

Université Kasdi MERBAH Ouargla

**Faculté des Mathématiques et Sciences de la Matière
Département de Chimie**



Thèse présentée en vue de l'obtention
du diplôme de

**Doctorat en sciences
Spécialité : Chimie**

Présentée par :

Mohammed Abdelkader BELALEM

Thème :

**Influence des ions métalliques sur le comportement
électrochimique de quelques dithiolethiones et leurs
dérivés**

Soutenue le :14/12/2017

Devant le jury

Ladjet SEGNI
Mokhtar SAIDI
Hachemi BENTAMMAM
Ahmed MEGHAZI
Lazhar BECHKI
Mohamed HADJADJ

Professeur
Professeur
Professeur
Professeur
M. C (A)
Professeur

Président
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur
Co-rapporteur

Université de Ouargla
Université de Ouargla
Université de Biskra
Université de Biskra
E.N.S Ouargla
Université de Ouargla

Année Universitaire : 2016 / 2017

DEDICACES

Je dédie ce travail à la mémoire de mes parents

A ma famille

A ma femme

A mes enfants : Mostapha , Brahim , Abderrahim

Mes filles : Karima , Rayan , Isra, Anfal

A ma petite **Zanjabil** qui nous a quitté à jamais , en laissant une immense vide, qui ne pourra être comblé que par la patience.

Zanjabil : pardonne moi pour le temps que je n'ai pas passé à coté de toi.

Zanjabil : je n'ai pu rien faire pour toi, la volonté du **dieu** est très forte que la notre .

Zanjabil : rahimaki Allah.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire (VPRS), dont je remercie Monsieur le Professeur **MOKHTAR SAIDI**, qui a dirigé cette thèse, pour sa compétence, sa disponibilité, son aide et son soutien constants, ainsi que sa bonne humeur et son regard toujours juste sur ce travail.

Je remercie également très sincèrement Monsieur le Professeur **MOHAMED HADJADJ**, pour son enthousiasme et ses conseils, ainsi que pour nos fructueuses discussions que nous avons eu autour de ce travail.

Je tiens à remercier les Membres du jury pour avoir accepté d'évaluer ce travail, et plus particulièrement, Monsieur le Professeur **LADJEL SEGNI** qui m'a fait l'honneur de présider le jury.

Je suis très reconnaissant envers Messieurs les Professeurs **AHMED MEGHAZI** et **HACHEMI BENTEMMAM** d'avoir accepté de participer au jury et d'examiner mon travail.

J'exprime ma vive reconnaissance à Monsieur **BECHKI LAZHAR** pour sa participation au jury.

Mes remerciements vont également à Melle **DAKMOUCHE**, qui m'a constamment aidé.

Je remercie tous ceux qui ont participé de près ou de loin pour que ce travail voit la lumière et surtout Atia Salem, M L,Belfar , Zhor Rahmani , Ouanissa Smara, Abbas Kadraoui et Zineb Rahmani.

Résumé :

Cette thèse est consacrée à l'étude de l'effet d'ions métalliques sur le comportement électrochimique de quelques dithiolethiones et leurs dérivés, dans différentes conditions, en présence ou non d'un autre sel métallique.

Nous avons montré que la présence des ions métalliques entraîne la modification du comportement électrochimique, ce qui indique qu'il y a formation d'un complexe.

Les réactivités du cobalt et les dithiolethiones ont également été étudiées en présence d'autres sels comme le sel de zinc(II) qui montre un changement sur le courant cathodique soit en augmentant ou en diminuant, ce qui montre que le zinc joue un rôle stabilisant du cobalt, et agit comme un acide de Lewis sur le cobalt. L'existence de la pyridine influe sur la réponse électrochimique à cause de sa propriété complexante.

Mots clés : Dithiolethiones, ions métalliques, voltamétrie cyclique, comportement électrochimique, complexe.

Abstract :

This research deals with study of the effect of metallic ions on the electrochemical behavior of some dithiolethione and its derivatives in different conditions in the presence or the non presence of other metallic salts.

This work argued that the presence of metallic ions drives to a modification of electrochemical behavior, which indicates a complex formation.

Cobalt reactivities on dithiolethione also have been studied in the presence of other salts as Zn(II) salt and that shows a change in cathodic current whether by increase or decrease which means that the zinc has the role of stabilizer for cobalt and works like Lewis acid on the cobalt.

Pyridine existence effects on electrochemical response cause of its complexing property.

Key words: dithiolethione, metallic ions, cyclic voltammetry, electrochemical behavior, Complex.

الملخص

يهدف هذا العمل الى دراسة تاثير الشوارد المعدنية على السلوك الكهروكيميائي لبعض مركبات ثنائى ثيول ثيون ومشتقاتها في مختلف الشروط من حيث الوسط بوجود او عدم وجود ملح معدني اخر لقد بينا بان وجود الشوارد المعدنية يؤدي الى تغيير في السلوك الكهروكيميائي الذي يشير الى تكوين معقد

تفاعل الكوبالت وثنائى ثيول ثيون درست ايضا بوجود ملح التوتياء الذي بين تغير في التيار الكاثودي بالزيادة او النقصان الذي يبين بان التوتياء له دور استقرار على الكوبالت ويؤثر مثل حمض لويس على الكوبالت

وجود البيريدين يؤثر على الاستجابة الكهوكيميائية بسبب خاصيته التعقيديه

الكلمات الدالة: ثنائى ثيول ثيون ، الشوارد المعدنية ، الفولطامتريه الحلقية ، السلوك الكهروكيميائي المعقد.

Abréviations utilisées

ADT : Anethole Dithiole Thione

Ace: Acetonitrile MeCN

Bu₄N⁺PF₆⁻: Tetra n-butyl ammonium Hexafluorophosphate

CV : Carbone vitreux

Co: Cobalt

Cd: Cadmium

DTL: Dithiolylium

DMF: Diméthylformamide

ECS : électrode à calomel saturé

Epa : potentiel d'oxydation anodique

Epc : potentiel de réduction cathodique

Fe : Fer

Ipa : courant anodique

Ipc : courant cathodique

IR : infrarouge

pf : Point de fusion

Pt : platine

Pyr : pyridine

RMN : resonance magnétique nucléaire

R_f : Rapport frontal (CCM)

UV : ultra violet

Zn : zinc

Sommaire

Résumé :	I
Abréviations utilisées	III
Sommaire	IV
INTRODUCTION GENERALE	1
I.1.Introduction.....	5
I.2. Synthèse.....	6
I. 2.1. A PARTIR DU CYCLE QUI PRESENTE LE SYSTEME 1,2-DITHIOLE.....	6
I.2.2. A PARTIR DES HYDROCARBURES	7
I.2.3. A PARTIR DES COMPOSES AROMATIQUES.....	7
I.3. Propriétés	9
I.4. Réactions.....	10
I.4.1. FORMATION DES COMPLEXES AVEC LES METAUX	10
I.4.2. REDUCTION.....	10
I.4.3. OXYDATION.....	11
I.5. Utilisations et propriétés pharmacologiques.....	11
I.6.Aromaticité des 1,2-dithiole-3-thiones	11
II.1 Introduction	14
II.2Techniques voltammétriques utilisées.....	14
II.3.La voltampérométrie cyclique	15
II.3.1 PRINCIPE	15
II.3.2 MECANISME DE LA METHODE	17
II.3.3 CRITERES DES PROCESSUS REVERSIBLE, IRREVERSIBLE ET QUASI-REVERSIBLE.	18
II.3.3.1 Cas d'un système rapide (réversible)	18
II.3.3.2 Cas d'un système lent (irréversible).....	19
II.3.3.3 Cas d'un système quasi-rapide (quasi-réversible)	19
II.3.4 TRANSFERT ET TRANSPORT DE MATIERE.....	20
II.3.5 COMPOSANTS DES TECHNIQUES VOLTAMPEROMETRIQUES.....	21
II.4 La voltampérométrie en mode hydrodynamique.....	22
II.4.1 EXPRESSION DU COURANT	24
III.1 Etude voltametrique de la formation de complexe Cobalt-cyclodextrin[5]	26

III.1.1 COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DE SELS DE COBALT EN MILIEU DMF	26
III.1.2 COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE D'UN SEL DE COBALT EN PRESENCE DE CYCLODEXTRIN NATIVE OU METHYLE. [5]	27
III.1.3-ETUDE DE LA REACTIVITE DE COBALT(I) OBTENU PAR ELECTROREDUCTION DU COBALT(II) VIS-A-VIS DES HALOGENURES AROMATIQUES DANS DIFFERENTES CONDITIONS EN PRESENCE OU NON D'UN SECOND SEL METALLIQUE	28
III.2-Complexation de Cu(II) et Ni(II) par thiosemicarbazone	29
III.3-Interaction entre le Cysteine et les ions de cadmium(II).	29
Conclusion :	30
IV.1Matériels utilisés	33
IV.1.1 CELLULES ELECTROCHIMIQUES	34
IV.1.2- ELECTRODES UTILISEES	35
IV.1.3 APPAREILLAGE ELECTRONIQUE	36
IV.1.3.1.PC REUSYS :	36
IV.2 PRODUITS CHIMIQUES UTILISE	37
IV.2.1 COMPOSES ETUDIES.....	37
IV.2.2 SOLVANTS UTILISES :	38
IV.2.3 SEL DE METAUX:	39
IV.3 MODE OPERATOIRE	39
IV.3.1 VOLTAMETRIE CYCLIQUE	39
IV.3.2 ENREGISTRE LES VOLTAMMOGRAMMES	39
IV.3.3.PREPARATION DES COMPOSES A ETUDIER :	39
IV.3.4 RECUPERATION DU 5-P-METHOXYPHENYL-1,2-DITHIOLE-3THIONE	40
V.1 Etude de comportement électrochimique de quelques dithiolethione en présence de quelques sels de métaux sans activation de Co^{2+}	43
V.1.1) INTRODUCTION.....	43
V.1.2)ETUDE DE L'INFLUENCE DES IONS DE NICKEL SUR LE COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DUBDTT(1A)	44
V.1.2.1-électrodéposition du nickel	44
V.1.2.2 Etude de comportement électrochimique de BDT T(1A)	45
V.1.2.3 Etude de comportement électrochimique du BDTT(1A) en présence des ions de Nickel.....	46
V.1.3) ETUDE DE L'INFLUENCE DES IONS DE CADMIUM SUR LE COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DE 3-METHIO-5-PHENYL-1,2-DITHIOLYLUM(1C)	48
V.1.3.1 Electrodéposition du cadmium.....	49
V.1.3.2 Etude du comportement du cation-3-méthylthio-5-phényl-1,2-dithiole-ylum (1C) seul	50
V.1.3.2 etude du comportement du cation-3-méthylthio-5-phényl-1,2-dithiole-ylum (1C) seul et en présence des ions de cadmium	51
V.1.4 ETUDE DE L'INFLUENCE D'IONS DE ZINC SUR LE COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DUBDTT(5A)	53
V.1.4.1)étude de comportemnt électrochimique du DTT(5A)	53
V.1.4.2)étude de comportement électrochimique du DTT(5A) en présence d'ions de zinc	56
V.1.5) INTERACTION ENTRE LE FER ET LE DTT(5A)	58
V.1.5.1) Etude de comportement électrochimique du sel de fer dans le DMF.....	58
V.1.5.2) Etude de comportement électrochimique du DTT(5A) en présence des ions de fer	59
V.1.6) ETUDE DE L'INFLUENCE DES IONS DE NICKEL SUR LE COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DUBDTT(5A)	61

V.2 ETUDE DE L'ACTIVATION DU COBALT DANS UN MILIEU NE CONTENANT PAS LA PYRIDINE EN PRESENCE ET EN ABSENCE D'AUTRES SELS DE METAUX	62
V.2.1 :INTRODUCTION :	62
V.2.2: ETUDE DE COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DE CHLORURE DU COBALT EN MILIEU DMF	62
V.2.3.) ETUDE DE COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DU DTT(5A)	64
V.2.3.1) <i>Etude de comportement électrochimique du DTT(5A) en présence du Co^{2+}.</i>	64
V.2.3.2) <i>Etude du comportement électrochimique du DTT(5A) en présence de Co^{2+} et Zn^{2+}</i>	66
V.2.4 ETUDE DU COMPORTEMENT DU (4A) EN MILIEU DMF	69
V.2.4.1 <i>Comportement électrochimique de (4A) en milieu DMF</i>	69
V.2.4.2 <i>Evolution des voltammogrammes en fonction de la vitesse de balayage :</i>	71
V.2.4.3 <i>Comportement électrochimique de cobalt sur le (4A) en milieu DMF</i>	72
V.2.4.4 <i>Réactivité du cobalt sur le (4A) en présence de chlorure de zinc en milieu DMF.</i>	73
V.2.4.5 <i>Réactivité du cobalt sur le (4A) en présence de chlorure de cadmium en milieu DMF.</i>	74
V.2.5 ETUDE DE COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DU 4PHENYLDTT(2A)	76
V.2.5.1 <i>dans l'acetonitrile</i>	76
V.2.5.2 <i>en présence de sel cobalt(Co^{2+})</i>	76
V.2.5.3 <i>4phenylDTT(2A) dans le DMF +1mM de cobalt</i>	78
V.2.5.4 <i>4phenylDTT(2A) dans le DMF +1mM de cobalt +3mM de Zn^{2+}</i>	78
V.2.5.5 <i>4phenylDTT(2A) +Co^{2+} et Fe^{2+} dans l'acetonitrile</i>	79
V.2.6 ETUDE DE COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DU PARATOLYLDTT (3A)	80
V.2.6.1 <i>Seul dans le DMF</i>	80
V.2.6.2) <i>Etude de comportement électrochimique du paratolyldTT (3A) dans le DMF en présence de CoCl_2</i>	81
V.2.6.3) <i>ParatolyldTT(3A) en présence de CoCl_2 et ZnCl_2</i>	82
V.2.7 ETUDE DE COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DU PARATOLYLDTL CONTRE ION(I) (3C)	84
V.2.7.1 <i>Etude de comportement électrochimique du paratolyldTTiode(3C) seul</i>	84
V.2.7.2) <i>Etude de comportement electrochimique du paratolyldTTiode(3C) +1Mm de Co^{2+}</i>	85
V.2.7.3) <i>Etude de comportement du 4paratolyldTTiode(3C) en présence de Co^{2+} +Zn^{2+}</i>	86
V-2-8)ETUDE DU 4PHENYLDTT IODE(2C)	88
V.2.8.1) <i>Etude du 4phenylDTT iode(2C) seul dans le DMF</i>	88
V.2.8.2) <i>4phenyl DTTiode(2C)+ Co^{2+}</i>	88
V.2.8.3) <i>4Phenyl DTT iode(2C)+Co^{2+} +Zn^{2+}</i>	89
V.3 :ETUDE DE L'ACTIVATION DU COBALT DANS UN MILIEU CONTENANT DE LA PYRIDINE EN ABSENCE ET EN PRESENCE D'AUTRES SELS DE METAUX.	91
V.3.1.INTRODUCTION	91
V.3.2 CATALYSE PAR LE COBALT.....	91
V.3.3) ETUDE DE COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DU COBALT DANS LE DMF /PYR (9/1)	92
V.3.4) ETUDE DE COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DU COBALT EN MILIEU ACET/PYR 9 /1	93
V.3.5) ETUDE DE COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DU 4PHENYLDTT(2A) DANS LE MILIEU DMF /PYR (9 /1)	94
V.3.5.1 <i>Etude de comportement électrochimique du 4phenylDTT(2A) dans le milieu DMF /PYR (9 /1) seul</i>	94
V.3.5.2) <i>Etude de comportement électrochimique du 4phenylDTT(2A) dans le milieu DMF /PYR (9 /1) présence de cobalt</i>	95
V.3.5.3) <i>Etude de comportement électrochimique du 4phenylDTT(2A) + Co^{2+}+Zn^{2+}</i>	95
V.3.6) ETUDE DE LA REACTIVITE DU DTT(5A) VIS-A-VIS DU COBALT EN PRESENCE DE SEL DE ZINC.....	97
V.3.6.1 <i>Etude de comportement electrochimique du (5A) en milieu DMF/PYR9/1</i>	97
V.3.6.2 <i>Etude de comportement electrochimique du (5A) en milieu DMF/PYR9/1 en présence du cobalt</i> ..	98

V.3.6.3 Etude de comportement électrochimique du (5A) en milieu DMF/PYR9/1 en présence du cobalt et le sel du zinc.....	99
V.3.7 REPONSE ELECTROCHIMIQUE DE DTT(5A) EN PRESENCE DE CO EN MILIEU MeCN/PYRIDINE :	100
V.3.8) ETUDE 4PARATOLYLDTT(3A) DANS LE DMF /PYR (9 /1).....	102
V.3.8.1) Etude 4paratolyldTT(3A) dans le DMF /PYR (9 /1) seul	102
V.3.8.2)Etude du comportement électrochimique du 4paratolyldTT(3A) en présence de Co^{2+}	103
V.3.8.3) Etude du comportement électrochimique du 4paratolyldTT(3A) en présence de Co^{2+} et Zn^{2+}	103
V.3.9)ETUDE DU 4PHENYLDTTiode(2C) DANS LE DMF /PYR (9 /1)	105
V.3.9.1)Etude du 4phenylDTTiode(2C) seul	105
V.3.9.2) Etude du 4phenylDTTiode(2C) en présence de Co^{2+}	106
V.3.9.3) Etude du 4phenylDTTiode(2C) en présence de Co^{2+} et Zn^{2+}	107
V.3.10 ETUDE DU COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DU SULFARLEM (4A) EN MILIEU DMF/PYRIDINE (v/v = 9/1)	109
V.3.10.1- Etude du comportement électrochimique du sulfarlem (4A) en présence de chlorure de cobalt en milieu DMF/pyridine (v/v = 9/1)	109
V.3.10.2 Etude du comportement électrochimique du sulfarlem(4A) en présence de chlorure de cobalt et de zinc(II) en milieu DMF/pyridine.....	110
V.3.11 ETUDE DE COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DU PARATOLYLDTT IODE(3C)	112
V.3.11.1) Etude de comportement électrochimique du paratolyldTT iode(3C)seul	112
V.3.11.2) Etude de comportement électrochimique du 4 paratolyl iode(3C) en présence du cobalt.....	113
V.3.11.3 comportement électrochimique du 4 paratolyl iode(3C) en présence du cobalt et du zinc.....	114
Conclusion générale et perspectives	117
Références Bibliographiques	118

Liste des figures

Figure.I.1: Formule Generale des 1,2-Dithiole-3-Thiones.....	5
Figure.I.2: 4,5-diméthyl-3H-1,2-dithiole-3-thione.....	5
Figure I.3: Dérivés de 1,2-dithiole-3-thione : (1) ADT ; (2) Oltipraz.....	5
Figure I.4:1,2-benzodithiolethione et 1,3-benzodithiolethione.....	7
Figure I.5: Forme générale des composés aromatiques 1,2-disubstitués	8
Figure I.6: Forme générale des sels de 1,2-dithiole-3-thiones.	9
Figure I.7: Structure des complexes bimétalliques des 1,2-dithiole-3-thiones.	10
Figure I.8: Formule générale des 1,2-dithiol-3-ones.....	11
Figure.II.1 : Place des techniques voltampérométriques parmi les différentes techniques électrochimiques	15
Figure.II.2: Programmation du potentiel au cours du temps en voltampérométrie cyclique	16
Figure.II.3: Voltampérogramme cyclique entre E_i et E_L d'un système rapide	17
Figure.II.4: Profil d'un voltampérogramme cyclique pour un système rapide	18
Figure.II.5: Profil d'un voltampérogramme cyclique pour un système lent	19
Figure.II.6 : Profil d'un voltampérogramme cyclique pour un système quasi-rapide.....	20
Figure. II.7 : Schéma de principe et de fonctionnement d'une électrode tournante.....	23
Figure. II.8: Représentation des courbes théoriques pour un régime de diffusion plane stationnaire....	24
Figure.III.1: Voltamogramme des solutions préparées à partir de CoBr_2 (A) et $\text{Co}(\text{BF}_4)_2$ (B) (2 mmol.L ⁻¹) en milieu DMF + NBu_4BF_4 (0,1 mol.L ⁻¹) à une électrode de carbone vitreux ($\varnothing = 3\text{mm}$) à $v = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$	26
Figure.III.2 :Voltamogramme de solutions préparées à partir de $\text{Co}(\text{BF}_4)_2$ (2 mmol.L ⁻¹) en milieu DMF + NBu_4BF_4 (0,1 mol.L ⁻¹) à une électrode de carbone vitreux ($\varnothing = 3 \text{ mm}$) à $v = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, en absence (trait noir) et présence de 5 et 15 équivalents de RAMEB (A), de β -cyclodextrine (B) et de cyclodextrine perméthylée (C)	27
Figure IV1 : Représentation schématique d'une cellule électrochimique.....	33
FigureIV2 :Représentation schématique d'une électrode tournante ou stationnaire.....	33
Figure IV.3 : Représentation du schéma du montage expérimental.....	34
Figure IV4 : Spectre UV-visible de sulfarlem récupéré.....	40

Figure IV5 : Spectre UV-visible de sulfarlem synthétisé	41
Figure V-1 : Voltammogramme d'une électrode de carbone vitreux de 3mm (milieu : DMF/H ₂ O, 3/1; Ni(NO ₃) ₂ 5 mM+ nBu ₄ NBF ₄ 10 ⁻¹ M) avec une Vitesse du balayage 0,1 V.s ⁻¹ 20°C, (a)- électrode tournante (ω = 2700 rpm), (b)- électrode stationnaire	44
FigureV-2: Voltammogramme de 5mM deBDTT(1A) en milieu DMF + nBu ₄ NBF ₄ 10 ⁻¹ M sur une électrode de CV (Φ = 3 mm) à 0,1 V.s ⁻¹ et 20°C.	45
Figure V-3 : Voltampérométrie cyclique du BDTT et en présence de Ni ²⁺ dans un milieu mixte.....	47
Figure V-4 : Voltampérométrie cyclique du Cd ²⁺ dans un milieu mixte avec une Vitesse de balayage 0,1 V.s ⁻¹ 20°C, (a)- électrode tournante (ω = 2700 rpm), (b)- électrode stationnaire	49
Figure V-5 : Voltammogrammes (1C) concentration 5mM, milieu DMF, nB ₄ N ⁺ BF ₄ ⁻ 0.1 M ; 20°C ; Electrode Cv ; vitesse de balayage 0.1 V.s ⁻¹) (a)- électrode stationnaire, (b)- électrode tournante en présence de ferrocène (ω = 2700 rpm).....	50
Figure V-6 : Voltampérométrie cyclique du cation-3-méthylthio-5-phényl-1,2-dithiole-ylum et en présence de Cd ²⁺	51
Figure V-7 : voltammogramme 5A(0.25mmol.L ⁻¹) en milieu DMF + NBu ₄ PF ₆ à 0.1M sur une électrode de platine (Ø = 2mm) à v=100mv.s ⁻¹	53
FigV8: voltammogrammes de DTT 5A (0.25mmol.L ⁻¹) en milieu DMF + NBu ₄ PF ₆ à 0.1M sur une électrode de platine (Ø = 2mm) à différentes vitesse balayage (100 ,150 ,200 , 250mv/s).....	54
FigV-9 Evolution du courant en fonction de la racine carré de la vitesse de balayage.....	55
Figure V-10 :voltammogramme 5A(0.25mmol.L ⁻¹)+0,1mM de Zn ²⁺ en milieu DMF + NBu ₄ PF ₆ à 0.1M sur une électrode de platine (Ø = 2m) à v=100mv.s ⁻¹	56
Figure V-11 :voltammogramme (5A)(0.25mmol.L ⁻¹)+0,2mM de Zn ²⁺ en milieu DMF + NBu ₄ PF ₆ à 0.1M sur une électrode de platine (Ø = 2mm) à v=100mv.s ⁻¹	56
Figure V-12 : voltammogramme de 0,1mmol de Fe ²⁺ en milieu DMF+ NBu ₄ PF ₆ à 0.1M sur une électrode de platine (Ø = 2mm) à v=100mv.s ⁻¹	59
FigureV-13 : voltammogramme de DTT (0.1mmol.L ⁻¹)+0,1mmol deFe ²⁺ en milieu DMF + NBu ₄ PF ₆ à 0.1M sur une électrode de platine (Ø = 2mm) à v=100mv.s ⁻¹	59
FigureV-14 voltammogramme de DTT(5A) (0.1mmol.L ⁻¹)+0,1 B ,0,2 mmol C deFe ²⁺ en milieu DMF + NBu ₄ PF ₆ à 0.1M sur une électrode de platine (Ø = 2mm) à v=100mv.s ⁻¹	60
Figure V-15 : voltammogramme de DTT(5A) (0.075mmol.L ⁻¹)+0,15mmol deNi ²⁺ en milieu DMF + NBu ₄ PF ₆ à 0.1M sur une électrode de platine (Ø = 2mm) à v=100mv.s ⁻¹	61

Fig V 16 :voltammogramme de Co^{2+} (0.1mmol.L^{-1}) en milieu DMF + NBu_4PF_6 à 0.1M sur une électrode de platine ($\varnothing = 2\text{mm}$) à $v=100\text{mv.s}^{-1}$	63
FigV-17 :voltammogramme du 5A (0.25mmol/L) seul et en présence du Co^{2+} (0.1 mmol/L).....	64
Fig V18 : voltammogramme de CoCl_2 (0.1mmol.L^{-1}) + ZnCl_2 (0.1mmol.L^{-1}) + NBu_4PF_6 à 0.1M en milieu DMF sur une électrode de platine ($\varnothing = 2\text{mm}$) à $v=100\text{mv.s}^{-1}$	66
Fig V 19 : voltamogramme DTT1 (0.25mmol.L^{-1}) + Co^{2+} (0.3mmol/L) à déférentes concentration de Zn^{2+} + NBu_4PF_6 à 0.1M en milieu DMF sur une électrode de platine ($\varnothing = 2\text{mm}$) à $v=100\text{mv.s}^{-1}$	67
Figure V20: voltammogramme relative au comportement du (4A)en milieu DMF (4A 1 mM + NBu_4PF_6 0.1 M) sur une électrode de carbone vitreux ($\Phi = 3\text{mm}$) à $v=100\text{ mV.s}^{-1}$	69
Figure V21 : Voltammogrammes du(4A) (1mmol.L^{-1}) en milieu DMF + NBu_4PF_6 0.1M sur une électrode de CV ($\varnothing = 3\text{mm}$) à déférentes vitesses de balayage.....	71
Figure V22: Evolution de l'intensité de pic de réduction du(4A) en fonction de la racine carrée de vitesse de balayage.....	72
Figure V23 : Voltammogrammes du (4A) en présence du sel de cobalt(CoCl_2) (4A 1mM + CoCl_2 1mM + NBu_4PF_6 à 0.1M) en milieu DMF sur une électrode de carbone vitreux ($\varnothing = 3\text{mm}$) à $v=100\text{ mV.s}^{-1}$	72
Figure V24: Voltammograme du(4A) en présence (CoCl_2 à 1mM + ZnCl_2 à 2mM + NBu_4PF_6 à 0.1M)) en milieu DMF sur une électrode de CV ($\varnothing = 3\text{mm}$); $v=100\text{ mV.s}^{-1}$	73
Figure V25 : Voltamogrammes du (4A) (1mM + Co^{2+} 1mM) à différentes concentrations de Zn^{2+} + NBu_4PF_6 à 0.1M en milieu DMF sur une électrode de CV ($\varnothing = 3\text{mm}$); $v=100\text{ mV.s}^{-1}$	74
Figure V26 : Voltamogrammes du (4A) 1mM + Co^{2+} (1mM) + Cd^{2+} (1mM) + NBu_4PF_6 à 0.1M en milieu DMF sur une électrode de CV ($\varnothing = 3\text{mm}$); $v=100\text{ mV.s}^{-1}$	75
FigV27 : voltammogramme de 4PhDTT(2A) (1mmol.L^{-1}) en milieu Ace + NBu_4PF_6 à 0.1M une électrode de platine ($\varnothing = 2\text{mm}$) à $v=100\text{mv.s}^{-1}$	76
FigV28 : voltammogramme de (2A) (1Mm + 1mM de CoCl_2) en milieu Ace+ NBu_4PF_6 à 0.1M sur une électrode de platine ($\varnothing = 2\text{mm}$) à $v=100\text{mv.s}^{-1}$	76
Fig V 29 : voltammogramme de (2A) 1Mm + 1mM de CoCl_2) en milieu Ace+ NBu_4PF_6 à 0.1M sur une électrode de platine ($\varnothing = 2\text{mm}$) à $v=100\text{mv.s}^{-1}$ et à $v=150\text{mv/s}$	77
Fig V30 :voltammogramme de (2A) (1Mm + 1mM de CoCl_2) en milieu DMF + NBu_4PF_6 à 0.1M sur une électrode de platine ($\varnothing = 2\text{mm}$) à $v=100\text{mv.s}^{-1}$	78

FigV31 :voltammogramme de 4PhDTT(2A) (1Mm+1mM de CoCl_2 +3Mm de ZnCl_2) en milieu DMF + NBu_4PF_6 à 0.1M sur une électrode de platine ($\varnothing = 2\text{mm}$) à $v=100\text{mv.s}^{-1}$	79
FigV32 : voltammogramme de 1mM du 4phenylDTT(2A) dans acetonitril+1mM de Co^{2+} et 4mM de Fe^{2+} à 100mv/s	79
FigV33 :voltammogramme du paratolylDTT (3A)(1Mm) en milieu DMF + NBu_4PF_6 à 0.1M sur une électrode de platine ($\varnothing = 2\text{mm}$) à $v=100\text{mv.s}^{-1}$	81
FigV34 :voltammogramme du paratolylDTT (3A) (1Mm +1Mm de CoCl_2) en milieu DMF + NBu_4PF_6 à 0.1M sur une électrode de platine ($\varnothing = 2\text{mm}$) à $v=100\text{mv.s}^{-1}$	82
FigV-35 :voltammogramme du paratolylDTT(1Mm +1Mm de CoCl_2 +1mM de ZnCl_2) en milieu DMF + NBu_4PF_6 à 0.1M sur une électrode de platine ($\varnothing = 2\text{mm}$) à $v=100\text{mv.s}^{-1}$	82
FigV36 :voltammogramme du paratolylDTT (3A) (1Mm +1Mm de CoCl_2 +2mM de ZnCl_2) en milieu DMF + NBu_4PF_6 à 0.1M sur une électrode de platine ($\varnothing = 2\text{mm}$) à $v=100\text{mv.s}^{-1}$	83
FigV37 :voltammogramme du paratolylDTT (3A)(1Mm +1Mm de CoCl_2 +3mM de ZnCl_2) en milieu DMF + NBu_4PF_6 à 0.1M sur une électrode de platine ($\varnothing = 2\text{mm}$) à $v=100\text{mv.s}^{-1}$	83
FigV38 :voltammogramme de paratolylDTL contre ion(I^-)(3C) 1mM en milieu DMF + NBu_4PF_6 à 0.1M une électrode de platine ($\varnothing = 2\text{mm}$) à $v=100\text{mv.s}^{-1}$	85
FigV39 :voltammogramme de paratolylDTL contre ion(I^-)(3C) 1M en milieu DMF + NBu_4PF_6 à 0.1M une électrode de platine ($\varnothing = 2\text{mm}$) à $v=100\text{mv}$ (dans le domaine 0 à 0,5v)	85
FigV40 :voltammogramme de paratolylDTL contre ion(I^-)(3C) 1Mm +1mM de Co^{2+} en milieu DMF + NBu_4PF_6 à 0.1M une électrode de platine ($\varnothing = 2\text{mm}$) à $v=100\text{mv}$ (dans le domaine 0 à -1,5v)	86
FigV41 :voltammogramme de paratolylDTT iode 1Mm +1mM de Co^{2+} +1mM de Zn^{2+} en milieu DMF + NBu_4PF_6 à 0.1M une électrode de platine ($\varnothing = 2\text{mm}$) à $v=100\text{mv}$ (dans le domaine 0 à -1,5v)	86
FigV42 :voltammogramme de paratolylDTL contre ion(I^-)(3C) a rouge :1Mm +1mM de Co^{2+} , b bleu : a+1Mm de Zn^{2+} , c jaune :a+2mM Zn^{2+} , d vert : a+ 3 mM Zn^{2+} , en milieu DMF + NBu_4PF_6 à 0.1M une électrode de platine ($\varnothing = 2\text{mm}$) à $v=100\text{mv}$ (dans le domaine 0 à -1,5v)	87
FigV43 :voltammogramme 1mM de 4 phenylDTL contre ion(I^-) en milieu DMF + NBu_4PF_6 à 0.1M une électrode de platine ($\varnothing = 2\text{mm}$) à $v=100\text{mv}$ (dans le domaine 0 à -1,5v)	88
FigV44 : 1mM de 4phenylDTL contre ion(I^-)+1mM de Co^{2+} dans le DMF 100mv/s	89
Fig V 45 1mM de 4phenylDTL contre ion(I^-)(2C) +1mM de Co^{2+} +1mM Zn^{2+} dans le DMF 100mv/s	89

Fig V 46 : voltammogramme de Co^{2+} (0.1mmol.L^{-1}) en milieu DMF/pyridine + NBu_4PF_6 à 0.1M sur une électrode de platine ($\varnothing = 2\text{mm}$) à $v=100\text{mv.s}^{-1}$	92
Fig V 47 : voltammogramme de Co^{2+} (0.1mmol.L^{-1}) en milieu acetonitrile/pyridine + NBu_4PF_6 à 0.1M une électrode de platine ($\varnothing = 2\text{mm}$) à $v=100\text{mv.s}^{-1}$	93
FigV 48 : 1mM de 4phenylDTT(2A) à 100mv/s dans LE DMF/PyR (9 /1) sur une électrode de platine 2mm de diamètre.....	94
FigV 49 : voltammogramme de 1mM de 4phenylDTT + 1mM de Co en milieu DMF/pyridine + NBu_4PF_6 à 0.1M une électrode de platine ($\varnothing = 2\text{mm}$) à $v=100\text{mv.s}^{-1}$	95
FigV 50: voltammogramme de 1mM de 4phenylDTT(2A) + 1mM de Co^{2+} + 3mM de Zn^{2+} en milieu DMF/pyridine + NBu_4PF_6 à 0.1M sur une électrode de platine ($\varnothing = 2\text{mm}$) à $v=100\text{mv.s}^{-1}$	95
Fig V 51 voltammogramme de 1mM de 4phenylDTT(2A) + 1mM de Co^{2+} + 9mM de Zn^{2+} en milieu DMF/pyridine + NBu_4PF_6 à 0.1M sur une électrode de platine ($\varnothing = 2\text{mm}$) à $v=100\text{mv.s}^{-1}$	96
FigV-52: voltammogramme de DTT(5A) (0.1mmol.L^{-1}) en milieu DMF/pyridine (9/1) + NBu_4PF_6 à 0.1M sur une électrode de platine ($\varnothing = 2\text{mm}$) à $v=100\text{mv.s}^{-1}$	97
FigV-53: voltammogramme de DTT(5A) (0.25mmol.L^{-1}) + $0,25\text{mM}$ du Co^{2+} en milieu DMF/pyridine (9/1) + NBu_4PF_6 à 0.1M sur une électrode de platine ($\varnothing = 2\text{mm}$) à $v=100\text{mv.s}^{-1}$	98
Fig V 54 : voltamogramme DTT(5A) (0.1mmol.L^{-1}) + Co^{2+} (0.1mmol/L) à déférentes concentration de Zn^{2+} + NBu_4PF_6 à 0.1M en milieu DMF /pyridine (9/1) sur une électrode de platine ($\varnothing = 2\text{mm}$) à $v=100\text{mv.s}^{-1}$	99
Fig V 55 : voltammogramme Co^{2+} (0.1mmol.L^{-1}) + DTT(5A) (0.1mmol.L^{-1}) + NBu_4PF_6 à 0.1M en milieu acétonitrile/pyridine sur une électrode de platine ($\varnothing = 2\text{mm}$) à $v=100\text{mv.s}^{-1}$	100
Fig V 56 : voltamogramme DTT(5A) (0.1mmol.L^{-1}) à déférentes concentration CoCl_2 + NBu_4PF_6 à 0.1M en milieu acétonitrile/pyridine sur une électrode de platine ($\varnothing = 2\text{mm}$) à $v=100\text{mv.s}^{-1}$	101
FigV-57: voltammogramme de 4paratolylDTT(3A) (1mmol.L^{-1}) en milieu DMF/pyridine (9/1) + NBu_4PF_6 à 0.1M sur une électrode de platine ($\varnothing = 2\text{mm}$) à $v=100\text{mv.s}^{-1}$	102
FigV-58: voltammogramme de 4paratolylDTT(3A) (1mmol.L^{-1}) bleu et + 1mM de Co^{2+} rouge en milieu DMF/pyridine (9/1) + NBu_4PF_6 à 0.1M sur une électrode de platine ($\varnothing = 2\text{mm}$) à $v=100\text{mv.s}^{-1}$	103
FigV-59: voltammogramme de 4aratolyl DTT(3A) (1mmol.L^{-1}) + 1mmol de Co^{2+} + différentes concentration de Zn^{2+} ($1, 2, 3, 4\text{mmol/L}$) en milieu DMF/pyridine (9/1) + NBu_4PF_6 à 0.1M sur une électrode de platine ($\varnothing = 2\text{mm}$) à $v=100\text{mv.s}^{-1}$	104

FigV60 : : voltammogramme 1mM de 4 phenylDTL contre ion(I ⁻)(2C) DMF /PYR (9 /1) 0 ,1M de NBu ₄ PF ₆ à 100mv/s	105
FigV61 :4 phenylDTL contre ion(I ⁻)(2C) DMF /PYR (9 /1) 0 ,1M de NBu ₄ PF ₆ à différentes vitesses (100 , 150, 200, 250, 300 mv/s)	106
FigV62 : 1mM de 4 phenylDTL contre ion(I ⁻) (2C) +1mM de Co DMF /PYR (9 /1) 0 ,1M de NBu ₄ PF ₆ à 100mv/s.....	106
FigV 63 : 1mM de 4 phenylDTL contre ion(I ⁻) (2C)+1mM de Co ²⁺ +1mM de zinc DMF /PYR (9 /1) 0 ,1M de NBu ₄ PF ₆ à 100mv/s.....	107
FigV 64 : 1mM de 4 phenylDTL contre ion(I ⁻)(2C)+1mM de Co ²⁺ +2mM de Zn ²⁺ DMF /PYR (9 /1) 0 ,1M de NBu ₄ PF ₆ 100mv/s.....	107
FigV 65 : 1mM de 4 phenylDTL contre ion(I ⁻) (2C)+1mM de Co+3mM de zinc en DMF /PYR (9 /1) 0 ,1M de NBu ₄ PF ₆ 100mv/s.....	108
Figure V 66: Voltammogramme de sulfarlem(4A) 1mM+ NBu ₄ PF ₆ à 0.1M en milieu diméthylformamide/Pyridine (9/1) sur une électrode de carbone vitreux (Ø = 3mm); v=100 mV.s ⁻¹ .	110
Figure V 67 : Voltammogrammes de sulfarlem(4A) 1mM + Co ²⁺ en milieu diméthylformamide/Pyridine (9/1) sur une électrode CV (Ø = 3mm); v=100 mV.s ⁻¹ .	110
Figure V 68 : Voltammogrammes de sulfarlem(4A) en présence de Co ²⁺ à 2 mM + Zn ⁺² à 2 et 4 mM en milieu DMF/pyr sur une électrode de CV; v=100 mv.s ⁻¹	111
Figure V 69 voltammogramme du paratolyldTL contre ion(I ⁻) (3C) 1mM en milieu DMF/pyr (9 /1) sur à 100mv/s	113
FigV 70 : Voltammogramme 4paratolyldTL contre ion(I ⁻)+1mM de de CoCl ₂ DMF /pyr 9 /1 V=100mv/S	114
FigV 71 : Voltammogramme 4paratolyldTL contre ion(I ⁻)+1mM de de CoCl ₂ +1mM de ZnCl ₂ DMF /pyr 9 /1 V=100mv/S	114

LISTE DES TABLEAUX

Tableau IV.1 : Les bandes d'absorptions dans le spectre IR de sulfarlem	41
Tableau V-1 : Valeurs caractéristiques des voltammogrammes du composé (1A) en milieu DMF à 100mv/s.....	47
Tableau V.2 : Valeurs caractéristiques des voltammogrammes de composé (1C) en milieu DMF à 100mv/s.....	52
TableauV. 3 : valeurs caractéristiques des voltammogrammes(0,25mM) de 5A dans le DMF + NBu ₄ PF ₆ à 0.1M sur une électrode de platine ($\varnothing$ = 2mm) à différentes vitesses	54
Tableau V.4 : valeurs caractéristiques des voltammogrammes 0,25mM de (5A) à 100mv /s + différentes concentrations de Zn ²⁺ dans le DMF+ NBu ₄ PF ₆ à 0.1M sur une électrode de platine ($\varnothing$ = 2mm)	57
Tableau V. 5 : valeurs caractéristiques des voltammogrammes 0,1 mM de (5A) + différentes concentrations de Fe ²⁺ à 100mv/s dans le DMF+ NBu ₄ PF ₆ à 0.1M sur une électrode de platine ($\varnothing$ = 2mm)	60
Tableau V.6 : valeurs caractéristiques de voltammogramme 0,075mM de (5A) + 0,15 mM de Ni ²⁺ à 100mv/s dans le DMF+ NBu ₄ PF ₆ à 0.1M sur une électrode de platine ($\varnothing$ = 2mm).....	62
Tableau V. 7: valeurs caractéristiques des voltammogrammes 0,25mA(5A) +0,3mM de Co ²⁺ +différentes concentrations de Zn ²⁺ + NBu ₄ PF ₆ à 0.1M en milieu DMF sur une électrode de platine ($\varnothing$ = 2mm) à v=100mv/s	68
TableauV.8 :valeurs caractéristique des voltammogrammes du (4A) dans le DMF + NBu ₄ PF ₆ 0.1 M) sur une électrode de carbone vitreux (Φ = 3mm) à v=100 mv/s.	75
Tableau V .9 : Valeurs caractéristique des voltammogrammes de composé(2A) + NBu ₄ PF ₆ à 0.1M une électrode de platine ($\varnothing$ = 2mm) à v=100mv/s	80
Tableau V.10 : Valeurs caractéristiques des voltammogrammes de composé(3A) en milieu DMF + NBu ₄ PF ₆ à 0.1M sur une électrode de platine ($\varnothing$ = 2mm) à v=100mv/s	84
Tableau V.11 :valeurs caractéristique des voltammogrammes du (3C) dans le DMF+ NBu ₄ PF ₆ à 0.1M une électrode de platine ($\varnothing$ = 2mm) à v=100mv/s.....	87
Tableau V.12 : valeurs caractéristiques des voltammogrammes du(2C) dans le DMF+ NBu ₄ PF ₆ à 0.1M une électrode de platine ($\varnothing$ = 2mm) à v=100mv/s	90
Tableaux V.13 : valeurs caractéristique des voltammogrammes 2A en DMF /pyr (9/1) +Co +Zn à 100mv/s+ NBu ₄ PF ₆ à 0.1M sur une électrode de platine ($\varnothing$ = 2mm) à v=100mv/s	97

Tableau V.14 : valeurs caractéristiques des voltammogrammes 5A en DMF /pyr (9/1) +Co ²⁺ +Zn ²⁺ à 100mv/s+ NBu ₄ PF ₆ à 0.1M une électrode de platine (Ø = 2mm) à v=100mv/s.....	100
Tableau V.15 : valeurs caractéristiques des voltammogrammes 5A en Ace /pyr (9/1) +Co ²⁺ à 100mv/s+ NBu ₄ PF ₆ à 0.1M une électrode de platine (Ø = 2mm) à v=100mv/s.....	102
Tableau V.16 : valeurs caractéristiques des voltammogrammes 3A en DMF /pyr (9/1) +Co ²⁺ +Zn ²⁺ à 100mv/s+ NBu ₄ PF ₆ à 0.1M sur une électrode de platine (Ø = 2mm) à v=100mv/s	104
Tableau V.17 : valeurs caractéristiques des voltammogrammes 2C en DMF /pyr (9/1) +Co +Zn à 100mv/s+ NBu ₄ PF ₆ à 0.1M sur une électrode de platine (Ø = 2mm) à v=100mv/s	108
Tableau V.18 : valeurs caractéristiques des voltammogrammes 4A en DMF /pyr (9/1) +Co +Zn à 100mv/s+ NBu ₄ PF ₆ à 0.1M sur une électrode de carbone vitreux (Ø = 3mm) à v=100mv/s	111
Tableau V.19 : caractéristiques du (3C) dans le DMF/Pyr à 100mv/s+ NBu ₄ PF ₆ à 0.1M une électrode de platine (Ø = 2mm) à v=100mv/s.....	115

Introduction Générale

INTRODUCTION GENERALE

Les dihioloethiones peuvent être considérés comme des récepteurs moléculaires parce qu'ils sont des structures organiques élaborées à l'aide de liaisons covalentes et capables de fixer sélectivement des espèces ioniques et/ou moléculaires.

