /ثيول.

وفي الاخير درسنا نظام الانتشار حيث قمنا بدراسة تغير الشدة بدلالة الجذر التربيعي لسرعة المسح

البيان عبارة عن خط مستقيم متناسب مع معامل الانتشار للنوع المرجع وهذا ما يدل على ان آلية ارجاع 3-méthylthio-5-(p-méthoxyphényl)-1,2-dithiole-ylum بانتشار بشكل جيد.

الكلمات الدالة : شاردة معدنية, السلوك الكهروكيميائي, دثيول ثيون, التعقد