L'étude de la complexation électrochimique de métaux par des composés organiques c'est l'examen de l'effet des ions de ces métaux sur le comportement électrochimique de ces composés .

Un complexe d'inclusion résulte de l'association d'où moins deux molécules dont l'une le substrat (ou invité) est encapsulé de façon totale ou partielle par l'autre, le récepteur ou (hôte) sous l'effet d'interaction faibles [1] .Le complexe formé se dissocie facilement car aucune liaison covalente n'est créée.

Les molécules qui peuvent jouer le rôle hôte autre que les cyclodextrins sont les éthers couronnes[2] , les calixoranes[3],les cryptands[4].

La formation d'un complexe d'inclusion entre une cyclodextrin et une molécule invité confère à ce complexe des propriétés physicochimiques et biologiques différentes de celles de cyclodextrin et de la molécule incluse prise séparément.

Parmi les principales modifications on peut citer [5] :

- La modification de la solubilité de la solution.
- La modification des propriétés spectrales de l'hôte et de l'invité : déplacement chimique en RMN, longueur d'onde de maximum d'absorption en spectrophotométrie UV, intensité de fluorescence, etc
- La modification de la réactivité chimique protection à l'oxydation ou la réduction , à l'hydrolyse à la dégradation thermique ou photochimique , etc..
- La diminution de la diffusion et de la volatilité

Il est bien établi que les métaux de transition soient aisément susceptibles à l'oxydation et à la réduction en raison de leur capacité de changer facilement d'états d'oxydation. Aussi, la chimie de coordination des complexes des métaux de transition à état d'oxydation élevé est un secteur d'importance considérable, en raison de leur signification biologique comme modèles des enzymes redox et de leurs propriétés potentiellement utiles en tant qu'oxydants catalytiques [6-9.]

Les complexes de métaux de transition sont des complexes essentiels intervenant dans des nombreux processus biologiques et catalytiques en phase homogène.

Ils offrent en effet une efficacité et une sélectivité qui sont devenues des préoccupations centrales dans le contexte actuel de pressions économiques et environnementales.

Les techniques électrochimiques n'ont jamais été réellement utilisés pour sonder les réactions de métaux de transition en présence de DTT.

L'application des méthodes électrochimiques à l'étude des complexes organométalliques a connu durant les dernières années un essor considérable [10,11]

Le développement de ces travaux de synthèse ou d'analyse s'appuie sur une connaissance approfondie des mécanismes électrochimiques réactionnels.

Il nous semble intéressant d'étudier l'effet de quelques ions métalliques sur le comportement électrochimique de quelques dithiolethiones en présence et en absence d'autres sels de métaux dans différentes conditions de solvant. A notre connaissance ces travaux concernant les dithiolethiones n'ont fait l'objet d'aucune étude antérieure.

Les travaux de cette thèse sont présentés en deux parties :

La partie théorique comprend trois chapitres :

Le premier chapitre est un aperçu bibliographique sur les dithiolethiones(leur obtention, leur propriétés ...)

Le deuxième chapitre est consacré aux non spécialistes dans lequel nous avons mentionné quelques notions électrochimiques.

Dans le troisième chapitre nous avons présenté quelques exemples cités dans la littérature sur la complexation par voie électrochimique

La partie expérimentale comprend deux chapitres :

Le chapitre IV est réservé aux matériels et la méthode utilisés.

Dans le chapitre V nous avons présenté les résultats et leur discussion et en fin ces résultats ont abouti à une conclusion générale

PARTIE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I

Généralité Sur Les Dithiole-Thiones

I.1.Introduction

Les dithiole-1,2 thiones-3 sont des composés hétérocycliques, qui contiennent trois atomes de soufre, de formule générale présentée sur la figure I.1.

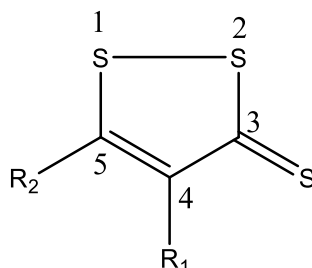


Figure. I.1: Formule Générale des 1,2-Dithiole-3-Thiones.

A .G .Barbaglia a réalisé le premier synthèse de cette famille en 1884 .

Une substance de formule $C_5H_6S_3$ obtenue par une réaction entre le soufre et l'isovaléraldéhyde (3-méthylbutanal) a été isolé et purifié [12]. Il n'a pas déterminé sa structure, mais il a mesuré son point de fusion et a donné la méthode de synthèse, il a stipulé que ce composé serait le 4,5-diméthyl-3H-1,2-dithiole-3-thione (figure I.2).

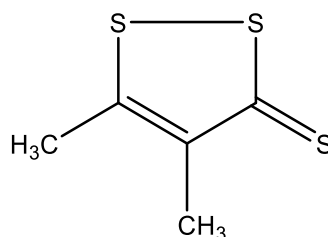


Figure. I.2: 4,5-diméthyl-3H-1,2-dithiole-3-thione.

(ADT, composé 1; figure I.3) est utilisé comme stimulant de la salive [13] et (Oltipraz, composé 2; figure I.3) est connu pour sa propriété antibilharzienne [14].

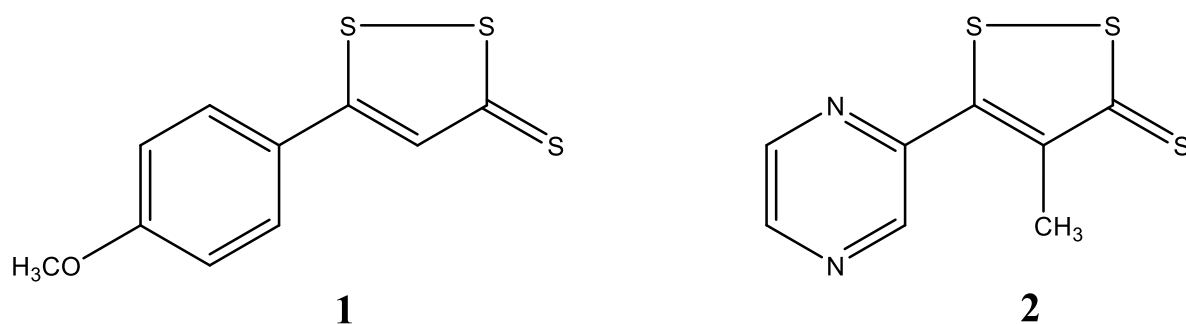


Figure I.3: Dérivés de 1,2-dithiole-3-thione : (1) ADT ; (2) Oltipraz.

I.2. Synthèse

I. 2.1. A partir du cycle qui présente le système 1,2-dithiole

Les réactions qui sont effectuées sur les séries 1,2-dithioles, ont abouti à la formation 1,2-dithiole-3-thione et le composé (thieno [31-b] thiophène, selon le schéma I.1 [15]

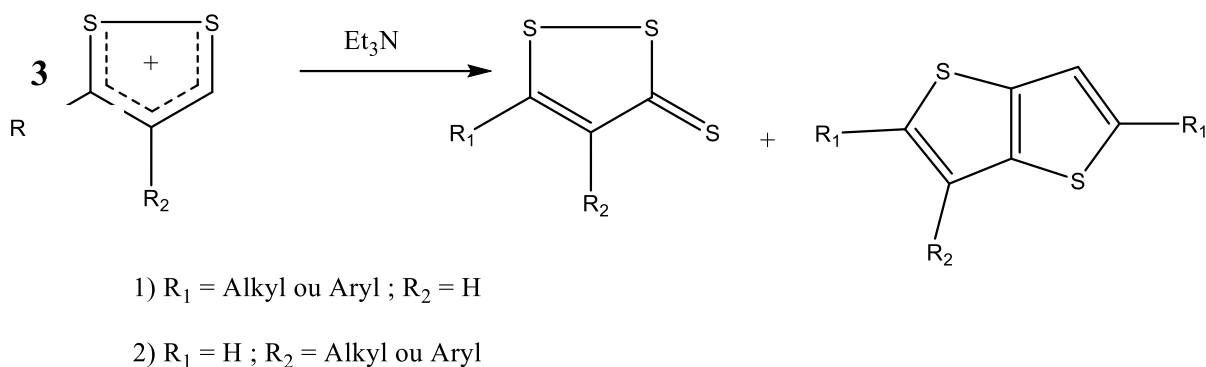


Schéma I.1

- Les dérivés de sel 3-éthoxy-1,2-dithiolylium réagissent avec le soufre, dans un mélange eau-pyridine, en donnant un mélange de 4-phenyl-1,2-dithiole-3-thione et de 4-phenyl-1,2-dithiole-3-one (schéma I.2) [16].

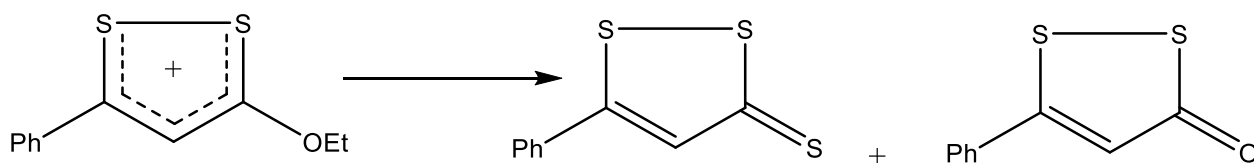


Schéma I.2

Les sels de 3-méthylthio-1,2-dithiolylium réagissent avec N,N-diméthylthioformamide pour donner les 5-(2-N,N-diméthylaminovinyl)-1,2-dithiole-3-thiones (schéma I.3) [17].

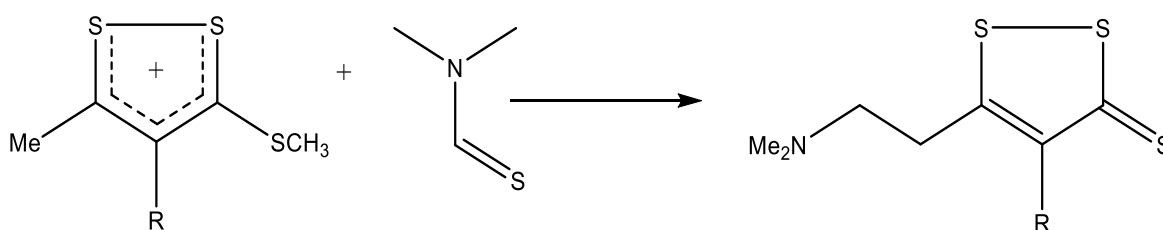


Schéma I.3

I.2.2. A partir des hydrocarbures

La réaction de l'isopropylbenzene ou l'isopropenylbenzene avec le soufre aboutit à la formation du 4 substitue-1,2-dithiole – 3-thione.

On utilise l'hydrocarbure où le mesitylène comme solvant. Le rendement n'est pas toujours satisfaisant.

La méthode ne pourra pas réussir s'il y a un groupement fonctionnel sur le cycle benzénique. Lorsqu'on ajoute de l'hydrocarbure au soufre à 200 °C, le rendement est amélioré. Cette méthode peut être utilisée dans le cas où il y a un groupement fonctionnel lié à l'hydrocarbure selon le schéma(I.3) [18].

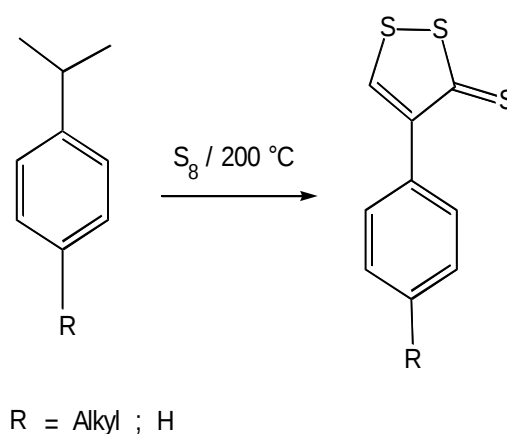


Schéma I.4

I.2.3. A partir des composés aromatiques

Une réaction entre le disulfure de carbone et l'anhydride phtalique à 700°C donne le 1,2-benzodithiolethione et le 1,3-benzodithiolethione (figure I.4)

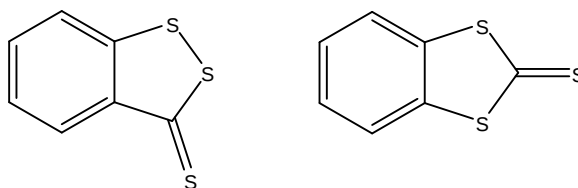
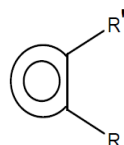


Figure I.4:1,2-benzodithiolethione et 1,3-benzodithiolethione.

Le noyau de dithiole est fusionné avec le noyau aromatique (schéma I.5) [19] lorsqu'il y a sulfuration des composés aromatiques 1,2-disubstitués (figure I.5) la réaction conduit à la formation des 1,2-dithiole-3-thiones



$R = OH, SH, Cl, Br, I$

$R' = Me, CH_2Cl, COOH, COCl, CHO, COOR, CH_2NH_2$

Figure I.5: Forme générale des composés aromatiques 1,2-disubstitués

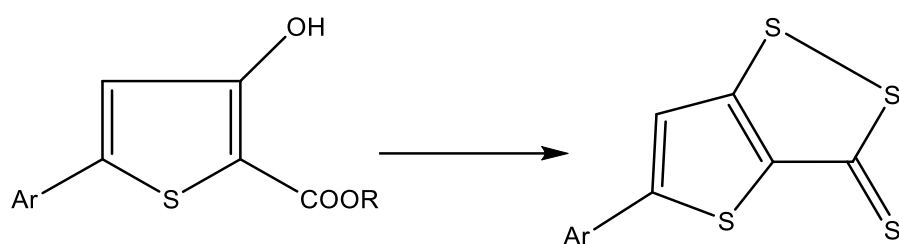


Schéma I.5

Le composé polycyclique présenté dans le schéma I.6 est obtenu par la réaction composé (A) présenté ci-dessous avec le soufre dans le diméthylformamide [20].

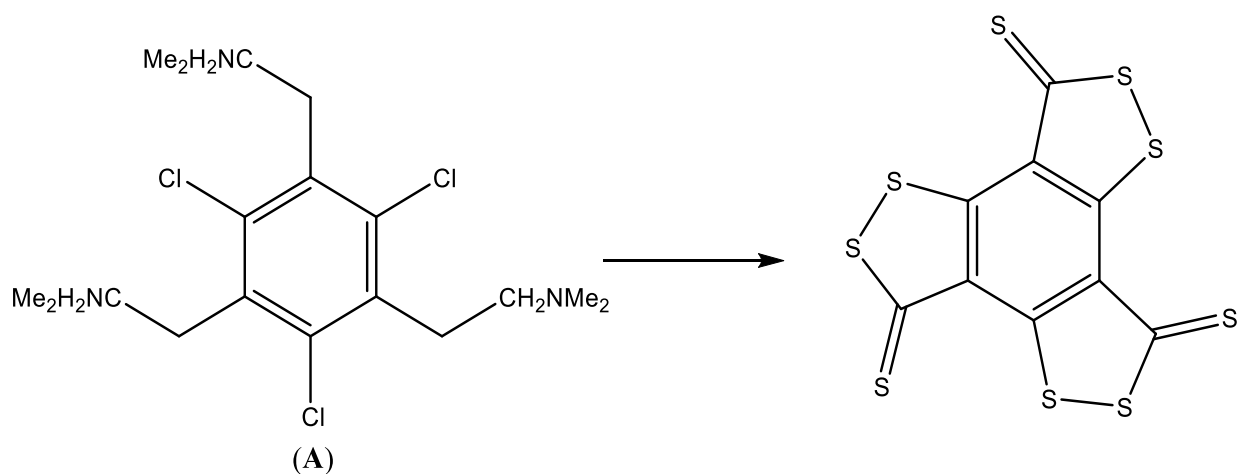


Schéma I.6

I.3. Propriétés

La plus part des dithiole-1.2 thione-3 sont des cristaux colorés, ceux qui sont substitués par des composés aromatiques ont des couleurs entre rouge et orange et ont des points de fusion supérieur à ceux substitués par des composés aliphatique qui ont la couleur jaune. Les plus lourds d'entre eux sont des huiles, ils sont très stable thermiquement, et sont inodores. La plus part des dithiolethiones sont insolubles dans les solvants polaire et peu solubles dans les solvants aliphatique et solubles dans les hydrocarbures aromatiques et dans l'acide sulfurique concentré

Les spectres UV de plusieurs dérivés de 1,2-thiole-3-thione ont été rapportés. Challenger et son équipe rapporte les valeurs de λ_{max} de 1,2-dithiole-3-thione dans le cyclohexane vers 230, 254, 336 et 415 nm [21].

Spindt, Steevens, Baldwin, Landis et Hamilton ont montré que les substituants alkyles provoquent un faible déplacement des bandes d'absorption. Tandis que, Luttringhaus et Cleve montrent des déplacements importants avec les substituants aryles [21].

Mecke et Luttringhaus déterminent les spectres infrarouges de certain nombre de dithiolethiones. Les spectres IR présentent le caractère aromatique du cycle de ces molécules [21].

Ces composés présentent une grande stabilité résulte de la formation des sels stables dont la charge positive se répartie dans le cycle (figure I.6).

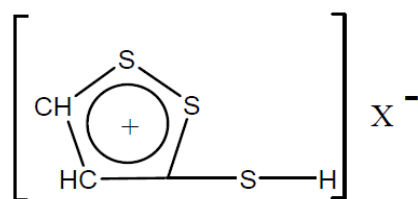


Figure I.6: Forme générale des sels de 1,2-dithiole-3-thiones.

Les 1,2-dithiole-3-thiones forment des complexes instables avec les halogènes; lorsque sont mélangés avec les halogènes dans le benzène. Challenger et son équipe ont prouvé que l'halogène ne s'additionne pas sur la double liaison carbone-carbone. Le traitement du produit obtenu par l'addition du brome sur 1,2-thiole-3-thiones avec de l'eau régénère le composé original [21].

I.4. Réactions

I.4.1. Formation des complexes avec les métaux

En 1971(Petillon et al) ont étudié la structure et les liaisons formées de la réaction du métaux et 1,2-dithiole-3-thione.

La composition générale: $\text{MX}_2 \text{L}_2$

M: metal, X: halogène, L=1,2-dithiole

Le complexe $(\text{HgX}_2 \text{L}_2)$ a été utilisé dans la purification des composés 1,2-dithiole-3-thione [22].

Les complexes $[\text{CuXL}_2]_2$ se trouvent sous forme des dimères métalliques (figure I.7).

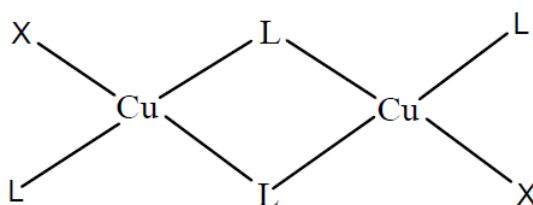


Figure I.7: Structure des complexes bimétalliques des 1,2-dithiole-3-thiones.

I.4.2. Réduction

La réduction du composé 1,2-dithiole-3-thione peut être se faite par le (triéthylsilane) . Le silane s'additionne au groupe thiocarbonyl, une deuxième addition, le cycle s'ouvre (schéma I.7) [23].

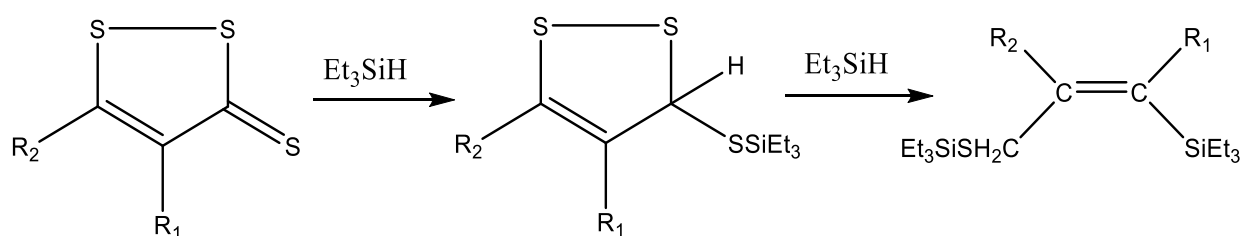


Schéma I.7

Les 1,2-dithiole-3-thiones peuvent être réduits par le sulfure de sodium avec l'ouverture du cycle et on obtient un produit mésomérique qui peut être séparé par l'addition de l'iode de méthyle CH_3I [24].

I.4.3. Oxydation

L'oxydation des composés 1,2-dithiole-3-thione par l'acide peracétique est une méthode très importante pour la préparation des sels 1,2-dithiolym [25]. Cette réaction conduit à la réduction du système hétérocyclique et l'atome de soufre exocyclique est oxydé en ion sulfate.

Les peracides sont également utilisés dans l'oxydation des 1,2-dithiole-3-thiones [26].

Les études effectuées sur l'oxydation des 1,2-dithiole-3-thiones montrent que la formation des sels est possible lorsque le système cyclique ne porte pas des substituants électroattracteurs forts et ne fusionne pas avec un cycle aromatique. Dans d'autres cas, l'oxydation donne la formation du 1,2-dithiol-3-one (figure I.8) [27].

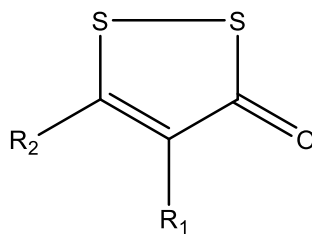


Figure I.8: Formule générale des 1,2-dithiol-3-ones.

I.5. Utilisations et propriétés pharmacologiques

Plusieurs dérivés de 1,2-dithiole-3-thione sont utilisés dans le domaine pharmaceutique.

Le 1,2-dithiole-3-thione (D3T) est connu pour renforcer la détoxification des carcinogènes environnementaux et susciter d'autres effets protecteurs en induisant les enzymes antioxydantes de la phase II [28]. Trithioanéthole a été utilisé dans le traitement de l'insuffisance salivaire (siccité de la bouche) [29].

Certains dérivés de 1,2-dithiol-3-thiones ont été utilisés contre divers champignons [30,31]. Les 1,2-dithiole-3-thiones possèdent un effet remarquable sur *Schistosoma monsoni* (bilharziose) [32].

I.6. Aromaticité des 1,2-dithiole-3-thiones

L'aromaticité des dithiolethiones est manifestée par la délocalisation de six électrons p dans le système plans du dithiole. La règle de Hückel, indique que toute structure cyclique

siège d'une délocalisation électronique couvrant l'ensemble du cycle, et affectant un ensemble de $(4n+2)$ électrons ($n=0 ; 1 ; 2 ; 3 ; \dots$) présente le caractère aromatique [33].

On peut considérer que quatre électrons proviennent des deux doublets 3 p des atomes de soufre 1 et 2 et une double liaison (C4-C5), se trouvent rejeter sur le soufre du thiocarbonyle ce dernier se trouve donc chargée négativement tandis que le cycle dithiolique acquiert une charge positive.

Ces résultats confirment, encore l'existence du caractère aromatique des dithiolethiones. En bref, ces considérations indiquent que les dithiolethiones sont des composés aromatiques, très stables

CHAPITRE II

Techniques Electrochimiques

II.1 Introduction

L'électrochimie est une bonne méthode pour étudier des réactions comportant des transferts d'électrons car elle permet d'obtenir les espèces oxydées ou réduites sans ajout d'agent oxydant ou réducteur. Cependant, les méthodes électrochimiques seules (voltampérométrie cyclique, chronoampérométrie...etc.), si elles renseignent sur les transferts électroniques, ne permettent pas d'obtenir des informations structurales sur les espèces intermédiaires.

C'est au cours du XIX^{ème} siècle que naît et se développe l'électrochimie. En effet après la réalisation d'une pile capable de produire une tension et de délivrer un courant électrique, des expériences portant sur des dépôts métalliques vont être réalisées. Au cours du XIX^{ème} siècle l'électrochimie apporte une véritable révolution chimique ouvrant l'ère de la chimie moderne. Au cours de ce siècle, cette science a permis de mettre en place des procédés électrolytiques dans l'industrie. Les connaissances théoriques ont évolué principalement au cours de la deuxième moitié du XIX^{ème} siècle. Puis au début du XX^{ème} siècle la théorie de la cinétique électrochimique va être développée. Après la seconde guerre mondiale de nombreux travaux ont été réalisés conduisant à la connaissance actuelle des processus électrochimiques.

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

II.2 Techniques voltammétriques utilisées

La voltammétrie est une méthode d'électroanalyse basée sur la mesure du flux de courant résultant de réduction ou d'oxydation des espèces présentes en solution [34]. 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 (système hors équilibre). La détermination expérimentale de la relation entre le courant et le potentiel d'électrode se traduit par l'obtention de figures appelées voltampérogrammes.

La figure ci-dessous (figure. II.1) permet de situer la place de la voltampérométrie (hydrodynamique et cyclique) sur électrode solide, techniques électrochimiques exploitées dans le cadre du présent travail, parmi les autres techniques électroanalytiques.

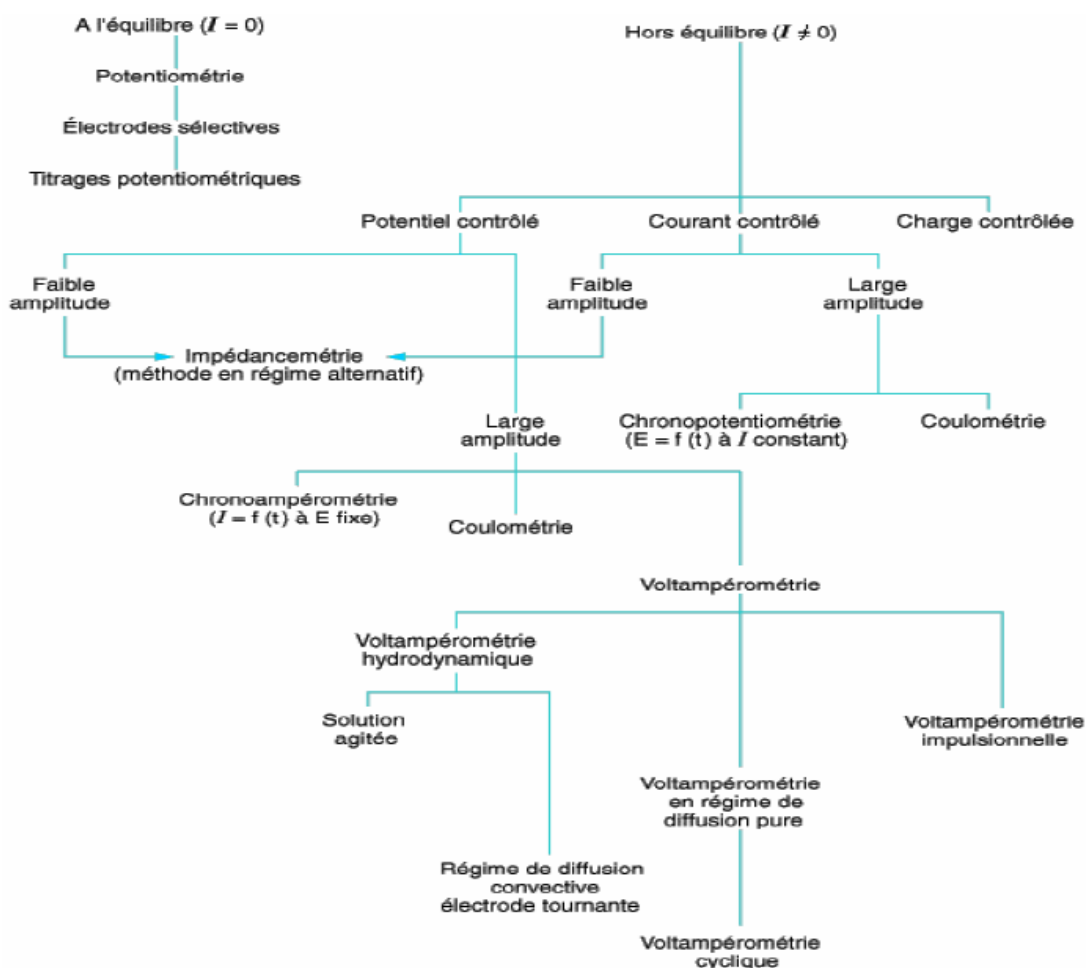


Figure.II.1 : Place des techniques voltampérométriques parmi les différentes techniques électrochimiques

La technique voltammétrique la plus fréquemment utilisée actuellement est la voltammétrie cyclique.

II.3. La voltampérométrie cyclique

II.3.1 Principe

La voltampérométrie cyclique est basée sur la mesure du courant résultant d'un balayage linéaire en potentiel entre les limites E_{inf} et E_{sup} choisies par l'expérimentateur. La programmation en potentiel est dite triangulaire (figure II.2) et est caractérisée par la vitesse de balayage.

$$v = dE / dt$$

Plusieurs cycles consécutifs peuvent être exécutés, chacun étant représenté par un tracé du courant enregistré en fonction du potentiel appliqué, appelé voltampérogramme.

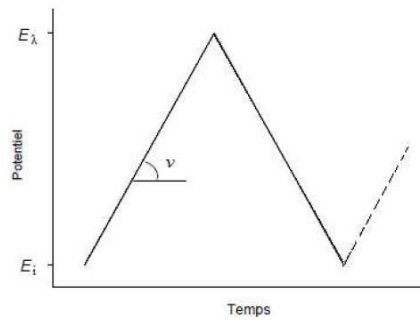


Figure.II.2: Programmation du potentiel au cours du temps en voltampérométrie cyclique

Le courant mesuré est la somme de deux contributions à l'interface électrode|solution : le courant capacitif lié à l'existence de la double couche électrique, et le courant faradique associé aux processus d'oxydo-réduction, Soit:

$$i = i_c + i_f = dQ_c / dt + dQ_f / dt$$

avec i le courant total, i_c et i_f les courants capacitif et faradique, Q_c et Q_f les charges capacitive et faradique et t le temps.

Le courant faradique revêt différentes expressions plus ou moins complexes selon le système considéré. En fonction de la forme de sa dépendance en la vitesse de balayage, il est possible d'en déduire certaines caractéristiques de la réaction, comme sa réversibilité ou l'intervention d'espèces adsorbées

Cette technique consiste à mesurer le courant d'une électrode de travail en fonction d'une différence de potentiel variable imposée entre cette électrode et une électrode de référence. Ce potentiel varie de façon linéaire entre deux valeurs limites E_i (potentiel initial) et E_λ (potentiel final), choisies par l'expérimentateur. Avec une vitesse de balayage v , nous avons dans le cas de l'oxydation, $E(t) = E_i + vt$ (balayage aller) et $E(t) = E_i - vt$ (balayage retour) ; le potentiel étant balayé dans le sens inverse pour la réduction [35].

Le principe général de la voltampérométrie cyclique est l'obtention d'une réponse (le courant) à l'excitation (le potentiel) responsable de la réaction électrochimique désirée. Cette opération est réalisée en effectuant une exploration et variation progressive du potentiel d'électrode (balayage de potentiel). Les principales grandeurs caractéristiques d'un voltampérogramme sont données sur la figure. II.3.

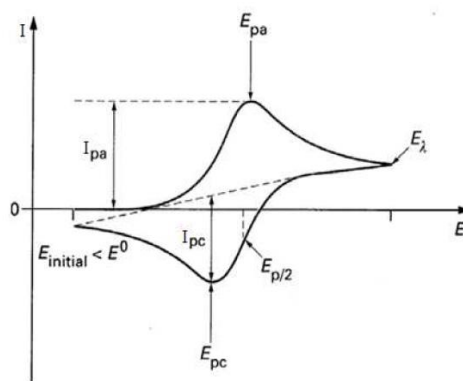


Figure.II.3: Voltampérogramme cyclique entre E_i et E_λ d'un système rapide

I_{pa} : courant anodique ;

I_{pc} : courant cathodique ;

E_{pa} : potentiel d'oxydation anodique ;

E_{pc} : potentiel de réduction cathodique.

$E_{p/2}$: Le potentiel à mi-hauteur du pic cathodique

II.3.2 Mécanisme de la méthode

Si l'on considère une espèce Red présente en solution au départ, le pic de courant obtenu au balayage aller traduit l'oxydation de Red en Ox avec $I > 0$, c'est le courant anodique (I_{pa}).

Quant au balayage retour, il traduit la réduction de l'espèce Ox en Red avec $I < 0$, c'est le courant cathodique (I_{pc}).

Au départ, seule l'espèce Red est en solution, le potentiel initial est choisi pour qu'aucune conversion électrochimique n'ait lieu. Lorsque le potentiel augmente, l'équation de Nernst impose l'augmentation de la concentration en espèce Ox et on observe donc une augmentation du courant anodique au fur et à mesure que la conversion $\text{Red} \rightarrow \text{Ox}$ se fait. Le courant augmente jusqu'à ce que le potentiel devienne suffisamment positif pour que la concentration en Red soit négligeable à la surface de l'électrode. A ce moment, l'intensité diminue car la concentration en Red est uniquement maintenue par la diffusion depuis la solution.

L'allure et la forme du voltampérogramme cyclique dépendent, donc, de la nature et de la rapidité du système électrochimique considéré. Dans le cas d'un système rapide Ox/Red, la loi simplifiée de Nernst suffit à expliquer les différents phénomènes. Dans le cas d'un

système lent, au lieu de la relation de Nernst, pour prendre en compte les vitesses réactionnelles à la surface des électrodes, on utilise la relation de Butler-Volmer [36, 37].

Randels et Sevcik ont développées les expressions mathématiques du courant et du potentiel du pic pour un balayage aller [38] pour des systèmes rapides et par Delahay pour des systèmes lents [39]. Les travaux de Nicholson et Shain ont permis la mise au point des relations décrivant les courbes expérimentales des balayages cycliques [40].

Il existe, donc, des critères permettant de différencier ces différents systèmes en voltampérométrie cyclique [41-42].

II.3.3 Critères des processus réversible, irréversible et quasi-réversible.

II.3.3.1 Cas d'un système rapide (réversible)

Dans le cas où le système étudié, $Ox + ne^- \leftrightarrow Red$, est rapide ou Nernstien, tel que l'on puisse admettre la vérification de la relation de **NERNST** à la surface de l'électrode, en tenant compte de la variation linéaire de potentiel.

Un système rapide est défini comme étant un système dans lequel le processus de transfert de charge entre l'électrode et les espèces électroactives est beaucoup plus rapide que le processus de transport des espèces du sein de la solution vers la surface de l'électrode. La figure II.4 présente le profil du voltampérogramme cyclique obtenu

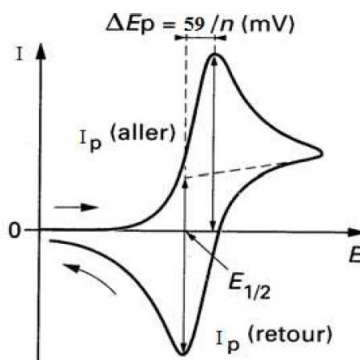


Figure.II.4: Profil d'un voltampérogramme cyclique pour un système rapide

$I_{pa}/I_{pc} = 1$;

E_{pa} et E_{pc} sont indépendants de la vitesse de balayage v ;

$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = 59/n$ (mV à 25 °C), indépendant de v ; (n est le nombre d'électrons échangés) ;

$E_p - E_{p/2} = 59/n$ (mV à 25 °C) ;

I_p varie en $v^{1/2}$;

La relation de Randles-Sevcik s'exprime pour un système réversible par :

$$I_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot \nu^{1/2} \cdot C.$$

avec C : concentration de l'espèce électroactive en solution ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$) ; A : surface de l'électrode (cm^2) ; D : coefficient de diffusion ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) et ν : $\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$.

II.3.3.2 Cas d'un système lent (irréversible)

Dans le cas d'un système lent, la vitesse de transfert électronique est inférieure ou comparable à la vitesse de diffusion. Elle est insuffisante pour maintenir, l'équilibre à l'électrode,. Le courant reste proportionnel à la concentration et à la racine carrée de la vitesse de balayage, mais il est plus faible en raison de la teneur de la cinétique du transfert électronique. Cette cinétique est exprimée par le coefficient de transfert (α) et apparaît dans l'équation régissant l'intensité du pic I_p . La figure.II.5. présente le profil du voltampérogramme cyclique obtenu

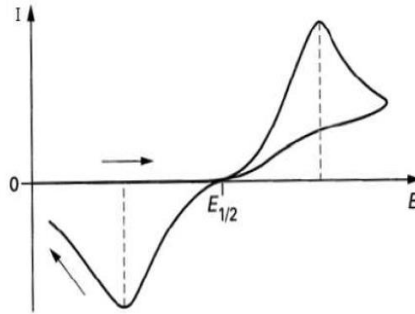


Figure.II.5: Profil d'un voltampérogramme cyclique pour un système lent

E_{pa} et E_{pc} sont fonction de ν ; $E_p = f(\lg \nu)$ est une droite de pente $0,03/\alpha n$ (en V) ; ΔE_p augmente

avec la vitesse de balayage ;

I_p varie en $\nu^{1/2}$;

$E_p - E_{p/2} = 48/\alpha n$ (mV à 25 °C) ;

$I_{pa}/I_{pc} \neq 1$ (ou pas de pic retour) ;

$$I_p = (2,99 \times 10^5) \alpha^{1/2} n^{3/2} \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot \nu^{1/2} \cdot C$$

α : coefficient de transfert de charge (sans unité) ; les autres grandeurs conservent leur unité.

II.3.3.3 Cas d'un système quasi-rapide (quasi-réversible)

L'étude de ce type de système a été réalisée par H. Matsuda et Y. Ayabe [37] qui ont qualifié de quasi-réversibles les réactions correspondant à un transfert de charge lent et pour lequel, cependant, la réaction inverse doit être prise en considération. Dans le cas du système réversible précédent, les vitesses de transfert de charge, à tout potentiel, sont

significativement plus grandes que la vitesse de transfert de masse, l'équilibre Nernstien est toujours maintenu à la surface de l'électrode. Le système mis en jeu est alors appelé système **quasi-rapide**.

Ce cas est complexe puisque le système peut être proche d'un des deux cas limites, système rapide ou système lent (irréversible). La figure.II.6 présente le profil du voltampérogramme cyclique obtenu

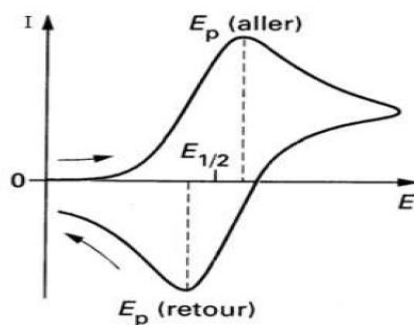


Figure.II.6 : Profil d'un voltampérogramme cyclique pour un système quasi-rapide

I_p augmente avec v , mais n'est pas proportionnel à $v^{1/2}$;

E_{pc} se déplace vers les valeurs négatives lorsque v augmente ;

$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$ est supérieur à $59/n$ (mV) et augmente avec v .

I_p conserve la même expression que dans le processus irréversible [43].

Dans la pratique, selon la vitesse de balayage du potentiel, un système donné peut apparaître réversible, quasi-réversible ou totalement irréversible.

II.3.4 Transfert et transport de matière

Pour qu'une réaction électrochimique puisse se poursuivre il faut que la substance électroactive mise en jeu continue à être présente à l'interface. En solution, l'apport de ces espèces à l'électrode peut être effectué selon trois modes de transport : la diffusion, la migration et la convection.

* la diffusion : c'est le mouvement des espèces électroactives provoqué par un gradient de concentration créé à la suite d'oxydoréduction des espèces à la surface de l'électrode ;

* la migration : c'est le mouvement des espèces chargées provoqué par un gradient de potentiel appliqué à l'électrode ;

* la convection : c'est le mouvement des espèces en solution provoqué par des forces mécaniques (exemple : agitation de la solution).

II.3.5 Composants des techniques voltampérométriques

En général, on utilise des solutions contenant outre les espèces électroactives, un sel d'électrolyte support totalement dissocié permettant de saturer la solution afin de ce placer en régime de diffusion pure. Dans ces conditions le tracé d'un voltampérogramme est de quelques millisecondes à quelques minutes. Afin d'éliminer, quand il est nécessaire, l'oxygène dissous, le mode opératoire généralement utilisé est de faire barboter un gaz inerte pendant quelques minutes [44].

Les unités de base d'un tel montage (analyseur voltampérométrique) sont :

* Une cellule basée sur un système à trois électrodes immergées dans la solution à analyser. Les trois électrodes sont:

* L'électrode de travail : Est un microélectrode de petite surface d'ordre de mm^2 dont la surface sert de site pour la réaction de transfert d'électrons et est donc le cœur de tous systèmes voltammétrique. Les électrodes de travail les plus utilisées en voltampérométrie sont :

- ✓ Les électrodes de Hg sous deux géométries différentes : électrode à goutte de Hg pendue; électrode à film de Hg
- ✓ Les électrodes solides (fixe ou tournante), formées pour la plupart de métaux nobles tels que Au, Pt, Ir et Cv (carbone vitreux).
- ✓ L'électrode tournante : animée d'un mouvement de rotation , dans le but de se placer dans les conditions expérimentales d'un régime de diffusion.

.

* L'électrode de référence: est le deuxième composant-clé de toute cellule voltammétrique. Cette électrode possède un potentiel spécifique et constant, ce qui permet d'imposer un potentiel précisément défini à l'électrode de travail. Ceci est important, étant donné que le potentiostat ne permet de contrôler que la différence de potentiel imposé entre deux électrodes. Notons également que de ce fait il est indispensable de mentionner la nature de l'électrode de référence utilisée pour toutes mesures voltammétriques. Les électrodes de référence les plus utilisées, et leurs potentiels standards par rapport à l'électrode standard à hydrogène ($E = 0$ choisi arbitrairement), sont:

- ✓ l'électrode au calomel saturée (ECS) : $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}_{\text{sat}}$, $E_{\text{ECS}} = 241\text{mV}$.à 25°C

- ✓ l'électrode au chlorure **d'argent saturée** : $\text{Ag/AgCl/KCl}_{\text{sat}}$, $E_{\text{Ag/AgCl/KCl}_{\text{sat}}} = 220 \text{ mV}$.
- * une électrode auxiliaire appelée aussi contre-électrode assure le passage du courant dans la solution (la pile) et sa mesure. Elle est usuellement en platine ou en carbone (graphite) et possède une large surface par rapport à l'électrode de travail.
- * Un circuit électronique, appelé potentiostat, permettant de modifier le potentiel et d'enregistrer le courant.

II.4 La voltampérométrie en mode hydrodynamique

Le dispositif de l'électrode tournante à disque est constitué d'un barreau métallique ou en carbone vitreux (dans notre cas) inséré dans une matrice isolante. Un moteur externe permet de mettre en rotation l'électrode avec une vitesse angulaire $\omega = 2\pi f$, où f représente le nombre de tours par seconde.

En mode voltampérométrie hydrodynamique, l'électrode est en rotation à vitesse constante autour de son axe longitudinal. Ainsi, la couche de diffusion conserve une épaisseur constante au cours du temps, et les espèces s'y déplacent uniquement par le phénomène de diffusion. La figure II.8 représente les lignes d'écoulement de la solution au voisinage de l'électrode tournante qui établissent un régime de convection. Ainsi, le liquide qui arrive au voisinage de l'électrode est expulsé du centre vers la périphérie. Ceci produit une aspiration de l'écoulement perpendiculaire à la surface de l'électrode et dirigé vers le centre de celle-ci. A l'intérieur de la couche de diffusion, on admet qu'aucun mouvement de convection ne se produit et que le transfert de masse s'effectue uniquement par diffusion [45].

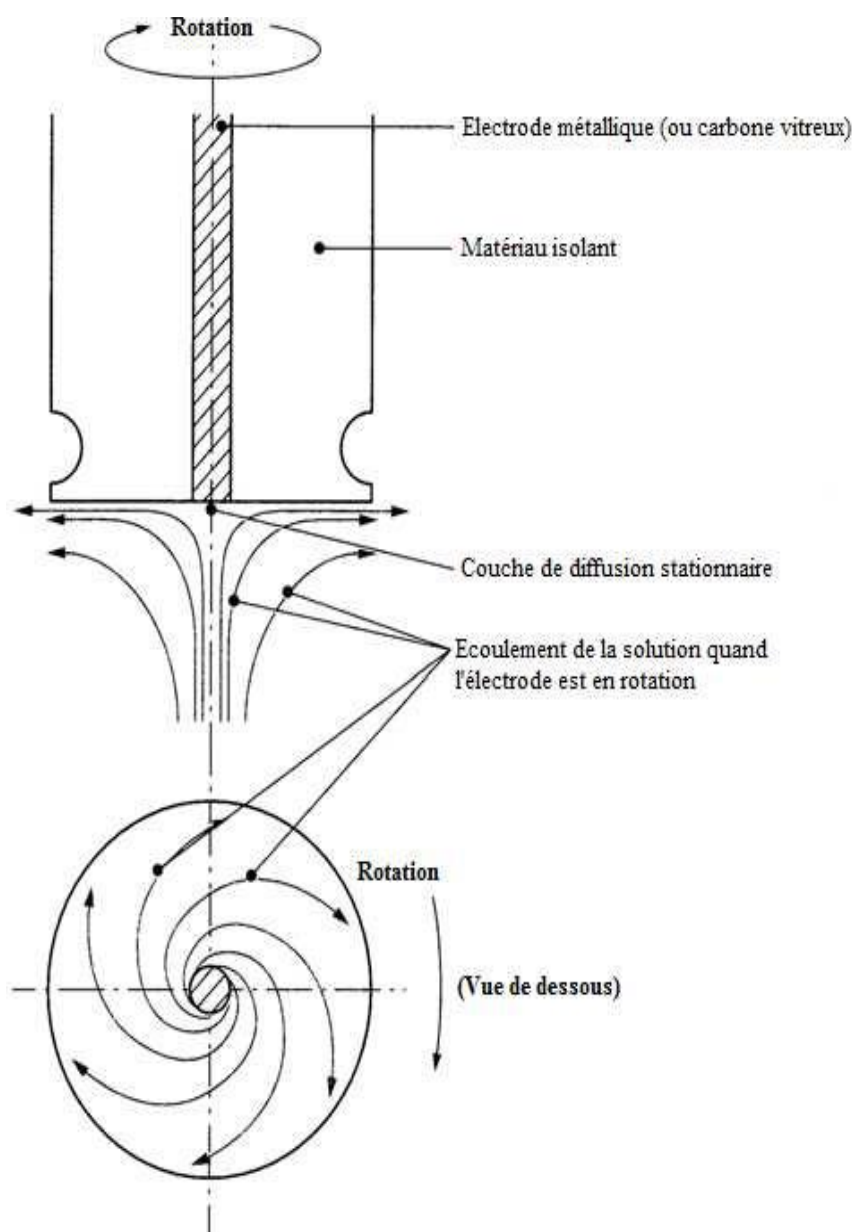


Figure. II.7 : Schéma de principe et de fonctionnement d'une électrode tournante

II.4.1 Expression du courant

En mode hydrodynamique, la vitesse d'apport de matière est constante, indépendante du temps. Le type de courbe $I = f(E)$ est représenté comme suit (figure.II.9):

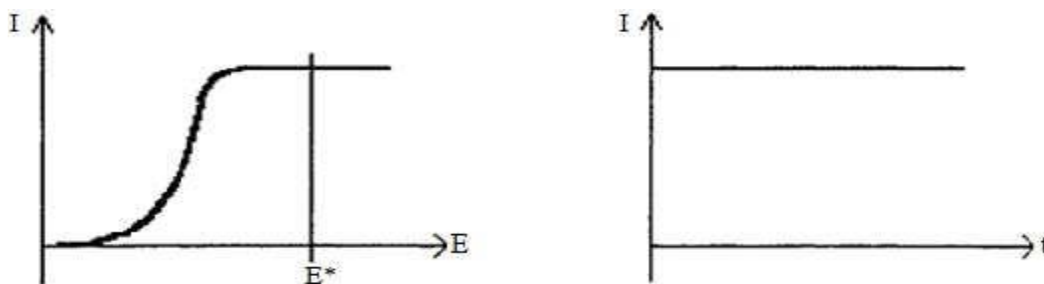


Figure. II.8: Représentation des courbes théoriques pour un régime de diffusion plane stationnaire

En se plaçant au potentiel E^* , le courant ne varie pas en fonction du temps (Figure.II 9) et suit l'équation de Levich:

$$I = 0,620nFAD^{2/3}\gamma^{-1/6}\omega^{1/2}C_0$$

où n est le nombre d'électrons échangés, F le faraday, A la surface de l'électrode, D et C_0 le coefficient de diffusion et la concentration de l'espèce électroactive respectivement, ω la vitesse de rotation de l'électrode et γ la viscosité cinématique [46].

CHAPITRE III

Etude de la complexation électrochimique de métaux par des composés organiques

Nous allons présenter quelques exemples cités dans la littérature

III.1 Etude voltamétrique de la formation de complexe Cobalt-cyclodextrin[5]

III.1.1 Comportement électrochimique de sels de cobalt en milieu DMF

CoBr₂ et Co(BF₄)₂ 2mmoles en milieu DMF + NBu₄BF₄ (0.1 mole) à une électrode de carbone vitreux (Ø=3mm) à v=100 mv (domaine de potentiel -1.6 à 1.5 v)

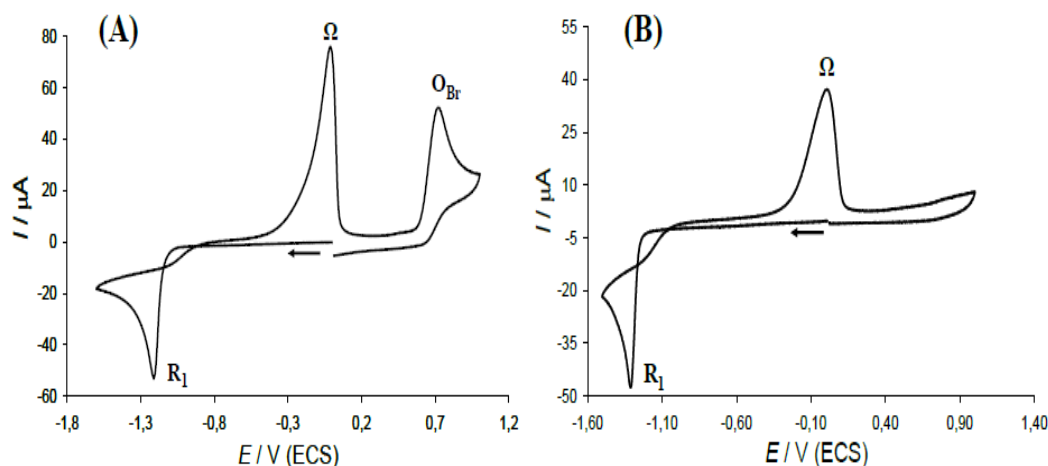


Figure.III.1: Voltamogramme des solutions préparées à partir de CoBr₂ (A) et Co(BF₄)₂ (B) (2 mmol.L⁻¹) en milieu DMF + NBu₄BF₄ (0,1 mol.L⁻¹) à une électrode de carbone vitreux (Ø = 3mm) à ν = 100 mV.s⁻¹

Les 2 sels de cobalt présentent chacun un pic de réduction irréversible noté R₁ respectivement à -1,27v et -1,31v/ecs.

Au balayage retour, il apparaît à -0,01v /ecs un pic d'allure symétrique note Ω correspond à l'espèce adsorbé .

Pour CoBr₂ une seconde vague d'oxydation est observé à -0,73v/ecs.

Le processus de réduction électrochimique est semblable à celui décrit en milieu DMF/pyridine (9/1).

On note pour CoBr₂ une vague supplémentaire liée à l'oxydation des bromures libres résultant de la mise en solution de CoBr₂ .

III.1.2 Comportement électrochimique d'un sel de cobalt en présence de cyclodextrin native ou méthylé. [5]

Les voltammogrammes cycliques de solution $\text{Co}(\text{BF}_4)_2$ en milieu DMF, en ajoutant des quantités croissantes de RAMEB, Bcyclodextrin native et Bcyclodextrin perméthylé .

Voltammogramme $\text{Co}(\text{BF}_4)_2$ (2mmol /l) en milieu DMF+ NBu_4BF_4 (0,1mol/l) à une électrode de carbone vitreux($\varnothing=3\text{mm}$) à $v=100\text{mv}$ en absence et en présence de 5à15 équivalents de ces cyclodextrins.

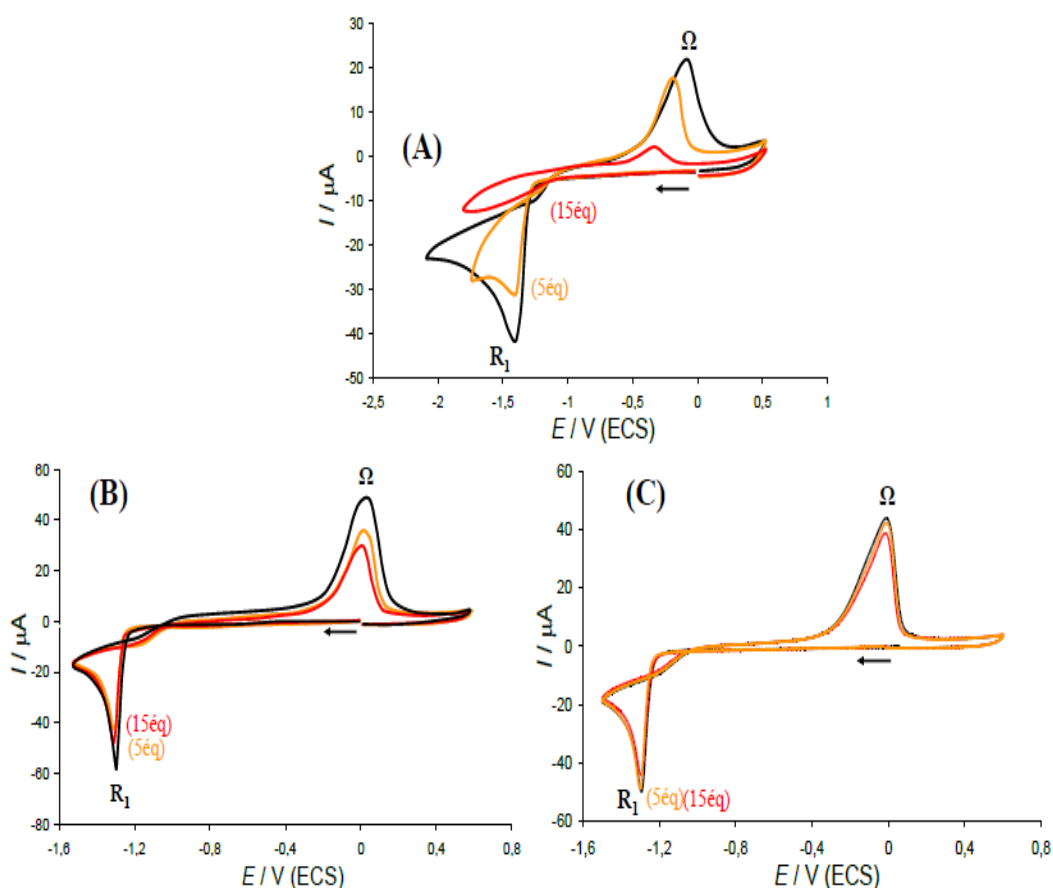


Figure.III.2 :Voltammogramme de solutions préparées à partir de $\text{Co}(\text{BF}_4)_2$ (2 mmol.L⁻¹) en milieu DMF + NBu_4BF_4 (0,1 mol.L⁻¹) à une électrode de carbone vitreux ($\varnothing = 3 \text{ mm}$) à $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$, en absence (trait noir) et présence de 5 et 15 équivalents de RAMEB (A), de β -cyclodextrine (B) et de cyclodextrine perméthylée (C)

Ces voltammogrammes caractérisent l'influence du cyclodextrin sur les propriétés redox du cobalt.

III.1.3-Etude de la réactivité de cobalt(I) obtenu par électroréduction du cobalt(II) vis-à-vis des halogénures aromatiques dans différentes conditions en présence ou non d'un second sel métallique.

Dans le milieu DMF ou acetonitrile la réduction d'un sel de cobalt(II) de type CoBr_2 ou $\text{Co}(\text{BF}_4)_2$ conduit à du cobalt(I) réactif envers les halogénures d'aryle.

Cette réactivité conduit, comme indique le schéma III.1, à des composés organométalliques arylcobalt(III). [47]

En présence des sels de zinc, ils subissent une réaction de transmetallation conduisant à la production des composés arylzinciques stables et à la régénération du cobalt(II).

Les réactivités du cobalt(I) et des composés arylcobalt(II) ont été étudiées en présence de sel de fer et manganèse.

Dans l'acetonitrile la présence d'ions de fer permet de stabiliser le cobalt(I) et de faciliter la réduction des composés arylcobalt(II) favorisant la synthèse de biaryle.

Les ions de manganèse ont un fort pouvoir stabilisant vis à vis du cobalt(I) [47]

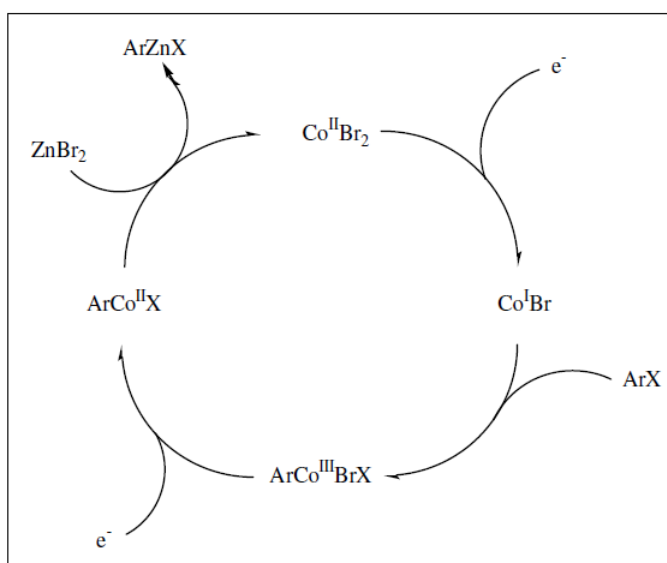


Schéma.III.1 : Mécanisme proposé pour l'électrosynthèse des composés arylzinciques en milieu DMF/pyridine et MeCN/pyridine (v/v=9/1)

III.2-Complexation de Cu(II) et Ni(II) par thiosemicarbazone.

Les thiols ont un rôle très important dans l'intoxication des ions métalliques.

La complexation sert à piéger les ions métalliques d'un milieu et diminuer leur effet de toxicité.

Comportement électrochimique :

Ligand libre : une étude faite par polarographie , le polarogramme de thiosemicarbazone dans 0,04M tampon(PH7) montre trois pics de réductions à 0,01 , -1,32 et -1,55v

Ligand en présence du Cu(II).

Le polarogramme du 5.10^{-6} M dans tampon (PH8) en absence de thiosemicarbazone a un pic à -0,106v.

Le pic est attribuable à la réduction du Cu(II) à Cu(0) .

L'addition de cette quantité à 1.10^{-4} M de thiosemicarbazone modifie le polarogramme montre deux pics quasi-réversibles à -0,18v et -0 ,35v.

Ligand en présence du Ni(II).

En absence de thiosemicarbazone un pic à -1,08v dans 0,04M tampon (PH6).

En ajoutant une quantité croissante de Ni(II) un pic apparait à -0,77v et l'intensité du courant augment linéairement avec la concentration du Ni(II).

Cette étude polarographique prouve l'interaction électrochimique entre Cu(II) et Ni(II) avec le thiosemicarbazone.[48]

III.3-Interaction entre le Cysteine et les ions de cadmium(II).**Utilisation de DVP**

L'interaction entre le cysteine et le cadmium(II) se traduit par le changement de signal, la concentration joue un rôle. Un nouveau signal apparait lorsqu'il y a mélange entre le cysteine et le cadmium(II).[49]

Conclusion :

Les dithiolethiones peuvent être considérés comme des récepteurs moléculaires parce qu'ils sont des structures organiques élaborées à l'aide de liaisons covalentes et capables de fixer sélectivement des espèces ioniques et/ou moléculaires.

La méthode électrochimique est efficace, sélective, rapide, moins coûteuse.

La complexation sert à piéger les métaux.

Elle sert dans la reconnaissance électrochimique des espèces chimiques (ions, molécules neutres).

PARTIE II

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE IV

Matériels et Méthodes Utilisés

IV.1 Matériels utilisés

Les réactifs sont des produits commerciaux, sont utilisées sans purification. Le dispositif expérimental utilisé pour l'étude électrochimique est un potentiostat voltalab 40 pgz 301 piloté par un logiciel voltamaster4 du (Radiometer) .

La voltamétrie cyclique a été effectué en utilisant un système conventionnel à trois électrodes :

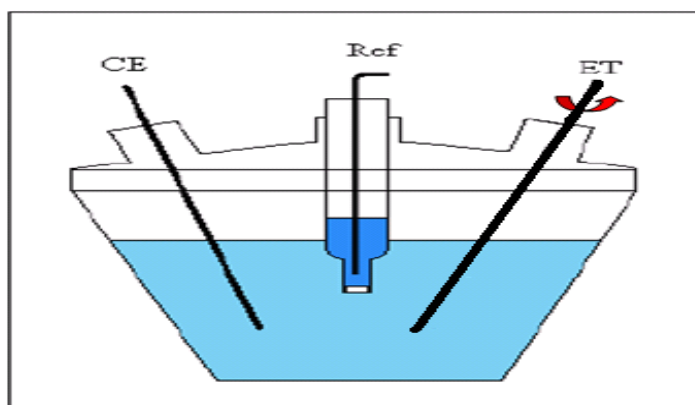
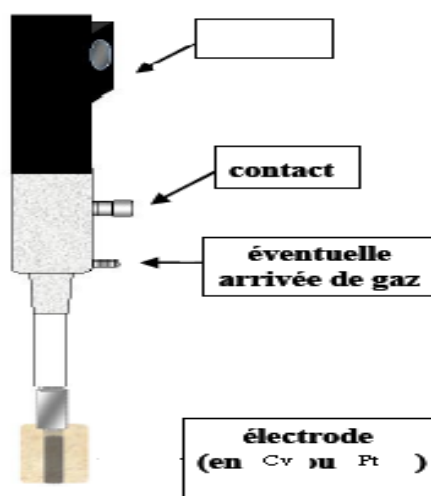


Figure IV1 : Représentation schématique d'une cellule électrochimique

-électrode de travail en platine (2mm) ou en carbone vitreux (3mm), sur laquelle s'effectue les différents processus électrochimiques et dont la surface est renouvelée par polissage avant chaque mesure.

-L'indication du potentiel se fait par rapport à une électrode de calomel saturé qui sert à contrôler le potentiel de l'électrode de travail.

- électrode auxiliaire en fil de platine pour mesurer le courant.



FigureIV2 :Représentation schématique d'une électrode tournante ou stationnaire

Les solutions étudiées sont préparées dans le DMF ou DMF /pyridine acetonitrile/pyridine en présence de $n\text{Bu}_4\text{FP}_6$ à 0,1 mol/L comme électrolyte support.

Les voltammogrammes sont établis pour des vitesses de balayage de 50 , 100, 150, 200, 250, 300 mv/s.

Le montage expérimental est présenté par la figure suivante (figIV.3)

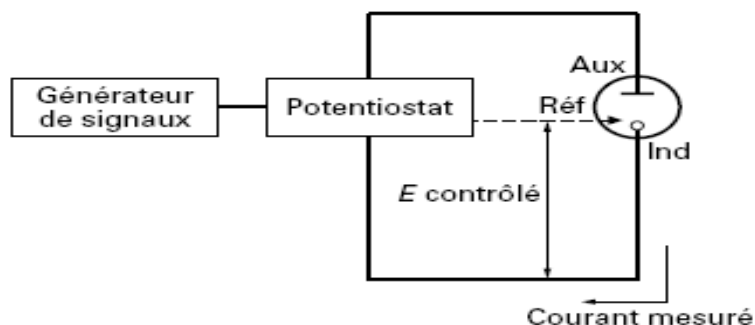


Figure IV.3 : Représentation du schéma du montage expérimental

La solution :

La solution contient le solvant (ou mélange de solvant), un électrolyte inerte en grande concentration pour assurer le flux du courant dans la solution par transport de ses ions, et le(ou les) composé(s) à analyser qui subit la réaction de rédox à la surface de l'électrode de travail.

Avant d'effectuer une mesure voltamétrique, la solution à étudier est purgée au moyen d'un gaz inerte (N_2) pendant quelques minutes afin d'éliminer l'oxygène , qui est présent en concentration relativement grande, et également électroactif .

IV.1.1 Cellules électrochimiques

L'étude par voltamétrie cyclique est réalisée dans une cellule électrochimique simple en verre pouvant recevoir trois électrodes, ayant une contenance d'environ 15 ml.

(Photo 1 et 2)



Photo 1: cellule de voltamétrie cyclique à 3 électrodes (avant montage)

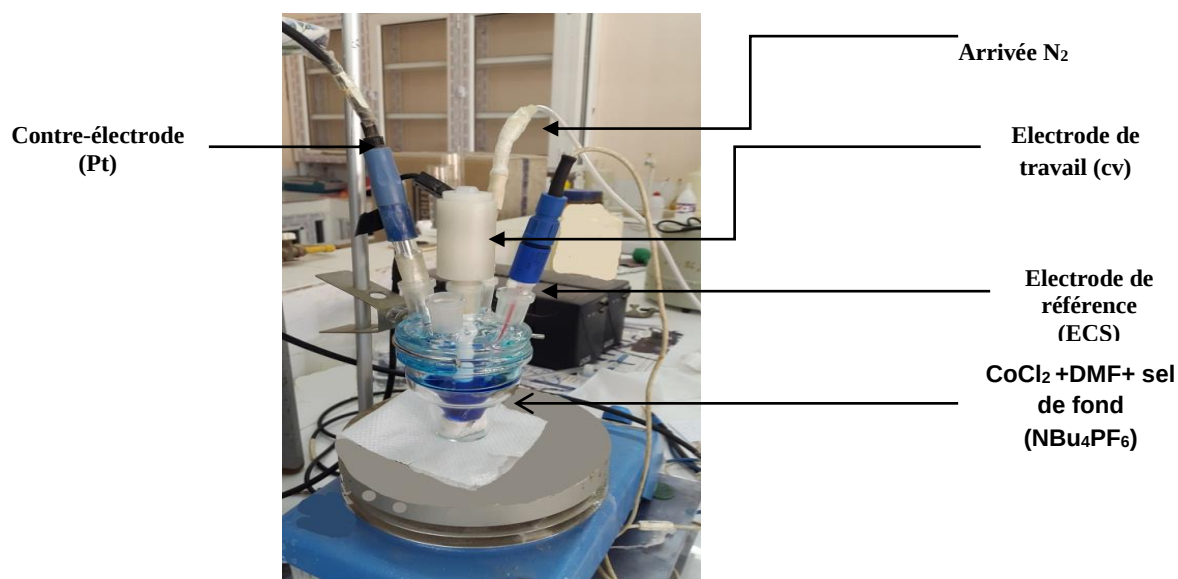


Photo 2: Cellule de voltamétrie cyclique à 3 électrodes (après montage)

IV.1.2- Electrodes utilisées

Electrode de travail : elle est constituée d'un embout de carbone vitreux de 3 mm de diamètre (photo 3 et 4) , un fils de platine de 2mm de diamètre

Electrode de référence : c'est une électrode au calomel saturé (ECS) (Radiometre analytical (S.A) (photo 3)

Contre-électrode : elle constitue d'un fil de platine de 1 cm. (photo3)

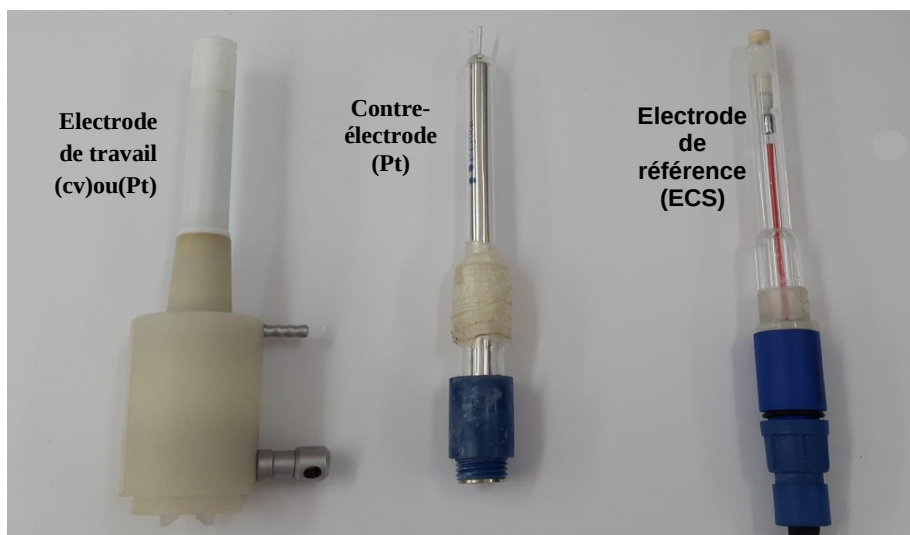


Photo 3: Electrodes utilisées

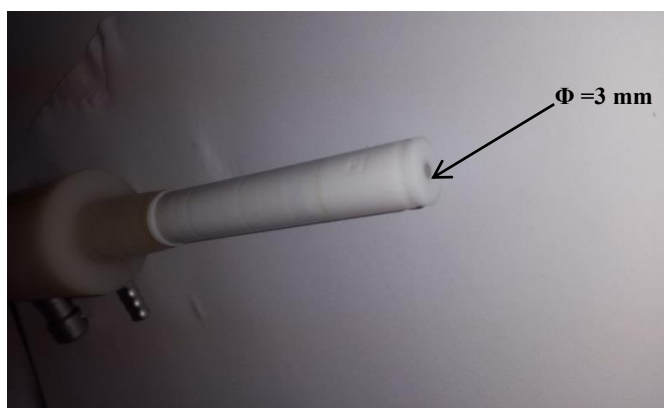


Photo 4: Electrode de travail CV ($\Phi=3\text{mm}$) ou Pt($\Phi = 2\text{mm}$)

IV.1.3 Appareillage électronique

Est constitué des appareils suivants :

- Un potentiostat VoltaLab 40 PGZ 301 fabriqué par (Radiometer Analytical)
- Il permet de produire un signal triangulaire (voltamétrie cyclique), il permet de contrôler la tension entre l'électrode de travail et la contre électrode et de réguler cette tension de manière à maintenir la différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence conforme au programme fourni par le générateur. Il est équipé d'un compensateur de chute ohmique pour les grandes vitesses de balayage des potentiels.

IV.1.3.1.PC REUSYS :

- Windows XP SP3 avec Logiciel VoltaMaster 4 (7.10.0.0) il permet de visualiser et d'enregistrer les différentes courbes obtenues dans les études voltamétrie ($I=f(E)$)

- Une bouteille de gaz d'azote (N_2) : utilise pour le barbotage.

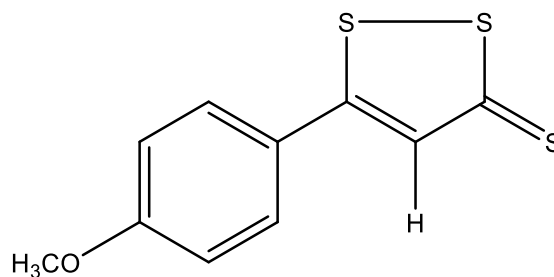


Photo 5) Equipements électrochimie utilisés dans le travail

IV.2 PRODUITS CHIMIQUES UTILISE

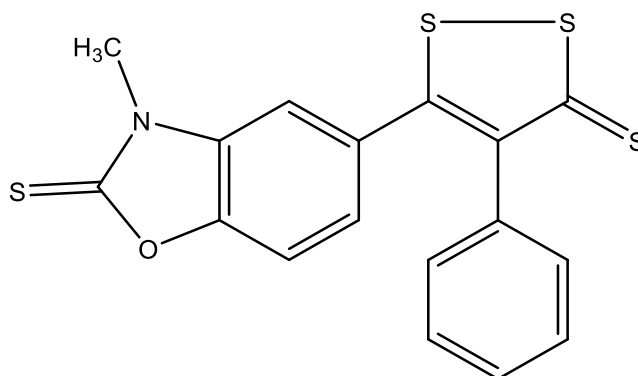
IV.2.1 Composés étudiés

5-(p-méthoxyphényl)-1,2-dithiole-3-thione ($C_{10}H_8OS_3$) de masse moléculaire 240,195 g/mol.



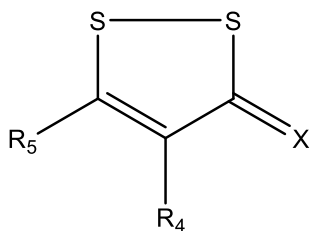
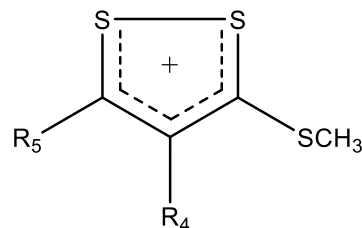
5-(p-méthoxyphényl)-1,2-dithiole-3-thione (4A)

DTT ($C_{17}H_{11}NOS_4$) $M = 373$ g/mol



3-méthyl-5-(4-phenyl-3-thioxo-3H-dithiol-5-yl)-1,3-benzoxazole-2(3H)-thione (5A)

-

**A****1A** , $R_5 = C_6H_5$, $X = S$, $R_4 = H$ **4A** , $R_5 = p\text{-}CH_3OC_6H_4$, $X = S$ **2A** , $R_5 = H$, $R_4 = C_6H_5$ **3A** , $R_5 = H$, $R_4 = \text{paratolyl}$ **C****1C** , $R_5 = C_6H_5$, $R_4 = H$ contre ion: $CH_3SO_4^-$ **2C** , $R_5 = H$, $R_4 = C_6H_5$ contre ion: I^- **3C** , $R_5 = H$, $R_4 = \text{paratolyl}$ contre ion : I^- **IV.2.2 Solvants utilisés :**

- **N, N-Dimethylformamide (DMF) (C_3H_7NO)** : ($\geq 99\%$) (Fabriqué par Laboratoire SIGMA-ALDRICH) : c'est un liquide incolore et miscible à l'eau et à la majorité des liquides organiques. C'est un solvant aprotique polaire à haut point de fusion utilisé couramment pour les réactions chimiques. Le DMF est un amide dérivé de l'acide formique et de la diméthylamine.
- **Pyridine**: (fabriqué par Laboratoire PROLABO) La pyridine ou azine, de formule brute C_5H_5N , est un composé hétérocyclique simple et fondamental qui sera proche de la structure du benzène où un des groupements CH est remplacé par un atome d'azote. Elle existe sous la forme d'un liquide limpide, légèrement jaunâtre ayant une odeur désagréable et pénétrante (aigre, putride et évoquant le poisson). Elle est très utilisée en chimie de coordination comme ligand.
- **Acetonitril** : (fabriqué par Laboratoire PROLABO utilisé) **l'acétonitrile**, ou **cyanure de méthyle**, est un composé chimique de formule CH_3CN . Ce liquide incolore, d'odeur sucrée, est le nitrile organique le plus simple, et très souvent utilisé en tant que solvant.

IV.2.3 Sel de métaux:

- Chlorure de cobalt ($\text{CoCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$; $M=237,93 \text{ g/mol}$) : fabriqué par Laboratoire MERCK.
- Chlorure de zinc (ZnCl_2 ; $M=136,29 \text{ g/mol}$) : fabriqué par Laboratoire Biochem.
- Chlorure de cadmium (CdCl_2 ; $M= 147,02 \text{ g/mol}$) : Fabriqué par Laboratoire Biochem.
- Chlorure de fer(FeCl_2 ; $M =126 \text{ g/mol}$) : fabriqué par Laboratoire Biochem.
- Sel de fond (NBu_4PF_6 ; $M= 387,43 \text{ g/mol}$).

IV.3 MODE OPERATOIRE

IV.3.1 Voltamétrie cyclique

0,58 g d'électrolyte support (NBu_4PF_6) sont introduits dans la cellule de voltamétrie cyclique. Ensuite, on introduit 15 ml de solvant diméthylformamide ou mélange DMF/pyridine, ou MeCN/pyridine ($v/v = 9/1$]. Après dissolution de l'électrolyte support on ajoute les substances électroactives à analyser dans la cellule.

En général, la concentration Co^{+2} est de 1 mmol.l^{-1} et les espèces métalliques ajoutées à des différentes valeurs.

IV.3.2 Enregistré les voltammogrammes

A l'aide de potentiostat et avec Logiciel Volta Master 4 qu'il permet de visualiser et d'enregistrer les différents voltammogrammes ($I=f(E)$) obtenues dans les études.

A chaque étape avant d'enregistrer un voltammogramme on fait un barbotage avec azote gaz pour éliminer la présence d'oxygène dans la solution étudiée.

Après chaque enregistrement d'un voltammogramme on fait un nettoyage de l'électrode de travail par l'acétone et l'eau distillé et séché par papier abrasif. Tous les voltammogrammes sont interprétés dans la partie (résultats et discussion).

Rem- La présence de CoCl_2 dans les milieux (DMF, DMF/Pyr et acétonitrile/Pyr) donne une couleur bleu.

- La présence de DTT (sulfarlem) dans les trois milieux donne une couleur orange.
- La présence de CoCl_2 et DTT (sulfarlem) dans les milieux (DMF, DMF/Pyr et acétonitrile/Pyr) donne une couleur vert.

IV.3.3.Préparation des composés à étudier :

Tous les dithiolethiones utilisés sont synthétisés selon la méthode décrite dans la littérature par FIELDS E.[50] et les cations dithiolyliums sont préparés à partir des dithiolethiones correspondant[51,52]. le 5-p-méthoxyphényl-1,2-dithiole-3-thione a été récupéré à partir d'un médicament sulfarlem .

Le(3-methyl-5-(4-phenyl-3-thioxo-3H-1,2-dithiol-5-yl)-1,3-benzoxazole-2(3H)thione) nous a été délivré par Monsieur Hadjadj

IV.3.4 Récupération du 5-p-méthoxyphényl-1,2-dithiole-3thione

Dans cette étape, nous avons récupéré le 5-p-méthoxyphényl-1,2-dithiole-3-thione, du médicament sulfarlem qui est une sorte de comprimés enrobés par un polymère comestible d'une couleur jaune orangé, (boîte de 60 comprimés) chaque comprimé contient 25 mg.

Excipient : lactose, gomme arabique, amidon de blé, saccharose, gomme guar, stéarate de magnésium, silice colloïdale, anhydre gélatine, talc dioxyde de titane, jaune orangé cire de carnauba.

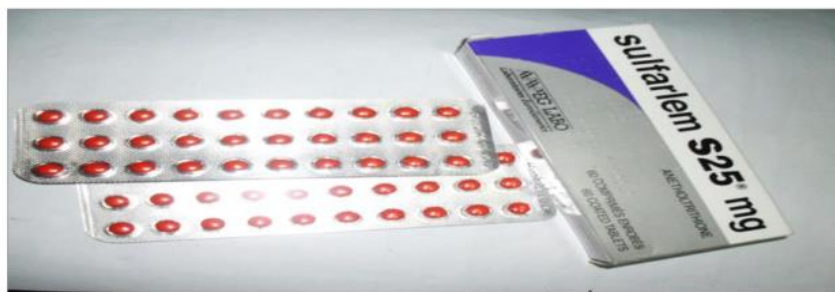


Photo 6 : comprimé du sulfarlem

Pour vérifier que le sulfarlem récupéré du médicament a les mêmes caractéristiques que le sulfarlem synthétisé, nous avons procédé à la détermination des R_f des deux produits et la comparaison des valeurs de point de fusion et leurs spectres UV-Visible et IR. Les résultats obtenus étaient identiques.

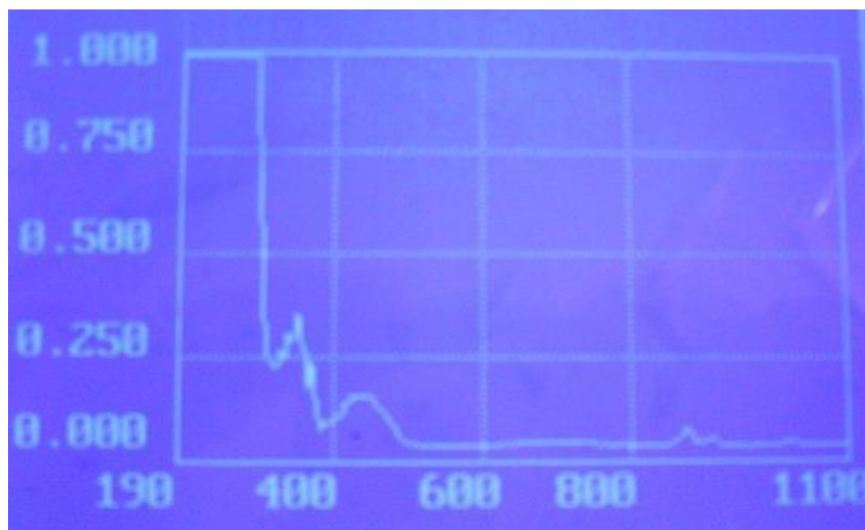


Figure IV4 : Spectre UV-visible de sulfarlem récupéré

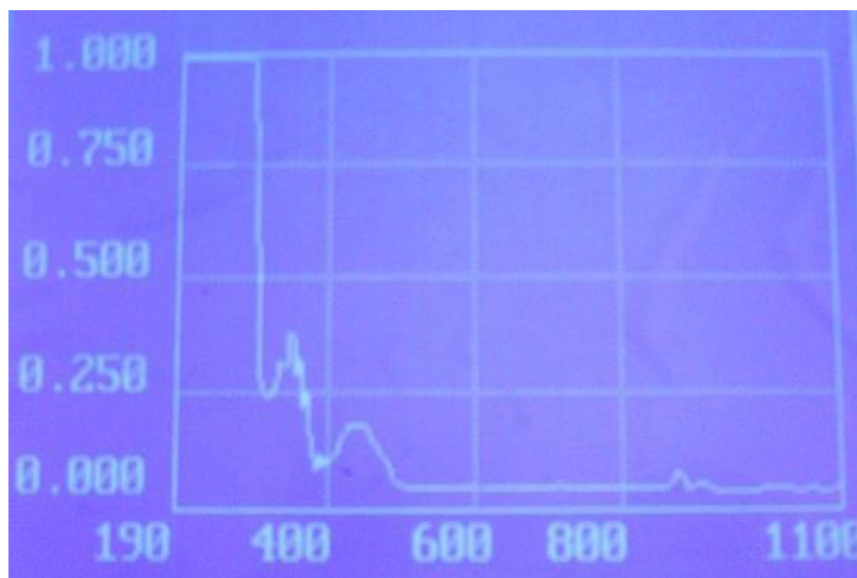


Figure IV5 : Spectre UV-visible de sulfarlem synthétisé

Spectre IR

Les valeurs des bandes d'absorptions importantes dans le spectre IR (pastille de KBr) de sulfarlem sont regroupées dans le tableau

Tableau IV.1 : Les bandes d'absorptions dans le spectre IR de sulfarlem

Valeur de nombre d'onde	Type de liaison
624 cm^{-1} – 690 cm^{-1}	indique qu'il y a une liaison C-S vibration d'élongation
819,7 cm^{-1}	indique qu'il y a un cycle aromatique commutable en position para
1026,1 cm^{-1}	indique qu'il y a une liaison C-O-C aromatique
1195 cm^{-1}	indique qu'il y a une liaison C=S
1257 cm^{-1}	indique qu'il y a une liaison C-O-R aromatique d'élongation non symétrique
1481,2 cm^{-1}	indique qu'il y a une liaison C-H vibration de déformation
1602,7 cm^{-1}	indique qu'il y a une liaison C=C
2887 cm^{-1}	indique qu'il y a une liaison C-H d'élongation de CH_3

CHAPITRE V

Résultats et Discussion

V.1 Etude du comportement électrochimique de quelques dithiolethione en présence de quelques sels de métaux sans activation de Co^{2+}

V.1.1) Introduction

Les métaux de traces sont très importants dans plusieurs systèmes biologiques [53]. L'interaction des ions bivalents avec les acides nucléiques joue un rôle dans la promotion de ses fonctionnalités [54.55].

La complexation des composés organiques avec des ions métalliques sélectives a une grande variété d'application dans la chimie médicinale, chimie de surface, et la chimie analytique.

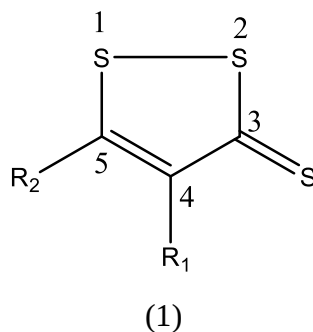
La formation d'un complexe est suggérée comme l'un des importants mécanismes pour certain action des médicaments [56]. La complexation d'un métal est utilisée pour réduire l'effet de l'intoxication, ou encore pour augmenter l'efficacité thérapeutique du ligand [57].

Parmi les métaux qui sont connus comme toxiques As, Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, Ag, Se, Mn et Zn, une quantité suffisante de ces composés dans l'environnement pose des risques pour la santé humaine [58.59.60].

Le traitement de l'intoxication pour certains métaux de trace fait appel à divers chélateurs soufrés, exemple le (BAL) et le (DMPS) pour le cadmium [61.62]. Pour le plomb, les dérivés thiohydroxante [63].

Quelques études qui examinent la complexation des métaux de traces par des composés organiques par méthode électrochimique ont été faites [48.49].

Les dithiolethiones qui ont pour formule générale (1) est une série de composé, qui ont plusieurs propriétés thérapeutiques [64], industrielles [65], inhibiteurs de corrosion [21], antioxydants [66].



V.1.2) Etude de l'influence des ions de Nickel sur le comportement électrochimique du BDTT(1A)

Le nickel est classé comme un acide intermédiaire selon la théorie HSAB [67.68], est utilisé par l'homme pour différentes applications, il est essentiel pour la santé, mais lorsque la quantité est importante, il devient très toxique pour la plus part des plantes, modérément pour les mammifères, cancérigène [69]. Dans les sols acides, il devient plus mobile et peut rejoindre les eaux souterrains

V.1.2.1-électrodéposition du nickel

Pour déterminer le potentiel de réduction du Nickel, pour l'éviter prochainement lorsqu'on ajoute du Nickel au composé BDTT pour ne pas modifier l'électrode.

La figure V-1 montre un voltammogramme typique cyclique, à la vitesse du balayage 100mv/s, correspond à la déposition de Nickel sur une électrode du carbone vitreux à partir d'une solution de 5mM de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$.

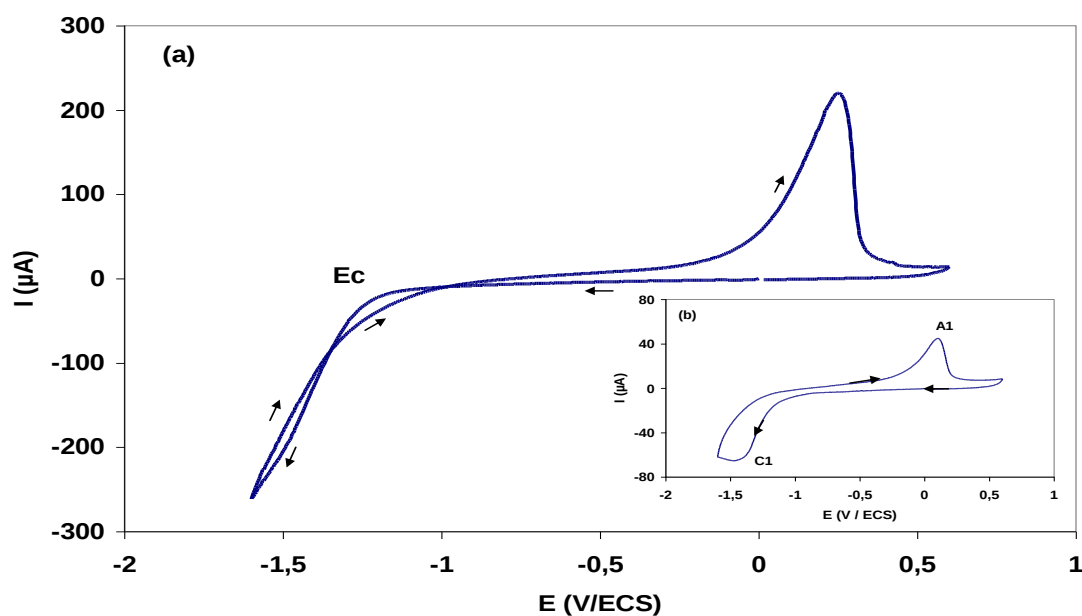


Figure V-1 : Voltammogramme d'une électrode de carbone vitreux de 3mm (milieu : DMF/ H_2O , 3/1; $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 5 mM+ nBu_4NBF_4 10^{-1} M) avec une Vitesse du balayage $0,1 \text{ V.s}^{-1}$ 20°C , (a)- électrode tournante ($\omega = 2700 \text{ rpm}$), (b)- électrode stationnaire

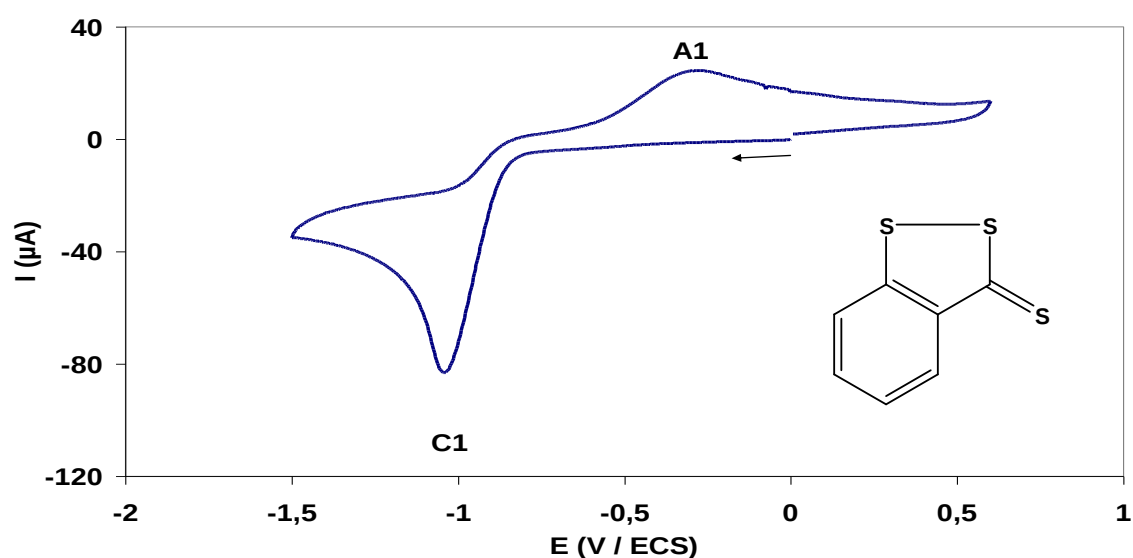
Il est possible de noter au balayage direct un pic à -1,6v. Durant le balayage inverse on observe deux croisements E_c . le premier à -1,25v est typique pour la formation d'une nouvelle phase c'est le phénomène de nucléation qui est associé à un point électroanalytique [70].

Le deuxième croisement est enregistré à -1,1v qui peut ralentir le potentiel d'équilibre Ni^{2+}/Ni .

Dans la zone anodique, on observe un principal pic autour de 0,25v. L'existence de ce pic suggère l'électrodéposition du Nickel durant le balayage direct.

V.1.2.2 Etude du comportement électrochimique du BDTT(1A)

Le voltammogramme de la(figure V-2) montre 2pics et un système irréversible, le nombre d'électron mis en jeu est d'environ 2. Le ferrocène est utilisé comme une référence interne.



FigureV-2: Voltammogramme de 5mM deBDTT(1A) en milieu DMF + $n\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ 10^{-1} M sur une électrode de CV ($\Phi = 3$ mm) à $0,1 \text{ V.s}^{-1}$ et 20°C .

En effet, de selon qui a été formulé dans le mécanisme de la réduction du dithiolethione[71] que le transfert de 2 électrons au même implique un mécanisme ECE au 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 de l'espèce reconduit au composé dithiolique initial (schéma-1).

Le mécanisme proposé est :

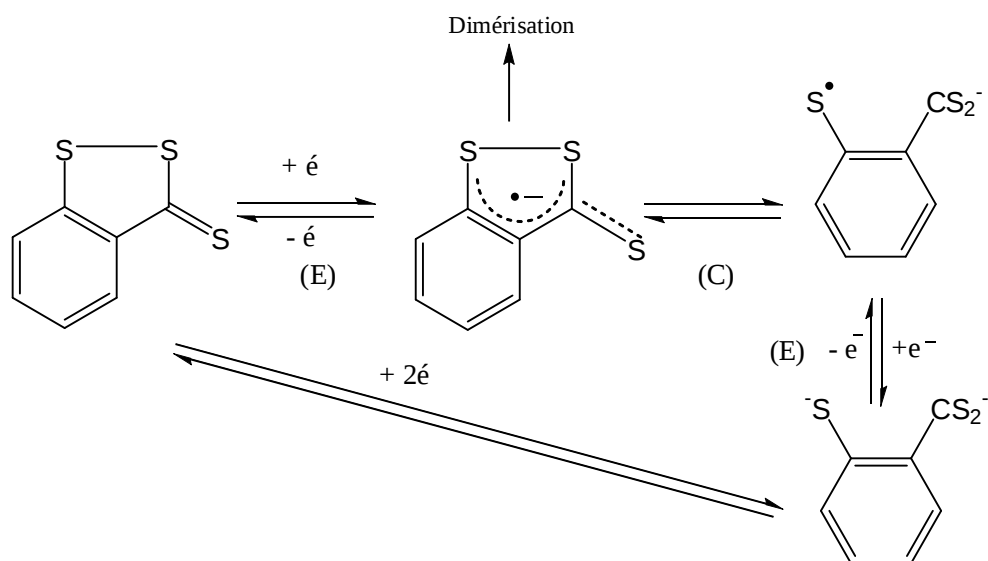


Schéma V-1 mécanisme proposé

V.1.2.3 Etude du comportement électrochimique du BDTT(1A) en présence des ions de Nickel

Nous avons pris le domaine de potentiel entre -1,1 et 0,6V pour éviter le potentiel de réduction de Nickel, pour ne pas modifier l'électrode d'une part et d'autre part nous gardons les ions de Nickel.

L'ajout d'une quantité progressive de Nickel entraîne la modification du voltammogramme comme indique la figure (V-3).

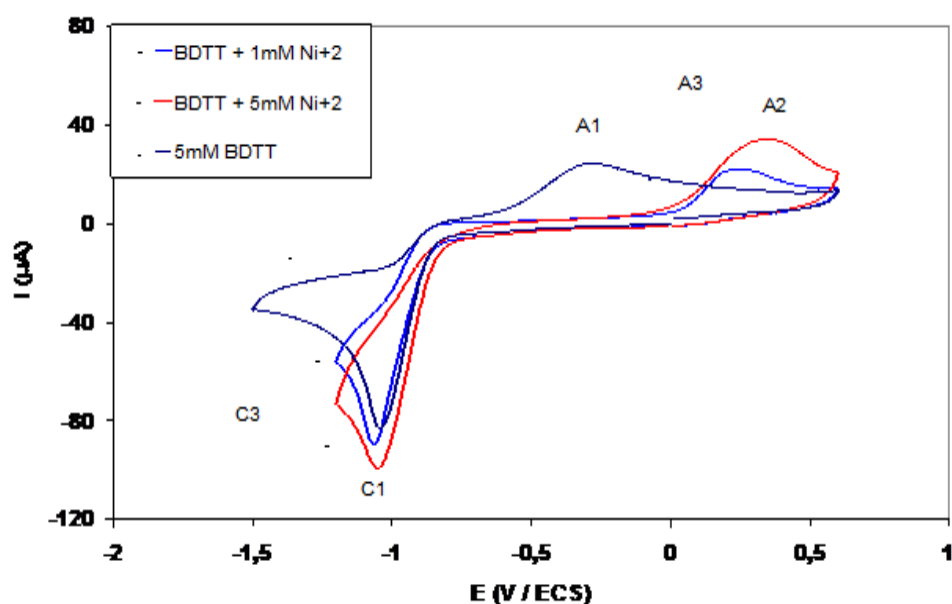


Figure V-3 : Voltampérométrie cyclique du BDTT et en présence de Ni^{2+} dans un milieu mixte

Tableau V-1 : Valeurs caractéristiques des voltamogrammes du composé (1A) en milieu DMF à 100mv/s

	$E_{pc}(v)$	$I_{pc}(\mu A)$	$E_{pa}(v)$	$I_{pa}(\mu A)$
1A(5mM)	-1,044	-83,1	-0,285	24,5
1A(5mM)+1mM de Ni^{2+}	-1,077	-88,3	0,249	21,9
1A(5mM)+5mM de Ni^{2+}	-1,064	-98,6	0,352	34,2

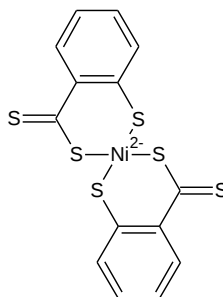
On remarque du côté cathodique augmentation du courant cathodique I_{pc} ce qui entraîne que le nombre d'électrons tend vers deux, ce qui favorise l'ouverture du cycle.

Du côté anodique, on observe le déplacement du pic d'oxydation vers des potentiels plus positifs.

Cette signature électrochimique prouve la formation d'un nouveau composé, c'est un complexe Nickel BDTT. L'apparition d'un nouveau pic d'oxydation autour du potentiel 0,25v suggère la formation du complexe car l'oxydation d'un complexe plus difficile qu'un composé libre.

Nous avons proposé une structure au composé formé accordé à la littérature [72].

La structure est présentée par le (schema V-2) :



schema V-2

V.1.3) Etude de l'influence des ions de cadmium sur le comportement électrochimique de 3-méthio-5-Phényl-1,2-Dithiolylium(1C)

Le cadmium pose très grands problème à l'environnement [73], toxique et ses composés même à des faibles concentrations[74]. La dose maximum permise pour l'eau est 5µg/l [75].

Le cadmium est classé comme un acide mou selon la théorie du HSAB [67,68] et le traitement de l'intoxication fait appel à divers chélateurs soufrés [61,62].

Nous avons étudié l'interaction entre le cadmium et le cation 3-méthio-5-Phényl-1,2-Dithiolylium par une méthode électrochimique qui est la voltametrie cyclique et nous avons observé qu'il y a modification du voltammogramme qui prouve la formation d'un nouveau produit différent du produit du départ.

V.1.3.1 Electrodéposition du cadmium

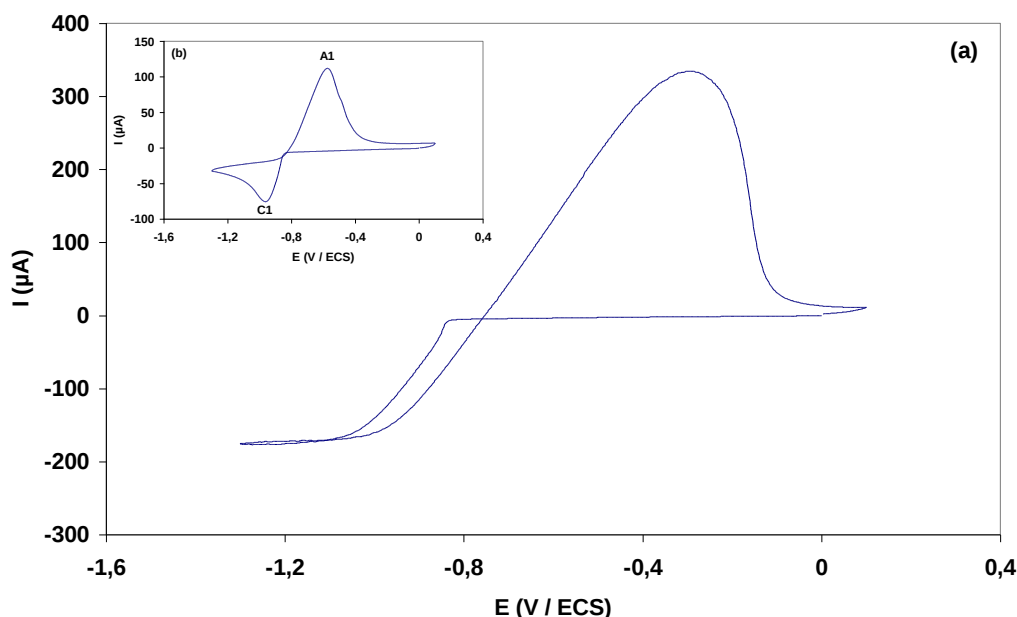


Figure V-4 : Voltampérométrie cyclique du Cd^{2+} dans un milieu mixte avec une Vitesse de balayage $0,1 \text{ V.s}^{-1}$ 20°C , (a)- électrode tournante ($\omega = 2700 \text{ rpm}$), (b)- électrode stationnaire

La (figure V-4) montre un voltammogramme cyclique à la vitesse $0,1 \text{ V/s}$ à 20°C , correspondant à la déposition du cadmium sur une électrode de carbone vitreux de 3 mm de diamètre, à partir d'une solution contenant 5 mM de $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})$ et $0,1 \text{ M}$ de nBu_4NBF_4 .

Au cours de balayage direct, il est possible de noter un pic à -950 mV c'est le pic du potentiel de réduction des ion de cadmium mais on note que le début de réduction commence à un potentiel de -900 mV comme indique sur l'électrode tournante (figV-4b).

La réaction de réduction est :



Durant le balayage inverse, il ya un croisement E_c (-800 mV).

Le croisement indique la formation d'une nouvelle phase qui est le processus du nucléation, il est associe à un point electroanalytique[70]. Dans la zone anodique, il est possible d'observer un pic principal à -600 mV . L'existence de ce pic suggère la présence de l'électrodéposition durant le balayage direct

V.1.3.2 Etude du comportement du cation-3-méthylthio-5-phényl-1,2-dithiole-ylum (1C) seul

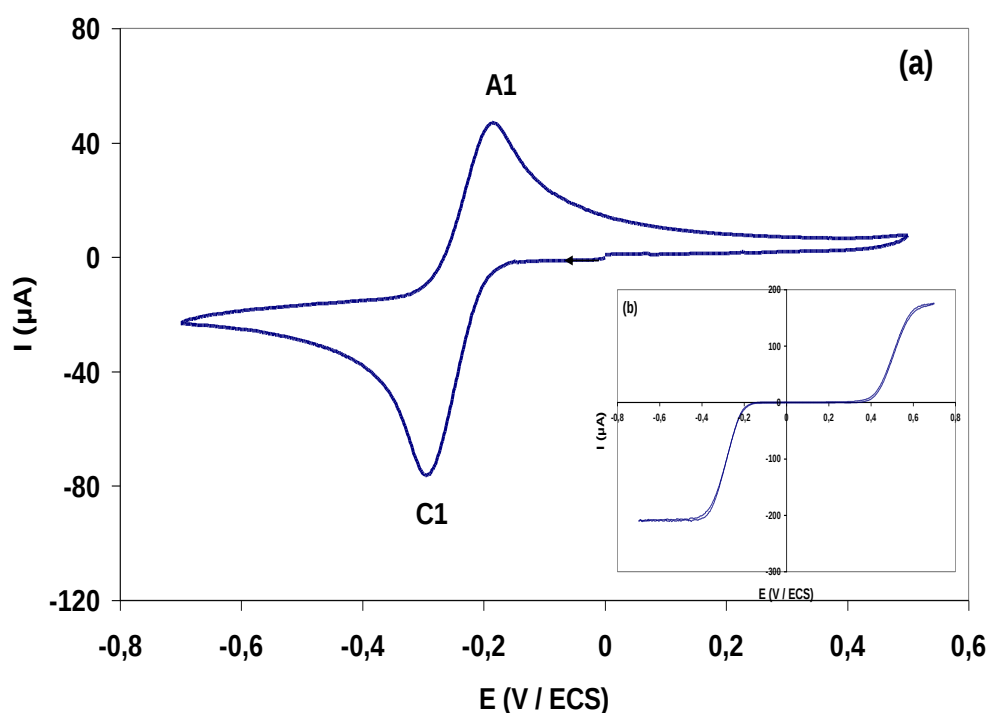
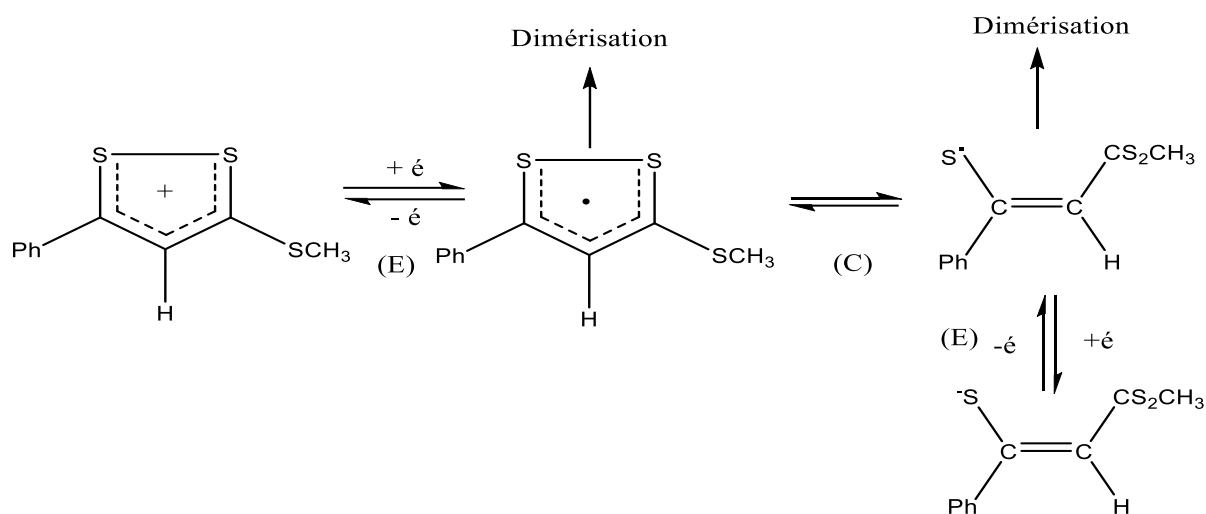


Figure V-5 : Voltammogrammes (1C) concentration 5mM, milieu DMF, $nB4N^+ BF_4^-$ 0.1 M ; 20°C ; Electrode Cv ; vitesse de balayage $0.1 V.s^{-1}$) (a)- électrode stationnaire, (b)- électrode tournante en présence de ferrocène ($\omega = 2700$ rpm).

Le voltammogramme (figure V-5) montre deux pic E_{pc} potentiel de réduction à -364mv et E_{pa} potentiel d'oxydation à -120 mv et le nombre d'électrons mises en jeu est égal à deux en se référant à la référence interne qui est le ferrocène .

Le mécanisme proposé est le suivant (schéma V-3) :



SchemaV3

V.1.3.2 Etude du comportement du cation-3-méthylthio-5-phényl-1,2-dithiole-ylum (1C) seul et en présence des ions du cadmium

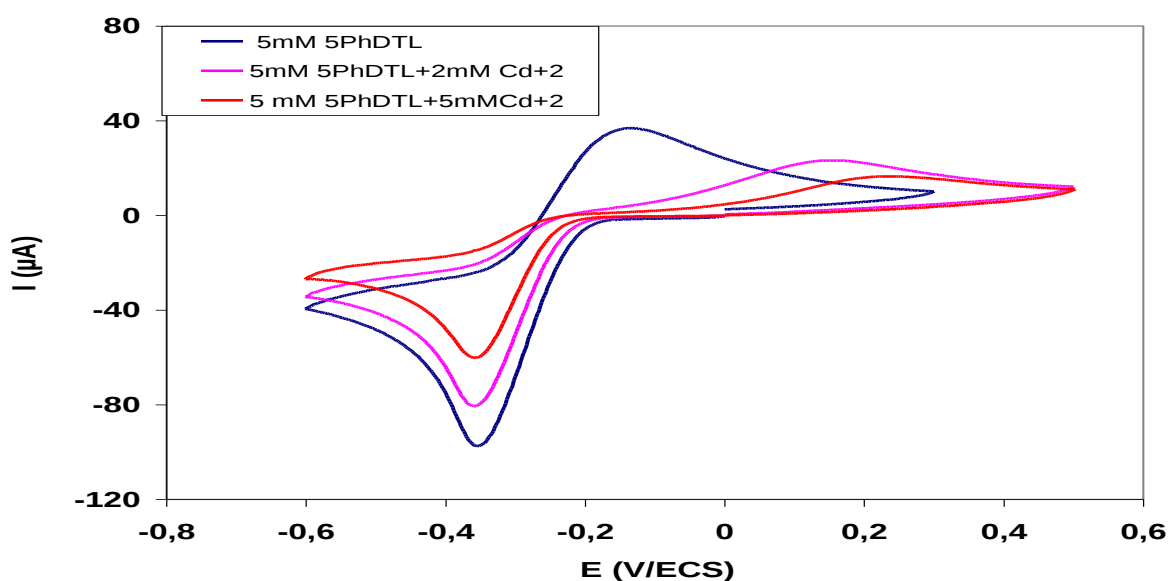


Figure V-6 : Voltampérométrie cyclique du cation-3-méthylthio-5-phényl-1,2-dithiole-ylum et en présence de Cd^{2+}

Nous avons évité le potentiel de l'électrodeposition de cadmium pour ne pas modifier l'électrode d'une part, et d'autre part pour garder les ions de cadmium, le domaine de l'électroactivité pris est (-0,4mv à 0,4mv).

L'ajout d'une quantité progressive des ions de cadmium entraîne une modification du voltammogramme (figure V-6), on remarque la diminution du pic I_{pc} contrairement à ce que nous avons observé précédemment et le déplacement du pic E_{pa} vers des potentiels

élevés. La diminution du I_{pc} indique que le nombre d'électron mise en jeu est diminuée, ce qui favorise la dimerisation.

L'apparition d'un nouveau pic d'oxydation indique la formation d'un nouveau composé, c'est un complexe parce que l'oxydation d'un complexe est plus difficile que le composé libre à cause des fortes interactions entre le métal et ce composé.

Tableau V.2 : Valeurs caractéristiques des voltammogrammes de composé (1C) en milieu DMF à 100mv/s

	$E_{pc}(v)$	$I_{pc}(\mu A)$	$E_{pa}(v)$	$I_{pa}(\mu A)$
(1C) 5mM	-0,364	-95,5	-0,138	36,8
(1C)+2mM de Cd^{2+}	-0,372	-81,5	0,166	23,2
1C+5mM de Cd^{2+}	-0,360	-60,1	0,249	16,4

Le mécanisme proposé est (schéma V-4) :

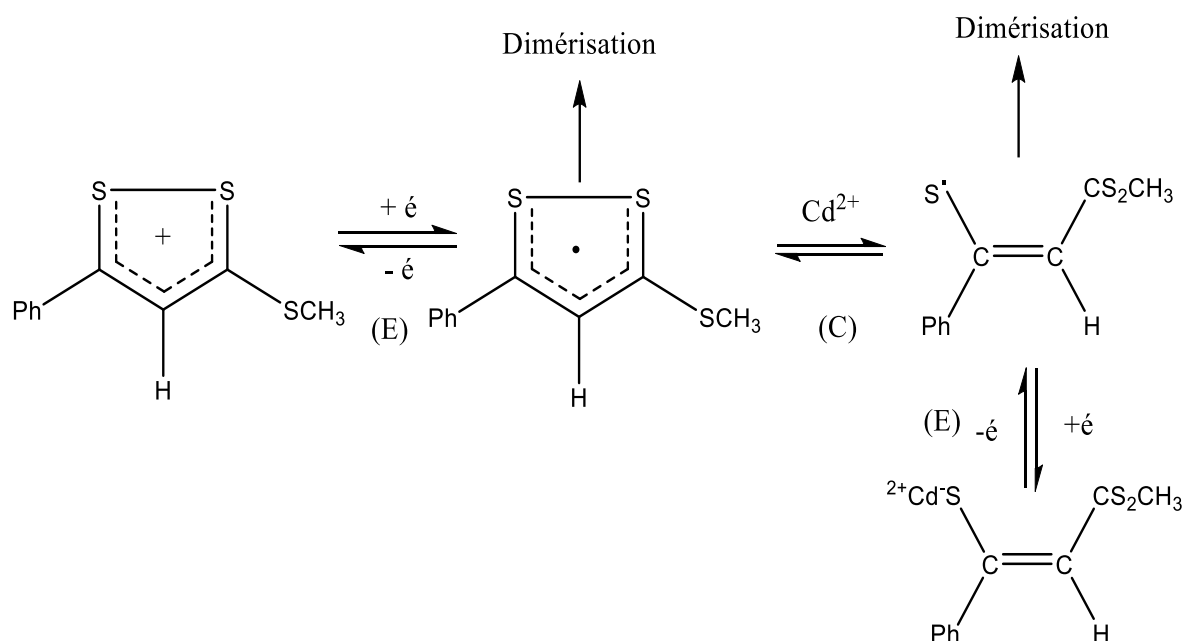


Schéma V4

On peut conclure que Le cadmium est un élément nocif pour la santé humaine et l'environnement.[73]

Les composés dithioliques ont montré une efficacité contre plusieurs maladies et une utilité industrielle et en plus n'ont aucun rôle négatif sur l'environnement. La complexation par voie électrochimique est efficace, moins coûteux et rapide.

V.1.4 Etude de l'influence d'ions de zinc sur le comportement électrochimique du DTT1 (5A)

Le zinc est un métal essentiel qui est présent naturellement dans certains aliments, ajouté aux autres, et disponible en tant que complément alimentaire. Le zinc est également présent dans de nombreux losanges froids et certains médicaments vendus comme remèdes contre le rhume.

Le zinc est impliqué dans de nombreux aspects du métabolisme cellulaire . Il est requis pour l'activité catalytique d' environ 100 enzymes [76,77] , et il joue un rôle dans la fonction immunitaire [78,79] , la synthèse des protéines [79] , la cicatrisation des plaies [80] , la synthèse de l'ADN [77,79] , et la division cellulaire [79] . Le zinc soutient également la croissance et le développement normal pendant la grossesse , l'enfance et l'adolescence [81-83] et est nécessaire au bon sens du goût et de l'odorat [84] . Un apport quotidien de zinc est nécessaire pour maintenir un état stable parce que le corps n'a pas de système de stockage de zinc spécialisée [85] .

V.1.4.1) Etude du comportement électrochimique du DTT1(5A) .

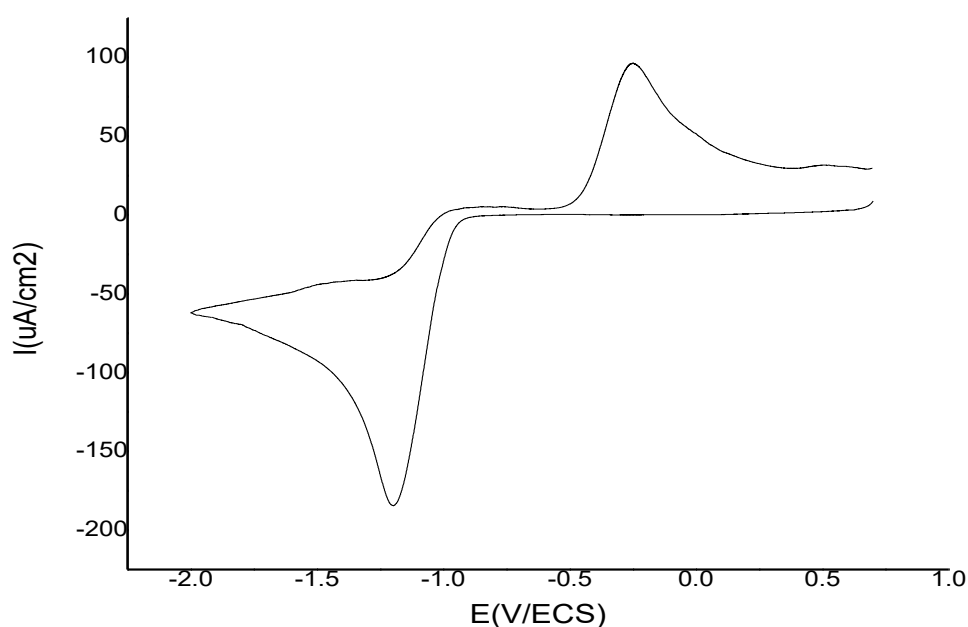


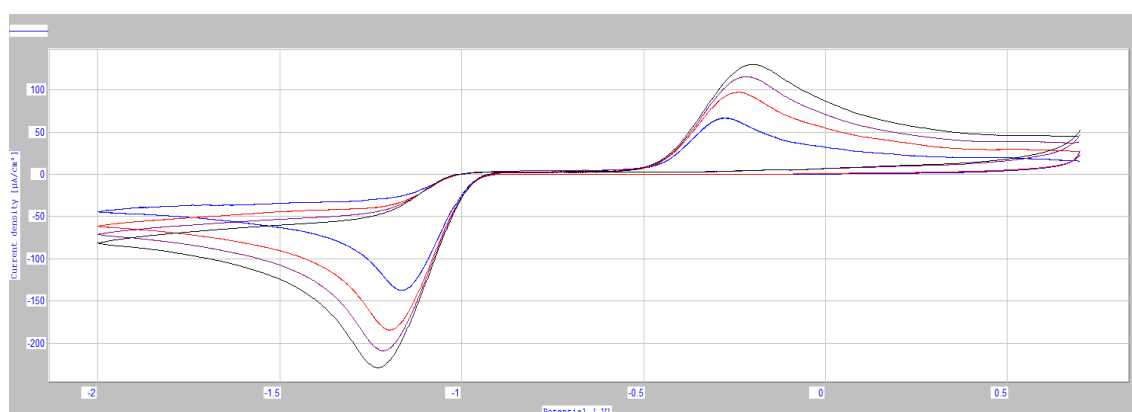
Figure V-7 : voltammogramme 5A(0.25mmol.L⁻¹) en milieu DMF + NBu₄PF₆ à 0.1M sur une électrode de platine (Ø = 2mm) à v=100mv.s⁻¹

L'étude voltammetrique sur une électrode de platine ou de carbone vitreux, en milieu aprotique, montre que le DTT(5A) se comporte d'une manière analogue aux autres 1,2-dithiolethiones [71]. La réduction de la DTT(5A) à une vitesse de balayage 0,1v/s, est biélectronique avec une intensité de courant au potentiel $E_{pc1} = -1,2\text{v/ECS}$ et conduit à un dianion réoxydable au potentiel $E_{pa1} = -0,22\text{v/ECS}$

L'étude en fonction de la vitesse du 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 en présence de (5A) 3-methyl-5-(4-phenyl-3-thioxo-3H-1,2-dithiol-5-yl)-1,3-benzoxazole-2(3H)-thione à ($0,25 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) L'augmentation de la vitesse du balayage V s'accompagne d'un élargissement des pics et d'un décalage des potentiels de pic

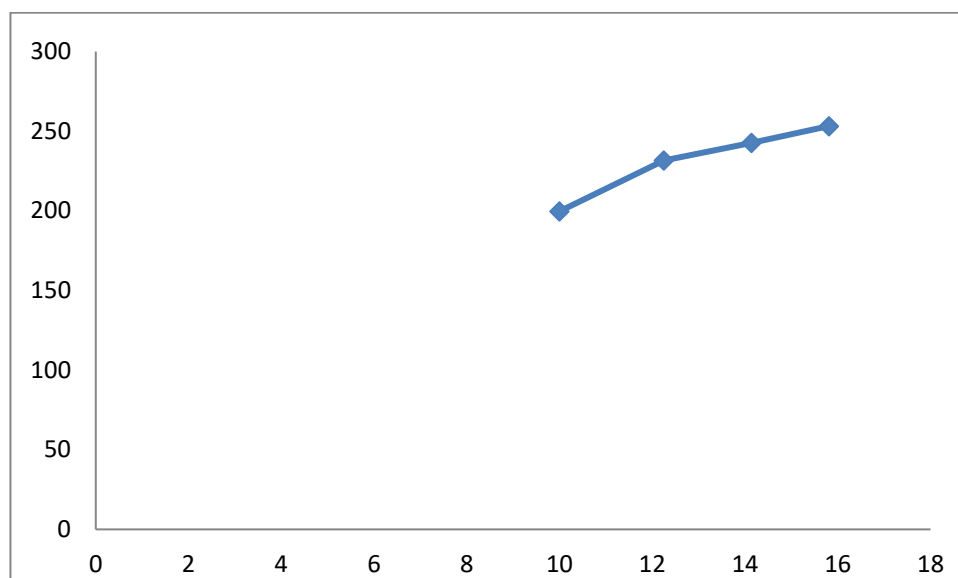
TableauV. 3 : valeurs caractéristiques des voltammogrammes(0,25mM) de 5A dans le DMF + NBu₄PF₆ à 0.1M sur une électrode de platine ($\varnothing = 2\text{mm}$) à différentes vitesses

	Epc(v)	Ipc($\mu\text{A} / \text{cm}^2$)	Epa(v)	Ipa($\mu\text{A} / \text{cm}^2$)
100(mv /s)	-1,20	-199,7	-0,225	97,1
150(mv /s)	-1,20	-231,5	-0,20	122,3
200(mv /s)	-1,245	-242,6	-0,185	132,6
250(mv /s)	-1,26	-253,2	-0,175	138,6



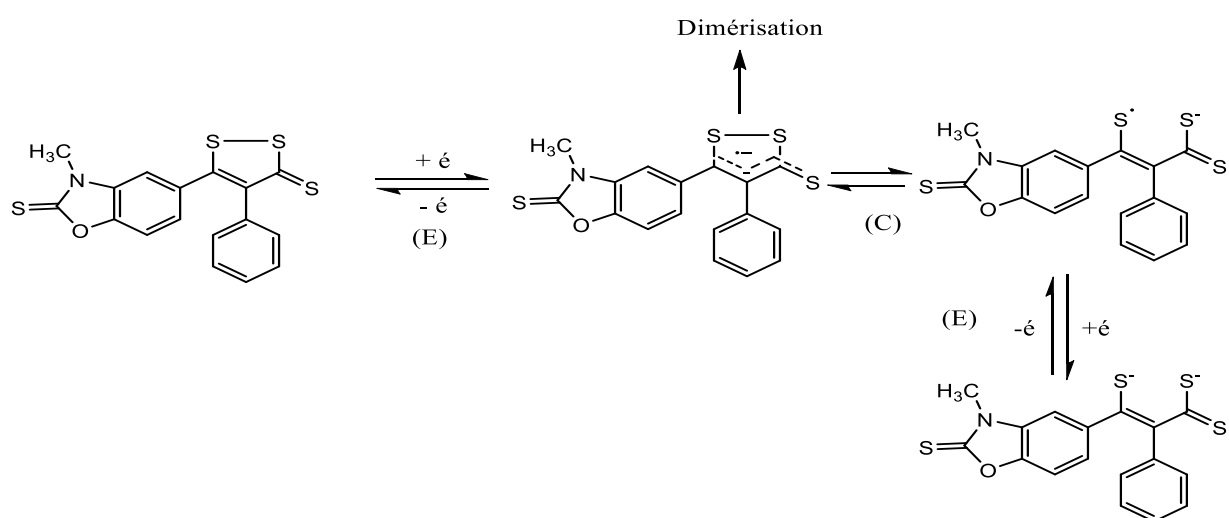
FigV8: voltammogrammes de DTT 5A (0.25mmol.L^{-1}) en milieu DMF + NBu₄PF₆ à 0.1M sur une électrode de platine ($\varnothing = 2\text{mm}$) à différentes vitesse balayage (100 ,150 ,200 , 250mv/s)

L'évolution du paramètre caractéristique du voltammogramme (I_p) en fonction de la vitesse du balayage permet de distinguer le comportement redox au niveau d'électrode. La fig(V-9) représente la variation du courant de pic de réduction avec la vitesse de balayage. Le tracé de l'intensité du pic en fonction de la racine carrée de la vitesse du balayage donne une variation linéaire qui passe à peu près par l'origine et de pente proportionnelle au coefficient de la diffusion de l'espèce réduite. Le mécanisme de la réduction de **3-methyl-5-(4-phenyl-3-thioxo-3H-1,2-dithiol-5-yl)-1,3-benzoxazole-2(3H)-thione** est bien régi par la diffusion.



FigV-9 Evolution du courant en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage

Le comportement électrochimique du DTT(5A) peut être décrit par un schéma analogue de compétition entre dimérisation d'un radical neutre et transfert d'un second électron selon le (schéma V-5)



V.1.4.2) Etude du comportement électrochimique du DTT(5A) en présence d'ions du zinc

Les composés organozinciques aient été les premiers organométalliques à avoir été mis en évidence[86] , ils ont été délaissés pendant un très grand temps, au profit d'autres composés organométalliques tels que les organolithiens et organomagnésiens qui sont beaucoup réactif vis-à-vis des composés électrophiles.

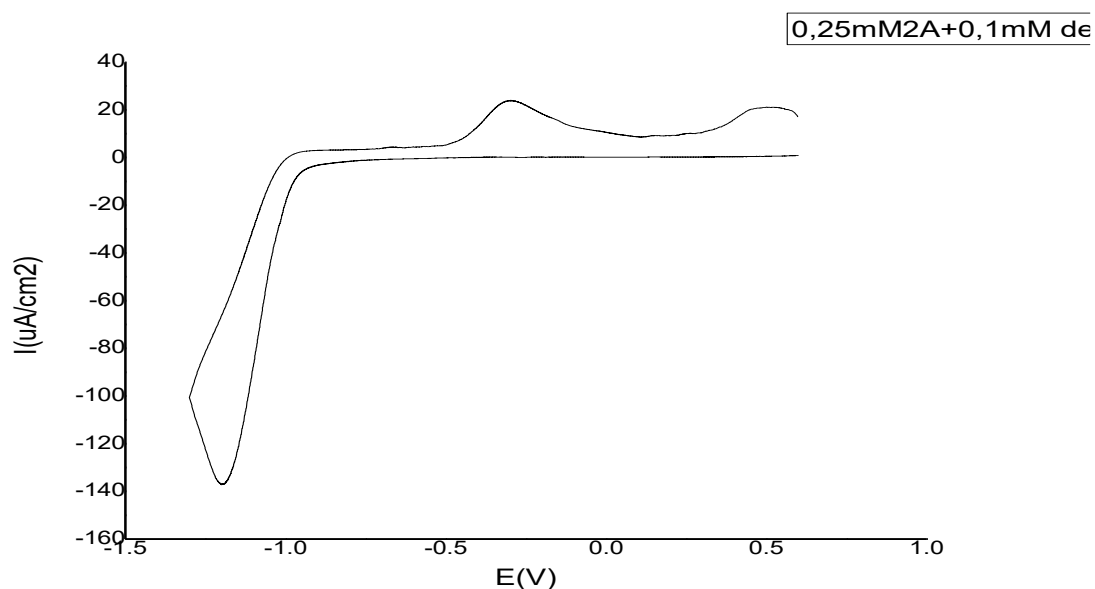


Figure V-10 : voltammogramme 5A(0.25mmol.L⁻¹)+0,1mM de Zn²⁺ en milieu DMF + NBu₄PF₆ à 0.1M sur une électrode de platine (Ø = 2mm) à v=100mv.s⁻¹

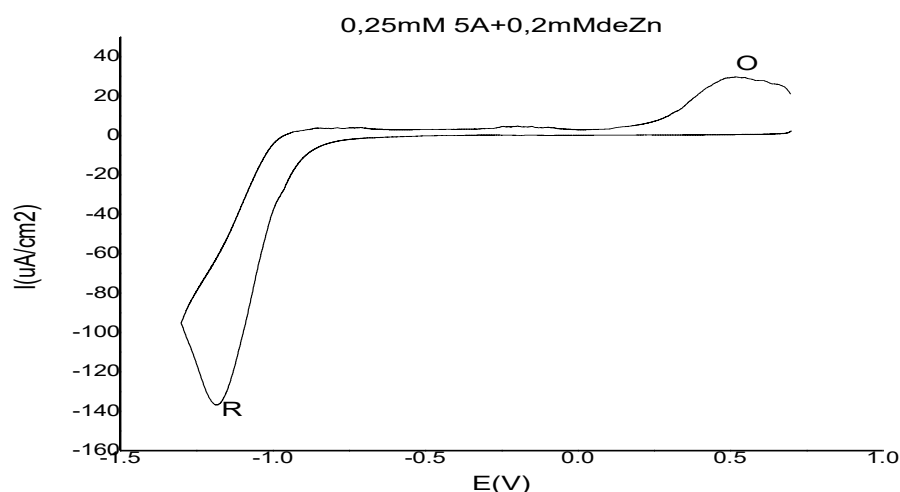


Figure V-11 : voltammogramme (5A)(0.25mmol.L⁻¹)+0,2mM de Zn²⁺ en milieu DMF + NBu₄PF₆ à 0.1M sur une électrode de platine (Ø = 2mm) à v=100mv.s⁻¹

Lorsqu'on ajoute une quantité progressive des ions de zinc, on remarque l'apparition d'un nouveau pic vers les potentiels les plus positifs avec la disparition du premier pic pour des quantités élevées du zinc. L'existence du premier pic qui correspond à l'oxydation du produit de réduction de départ, mais avec quantité moins, ça revient au coefficient stoechiométrique. La réaction chimique entre le zinc et le produit avec une quantité du zinc n'est pas suffisante. On pense que le composé formé est un complexe à cause que son oxydation est plus difficile qu'un composé libre.

La disparition du premier pic se fait lorsqu'on double la quantité du zinc ajoutée, et on remarque une diminution I_{pc} de nouveau pic par rapport au composé seul.

L'intensité de la réduction reste constante ce qui indique qu'il n'y a pas variation du nombre d'électrons mise en jeu.

Le déplacement du vague d'oxydation observé au cours des ajouts du zinc est la signature électrochimique du zinc et le DTT1.

La complexation du zinc entraîne une modification électrochimique de ce composé.

La réaction chimique est dans les proportions 2 : 1. La structure proposée du complexe formé est de la forme $[DTT]_2Zn$.

Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau suivant (V.4).

Tableau V.4 : valeurs caractéristiques des voltammogrammes 0,25mM de (5A) à 100mv/s + différentes concentrations de Zn^{2+} dans le DMF+ NBu_4PF_6 à 0.1M sur une électrode de platine ($\varnothing = 2mm$)

	$E_{pc}(v)$	$I_{pc}(\mu A/cm^2)$	$E_{pa1}(v)$	$I_{pa1}(\mu A/cm^2)$	$E_{pa2}(v)$	$I_{pa2}(\mu A/cm^2)$
(5A) seul	-1,2	-199,7	-0,225	97,1		
(5A)+0,1Mm de Zn^{2+}	-1,2	-138,4	-0,29	23,2	0,53	20,2
(5A)+ 0,2mM de Zn^{2+}	-1,17	-137	/	/	0,53	30,17
(5A)+0,25mM Zn^{2+}	-1,17	-138,2	/	/	0,53	32,94
(5A)+0,3 mM Zn^{2+}	-1,17	-140,7			0,53	27,66

Le mécanisme proposé :

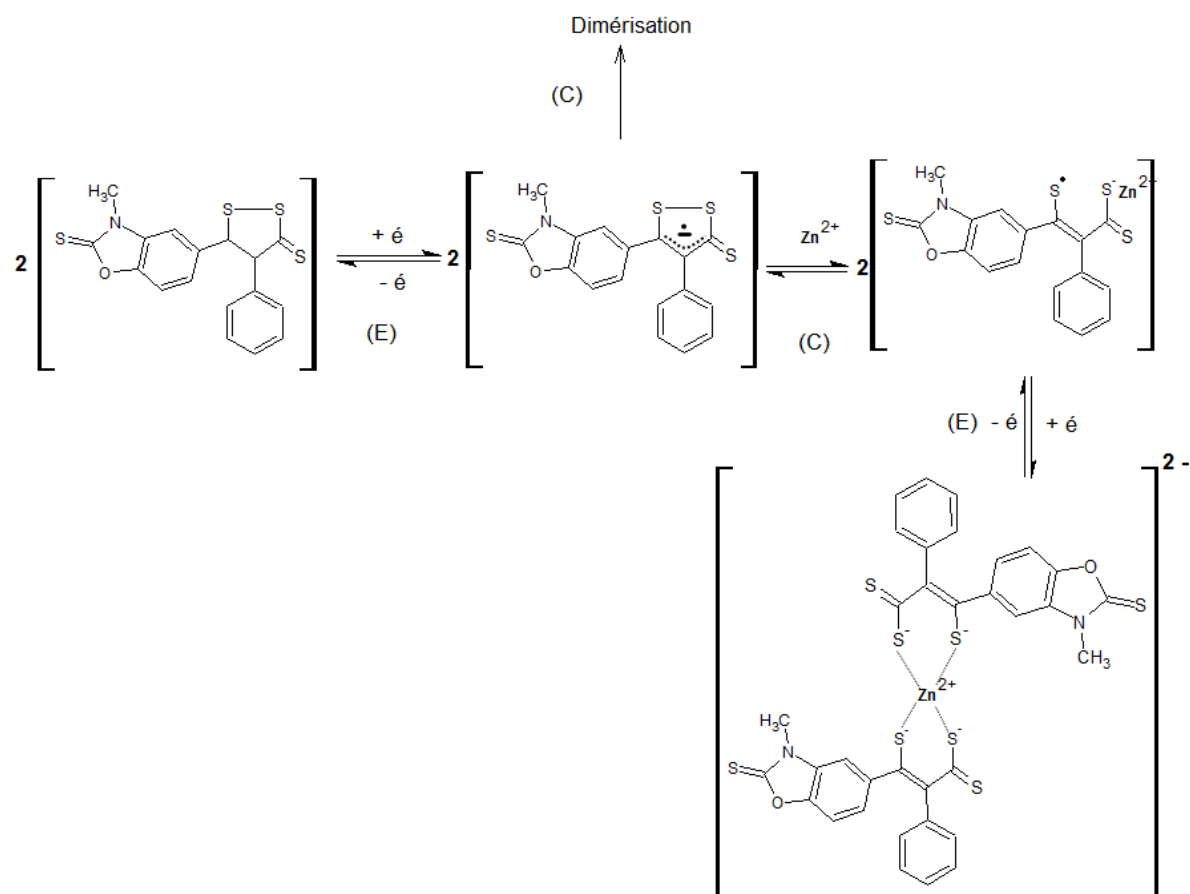


Schéma V-6

V.1.5) Interaction entre le fer et le DTT(5A)

Le fer est un élément essentiel pour tous les organismes. Il est très abondant, il présente 5% de la croûte terrestre .il ne peut pas être disponible à PH élevé. Une consommation excessive peut provoquer de la sidérose et des dommages aux organes à cause d'un stockage excessif de fer [87].

V.1.5.1) Etude du comportement électrochimique du sel du fer dans le DMF

Dans le domaine (0 à -1,8v), au cours du balayage directe, au cours de la réduction, on note deux pics de réduction, le premier pic de réduction à -0,59v et un deuxième pic de réduction à -1,77v et au cours du balayage retour , dans le coté anodique , on observe un pic d'oxydation à -0,47v comme indique la fig(V-12) .

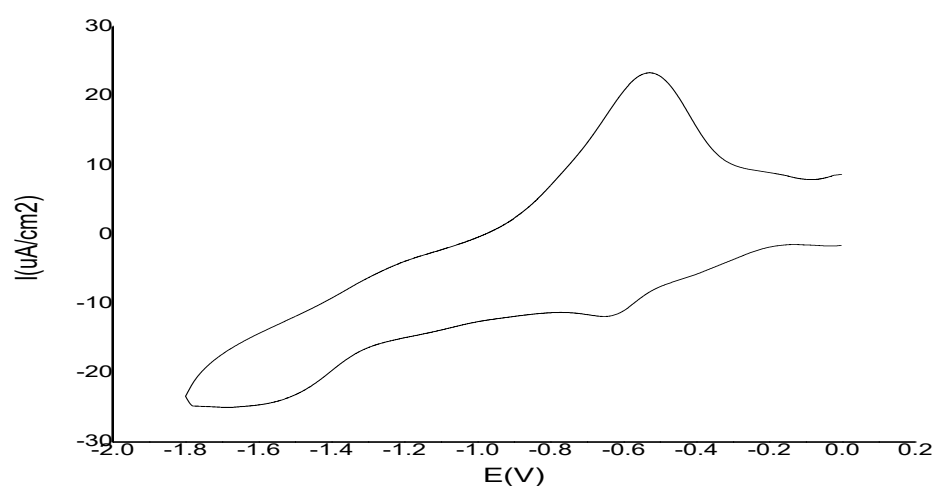
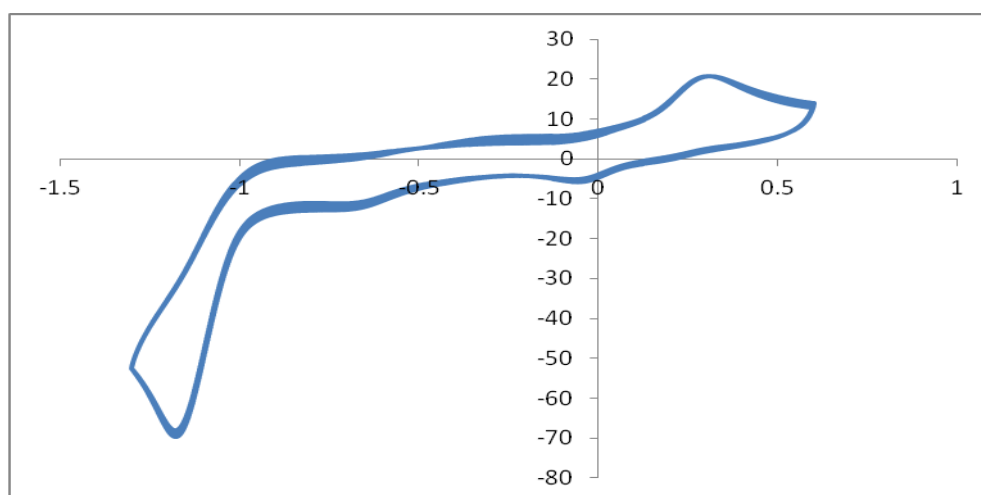


Figure V-12 : voltammogramme de 0,1mmol de Fe^{2+} en milieu DMF+ NBu_4PF_6 à 0.1M sur une électrode de platine ($\varnothing = 2\text{mm}$) à $v=100\text{mv.s}^{-1}$

V.1.5.2) Etude du comportement électrochimique du DTT(5A) en présence des ions de fer

Les figures (V-13 et V-14) montrent les voltammogrammes du (5A) en présence des ions de Fe^{2+}



FigureV-13 : voltammogramme de DTT (0.1mmol.L^{-1})+0,1mmol de Fe^{2+} en milieu DMF + NBu_4PF_6 à 0.1M sur une électrode de platine ($\varnothing = 2\text{mm}$) à $v=100\text{mv.s}^{-1}$

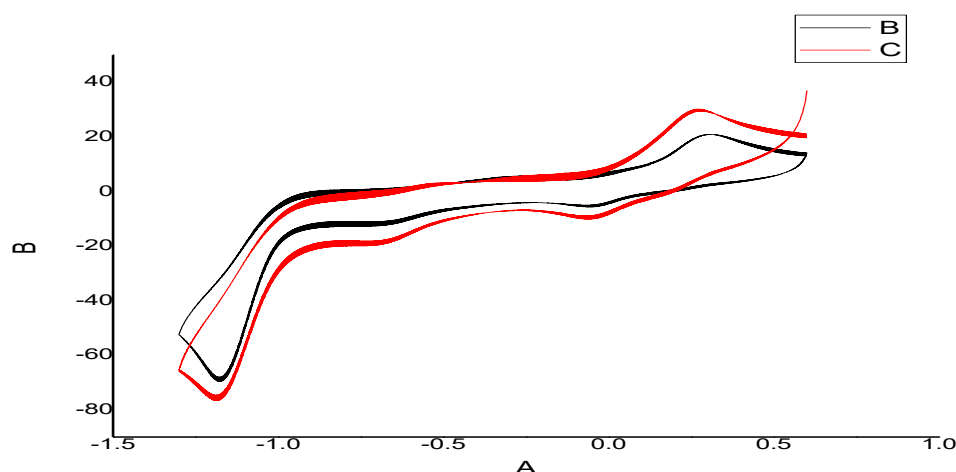


Figure V-14 voltammogramme de DTT(5A) (0.1mmol.L^{-1}) + 0,1 B, 0,2 mmol C de Fe^{2+} en milieu DMF + NBu_4PF_6 à 0.1M sur une électrode de platine ($\varnothing = 2\text{mm}$) à $v=100\text{mv.s}^{-1}$

L'ajout du quantité progressif du Fe^{2+} fig(V-13et V-14) entraîne la modification du voltammogramme, l'augmentation du I_{pc} indique que le nombre d' électron mis en jeu tend vers deux ce qui favorise l'ouverture de cycle. Il y a formation d'un dianion

On remarque un important déplacement du pic d'oxydation vers les potentiels les plus positifs à 0.3017v qui est attribuable à l'oxydation du complexe formé

Cette augmentation peut être attribuable à la consommation du DTT(5A) . ces résultats indiquent que les cations de fer sont capturés par le DTT(5A) ce qui analogue aux résultats trouvé pour les cations de radicaux d'aniline avec les dithiolethiones [88].

Le pic cathodique cesse d'augmenter lorsque la quantité de Fe^{2+} atteint 0,3mM , mais on remarque toujours qu'il ya augmentation du pic anodique (tableau V-5) .

Tableau V. 5 : valeurs caractéristiques des voltammogrammes 0,1 mM de (5A) + différentes concentrations de Fe^{2+} à 100mv/s dans le DMF+ NBu_4PF_6 à 0.1M sur une électrode de platine ($\varnothing = 2\text{mm}$)

	$E_{pc}(v)$	$I_{pc}(\mu A / \text{cm}^2)$	$E_{pa}(v)$	$I_{pa}(\mu A / \text{cm}^2)$
(5A)+0,1mM de Fe^{2+}	-1,176	-69,36	0,3019	20,6
(5A) +0,2Mm de Fe^{2+}	-1,18	-79,7	0,2668	26,5
(5A)+0,3mM de Fe^{2+}	-1,17	-77,3	0,27	37 ,6

Le mécanisme est similaire au précédent de l'interaction entre le zinc et le DTT(5A).

V.1.6) Etude de l'influence des ions de nickel sur le comportement électrochimique du DTT(5A)

Le nickel est un métal actif dans plusieurs hydrogénases et dans les uréases des plantes. Il est très toxique pour la plus part des plantes. Il est polluant industriel local de l'air et de l'eau[87].

L'ajout du quantité du Nickel modifie le voltammogramme (figureV-15)

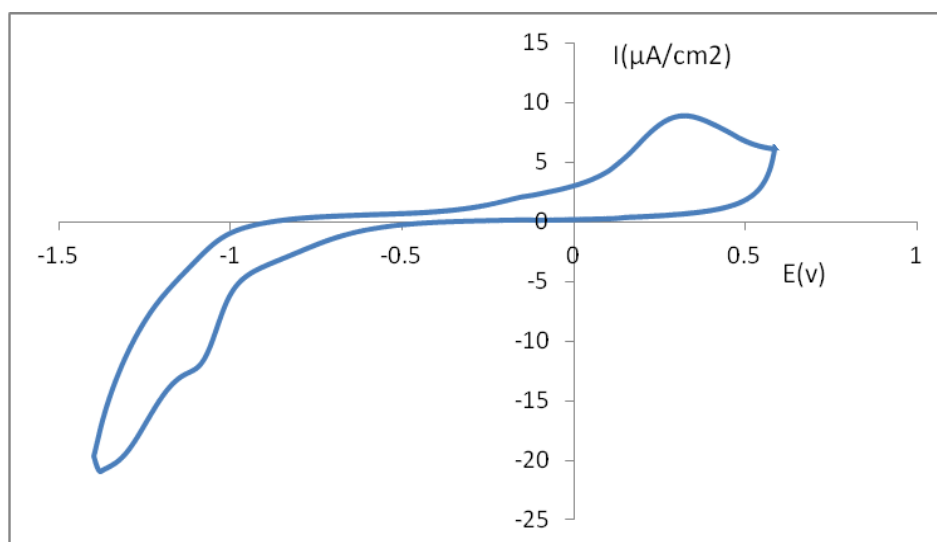


Figure V-15 : voltammogramme de DTT(5A) (0.075mmol.L^{-1}) + $0,15\text{mmol}$ de Ni^{2+} en milieu DMF + NBu_4PF_6 à 0.1M sur une électrode de platine ($\varnothing = 2\text{mm}$) à $v=100\text{mv.s}^{-1}$

On remarque au cours du balayage cathodique un épaulement à $-1,09\text{V}$ et un déplacement du pic cathodique vers les potentiels les plus négatifs, on pense qu'il y a une réaction chimique entre les cations du nickel et notre composé puis à ce potentiel il y aura une réduction du composé résultant de la réaction chimique, au cours de balayage retour on observe un pic d'oxydation à $0,3232\text{V}$ vers les potentiels positifs c'est l'oxydation du composé résultant de la réduction du composé résultant de la réaction chimique. Les résultats sont donnés dans le tableau V

.

Tableau V.6 : valeurs caractéristiques de voltammogramme 0,075mM de (5A) + 0,15 mM de Ni^{2+} à 100mv/s dans le DMF+ NBu_4PF_6 à 0.1M sur une électrode de platine ($\varnothing = 2\text{mm}$)

	Epc1(v)	Ipc1($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Epc2(v)	Ipc2($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Epa(v)	Ipa($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
(5A) + Ni^{2+}	-1,09	-12,43	-1 ,53	-21,11	0,32	8,8

V.2 ETUDE DE L'ACTIVATION DU COBALT DANS UN MILIEU NE CONTENANT PAS LA PYRIDINE EN PRESENCE ET EN ABSENCE D'AUTRES SELS DE METAUX

V.2.1 : Introduction :

Le cobalt est un élément nécessaire pour le corps humain, et c'est un élément de trace essentiel, trouvé à des petites quantités dans les différents organes. Il constitue une très grande partie de vitamine B12, et un élément vital pour la formation des globules rouges, il est utilisé dans le traitement du cancer .

Le cobalt est un métal polyvalent de par son champ d'application dans l'activation d'une grande variété de substrats organiques comme, par exemple, les réactions de couplage croisé entre les halogénures aromatiques et divers substrats organiques et organométalliques[89].

Avant la moitié du 20 siècle, la chimie organométallique du cobalt était limité à un certain de composé , mal définis, alkyle-et aryle-cobalt.

Après la découverte du Ferrocène , la chimie organométallique s'est développé et surtout les composés organométalliques et c'est la découverte des molécules contenant du cobalt comme le vitamine B12[90].

Dans le présent travail nous avons étudié l'activation de quelques composés dithioliques par un sel de cobalt CoCl_2

V.2.2: ETUDE DU COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DES CHLORURES DU COBALT EN MILIEU DMF

Les premiers études de spectrophotométrie d'absorption UV-visible de sel de cobalt(II) , de type CoX_2 ($\text{X}=\text{Br}, \text{Cl}, \text{I}, \text{ClO}_4$,) datent du début des années50 [91]. Ces études montrent que la dissolution de ces sels de cobalt en milieu solvant organique(acétone[92 ,93], diméthylformamide [94,95] conduit à un mélange d'espèces, plus ou moins halogénées et solvatées, en équilibre[93].

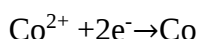
Le voltammogramme a été enregistré avec un balayage des potentiels s'effectuant d'abord vers les potentiels négatifs puis inversion pour dissoudre le métal électrodéposé sur l'électrode.

Une étude par voltamétrie cyclique, réalisée sur une électrode de platine fixe de 2mm de diamètre à une vitesse de 0,1v/s en milieu DMF contenant de NBu_4BF_6 (0,1mol/L) comme électrolyte support montre que le chlorure de cobalt CoCl_2 est réductible en une vague irréversible à -1,33v (fig V 16) quand on inverse le sens du balayage, on met en évidence une vague d'oxydation vers 0,312v qui correspondent à l'oxydation d'un produit résultant de la réduction de CoCl_2

lorsqu'on effectue le cycle jusqu'à -1,33v, on constate un dépôt noir à la surface de l'électrode. Ce dépôt disparaît lorsqu'on effectue un cycle complet ce qui est analogue avec les résultats obtenus par O. Buriez qui a confirmé que l'oxydation correspond à la redissolution anodique du cobalt solide déposé à la surface de l'électrode suite à la dissimutation du cobalt(1) formé[96]

D'après le voltammogramme, les réactions se déroulent comme suit :

1- Réduction du cobalt



2- Oxydation du cobalt Tapez une équation ici.

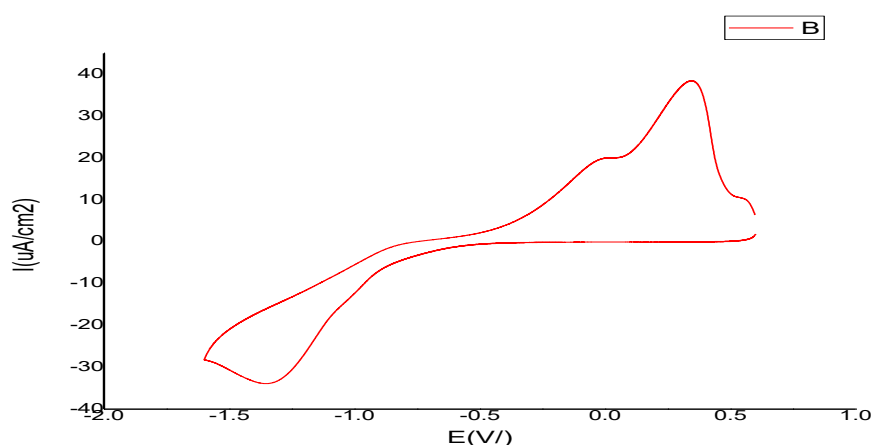
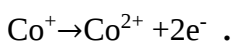
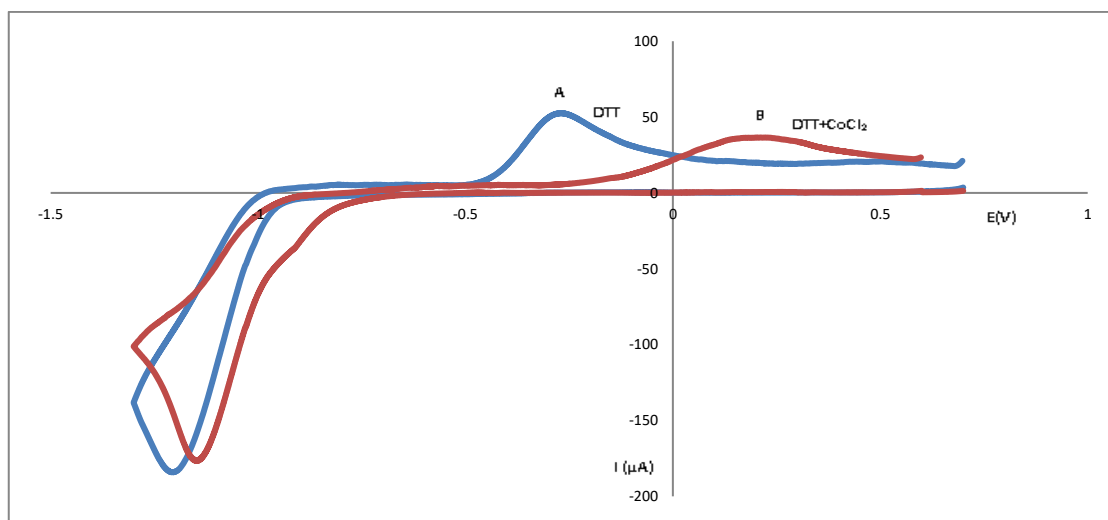


Fig V 16 : voltammogramme de Co^{2+} (0.1mmol.L⁻¹) en milieu DMF + NBu_4PF_6 à 0.1M sur une électrode de platine ($\varnothing = 2\text{mm}$) à $v=100\text{mv.s}^{-1}$

V.2.3.) Etude de Comportement Electrochimique du DTT(5A)

V.2.3.1) Etude de comportement électrochimique du DTT(5A) en présence du Co^{2+} .

Lorsqu'on ajoute à la solution une quantité de Co^{2+} , on remarque une modification du voltammogramme (**figV-17**) il y a un déplacement du pic d'oxydation vers les potentiels les plus élevés. Ce pic ne correspond pas à l'oxydation du résultat de la réduction du DTT(5A). On pense qu'il ya formation entre le Co^{2+} et notre composé car l'oxydation du complexe est difficile que le composé libre.



FigV-17 :voltammogramme du 5A (0.25mmol/L)seul et en présence du Co^{2+} (0.1 mmol/L)

Sur le plan électrochimique, la complexation de Co^{2+} se matérialise par la disparition du cobalt(II) initial électroactif dans la fenêtre de potentiel examinée. Il nous semble plus rationnel d'en envisager la formation d'un complexe $\text{Co}^{2+}[\text{DTT}]$ dans lequel le cobalt est structuralement « enfermé » au sens qu'il est isolé de l'environnement extérieur du complexe et par conséquent n'est plus électroactif.

Le mécanisme proposé :

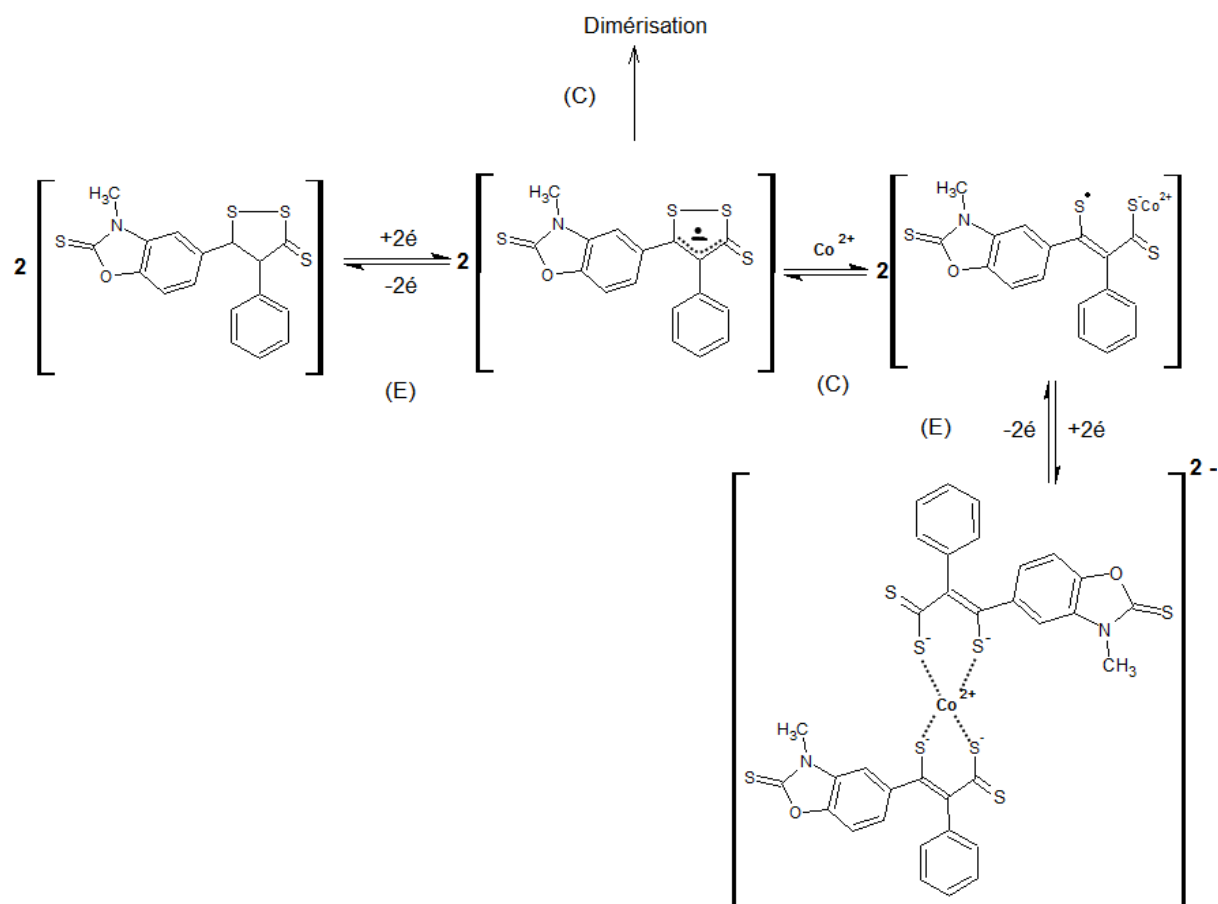


Schéma V-7

Il est important de signaler que lors de l'addition de Co, l'augmentation de l'intensité du courant de pic de réduction cathodique des dithioles étudiés. Cette remarque nous permet de préciser le mécanisme ECE de la réduction à deux électrons des dithioles en présence de 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 V-7).

En effet, selon le schéma 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.

L'évolution du comportement électrochimique témoigne d'une réaction chimique entre le cobalt(I) électrogénéré au niveau de la vague de la réduction et le DTT(5A). La variation de l'intensité observée sur la vague de la réduction correspond à la réaction d'une espèce issue de la réaction entre le cobalt et le DTT(5A). Nous sommes en présence d'un mécanisme ECE.

V.2.3.2) Etude du comportement électrochimique du DTT (5A) en présence de Co^{2+} et Zn^{2+} .

Nous allons examiner l'effet des ions du zinc sur le comportement électrochimique du DTT (5A) en présence de cobalt.

V.2.3.2.1) Etude du comportement électrochimique du Co^{2+} en présence du Zn^{2+} en DMF

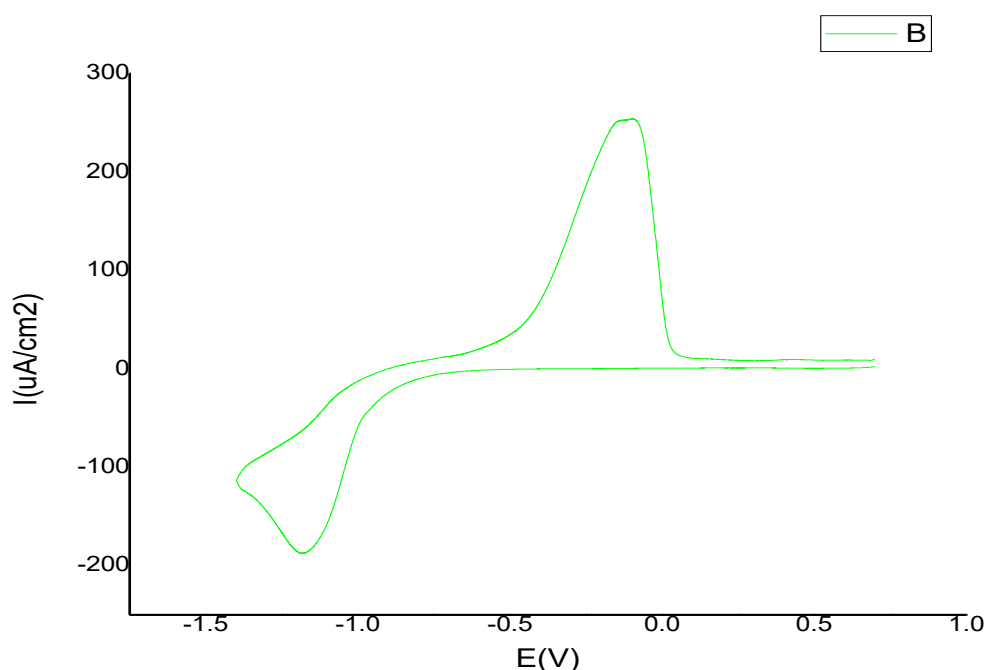


Fig V18 : voltammogramme de CoCl_2 (0.1mmol.L⁻¹) + ZnCl_2 (0.1mmol.L⁻¹) + NBu_4PF_6 à 0.1M en milieu DMF sur une électrode de platine ($\varnothing = 2\text{mm}$) à $v=100\text{mv.s}^{-1}$

L'ajout d'une quantité de chlorure de zinc dans une solution contenant initialement du chlorure du cobalt entraîne quelques modifications par rapport au chlorure du cobalt seul. Le voltammogramme obtenu par réduction d'une solution à vitesse 100mv/s montre une vague de réduction à $-1,15\text{v}$, le balayage retour montre une vague d'oxydation respectivement à $0,18\text{v}$, ce qui ne correspond pas à l'oxydation en $\text{Co}(0)$.

La vague correspondant à la redissolution anodique disparaît et l'intensité de la réduction I_{pc} augmente. En outre le pic de réduction se déplace vers plus positif de même que la vague

d'oxydation correspondante se déplace vers les potentiels plus négatifs ce qui traduit une réaction de complexation entre le cobalt(I) et le zinc.

Ça montre que la présence du zinc augmente la stabilité du Co(I) .

La réduction du zinc se fait à un potentiel moins négatif que le cobalt .

La présence de ZnCl_2 dans le milieu réactionnel indique une augmentation du pic de réduction de cobalt solide qui ne peut pas être dû à la réaction de Zn^{2+} .

Cette observation est à rapprocher de celle faite par Libus[97] qui a montré qu'en milieu DMF ou acetonitrile le zinc(II) agissait comme un acide de Lewis vis-à-vis du chlorure de cobalt. Ce phénomène peut être traduit par l'équation (schéma V-8) :



(schéma V-8)

Il faut noter que le Zn(II) est réduite à un potentiel plus négatif que le Co(II).

V.2.3.2.2 Etude du comportement électrochimique du DTT (5A) en présence de Co^{2+} et Zn^{2+} En milieu DMF .

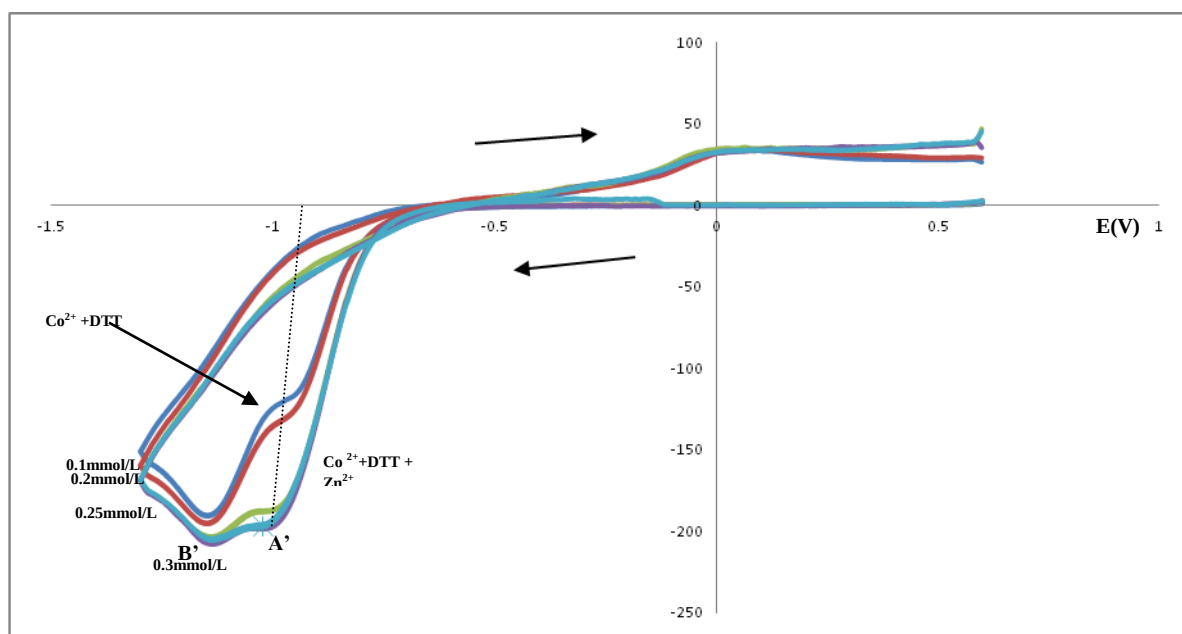


Fig V 19 : voltamogramme DTT1 (0.25mmol.L⁻¹) + Co²⁺ (0.3mmol/L) à différentes concentration de Zn²⁺ + NBu₄PF₆ à 0.1M en milieu DMF sur une électrode de platine (Ø = 2mm) à v=100mv.s⁻¹

L'addition de quantités croissantes de chlorure de zinc entraîne une augmentation importante et progressive de l'intensité de vague (A') de réduction Co(II) en Co(I) de façon catalytique ce que convient à la rapprocher de celle fait par **Libus** [97], selon la réaction suivante (schéma V-9) :



(schéma V-9)

Cette augmentation de l'intensité du vague n'est pas due à la réduction du ZnCl_2 . Ceci est confirmé par le fait que le balayage retour ne montre pas d'étape d'oxydation correspondant à la redissolution anodique du zinc solide déposé à la surface de l'électrode.

Ce courant catalytique peut donc être expliqué par la réaction de transmétallation entre DTTCO(II) et le zinc(II) conduisant à la régénération du cobalt(II).

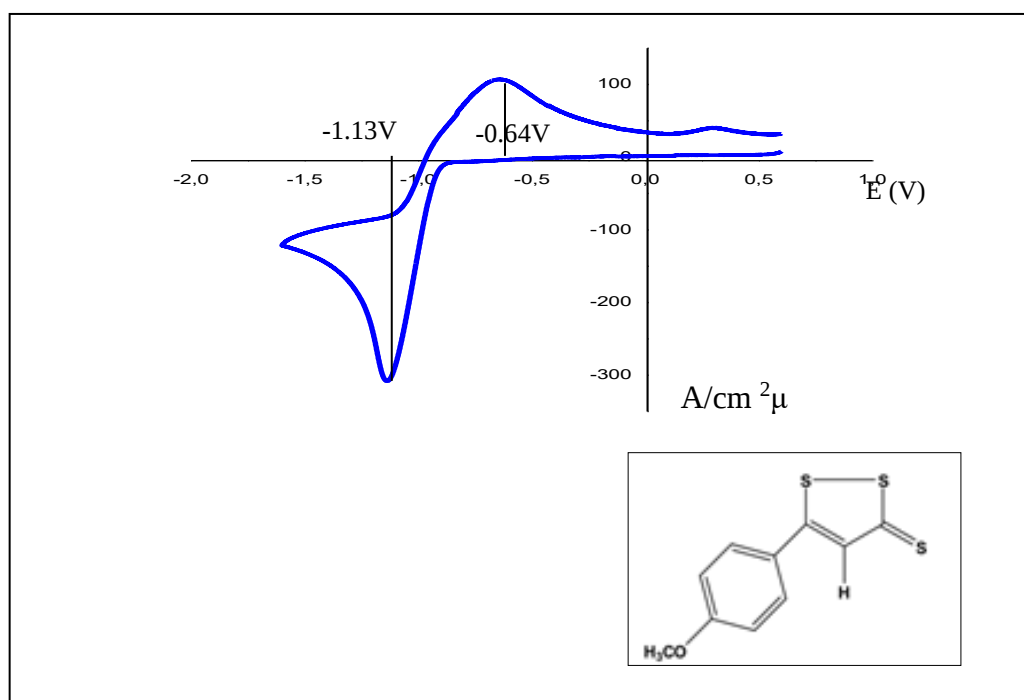
Tableau V. 7: valeurs caractéristiques des voltammogrammes 0,25mA(5A) +0,3mM de Co^{2+} +différentes concentrations de Zn^{2+} NBu_4PF_6 à 0.1M en milieu DMF sur une électrode de platine ($\varnothing = 2\text{mm}$) à $v=100\text{mv/s}$

	Epc1(v)	Ipc1($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Epc2(v)	Ipc2($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Epa(v)	Ipa($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
5A	-1,2	-199,7	/	/	-0,225	97,1
5A+0, 3mM Co^{2+} + 0,2Mm Zn^{2+}	-0,99	-185,5	-1,14	-205,3	/	/
5A+0, 3mM Co^{2+} + 0,25Mm Zn^{2+}	-0,99	-198,5	-1,14	-204,2	/	/
5A+0, 3mM Co^{2+} +0,3Mm Zn^{2+}	-0,99	-194,7	-1,14	-204,5	/	/

V.2.4 Etude du comportement du (4A) en milieu DMF

V.2.4.1 Comportement électrochimique de (4A) en milieu DMF

Le voltammogramme du (4A) en milieu DMF représenté dans la figure (V-20) montre deux pics de potentiel, dont le premier indique le pic de réduction E_{pc} à $-1,13$ V et la deuxième indique le pic d'oxydation E_{pa} à $-0,64$ V.



L'ensemble des résultats des travaux relative au comportement cathodique de dérivés dithioliques (schéma V-10) substituées en position 4 et / ou 5, confirme qu'en milieu aprotique de diméthylformamide (DMF) ou acétonitrile (CH₃CN) sur une électrode de carbone vitreux que le comportement cathodique conduit à un transfert entre mono et biélectronique, selon la compétition entre la réaction chimique de dimérisation et d'ouverture de chaîne (coupure de la liaison S-S).

Les résultats expérimentaux sont bien décrits par le Schéma (V-10) montre les différentes étapes de réduction d'un composé dithiolethione.

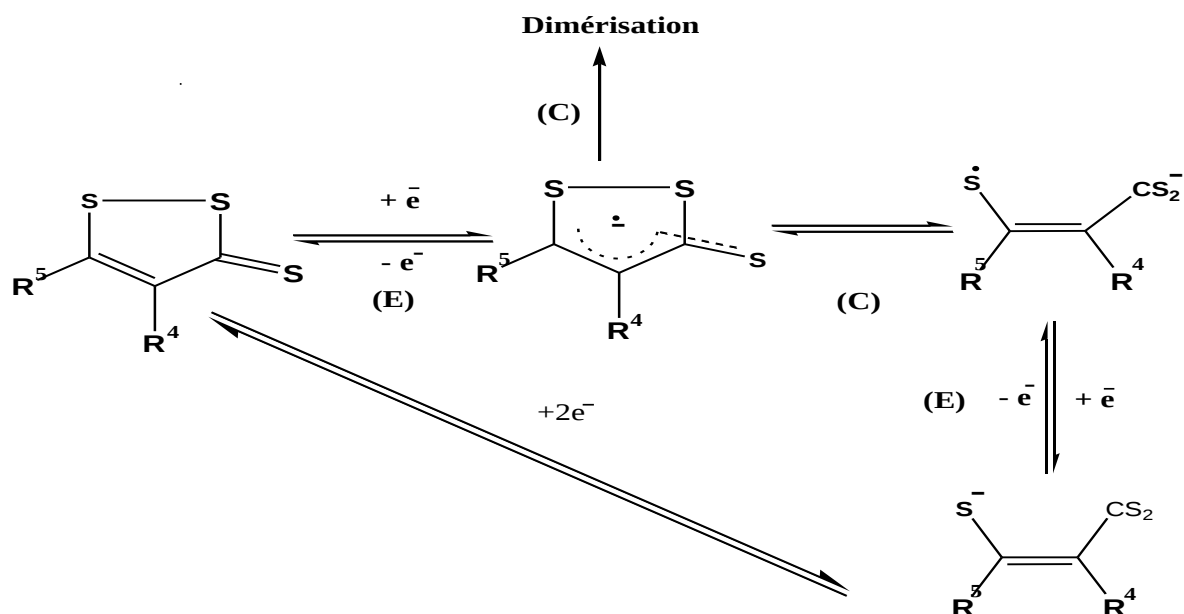


Schéma V-10 : Mécanisme général pour les différentes étapes de réduction d'un composé dithiolethione.[71]

En effet, de selon ce qui a été formulée dans le mécanisme de la réduction des dithiolethiones 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. Le nombre des électrons mis en jeu au cours de réduction est de 1,9 en se référant au Ferrocène (schéma V-11).

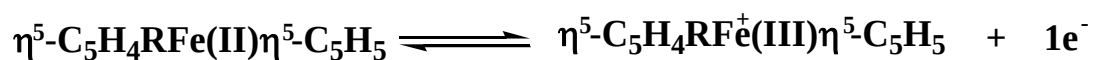


Schéma V-11: Mécanisme d'oxydation de Fe.

V.2.4.2 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 en présence (4A) à (1 mM) L'augmentation de la vitesse de balayage V s'accompagne d'un élargissement des pics et d'un décalage des potentiels de pic.

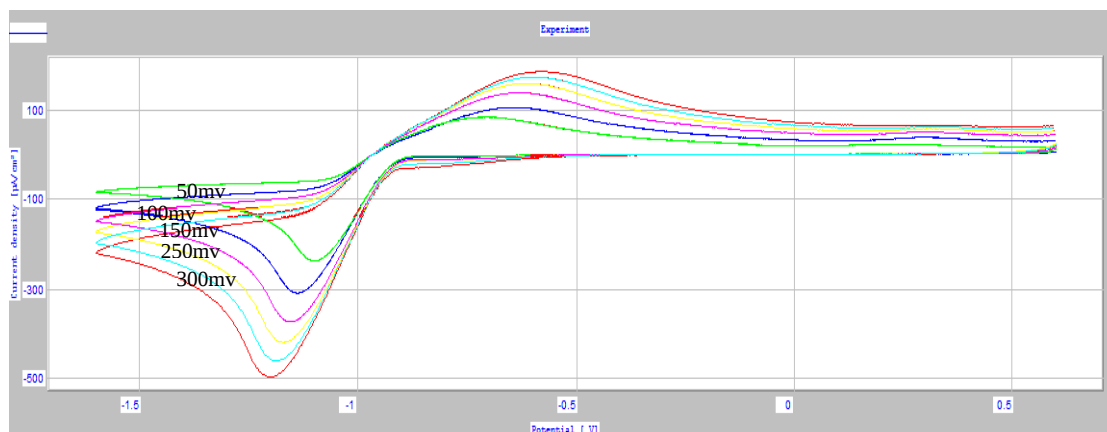


Figure V21 : Voltammogrammes du(4A) (1mmol.L⁻¹) en milieu DMF + NBu₄PF₆ 0.1M sur une électrode de CV ($\varnothing = 3\text{mm}$) à différentes vitesses de balayage

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(V-21) 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, figure (V-22) donne une variation linéaire et de pente proportionnelle au coefficient de diffusion de l'espèce réduit.

Le mécanisme de réduction du(4A) est bien régi par la diffusion.

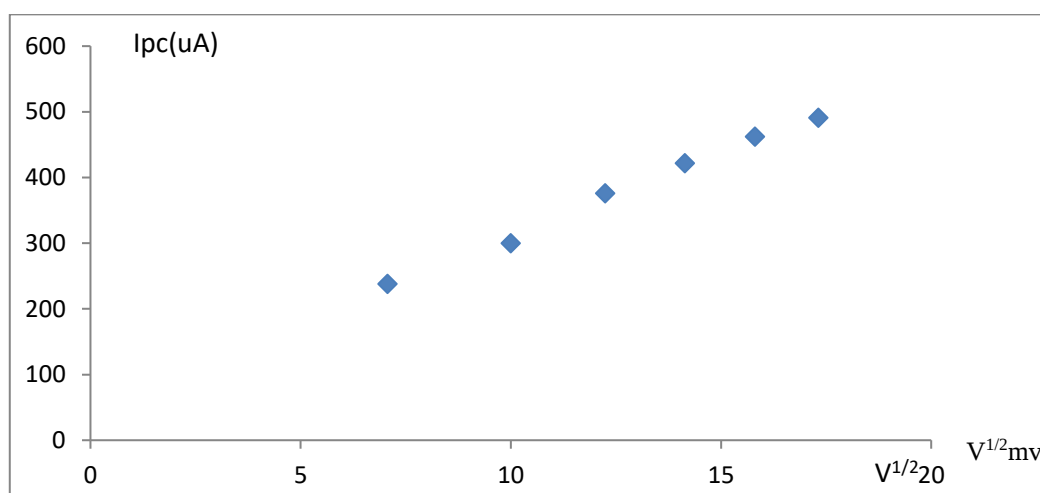


Figure V22: Evolution de l'intensité de pic de réduction du(4A) en fonction de la racine carrée de vitesse de balayage.

V.2.4.3 Comportement électrochimique de cobalt sur le (4A) en milieu DMF

Nous avons enregistré le voltampérogramme en dissolvant Co^{2+} en milieu réactionnel en présence du (4A) dans le DMF. L'électrolyte est le tetrabutylammonium hexafluorophosphate (Bu_4PF_6) à 0,1 M, la concentration du Co^{2+} est de 1 mM. Le système à trois électrodes est constitué d'une électrode de travail carbone vitreux, d'une électrode au calomel saturé et d'une contre électrode en platine. La figure(V-23) présente le voltammogramme obtenu pour une vitesse de balayage égale à 100 mV/s.

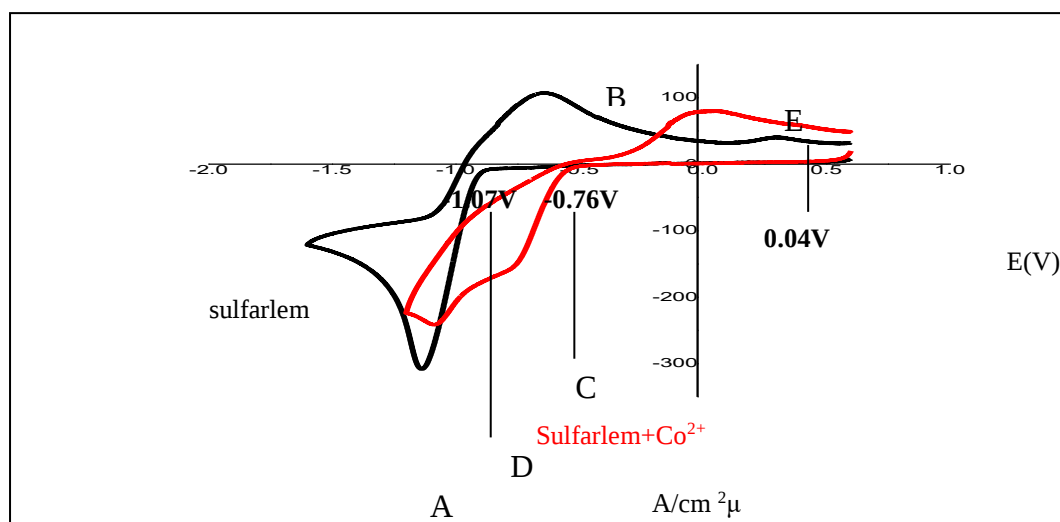


Figure V23 : Voltammogrammes du (4A) en présence du sel de cobalt(CoCl_2) (4A 1mM + CoCl_2 1mM + NBu_4PF_6 à 0.1M) en milieu DMF sur une électrode de carbone vitreux ($\varnothing = 3\text{mm}$) à $v=100 \text{ mV.s}^{-1}$.

Le voltammogramme présente un pic d'oxydation et deux pics de réduction irréversibles. L'oxydation du complexe formé s'effectue à 0,04 V et la réduction du sulfarlem à -1,07 V avec l'apparition d'un nouvel pic de réduction à -0,76 V. Notons que les différents cycles enregistré pour une manipulation ne se superposent pas c'est-à-dire que l'intensité diminue quand on augmente le nombre de cycles et ceci reste valable lorsque l'on fait varier la vitesse de balayage (200 à 350 mV/s). L'instabilité peut être expliquée par l'instabilité de notre complexe formé. Dans notre cas on peut penser que cette modification dans le comportement est attribuable au complexe formé. La diminution dans l'intensité de courant de réduction du sulfarlem favorise la forme des radicaux anions (voir le schéma V-10).

V.2.4.4 Réactivité du cobalt sur le (4A) en présence de chlorure de zinc en milieu DMF.

Les voltammogrammes présentés en figures (V-24 et V-25) montrent clairement que l'ajout de Zn^{2+} conduit à du cobalt (I) stable à l'échelle de temps de la voltamétrie cyclique avec une diminution dans l'intensité de pic de réduction de 5-(p-méthoxyphényl)-1,2-dithiole-3-thione et le déplacement de pic d'oxydation vers des potentiels plus faibles.

Les voltampérogrammes montrent une diminution de l'intensité de pic de réduction du sulfarlem et par conséquent le nombre d'électrons engagés au niveau de pic, diminué à mesure que la concentration du composé dithiolique augmente et que la vitesse de balayage diminue.

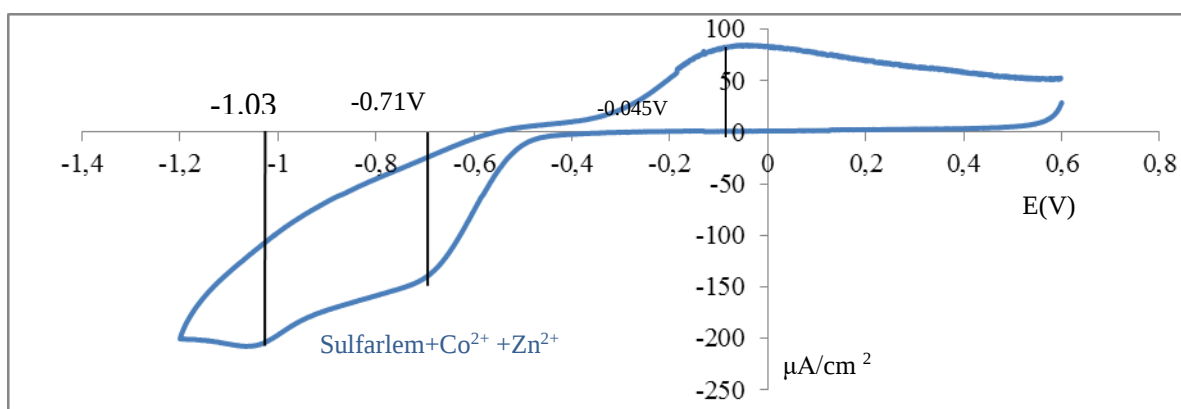


Figure V24: Voltammogramme du(4A) en présence (CoCl_2 à 1mM + ZnCl_2 à 2mM + NBu_4PF_6 à 0.1M)) en milieu DMF sur une électrode de CV ($\varnothing = 3\text{mm}$); $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$

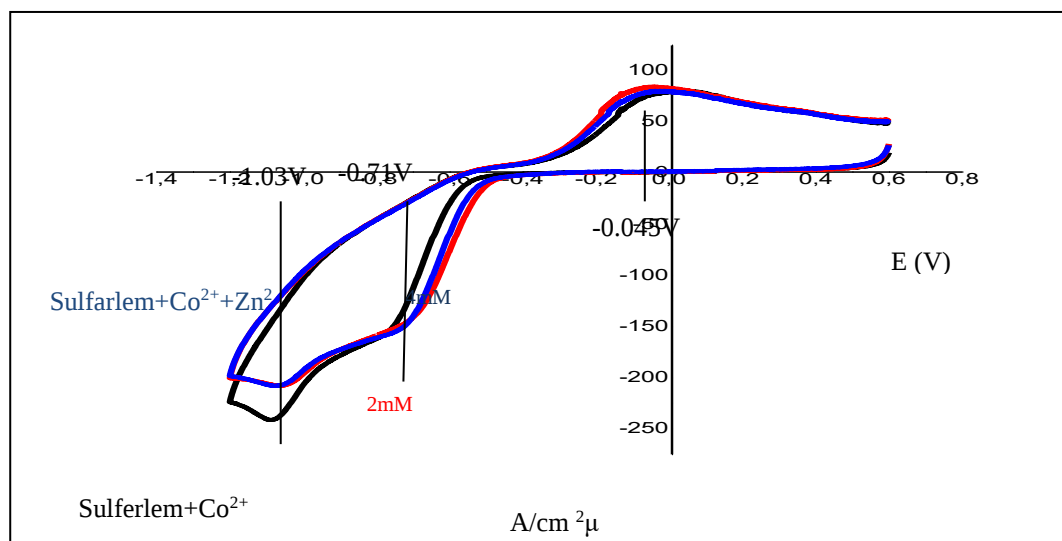


Figure V25 : Voltammogrammes du (4A) (1mM + Co^{2+} 1mM) à différentes concentrations de $\text{Zn}^{2+} + n\text{Bu}_4\text{PF}_6$ à 0.1M en milieu DMF sur une électrode de CV ($\varnothing=3\text{mm}$); $v=100 \text{ mV.s}^{-1}$

V.2.4.5 Réactivité du cobalt sur le (4A) en présence de chlorure de cadmium en milieu DMF.

Comme nous venons de le voir, le voltammogramme présenté dans la figure(V 26) obtenu à partir d'une solution constituée avec CoCl_2 et Cd^{2+} en présence de 5-(p-méthoxyphényl)-1-2-dithiole-3-thione montre que le cobalt(I) est stabilisé par les ions cadmium(II). Dans ces conditions on constate une diminution dans l'intensité de pic de réduction de 5-(p-méthoxyphényl)-1-2-dithiole-3-thione avec un déplacement de pic d'oxydation vers des potentiels positifs. Cette modification dans le comportement indique la formation d'un nouveau composé, c'est un complexe parce que l'oxydation d'un complexe est plus difficile que le composé libre à cause des fortes interactions entre le métal et ce composé.

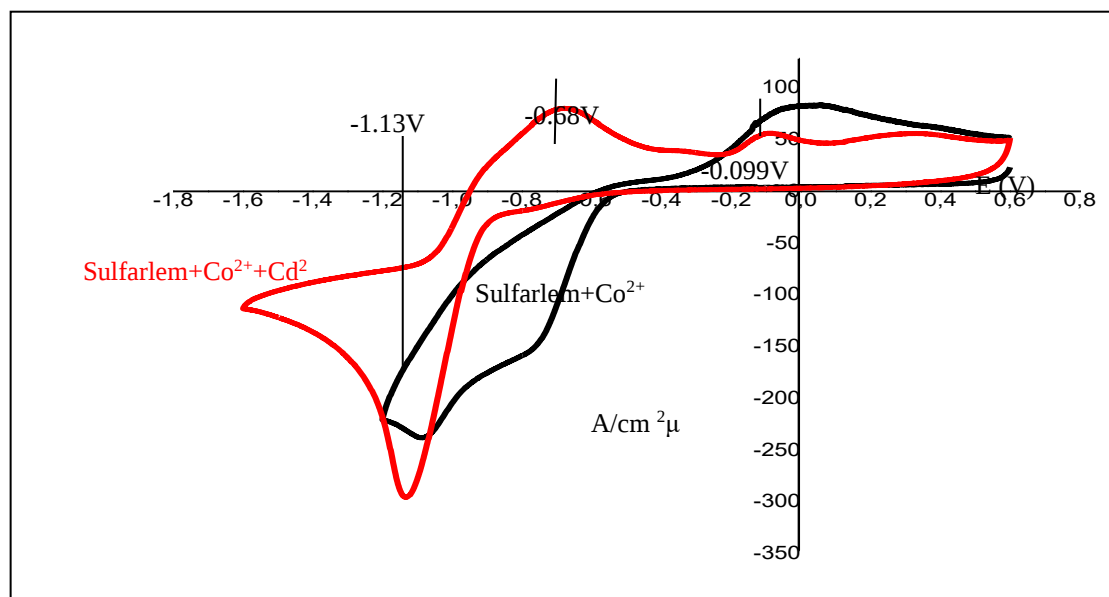


Figure V26 : Voltammogrammes du (4A) 1mM+ Co²⁺ (1mM) + Cd²⁺ (1mM) + NBu₄PF₆ à 0.1M en milieu DMF sur une électrode de CV (Φ = 3mm); v=100 mV.s⁻¹

Le tableau suivant groupe les resultats obtenus pour (4A) Tableau :

TableauV.8 :valeurs caractéristique des voltammogrammes du (4A) dans le DMF + NBu₄PF₆ 0.1 M) sur une électrode de carbone vitreux (Φ = 3mm) à v=100 mv/s.

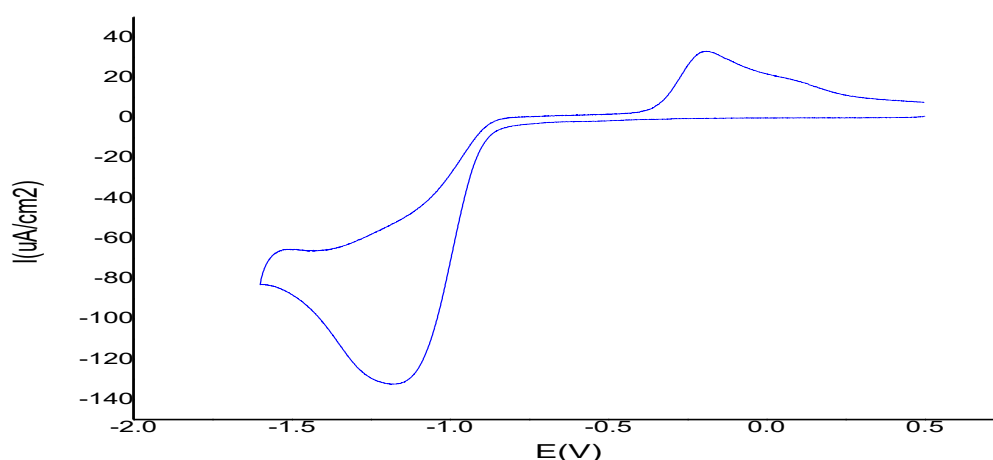
	Epc1(v)	Ipc1(μA/cm ²)	Epc2(v)	Ipc2(μA/cm ²)	Epa(v)	Ipa(μA /cm ²)
4A(1mM)	/	/	-1,13	-312,4	-0,64	108,1
4A+1mM Co ²⁺	-0,767	-155,4	-1 ,07	-240,5	0	79,17
4A+1mM Co ²⁺ +2Mm Zn	-0,69	-144	-1,04	-209,2	-0,06	82
4A+1mM Co ²⁺ +4mM Zn	-0,717	-150,2	-1,06	-207	-0 ,057	79,11
4A+1mM Co ²⁺ +1Mm Cd ²⁺	/	/	-1,12	-283	-0,74	40,67

V.2.5 Etude du comportement électrochimique du 4phenylDTT(2A)

V.2.5.1 dans l'acetonitrile

L'étude par voltammetrie cyclique sur une électrode de travail de platine fixe de diamètre de 2mm à une vitesse de 100 mv/s montre que le 4phenylDTT est réductible en une vague au potentiel $E_{pc} = -1,185v$ ($-132,8\mu A/cm^2$) figure(V 27) , quand on inverse le sens du balayage ,on met en évidence une vague d'oxydation à $E_{pa} = -0,195v$ ($31,94\mu A/cm^2$) .

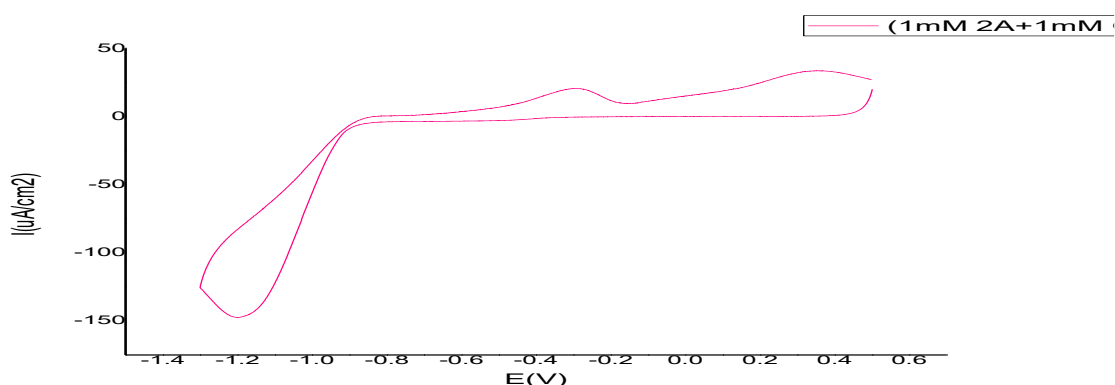
La vague d'oxydation correspond donc à l'oxydation d'un produit résultant de la réduction du(2A)



FigV27 : voltammogramme de 4PhDTT(2A) 1mmol.L⁻¹ en milieu Ace + NBu₄PF₆ à 0.1M une électrode de platine (Ø = 2mm) à v=100mv.s⁻¹

le voltammogramme obtenu est similaire au résultat trouvé précédemment[71] .

V.2.5.2 en présence de sel cobalt(Co²⁺)



FigV28 : voltammogramme de (2A) (1Mm+1mM de CoCl₂) en milieu Ace+ NBu₄PF₆ à 0.1M sur une électrode de platine (Ø = 2mm) à v=100mv.s⁻¹

on ajoute 1mM de Co^{2+} (figV 28) on remarque une modification du voltammogramme, on note un pic de réduction $E_{pc} = -1,18\text{V}$ ($-147,9\mu\text{A}/\text{cm}^2$).

une augmentation du courant cathodique I_{pc} ce qui entraine qu'il y a augmentation du nombre d'électrons mis en jeu ce qui favorise l'ouverture du cycle, la rupture de la liaison S-S c'est la formation d'un dianion.

Lors du balayage retour, on note la disparition du pic d'oxydation et l'apparition de deux nouveaux pics d'oxydations $E_{pa1} = -0,298\text{V}$ ($19,33\mu\text{A}/\text{cm}^2$) et $E_{pa2} = 0,3489\text{V}$ ($31,94\mu\text{A}/\text{cm}^2$).

Le premier pic est attribuable à l'oxydation du Co^{1+} résultat de l'oxydation du Co^{2+} qui revient à une partie de Co^+ qui n'est pas réagit chimiquement avec le composé résultat de la réduction du 4PhDTT.

le deuxième pic correspondant au nouveau composé formé. On pense que le nouveau composé est un complexe de la forme $[\text{4phe DTT}_2\text{Co}]$.

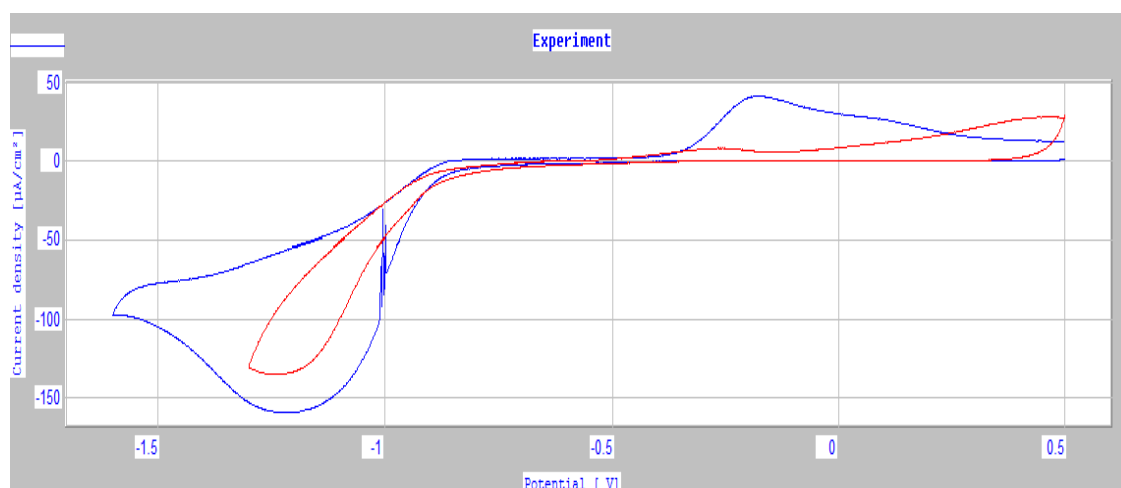


Fig V 29 : voltammogramme de (2A) 1Mm+1mM de CoCl_2 en milieu $\text{Ace} + \text{NBu}_4\text{PF}_6$ à 0.1M sur une électrode de platine ($\varnothing = 2\text{mm}$) à $v=100\text{mV.s}^{-1}$ et à $v=150\text{mV/s}$

Lorsqu'on passe de la vitesse de 100 mV/s à 150 mV/s (figV 29) on remarque la diminution de l'intensité de la réduction, ce qui ne favorise pas l'ouverture du cycle S-S, dans le côté anodique, on n'observe aucun pic d'oxydation. L'augmentation de la vitesse et la présence de cobalt(II) entraînent la formation d'un dimère. Ce phénomène n'est pas observé en l'absence de cobalt.

V.2.5.3) 4phenylDTT(2A) dans le DMF +1mM de cobalt

Le voltammogramme obtenu est différent de celui de l'acetonitrile, on enregistre au cours de balayage aller (coté cathodique), un pic de réduction à (-1,047v ; -54,5 μ A /cm²), comme indique la figure (V-3). Au cours du balayage retours et jusqu'à 0,4v on observe aucun pic d'oxydation correspond au dépôt du cobalt ni à l'oxydation du produit résultant de la réduction du composé dithiolique, ce qui indique qu'il y a formation entre le Co(II) et le composé dithiolique qui se réduit à ce potentiel et l'oxydation du résultat ne se fait pas dans la domaine étudiée

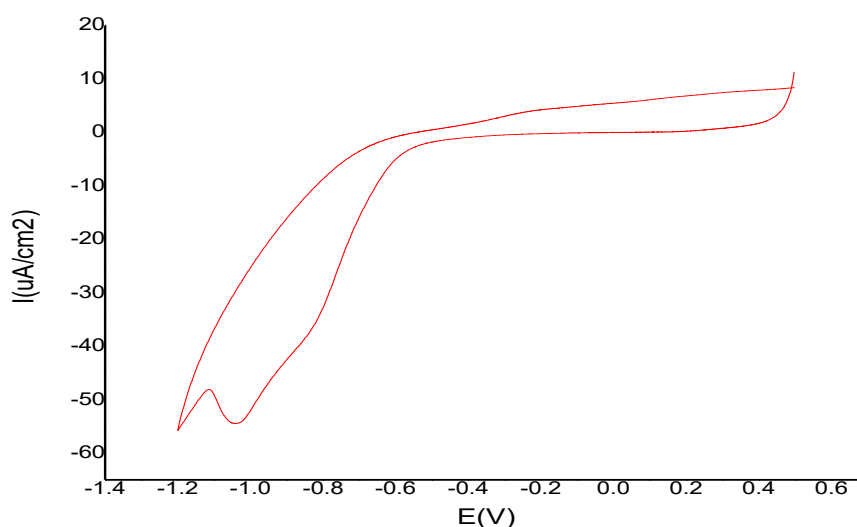


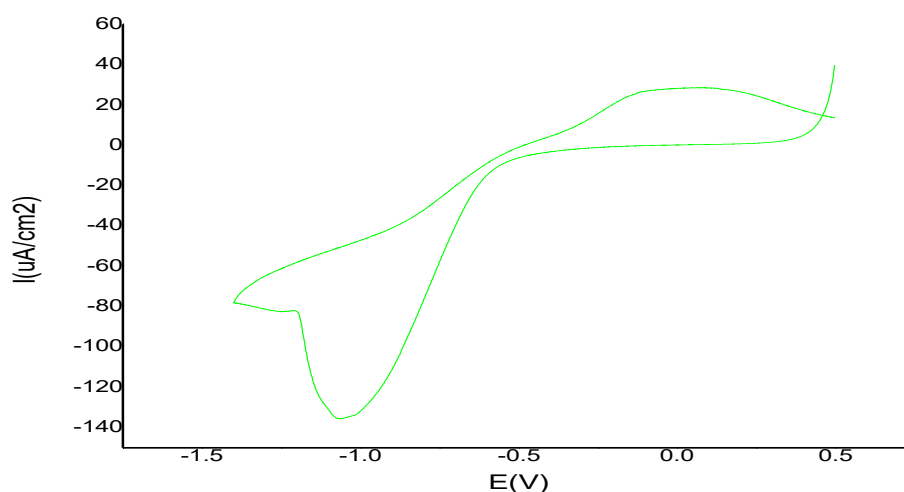
Fig V30 :voltammogramme de (2A) (1Mm+1mM de CoCl₂) en milieu DMF + NBu₄PF₆ à 0.1M sur une électrode de platine (Ø = 2mm) à v=100mv.s⁻¹

V.2.5.4) 4phenylDTT(2A) dans le DMF +1mM de cobalt +3mM de Zn²⁺

Lorsqu'on ajoute une quantité de 3 mM de Zn²⁺ à la solution on observe une modification du voltammogramme fig (V 31), une augmentation importante du pic de réduction I_{pc} = -137 μ A /cm² et l'apparition d'un nouveau pic d'oxydation E_{pa} = 0,01v (28,4 μ A /cm²).

L'augmentation du courant cathodique indique que le nombre d'électron mis en jeu est augmenté et tend vers 2 ce qui favorise la formation d'un dianion, le zinc a stabilisé le cobalt et a agit comme un acide de Lewis sur le cobalt.

Le pic d'oxydation (0,01v) indique l'oxydation d'un composé formé entre le composé résultant de la réduction du composé dithiolique et le Co(II) stabilisé par le zinc.

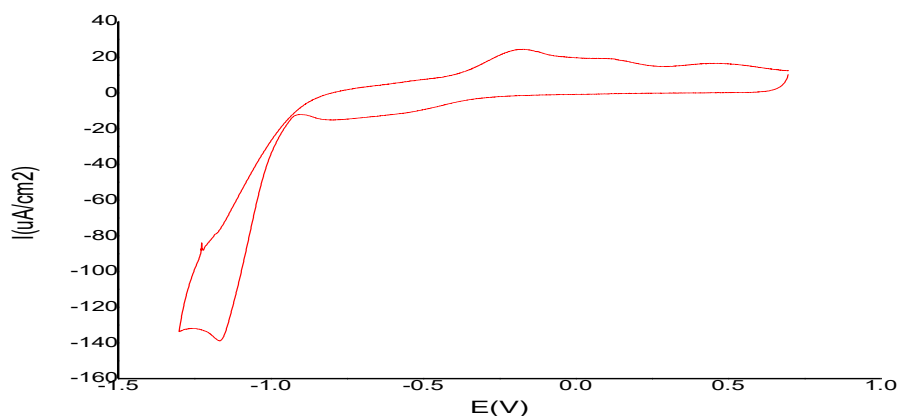


FigV31 : voltammogramme de 4PhDTT(2A) (1Mm+1mM de CoCl_2 + 3Mm de ZnCl_2) en milieu DMF + NBu_4PF_6 à 0.1M sur une électrode de platine ($\varnothing = 2\text{mm}$) à $v=100\text{mv.s}^{-1}$

V.2.5.5) 4phenylDTT(2A) + Co^{2+} et Fe^{2+} dans l'acetonitrile

L'addition d'une quantité 4mM de Fe^{2+} à la solution du 4 PhenylDTT contenant 1mM de Co^{2+} entraîne une diminution du courant cathodique fig(V 32), le fer bloc le passage du Co(II) en Co(0)

Il y a dismutation du Co(II) en Co(I)



FigV32 : voltammogramme de 1mM du 4phenylDTT(2A) dans acetonitril+1mM de Co^{2+} et 4mM de Fe^{2+} à 100mv/s

L'ajout du fer avec une grande quantité entraîne la disparition du deux pic et rend le système réversible, le nouveau pic d'oxydation se situe entre les deux pics à -0,1857v .

L'ouverture du cycle n'est pas favorisé mais il ya demirisation. Nous sommes devant la formation d'un dimère

Tableau V .9 : Valeurs caractéristiques des voltammogrammes de composé(2A) + NBu₄PF₆ à 0.1M sur une électrode de platine (Ø = 2mm) à v=100mv/s

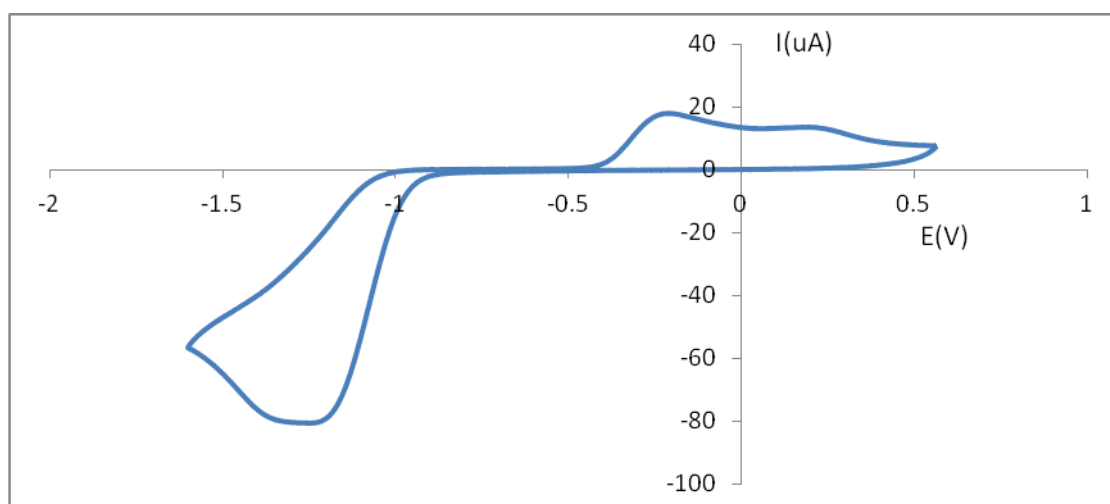
	Epc(V)	Ipc(μA /cm ²)	Epa(v)	Ipa(μA /cm ²)
2A(1mM)(Acet)	-1 ,185	-132 ,8	-0 ,195	31,94
2A +1Mm Co ²⁺)(Acet)	-1,18	-147,9	Epa1=-0,298 Epa2=0, 348	Ipa1 =19,33 Ipa2=31,94
2A +1Mm Co ²⁺ +4mM Fe2+)(Acet)	-1,16	-139 ,6	0,173	24,27
2A+1mM Co ²⁺ +(DMF	-1,047	-54,5		
2A+1mMCo ²⁺ +3Mm Zn ²⁺ (DMF)	-1,047	-137	0,01	28,4

V.2.6 Etude du comportement électrochimique du paratolyldTT (3A)

V.2.6.1 Seul dans le DMF

Le voltammogramme fig(V 33) présente un pic de réduction à(- 1,29v ; -81,18μA /cm²) , et deux pics d'oxydation à(-0,214v ;16 ,97 μA /cm²) et (0,212v ;13,3 μA /cm²).

La réduction conduit à un radical anion puisque le processus est monelectronique .L'absence de la réversibilité électrochimique implique une dimérisation rapide de ce radical anion . Les deux pics anodiques qui sont observés lors du balayage anodique indiquent l'oxydations du dimères formés.



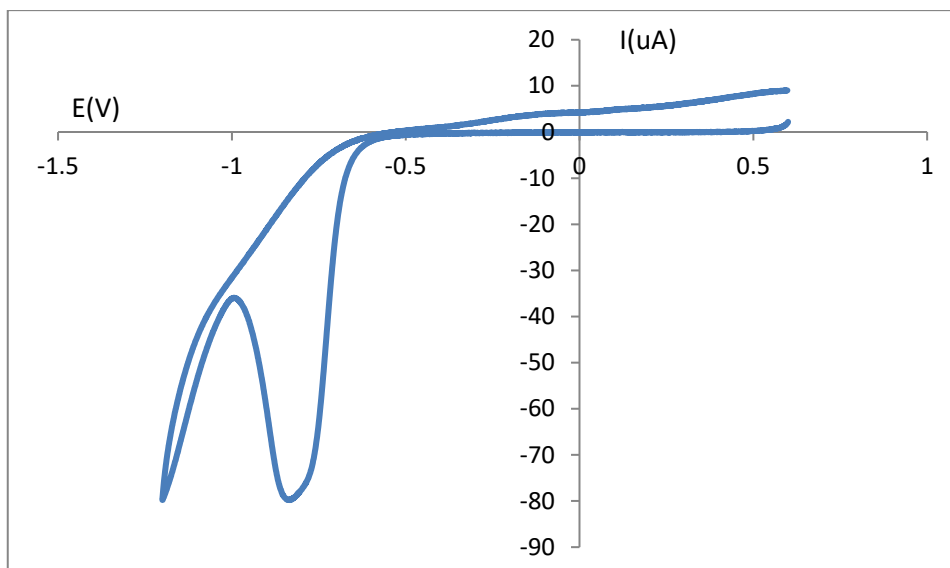
FigV33 :voltammogramme du paratolylDDT (3A)(1Mm) en milieu DMF + NBu₄PF₆ à 0.1M sur une électrode de platine (Ø = 2mm) à v=100mv.s⁻¹

V.2.6.2) Etude du comportement électrochimique du paratolylDDT (3A) dans le DMF en présence de CoCl₂

La fig(V34) montre au cours de la réduction deux pics de réduction le premier à (-0,832v ; -79,99μA /cm²) le deuxième à (-1,194v ; -78 ,75μA /cm²)

L'apparition de ces deux pics de réduction montre qu'il y a une réaction chimique entre les ions de cobalt et le composé dithiolique , après cette réaction chimique , le composé formé subit une réduction à -0,832v le deuxième pic qui autour -1,194v correspond à la réduction de notre composé initiale, on peut penser que la quantité qui n'est pas réagit pour des causes stœchiométriques .

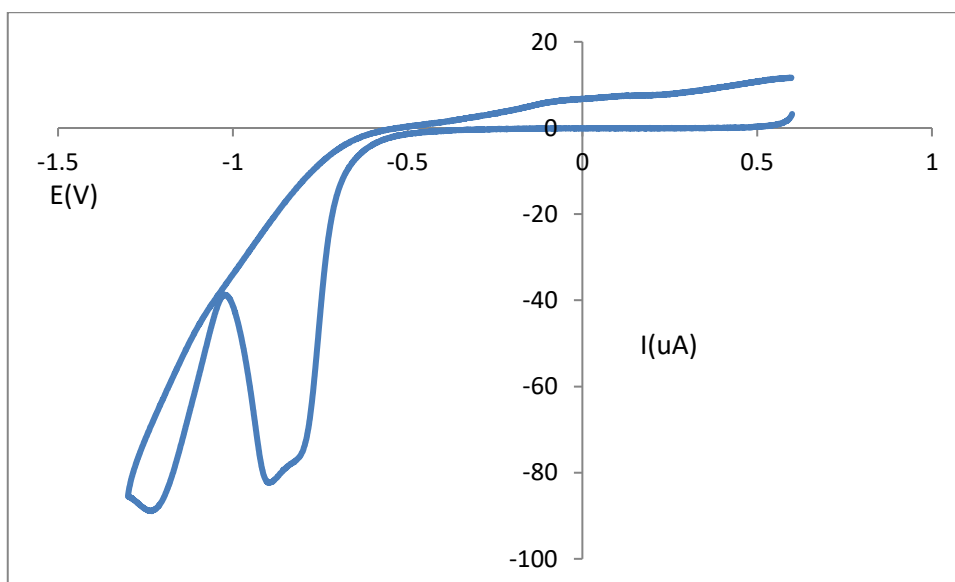
on note la disparition de la vague d'oxydation ce qui indique la consommation du composé de départ , l'oxydation du composé obtenu ne se fait pas dans le domaine étudié .



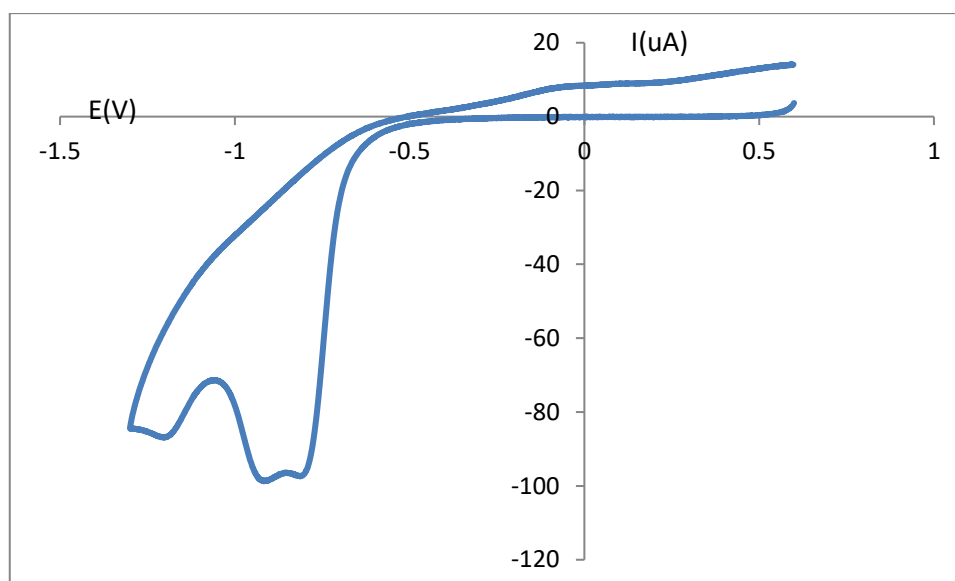
FigV34 :voltammogramme du paratolyldTT (3A) (1Mm +1Mm de CoCl_2) en milieu DMF + NBu_4PF_6 à 0.1M sur une électrode de platine ($\varnothing = 2\text{mm}$) à $v=100\text{mV.s}^{-1}$

V.2.6.3) ParatolyldTT(3A) en présence de CoCl_2 et ZnCl_2

On ajoute une quantité de ZnCl_2 à la solution on remarque une augmentation du courant cathodique comme indique les figures(V-35 ,36,37).



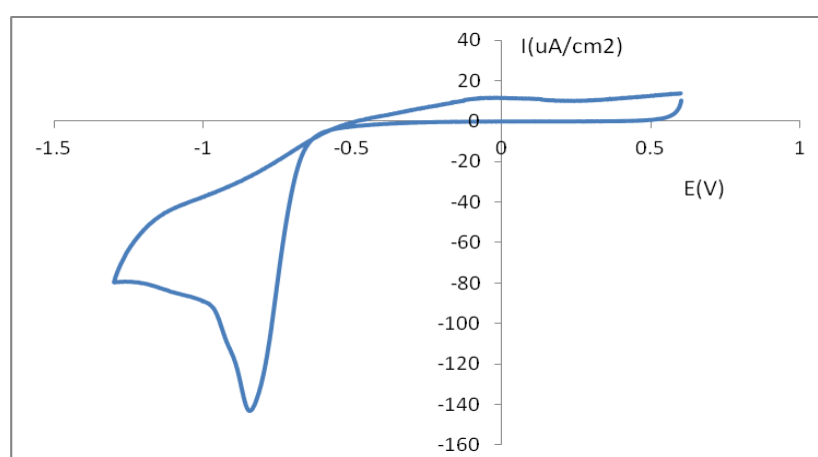
FigV-35 :voltammogramme du paratolyldTT(1Mm +1Mm de CoCl_2 +1mM de ZnCl_2) en milieu DMF + NBu_4PF_6 à 0.1M sur une électrode de platine ($\varnothing = 2\text{mm}$) à $v=100\text{mV.s}^{-1}$



FigV36 :voltammogramme du paratolyldTT (3A) (1Mm +1Mm de CoCl_2 +2mM de ZnCl_2) en milieu DMF + NBu_4PF_6 à 0.1M sur une électrode de platine ($\varnothing = 2\text{mm}$) à $v=100\text{mv.s}^{-1}$

Lorsqu'on triple la quantité du Zn^{2+} ajouté on observe la disparition du deuxième pic de réduction et l'augmentation du courant cathodique du premier pic jusqu'à $144 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, l'inexistence d'un pic d'oxydation dans le domaine étudié, prouve qu'il y a formation d'un nouveau composé dont l'oxydation est très élevée.

La disparition du deuxième pic de réduction probablement due la partie du composé restant a réagit avec l'excès du zinc qui donne un composé dont la réduction n'est pas dans ce domaine.



FigV37 :voltammogramme du paratolyldTT (3A)(1Mm +1Mm de CoCl_2 +3mM de ZnCl_2) en milieu DMF + NBu_4PF_6 à 0.1M sur une électrode de platine ($\varnothing = 2\text{mm}$) à $v=100\text{mv.s}^{-1}$

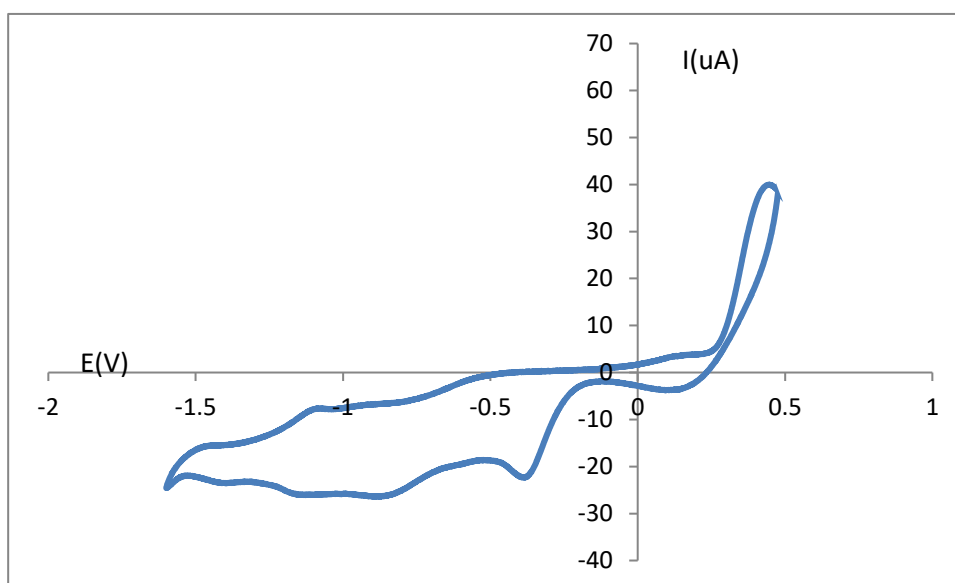
Tableau V.10 : Valeurs caractéristiques des voltamogrammes de composé(3A) en milieu DMF + NBu₄PF₆ à 0.1M sur une électrode de platine (Ø = 2mm) à v=100mv/s

	E _{pc} (v)	I _{pc} (μA /cm ²)	E _{pa} (v)	I _{pa} (μA /cm ²)
3A seul	-1,29	-81,18	0,212	13,3
3A+1mMCo ²⁺	-0,832 -1,19	-79,99 -78,75	= = =	= = =
3A+1mMCo ²⁺ +1mM Zn ²⁺	-0,899 -1,23	-83,61 -89,21	= = =	= = =
3A+1mMCo ²⁺ +2mM Zn ²⁺	-0,9117 -1,198	-100,1 -87,52	= = =	=====
3A+1mMCo ²⁺ +2mM Zn ²⁺	-0,845	-143,5	α mal résolu	

V.2.7 Etude du comportement électrochimique du paratolyldTL contre ion(I⁻)(3C)

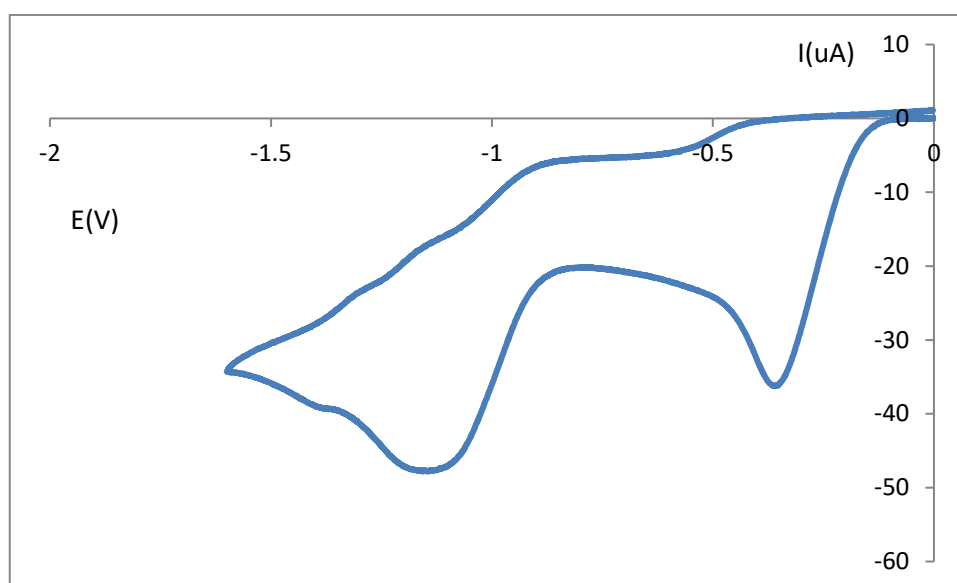
V.2.7.1 Etude du comportement électrochimique du paratolyldTL contre ion(I⁻)(3C) seul

Dans le domaine de potentiel 0,5 à -1,5v on observe un pic de réduction à -0,38v et un pic d'oxydation à 0,44v(fig 38)et un pic de réduction mal résolu à -1 ,15v



FigV38 :voltammogramme deparatolyIDTL contre ion(I⁻)(3C) 1mM en milieu DMF + NBu₄PF₆ à 0.1M une électrode de platine (Ø = 2mm) à $v=100\text{mv.s}^{-1}$

dans le domaine 0 à -1,5v (figV 39) le pic -1,15v apparait milieu ce pic peut être attribuable à la réduction du groupement méthyl .

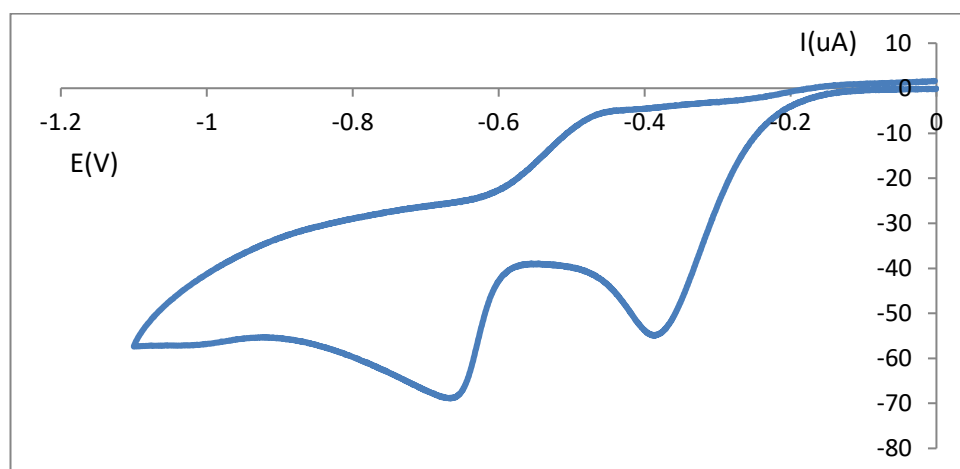


FigV39 :voltammogramme deparatolyIDTL contre ion(I⁻)(3C) 1M en milieu DMF + NBu₄PF₆ à 0.1M une électrode de platine (Ø = 2mm) à $v=100\text{mv}$ (dans le domaine 0 à0,5v)

V.2.7.2) Etude de comportement électrochimique du paratolyIDTL contre ion(I⁻)(3C) +1Mm de Co²⁺

l'addition de 1mM de Co²⁺ à la solution dans ce domaine entraine une modification du voltammogramme (figV40) , on remarque une augmentation du courant du premier pic de réduction du -45,08 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ à -52,94 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ avec un déplacement du deuxième pic vers les potentiels moins négatifs (-0,68v).

l'augmentation du courant cathodique du premier indique augmentation du nombre d'électron mise en jeu

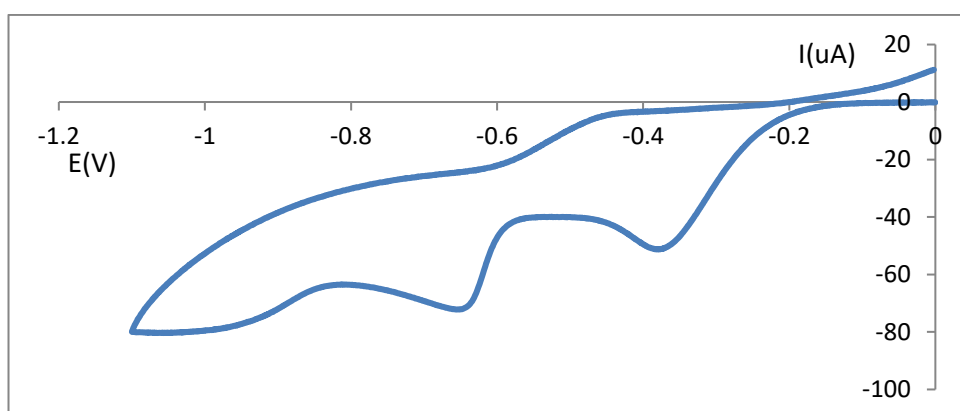


FigV40 :voltammogramme deparatolyldTL contre ion(I⁻)(3C) 1Mm +1mM de Co^{2+} en milieu DMF + NBu_4PF_6 à 0.1M une électrode de platine ($\varnothing = 2\text{mm}$) à $v=100\text{mv}$ (dans le domaine 0 à -1,5v)

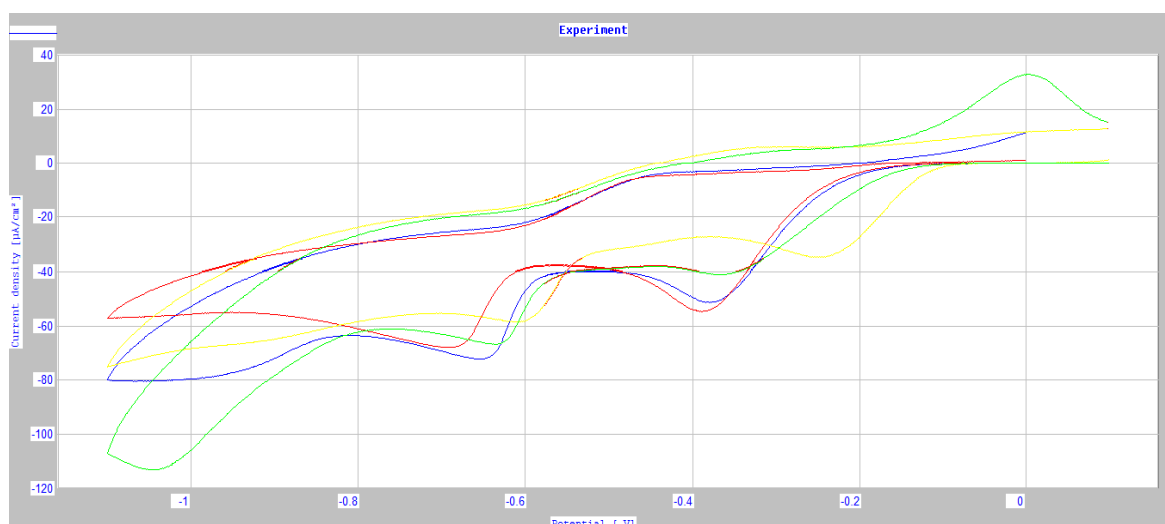
la disparition de la vague de l'oxydation indique que la réaction entre le cobalt(I) et le 4paratolyldTTI prend le pas sur la réaction dismutation .Ce résultat nous amène dire à que le composé 4paratolyldTTCo(II) issue de l'addition du cobalt(I) sur le 4paratolyldTTI est réduit à un potentiel moins négatif que le sel du cobalt de départ.

V.2.7.3) Etude du comportement du 4paratolyldTL contre ion(I⁻)(3C) en présence de $\text{Co}^{2+} + \text{Zn}^{2+}$

On ajoute à la solution précédente une quantité de 1mM de Zn^{2+} , le voltammogramme se modifie fig(V41), un léger diminution du premier pic de réduction et un léger augmentation du deuxième pic de réduction



FigV41 :voltammogramme deparatolyldTTiode 1Mm +1mM de Co^{2+} +1mM de Zn^{2+} en milieu DMF + NBu_4PF_6 à 0.1M une électrode de platine ($\varnothing = 2\text{mm}$) à $v=100\text{mv}$ (dans le domaine 0 à -1,5v)



FigV42 :voltammogramme deparatolyIDTL contre ion(I⁻)(3C) a rouge :1Mm +1mM de Co^{2+} , b bleu : a+1Mm de Zn^{2+} , c jaune : a+2mM Zn^{2+} , d vert : a+3 mM Zn^{2+} , en milieu DMF + NBu_4PF_6 à 0.1M une électrode de platine ($\varnothing = 2\text{mm}$) à $v=100\text{mv}$ (dans le domaine 0 à -1,5v)

Tableau V.11 :valeurs caractéristique des voltammogrammes du (3C) dans le DMF+ NBu_4PF_6 à 0.1M une électrode de platine ($\varnothing = 2\text{mm}$) à $v=100\text{mv/s}$

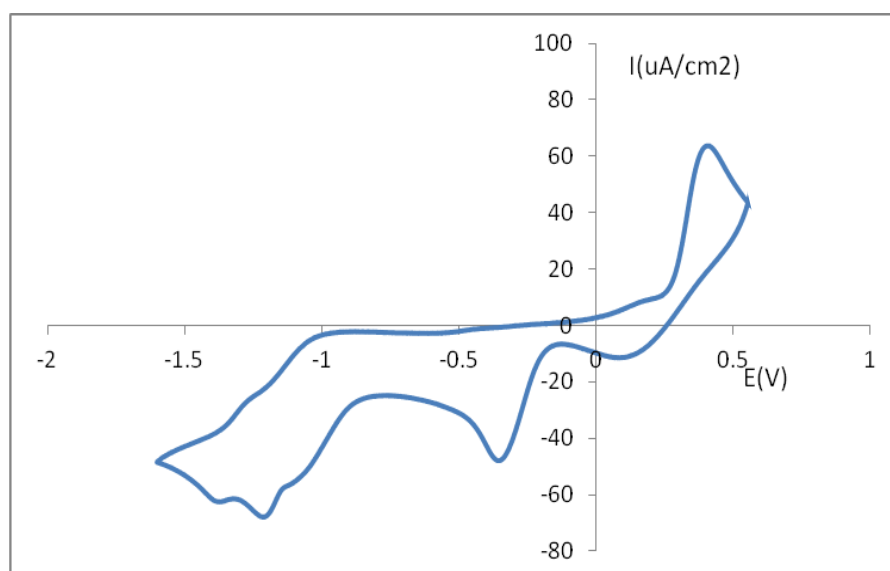
	Epc1(mv)	Ipc1($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Epc2(mv)	Ipc2($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Epc 3	Ipc3	Epa	Ipa
3C(1mM)	-0,38	-22,94	/	/	/	/	0,44	39,04
3C +1Mm de Co^{2+} +1mM de Zn^{2+}	-0,3875	-54,51	-0,685	-67,98	/	/	/	/
3C +2Mm de Co^{2+} +1mM de Zn^{2+}	-0,383	-45,3	-0,64	-71,8	/	/	/	/
3C +1Mm de Co^{2+} +2mM de Zn^{2+}	-0,24	-35,5	-0,60	-58,76	/	/	/	/
3C +1Mm de Co^{2+} +3mM de Zn^{2+}	-0, 35	-42,04	-0,630	-66,45	-1,036	-115,3	0	31,87

Lorsqu'on arrive à 3 mM de Zn^{2+} on enregistre un pic de réduction à -1,036v et un pic de réduction autour de 0v fig(V42) l'apparition de ces deux pics indique que l'excès de zinc a réagit avec le composé obtenu par réduction et abouti à un nouveau composé qui se réduit au potentiel cité au dessus et son résultat s'oxyde à 0v

V-2-8) Etude du 4phenylDTL contre ion(I^-)(2C)

V.2.8.1) Etude du 4phenylDTL contre ion(I^-)(2C) seul dans le DMF

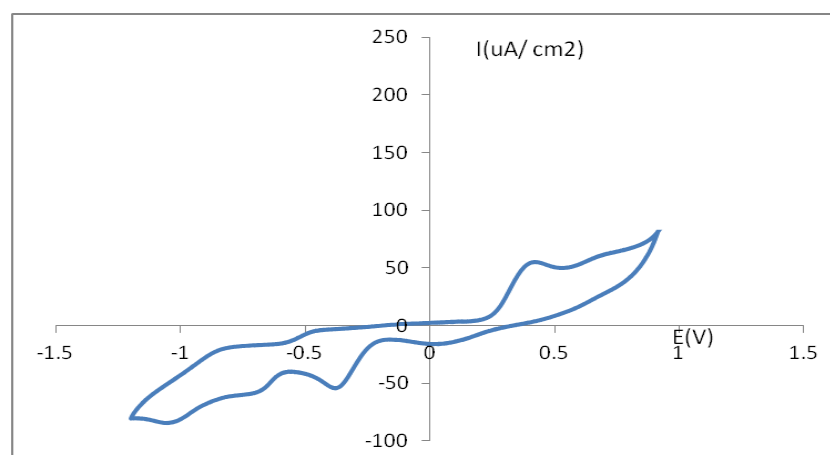
Dans le domaine de 1 à -1,6v sur le voltammogramme (figV43), on obtient 2 pics de réduction le premier à (-0,3705v, $-55,55\mu\text{A}/\text{cm}^2$) correspondant à la réduction du cation dithiylm, le second à (-1,234v, $-69,73\mu\text{A}/\text{cm}^2$). au cours du balayage retour on observe un pic d'oxydation à 0,4185 v, $61,41\mu\text{A}/\text{cm}^2$) correspond à l'oxydation de l'ion iode[98]



FigV43 : voltammogramme 1mM de 4 phenylDTL contre ion(I^-) en milieu DMF + NBu_4PF_6 à 0.1M une électrode de platine ($\varnothing = 2\text{mm}$) à $v=100\text{mv}$ (dans le domaine 0 à -1,5v)

V.2.8.2) 4phenylDTL contre ion(I^-)(2C)+ Co^{2+}

L'ajout d'une quantité de 1mM de Co^{2+} entraîne une modification du voltammogramme, on observe un léger déplacement du E_{pc} de la deuxième réduction (-1,025v) suivi d'une augmentation du courant cathodique ($-88,67\mu\text{A}/\text{cm}^2$) avec une légère diminution du courant cathodique du premier pic.



FigV44 : 1mM de 4phenylDTL contre ion(I⁻)+1mM de Co²⁺ dans le DMF 100mv/s

V.2.8.3) 4PhenylDTL contre ion(I⁻)(2C)+Co²⁺ +Zn²⁺

lorsqu'on ajoute au mélange réactionnel 1mM de Zn²⁺, on remarque une diminution du courant cathodique(-51,15μA /cm²) et déplacement du deuxième pic cathodique(-0,984v) fig (V 45)

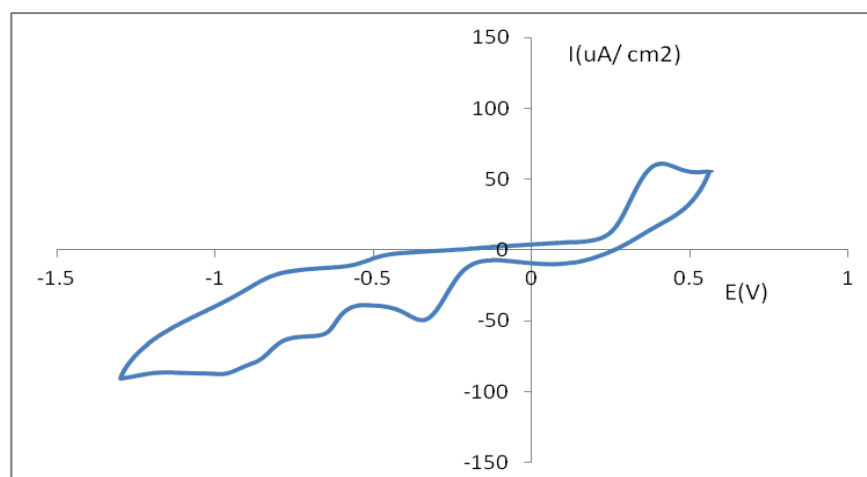


Fig V 45 1mM de 4phenylDTL contre ion(I⁻)(2C) +1mM de Co²⁺ +1mM Zn²⁺ dans le DMF 100mv/s

On remarque lorsqu'on augmente la quantité du Zn²⁺, la diminution du courant cathodique du premier pic, correspond à la réduction du composé (2C), ce qui indique que le nombre d'électron mis en jeu est diminué ce qui favorise la formation d'un radical anion, tandis que pour la deuxième pic de réduction, il y a augmentation du courant. Ces résultats montrent que l'existence des ions de zinc augmente le courant catalytique. Les résultats sont donnés

dans le tableau suivant :

Tableau V.12 : valeurs caractéristiques des voltammogrammes du(2C) dans le DMF+ NBu₄PF₆ à 0.1M une électrode de platine (Ø = 2mm) à v=100mv/s

	Epc1(v)	Ipc1(µA/cm ²)	Epc2(v)	Ipc2(µA/cm ²)	Epa(v)	Ipa(µA/cm ²)
2C(1mM)	-0,370	-55,55	-1,23	-69,73	0,4185	61,41
2C+1Mm de Co ²⁺	-0,376	-52,65	-1,025	-88,67	0,410	51,26
2C+1Mm de Co ²⁺ +1mMZn ²⁺	-0,374	-49,32	-0,984	-88,59	0,41	59,37
2C+1Mm de Co ²⁺ +2mMZn ²⁺	-0 ,3434	-48,55	-0,56	-106,5	0,41	58,86
2C+1Mm de Co ²⁺ +3mMZn ²⁺	-0,33	-46,62	-0,870	-143,2	0,406	67,71

V.3 :ETUDE DE L'ACTIVATION DU COBALT DANS UN MILIEU CONTENANT DE LA PYRIDINE EN ABSENCE ET EN PRESENCE D'AUTRES SELS DE METAUX.

V.3.1.Introduction

La pyridine et la bipyridine sont connus en chimie de coordination pour leurs propriétés complexantes vis-à-vis des métaux de transition.[99]

O .Burier a étudié le comportement électrochimique de bromure de cobalt en absence et en présence d'halogénure aromatique , il a montré qu'en milieu DMF , la pyridine s'associe au bromure de cobalt pour conduire à la formation de $\text{CoBr}_2(\text{pyr})_x$ [96]

Lorsque le DMF est associé à des aditifs complexant comme la pyridine , il est possible d'observer transitoirement un intermédiaire de cobalt(I) [100 ,101].

Cela traduit sur le voltammogramme cyclique par le fait que le vague de réduction du cobalt(II) devient progressivement monoelectronique et réversible lorsque la vitesse de balayage augmente .

On doit par conséquent considérer une étape de réduction monoélectronique du cobalt(II) permettant de former un complexe du cobalt(I) .

La pyridine est nécessaire pour stabiliser le cobalt(I) issue de la réduction du cobalt(II).

Des études électrochimiques portant sur les réactivités des sels des cobalts en milieu DMF /PYR et MeCN/PYR ont été amorcées [96]

Comme nous pouvons le constater , aucune étude mettant en jeu du cobalt en présence de la pyridine sur l'activation des DTT ou ses dérivés .

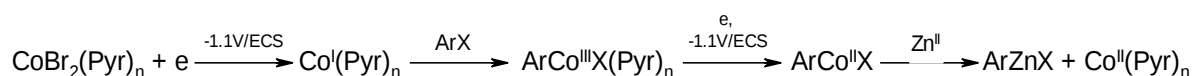
Nous allons montrer que la présence de la pyridine dans la solution électrolytique influe sur la réponse.

V.3.2 Catalyse par le cobalt

La réaction découverte en 1998 par C. Gosmini la pyridine à 10% en volume avec le diméthylformamide ou l'acétonitrile, joue le rôle de ligand pour les espèces réactives du cobalt qui sont formées par électroréduction de CoX_2 [96]

Dans la réaction électrochimique de formation de zinciques aromatiques, l'espèce catalytique est du cobalt(I) associé à la pyridine qui est issue de l'électroréduction de CoX_2 .

Ce cobalt(I) réagit par réaction oxydante avec l'halogénure aromatique, le produit obtenu est lui-même réduit en $\text{ArCo}^{\text{II}}\text{X}$ qui en présence de sels de zinc subit une réaction de transmétallation conduisant au zincique et au précurseur catalytique [47]



V.3.3) étude du comportement électrochimique du cobalt dans le DMF /PYR (9/1)

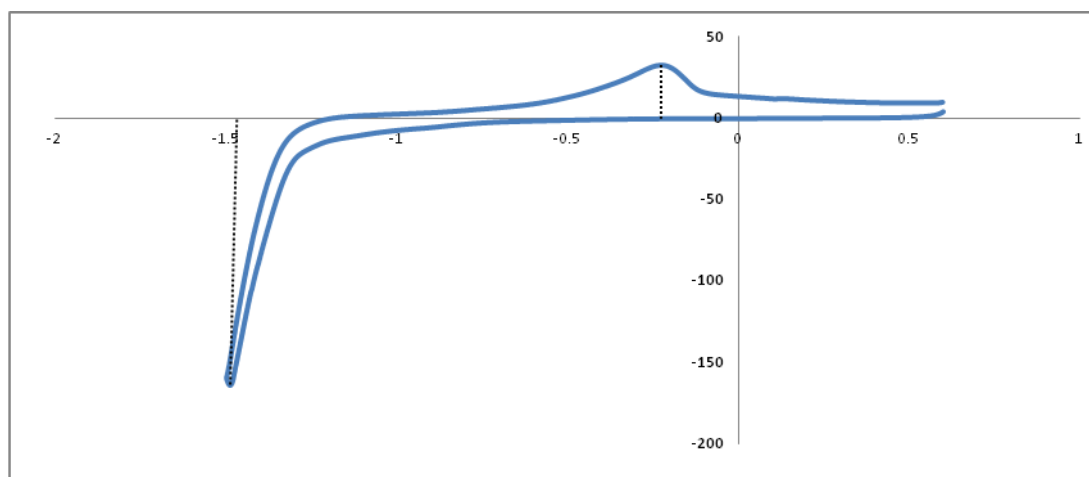


Fig V 46 : voltammogramme de Co^{2+} (0.1mmol.L^{-1}) en milieu DMF/pyridine + NBu_4PF_6 à 0.1M sur une électrode de platine ($\varnothing = 2\text{mm}$) à $v=100\text{mv.s}^{-1}$

Une étude par voltamétrie cyclique, réalisé sur une électrode de platine de 2mm de diamètre, à une vitesse de balayage de 100mv/s , en milieu DMF/pyridine 9 /1 contenant NBu_4PF_6 ($0,1\text{mol/L}$) comme électrolyte support, montre que le CoCl_2 , est réductible en une vague irréversible à un potentiel $-1,47\text{v/ECS}$ fig(V 46) .

Quand on inverse le sens de balayage , on met en évidence une vague d'oxydation vers $-0,17\text{v}$.

L'intensité de la vague d'oxydation , quand on inverse le balayage après la réduction , est plus petite.

Ce résultat montre clairement une grande stabilité du cobalt(I) , formé vis-à-vis de sa réaction de dismutation .

V.3.4) Etude du comportement électrochimique du cobalt en milieu acet/pyr 9 /1

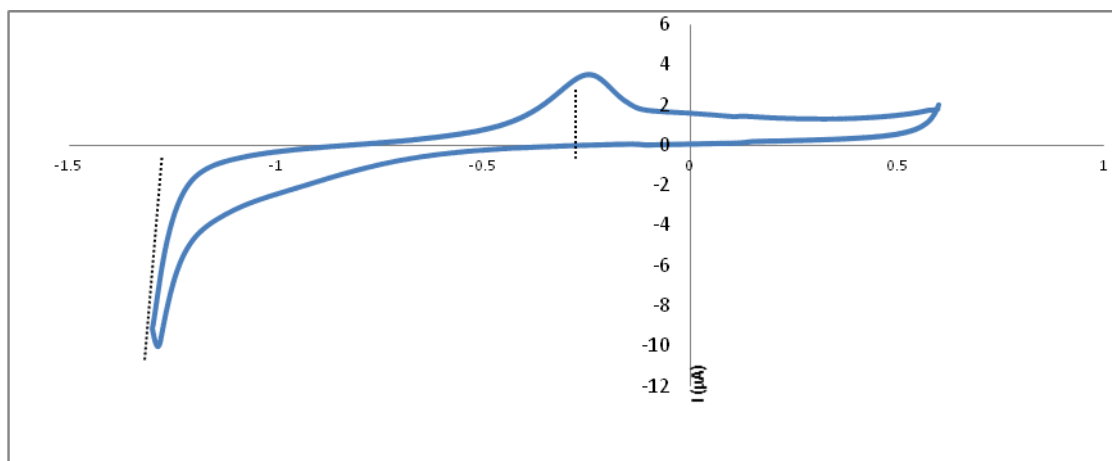
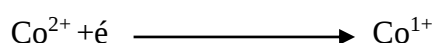


Fig V 47 : voltammogramme de Co^{2+} (0.1mmol.L^{-1}) en milieu acetonitrile/pyridine + NBu_4PF_6 à 0.1M une électrode de platine ($\varnothing = 2\text{mm}$) à $v=100\text{mv.s}^{-1}$

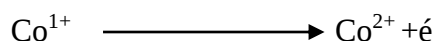
D'une manière générale le comportement électrochimique du chlorure du cobalt en milieu acet/pyr est similaire à celui décrit en milieu DMF/Pyr (9/1) .

Une étude qualitative, réalisée par voltamétrie cyclique, montre des vagues d'oxydation et de réduction analogues à celles déjà observées. Ainsi, la réduction du chlorure du cobalt s'observe à $-1,24\text{V}$ pour une vitesse de 100mv/s . Le cobalt subit une réduction à E_{Red} puis une oxydation à E_{Ox} suivant les étapes :

1-Réduction de Cobalt à E_{Red}



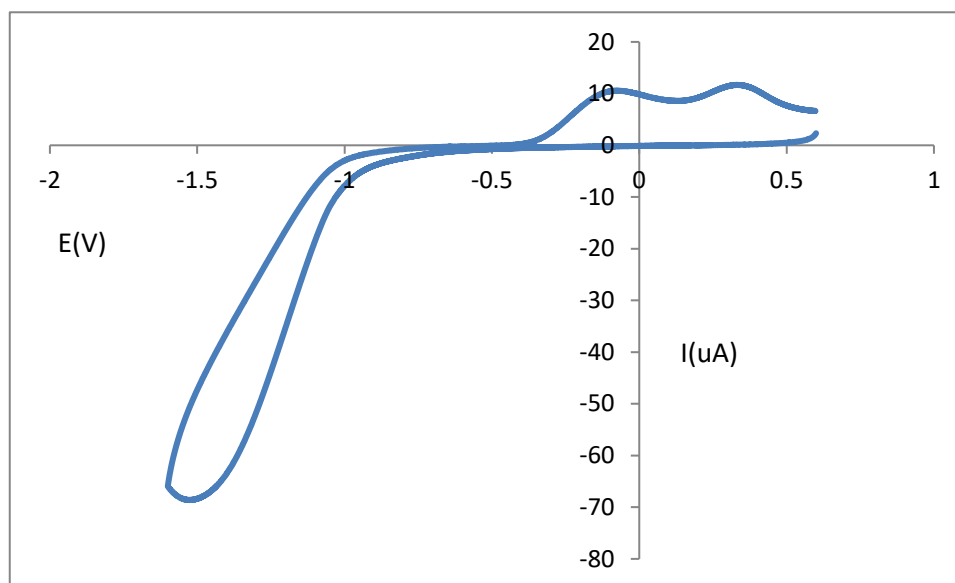
2-Oxydation de Cobalt à E_{Ox}



V.3.5) Etude du comportement électrochimique du 4phenylDTT(2A) dans le milieu DMF /PYR (9 /1)

V.3.5.1 Etude du comportement électrochimique du 4phenylDTT(2A) dans le milieu DMF /PYR (9 /1) seul

L'étude s'effectue dans le domaine 0,6 à -1,6v

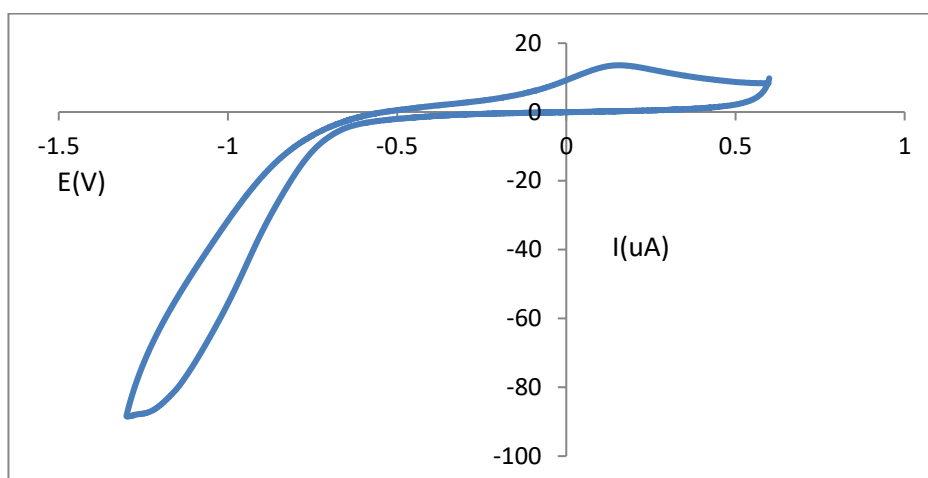


FigV 48 : 1mM de 4phenylDTT(2A) à 100mv/s dans LE DMF/PyR (9 /1) sur une électrode de platine 2mm de diamètre

Le voltammogramme (fig V 48) montre au cours de la réduction un pic de réduction à -1,5mv à -68,25 μ A et au cours du balayage retour on observe 2pics d'oxydations à -0,07v et 0,34v l'oxydation se fait en deux phases monoelectroniques. ce voltammogramme est différent du celui dans le cas du DMF ou l'acetonitrile seul.

Le déplacement de pic de réduction vers les potentiels les plus négatifs (de -1,2v à -1,5v) indique que la pyridine a réagit avec le compose de départ avant qu'il ya réduction, le nouveau composé formé se réduit à -1,5v. Au cours de balayage retour, le produit résultant de la réduction s'oxyde en deux étapes monoelectroniques aux potentiels cités au dessus.

V.3.5.2) Etude du comportement électrochimique du 4phenylDTT(2A) dans le milieu DMF /PYR (9 /1) présence de cobalt



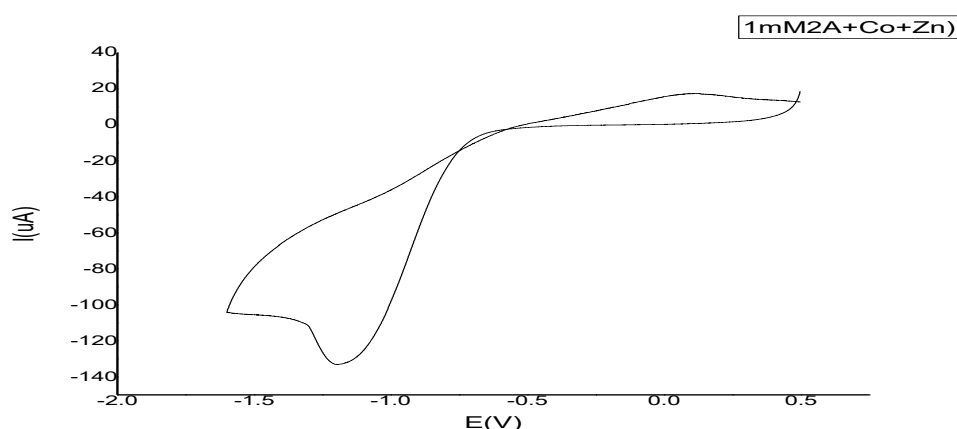
FigV 49 : voltammogramme de 1mM de 4phenylDTT +1mM de Co en milieu DMF/pyridine + NBu₄PF₆ à 0.1M une électrode de platine (Ø = 2mm) à $v=100\text{mv.s}^{-1}$

L'addition de 1mM de Co^{2+} à la solution induit un comportement d'oxydation à une vague (fig V 49), les deux signaux disparaissent au profit d'une nouvelle vague observée en position entre les 2 pics

Ce phénomène observé revient à l'effet du pyridine

Dans tous les cas, la perturbation de l'activité électrochimique ne repose pas sur l'effet du cation de cobalt simplement, mais sur l'existence de processus parallèles de la pyridine.

V.3.5.3) Etude du comportement électrochimique du 4phenylDTT(2A) + $\text{Co}^{2+} + \text{Zn}^{2+}$



FigV 50: voltammogramme de 1mM de 4phenylDTT(2A) +1mM de Co^{2+} +3mM de Zn^{2+} en milieu DMF/pyridine + NBu₄PF₆ à 0.1M sur une électrode de platine (Ø = 2mm) à $v=100\text{mv.s}^{-1}$

Lorsqu'on ajoute 3mM de zinc au solution contenant du 4 phenyl DTT contenant du cobalt(fig V50), on remarque dans la branche cathodique un pic autour de -1,2 v et au cours de balayage retour on observe deux croisements le premier à -0,75v est typique pour la formation d'une nouvelle phase c'est le phénomène de nucléation qui est associé à un point analytique et le deuxième à -0,58v

Et un pic d'oxydation à 0,1v. ce qui montre l'influence des ions de zinc .

Le zinc permet de réduire le cobalt(I) en cobalt(II).

Ce phénomène de croisement implique qu'il y a formation de germe sur l'électrode.

En plus on remarque une augmentation du courant cathodique I_{pc} .

La pyridine permet de ralentir la réaction de dismutation du cobalt(I), qui aboutit à du cobalt métal et du cobalt(II), peut entrer en compétition avec l'addition oxydante[96]

La présence de la pyridine permet de stabiliser le cobalt(I) sur l'échelle de temps de la voltammetrie cyclique .En milieu solvant DMF /PYR des études par voltametrie cyclique montrent que les composés arylcobalt(II) sont très réactifs et évoluent très rapidement vers la formation des composés diarylcobalt beaucoup plus stables[100] .

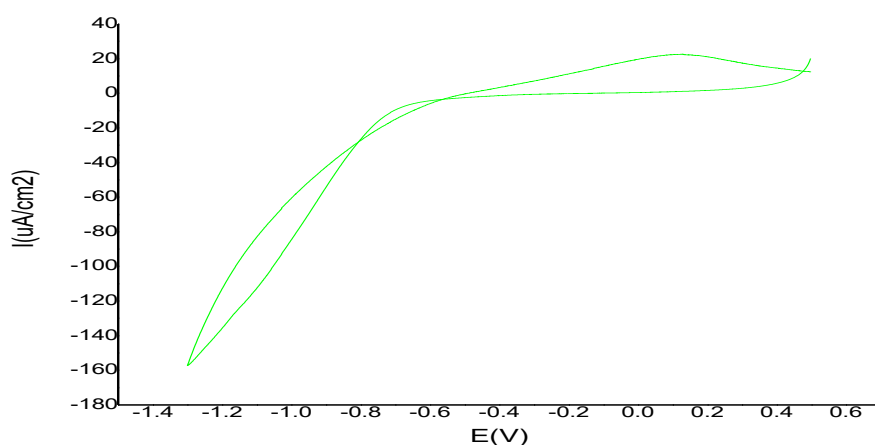


Fig V 51 voltammogramme de 1mM de 4phenylDTT(2A) +1mM de Co^{2+} +9mM de Zn^{2+} en milieu DMF/pyridine + NBu_4PF_6 à 0.1M sur une électrode de platine ($\varnothing = 2\text{mm}$) à $v=100\text{mv.s}^{-1}$

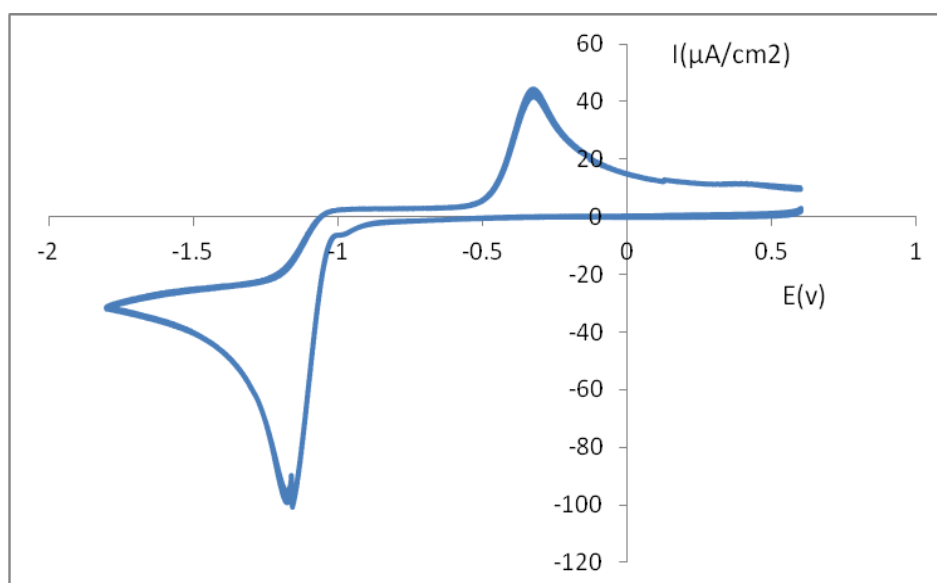
l'augmentation du quantité du zinc ajouté entraine une augmentation du pic cathodique (figV-51) ,ce qui indique que le nombre d'électron mis en jeu augmente

Tableaux V.13 : valeurs caractéristique des voltammogrammes 2A en DMF /pyr (9/1) +Co +Zn à 100mv/s+ NBu₄PF₆ à 0.1M sur une électrode de platine (Ø = 2mm) à v=100mv/s

	Epc1(v)	Ipc1(µA/cm2)	Epa1(v)	Ipa1(µA /cm2)	Epa2(v)	Ipa2(µA/cm2)
2A(1mM)	-1,5	-68,25	-0,07	9,33	0,34	10,81
2A +1Mm Co	-1,26	-89,52	-0,159	12,75	/	/
2A +1Mm Co +3Mm Zn	-1,2	-133,6	0,1	17,86	/	/
2A +1Mm Co + 9Mm Zn	-1,28	-157,1	0,11	21,7	/	/

V.3.6) Etude de la réactivité du DTT(5A) vis-à-vis du cobalt en présence de sel de zinc en milieu DMF/PYR9/1

V.3.6.1 Etude du comportement électrochimique du (5A) en milieu DMF/PYR9/1

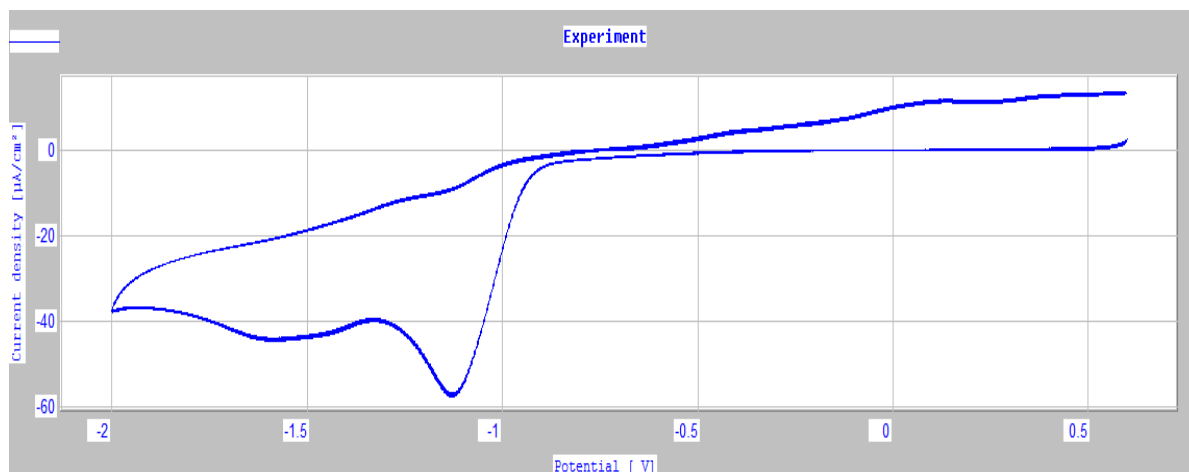


FigV-52: voltammogramme de DTT(5A) (0.1mmol.L⁻¹) en milieu DMF/pyridine (9/1) + NBu₄PF₆ à 0.1M sur une électrode de platine (Ø = 2mm) à v=100mv.s⁻¹

Le voltammogramme (figV 52) est similaire au celle du DMF, il présente deux pics :
1 pic de réduction à -1 ,12v (-98 ,34µA) et un pic d'oxydation à -0,317v (43,81µA) .

V.3.6.2 Etude du comportement électrochimique du (5A) en milieu DMF/PYR9/1 en présence du cobalt

Il faut noter que le Co(II) est réduit à un potentiel plus négatif que notre DTT(5A)



FigV-53: voltammogramme de DTT(5A) (0.25mmol.L⁻¹) + 0,25mM du Co²⁺ en milieu DMF/pyridine (9/1) + NBu₄PF₆ à 0.1M sur une électrode de platine (Ø = 2mm) à v=100mv.s⁻¹

L'ajout d'une quantité équivalente de cobalt à la solution contenant du DTT(5A), entraîne la modification du voltammogramme fig(V-53), on note la diminution du pic I_{pc} de -98,3 µA à -63,8 µA avec un léger déplacement E_{pc}. Mais au cours de balayage retour, on remarque la disparition du pic d'oxydation.

La disparition du pic d'oxydation suggère que le composé obtenu au niveau de l'électrode par réduction du composé de départ a réagi.

la réaction de dismutation du cobalt(I) n'apparaît plus dans la gamme

de temps explorée. En effet, l'absence de la vague de redissolution anodique en présence du ligand indique que le cobalt solide ne se forme plus, et donc le cobalt(I) n'évolue plus par dismutation lors de la réduction de Co²⁺ vers deux, sachant que le dépôt de cobalt, contribue à augmenter la surface de l'électrode et donc à accroître le courant de réduction observé au niveau de la vague de réduction. Le cobalt s'associe avec la pyridine

V.3.6.3 Etude du comportement électrochimique du (5A) en milieu DMF/PYR9/1 en présence du cobalt et le sel du zinc

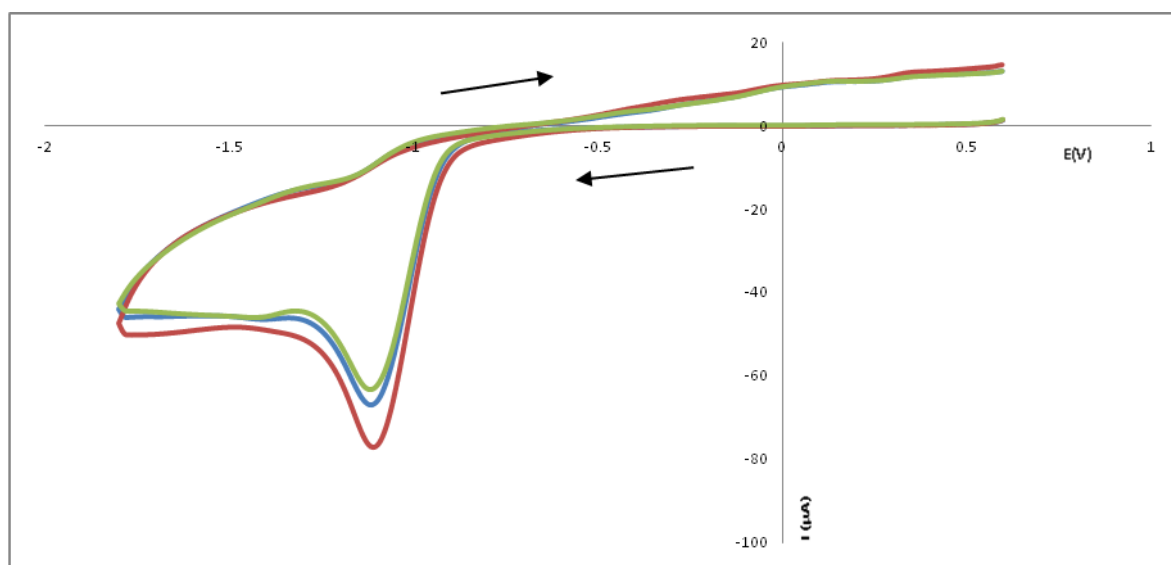


Fig V 54 :voltamogramme DTT(5A) (0.1mmol.L^{-1}) + Co^{2+} (0.1mmol/L) à différentes concentration de Zn^{2+} + NBu_4PF_6 à 0.1M en milieu DMF /pyridine (9/1) sur une électrode de platine ($\varnothing = 2\text{mm}$) à $v=100\text{mv.s}^{-1}$

L'intensité de réduction augmente au fur et à mesure lorsqu'on ajoute une quantité croissante du zinc ce qui favorise l'ouverture du cycle s-s (figV 54). On n'observe pas le pic d'oxydation au cours du balayage retour, l'activité complexante du pyridine de composé formé lors de la réduction aboutit à un composé dont l'oxydation est très difficile.

L'augmentation de l'intensité de la réduction n'est pas due à la réduction du ZnCl_2 , celui-ci est réduit seulement vers $-1,37\text{V}$, ceci est confirmé par le fait que le balayage retour ne montre pas d'étapes d'oxydation correspondant à la redissolution anodique du zinc solide déposé à la surface de l'électrode.

Ce courant catalytique peut être donc expliqué par l'intervention d'une réaction de transmétallation entre le DTT et le zinc conduit à la régénération du cobalt(II).

Tableau V.14 : valeurs caractéristiques des voltammogrammes 5A en DMF /pyr (9/1) +Co²⁺ +Zn²⁺ à 100mv/s+ NBu₄PF₆ à 0.1M une électrode de platine (Ø = 2mm) à v=100mv/s

	E _{pc} (v)	I _{pc} (μA/cm ²)	E _{pa} (v)	I _{pa} (μA/cm ²)
0,1mM (5A)	-1,12	-98,34	-0,317	43,81
5A+0,1mM de Co ²⁺	-1,12	-63,86	/	/
5A+0,1mM de Co ²⁺ +0,1mM de Zn ²⁺	-1,12	-69,66	/	/
5A+0,1mM de Co ²⁺ +0,2mM de Zn ²⁺	-1,12	-79,19	/	/

V.3.7 Réponse électrochimique de DTT(5A) en présence de Co en milieu MeCN/pyridine :

Il faut noter que le Co(II) et notre DTT se réduise à même potentiel.

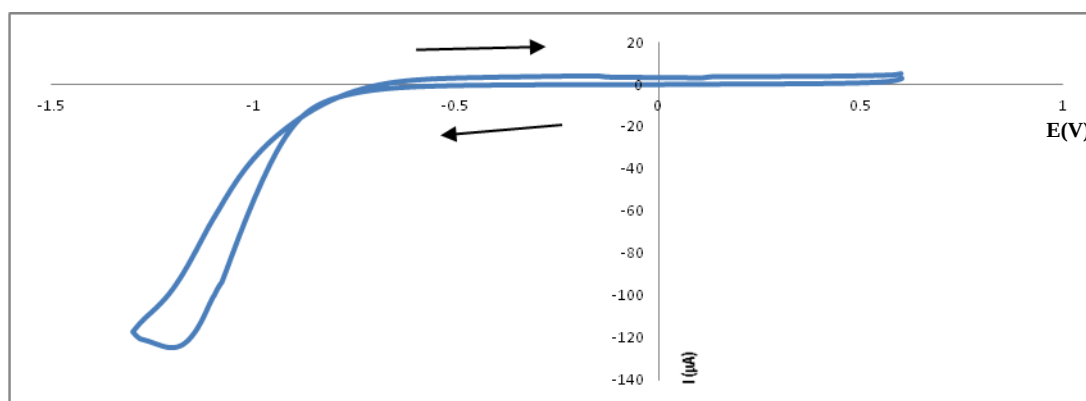


Fig V 55 : voltammogramme Co²⁺ (0.1mmol.L⁻¹) + DTT(5A) (0.1mmol.L⁻¹) + NBu₄PF₆ à 0.1M en milieu acétonitrile/pyridine sur une électrode de platine (Ø = 2mm) à v=100mv.s⁻¹

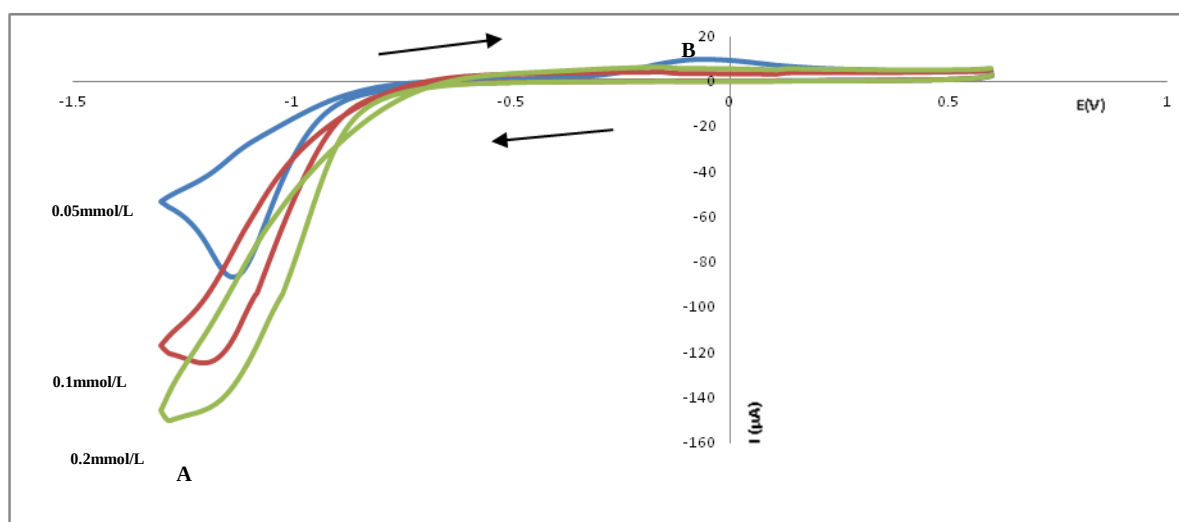


Fig V 56 : voltamogramme DTT(5A) (0.1mmol.L^{-1}) à différentes concentration $\text{CoCl}_2 + \text{NBu}_4\text{PF}_6$ à 0.1M en milieu acétonitrile/pyridine sur une électrode de platine ($\varnothing = 2\text{mm}$) à $v=100\text{mv.s}^{-1}$

L'addition de quantité croissante de CoCl_2 entraîne une augmentation importante et progressive de l'intensité de pic de réduction de composé dithiolique ainsi qu'une diminution de l'intensité de pic oxydation de DTT(5A) fig(V 56).

Cette observation indique clairement que la réaction chimique de coupure de la liaison (S-S) par rapport à la réaction de dimérisation ce qui indique le transfert du seconde électron et plus favorise comparativement avec le DTT(5A) en présence de CoCl_2 dans le milieu Diméthylformamide. On outre, le potentiel de réduction de Co^{2+} en Co^{1+} coïncide avec le potentiel de réduction DTT(5A).

La réaction entre le Co(I) formée à la réduction et le composé DTT(5A) est donnée selon la (schema V-11) proposé suivant :

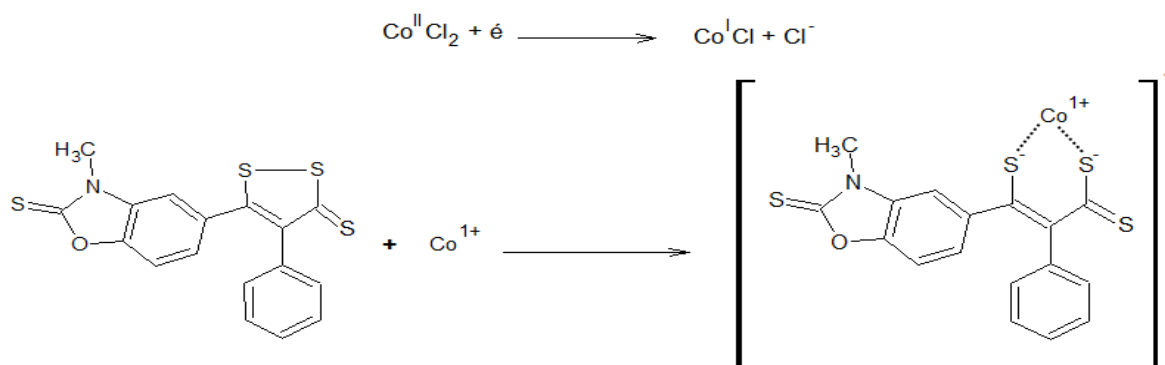
**schema V-11**

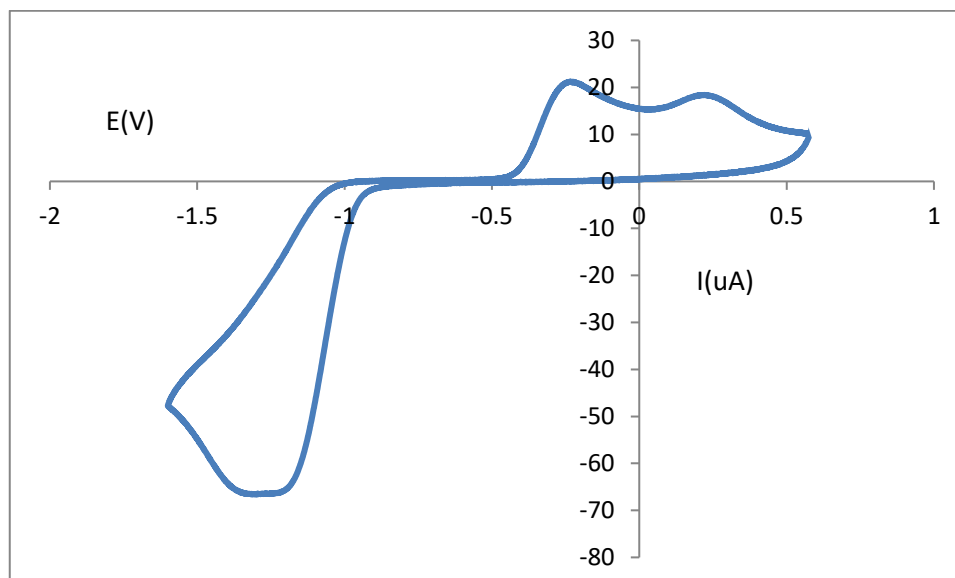
Tableau V.15 : valeurs caractéristiques des voltammogrammes 5A en Ace /pyr (9/1) +Co²⁺ à 100mv/s+ NBu₄PF₆ à 0.1M une électrode de platine (Ø = 2mm) à v=100mv/s

	E _{pc} (v)	I _{pc} (μA/cm ²)	E _{pa} (v)	I _{pa} (μA/cm ²)
0,1mM de 5A+0,05mM de Co ²⁺	-1,13	-88	-0,05	9,08
0,1mM de 5A+0,1mM de Co ²⁺	-1,2	-126,2	/	/
0,1mM de 5A+0,2mM de Co ²⁺	-1,22	-151,2	/	/

On remarque à 0,1et 0,2mM deux croisements

V.3.8) Etude du 4paratolyldTT(3A) dans le DMF /PYR (9 /1)

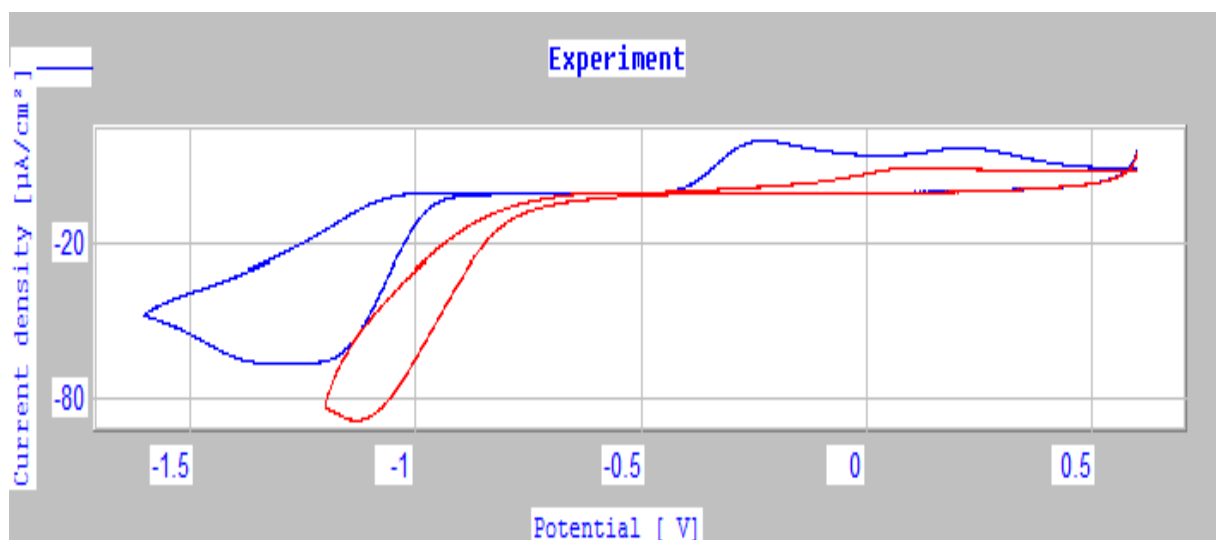
V.3.8.1) Etude du 4paratolyldTT(3A) dans le DMF /PYR (9 /1) seul



FigV-57: voltammogramme de 4paratolyldTT(3A) (1mmol.L⁻¹) en milieu DMF/pyridine (9/1) + NBu₄PF₆ à 0.1M sur une électrode de platine (Ø = 2mm) à v=100mv.s⁻¹

Le voltammogramme (figV57) montre 1pic de réduction à -1,28v et 2pics d'oxydation à -0,23v et 0,22V . L'oxydation se fait en deux étape mono électronique .

V.3.8.2) Etude du comportement électrochimique du 4paratolyldTT (3A) en présence de Co^{2+}



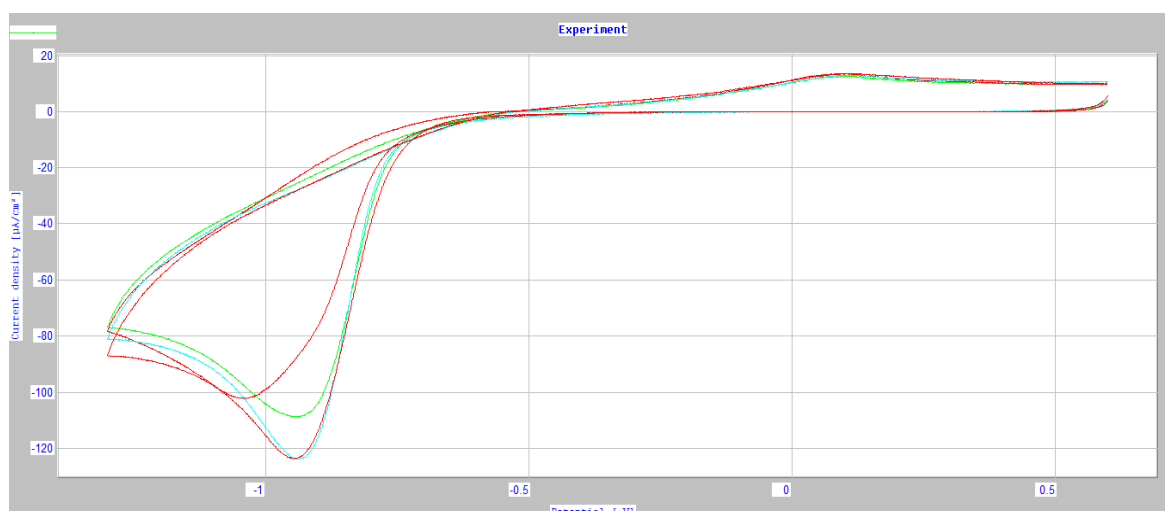
FigV-58: voltammogramme de 4paratolyldTT(3A) (1mmol.L^{-1}) bleu et $+1\text{mM}$ de Co^{2+} rouge en milieu DMF/pyridine (9/1) + NBu_4PF_6 à 0.1M sur une électrode de platine ($\varnothing = 2\text{mm}$) à $v=100\text{mv.s}^{-1}$

Le voltammogramme (figV58) est modifié lorsqu'on a ajouté une quantité de Co^{2+} on remarque une augmentation de l'intensité de réduction et déplacement d'Epc vers les potentiels les moins négatifs(-1,13v) . Du coté anodique la disparition du 2 pics d'oxydation et l'apparition d'un nouveau pic en position entre les deux pics à 0,14v avec intensité inférieur.

L'ajout des ions de chlorure par l'intermédiaire du CoCl_2 entraîne un changement de l'allure du voltammogramme . L'augmentation du pic cathodique prouve la formation d'un dianion

V.3.8.3) Etude du comportement électrochimique du 4paratolyldTT(3A) en présence de Co^{2+} et Zn^{2+}

L'ajout du zinc d'une quantité progressive à la solution entraîne l'augmentation de l'intensité de la réduction et aussi l'intensité de l'oxydation comme indique la figure (V59). On remarque aussi un déplacement du pic de la réduction ce qui indique bien la formation d'un nouveau composé ou le cobalt a bien joué le rôle d'un activant et le zinc est un bien stabilisant



FigV-59: voltammogramme de 4-aryl DTT(3A) (1mmol.L⁻¹) + 1mmol de Co²⁺ + différentes concentrations de Zn²⁺ (1, 2, 3, 4mmol/L) en milieu DMF/pyridine (9/1) + NBu₄PF₆ à 0.1M sur une électrode de platine (Ø = 2mm) à v=100mv.s⁻¹

Plus qu'on ajoute le zinc fig(V59) on remarque une augmentation du pic cathodique jusqu'à 3 équivalent on note qu'il y aura pas une augmentation, on peut dire que l'ajout du zinc entraîne l'augmentation du nombre d'électron mis en jeu, et lorsque ce nombre atteint deux, le pic de réduction cesse d'augmenter quelque soit la quantité ajoutée.

Tableau V.16 : valeurs caractéristiques des voltammogrammes 3A en DMF /pyr (9/1) + Co²⁺ + Zn²⁺ à 100mv/s + NBu₄PF₆ à 0.1M sur une électrode de platine (Ø = 2mm) à v=100mv/s

	Epc(v)	Ipc(µA /cm2)	Epa1(v)	Ipa1(µA /cm2)	Epa2(v)	Ipa2(µA/cm2)
3A(1mM)	-1,28	-66,45	-0,23	21,61	0,22	18,75
3A+1Mm deCo ²⁺	-1,13	-88,92	0,14	9,77	/	/
3A+1Mm deCo ²⁺ 1mM de Zn ²⁺	-1,039	-102,8	0,103	13,46	/	/
3A+1Mm deCo ²⁺ 2mM de Zn ²⁺	-0,935	-108,4	0,103	11,85	/	/
3A+1Mm deCo ²⁺ 3mM de Zn ²⁺	-0,937	-123,4	0,109	11,45	/	/

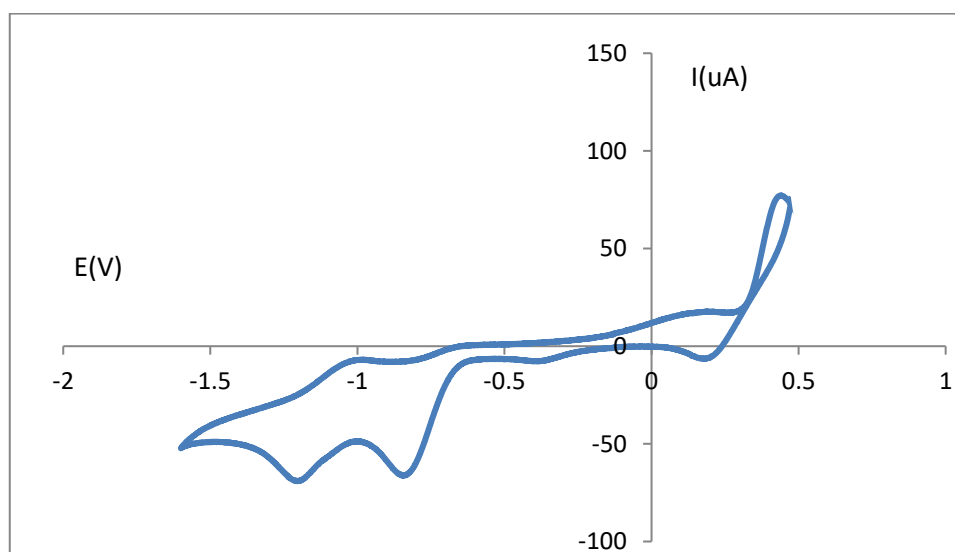
V.3.9) Etude du 4phenylDTL contre ion(I⁻)(2C) dans le DMF /PYR (9 /1)**V.3.9.1) Etude du 4phenylDTL contre ion(I⁻)(2C) seul**

Le voltammogramme obtenu est différent de celui obtenu en DMF seul comme montre la figure(V60) , dans le cote cathodique , on observe trois pics de réduction, on note que le pic de réduction de notre sel qui est dans le DMF autour de -0 , 34v est disparu ce qui montre bien que la pyridine a un rôle sur le comportement cathodique . On pense que ça revient à l'interaction entre la pyridine et notre sel en rappelant que la pyridine possède des propriétés complexantes .

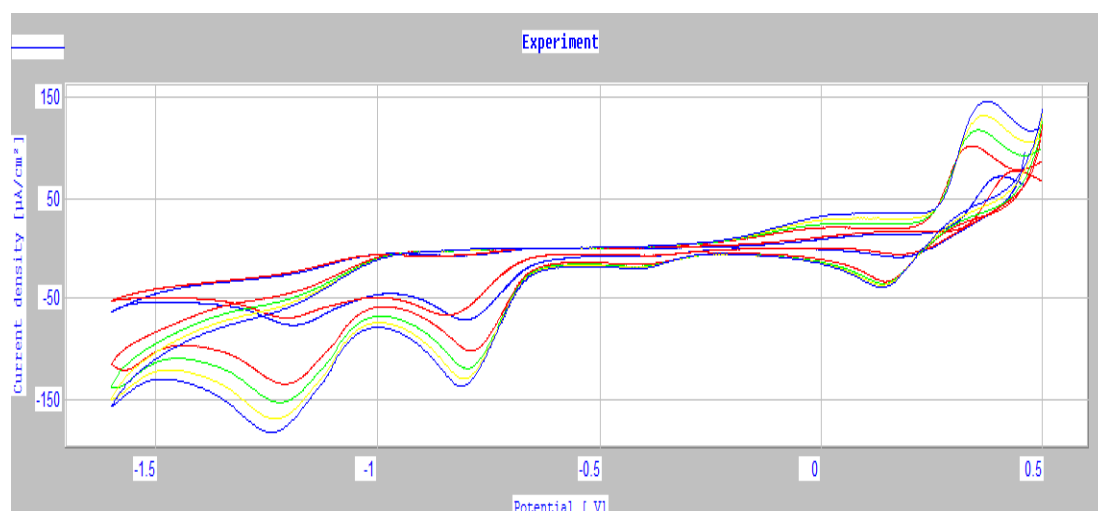
Les deux pics montrent que le compose formé se réduit en 2 étapes de même nombre d'électrons .

Au cours de balayage retours on note un pic d'oxydation à 0 ,4417v attribuable à l'oxydation de l'ion iode[98] .

Ça explique qu'il ya décomplexation.



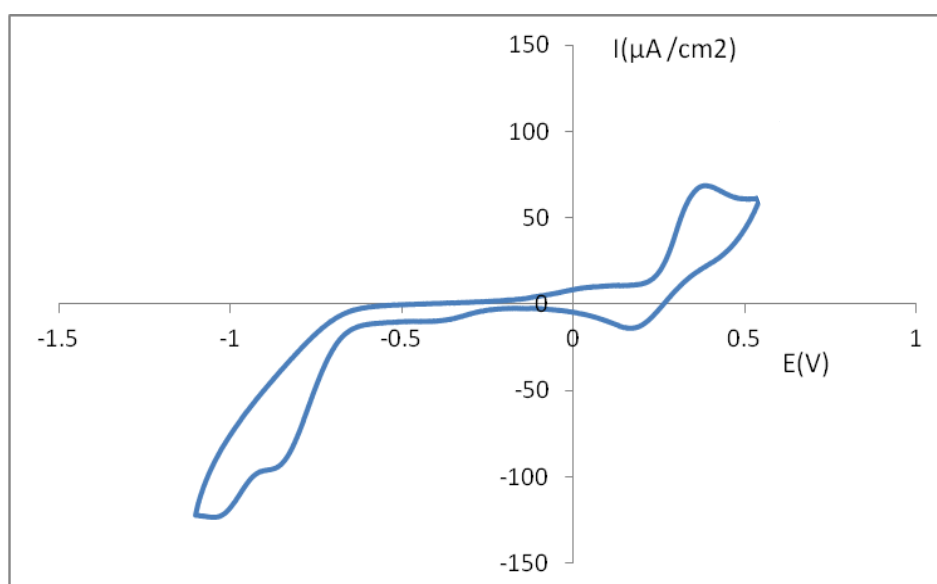
**FigV60 : : voltammogramme 1mM de 4 phenylDTL contre ion(I⁻)(2C)
DMF /PYR (9 /1) 0 ,1M de NBu₄PF₆ à 100mv/s**



FigV61 : 4 phenylIDTL contre ion(I⁻)(2C) DMF /PYR (9 /1) 0 ,1M de NBu₄PF₆ à différentes vitesses (100 , 150, 200, 250, 300 mv/s)

On note comme indique la fig(V 61), que l'augmentation de la vitesse entraine l'augmentation du courants cathodique et anodique .

V.3.9.2) Etude du 4phenylIDTL contre ion(I⁻)(2C) en présence de Co²⁺



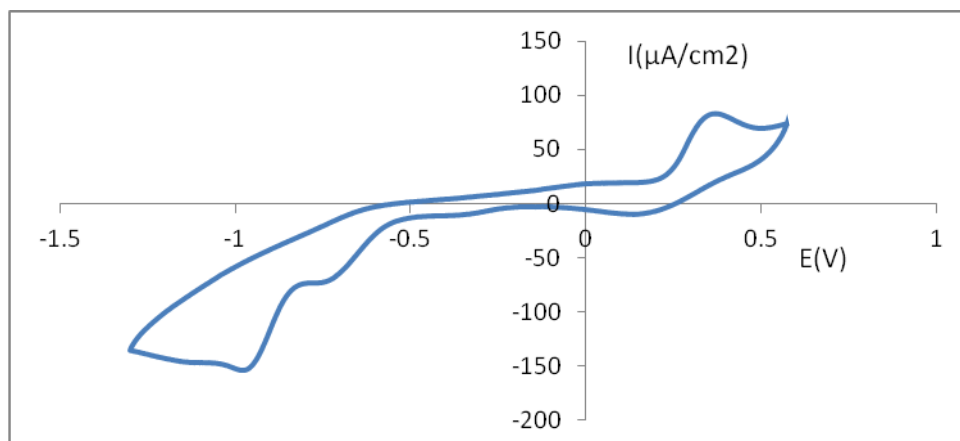
FigV62 : 1mM de 4 phenylIDTL contre ion(I⁻) (2C) +1mM de Co DMF /PYR (9 /1) 0 ,1M de NBu₄PF₆ à 100mv/s

On ne remarque pas une grande modification du voltammogramme du côté cathodique sauf pour le troisième pic de réduction qui se déplace vers $-1,026\text{V}$ (fig V62).

L'influence du cobalt n'apparaît pas clairement ici c'est à cause de la pyridine

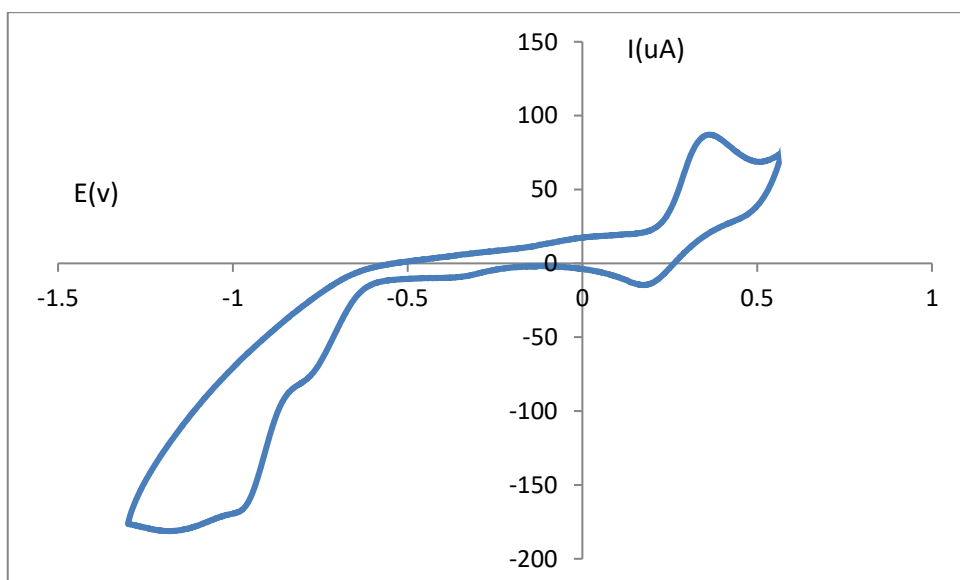
Le pic d'oxydation est déplacé vers $0,3772\text{V}$ qui ne correspond pas à l'oxydation résultant de la réduction du sel étudié

V.3.9.3 Etude du 4phenylDTL contre $\text{ion(I}^-)$ (2C) en présence de Co^{2+} et Zn^{2+}



FigV 63 : 1mM de 4 phenylDTL contre $\text{ion(I}^-)$ (2C)+1mM de Co^{2+} +1mM de zinc DMF /PYR (9 /1) 0,1M de NBu_4PF_6 à 100mv/s

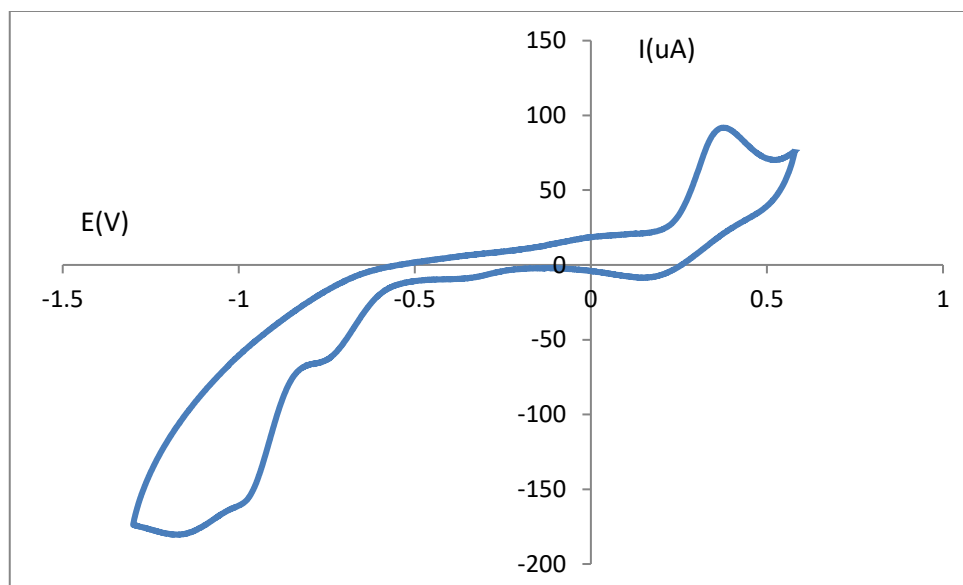
L'ajout de 1mM de zinc entraîne la disparition du premier pic de réduction du sel et un déplacement des deux autres.



FigV 64 : 1mM de 4 phenylDTL contre $\text{ion(I}^-)$ (2C)+1mM de Co^{2+} +2mM de Zn^{2+} DMF /PYR (9 /1) 0,1M de NBu_4PF_6 100mv/s

Quand on double la concentration du zinc on remarque l'apparition d'un nouveau pic de réduction à -0,9635v.

Ces remarques aboutissent qu'il y a influence double du deux métaux sur le comportement électrochimique



FigV 65 : 1mM de 4 phenylDTL contre ion(I⁻) (2C)+1mM de Co+3mM de zinc en DMF /PYR (9 /1) 0 ,1M de NBu4PF6 100mv/s

Cette augmentation de l'intensité R n'est pas due à la réduction du ZnCl₂ car celle-ci est réduite à -1,3v Ceci est confirmé par le fait que le balayage de retour ne montre pas d'étape d'oxydation correspondant à la redissolution anodique du zinc solide à la surface de l'électrode.

TableauV.17 : valeurs caractéristiques des voltammogrammes 2C en DMF /pyr (9/1) +Co +Zn à 100mv/s+ NBu4PF6 à 0.1Msur une électrode de platine (Ø = 2mm) à v=100mv/s

	Epc1(v)	Ipc1(μA/cm2)	Epc2(v)	Ipc2(	Epc3	Ipc3	Epa(v)	Ipa()
a=2C(1mM)	0,18	-8,00	-0,846	-67,50	-1,20	-69,36	0,44	75,55
b=a+1mMCo	0,17	-16,62	-0,85	-94,46	-1,077	-124,6	0,37	67,66
c=b+1mMZn	/	/	-0,739	-70,51	-0,96	-155	0,37	81,93
d=b+2mMZn	0,17	-17,01	-0,78	-80,81	-0,97	-170,1	0,36	86,48
e=b+3mMZn	/	/	-0,73	-,65,24	-0,99	-161,7	0,376	88,35

Ce courant cathodique peut donc expliquer par l'intervention d'une réaction de transmetalation entre le 4phenylDTTiodocobalt(II) et le zinc(II) conduisant au cobalt(II).



V.3.10 Etude du comportement électrochimique du sulfarlem (4A) en milieu

DMF/pyridine (v/v = 9/1)

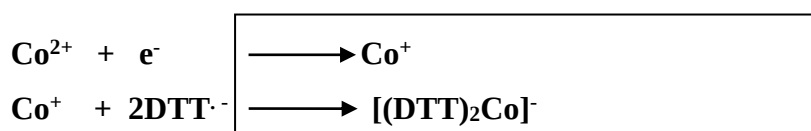
V.3.10.1- Etude du comportement électrochimique du sulfarlem (4A) en présence de chlorure de cobalt en milieu DMF/pyridine (v/v = 9/1)

La chimie du cobalt n'a cessé de se développer, et des complexes comme le cobalt (I)-vitamine B₁₂ issu de la réduction des dérivés correspondants du cobalt(III) ou cobalt(II) ont été utilisés pour la synthèse, par voie électrochimique, de liaison carbone-carbone [102]. Parmi les nombreux exemples on peut citer la réaction du cobalt (I)-vitamine B₁₂ avec les halogénures aliphatiques, vinyliques, des α -haloesters et des anhydrides d'acide pour réaliser ensuite des additions conjuguées sur des oléfines activées [103]. Ces études et autres montrent que la réduction du cobalt(II) conduit à un complexe cobalt(I).

En milieu DMF/pyridine (v/v = 9/1) la réduction de CoCl₂ (-1,40 V/ECS) est monoélectronique aux temps courts (hautes vitesses de balayage des potentiels) et biélectronique aux temps longs (basse vitesses).

Une étude par voltamétrie cyclique, réalisé sur une électrode de carbone vitreux fixe de 3 mm de diamètre, à une vitesse balayage de 100 V/s, en milieu DMF/pyridine (v/v = 9/1) contenant NBu₄PF₆ (0,1 M) comme électrolyte de support, montre que le chlorure de cobalt, CoCl₂ est réductible à une vague irréversible au potentiel (- 0,98 V/ECS) qui augmente en intensité avec l'augmentation de concentration de Co²⁺. Quand on inverse le sens de balayage aucune vague n'a été observée en oxydation (figure V 66 et 67).

Dans ce cas, on voit qu'en présence de la pyridine le Co²⁺ se réduit en Co⁺ selon le mécanisme présenté en(schéma V-12).



SchémaV-12 :Mécanisme de réduction de Co²⁺ en milieu DMF/pyridine (v/v = 9/1)

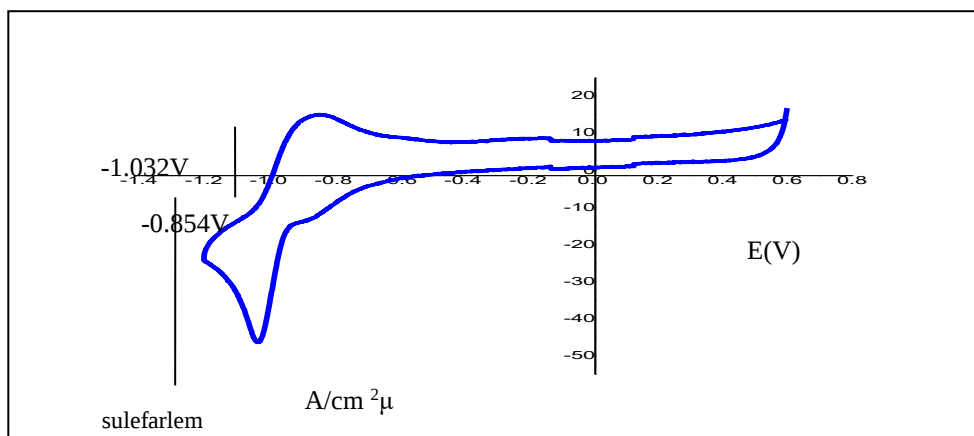


Figure V 66: Voltammogramme de sulfarlem(4A) 1mM+ NBu₄PF₆ à 0.1M en milieu diméthylformamide/Pyridine (9/1) sur une électrode de carbone vitreux ($\phi = 3\text{mm}$); $v=100\text{ mV.s}^{-1}$.

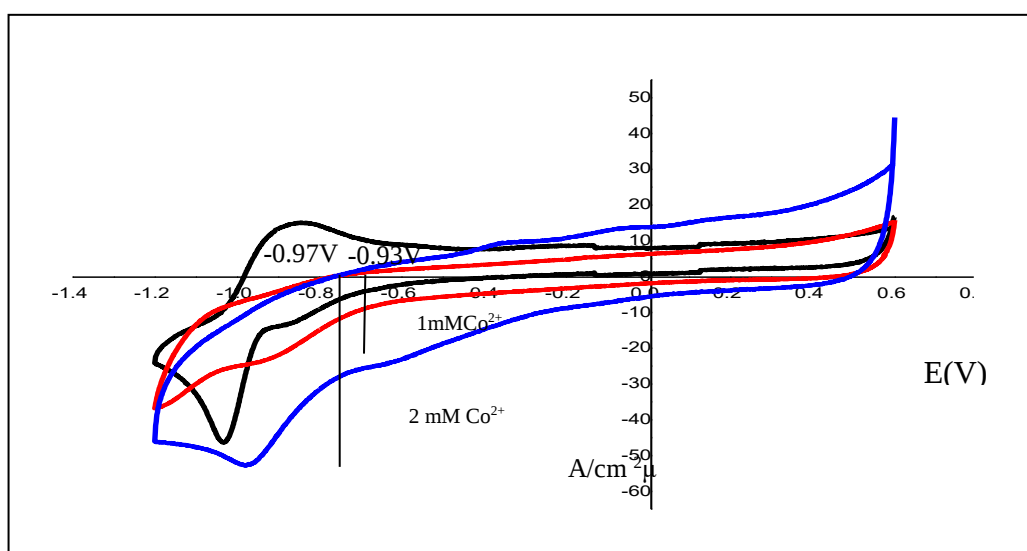


Figure V 67 : Voltammogrammes de sulfarlem(4A) 1mM + Co²⁺ en milieu diméthylformamide/Pyridine (9/1) sur une électrode CV ($\phi = 3\text{mm}$); $v=100\text{ mV.s}^{-1}$.

V.3.10.2 Etude du comportement électrochimique du sulfarlem(4A) en présence de chlorure de cobalt et de zinc(II) en milieu DMF/pyridine.

L'ajout d'une quantité progressive des ions de zinc entraîne une modification du voltammogramme fig(V68), on remarque la diminution du pic I_{pc} et le déplacement du pic E_{pa} vers des potentiels élevés. La diminution du I_{pc} indique que le nombre d'électron mise en jeu est diminué. Le comportement électrochimique du sulfarlem en présence de cobalt(II) et

de zinc(II) en milieu DMF/pyridine est similaire à peu près à celui décrit par cobalt(II) en milieu DMF/pyridine. Cette peut être également attribuable à la diminution de la concentration du sulfarlem réduit, afin qu'il se forme le complexe sulfarlem-Co(II)

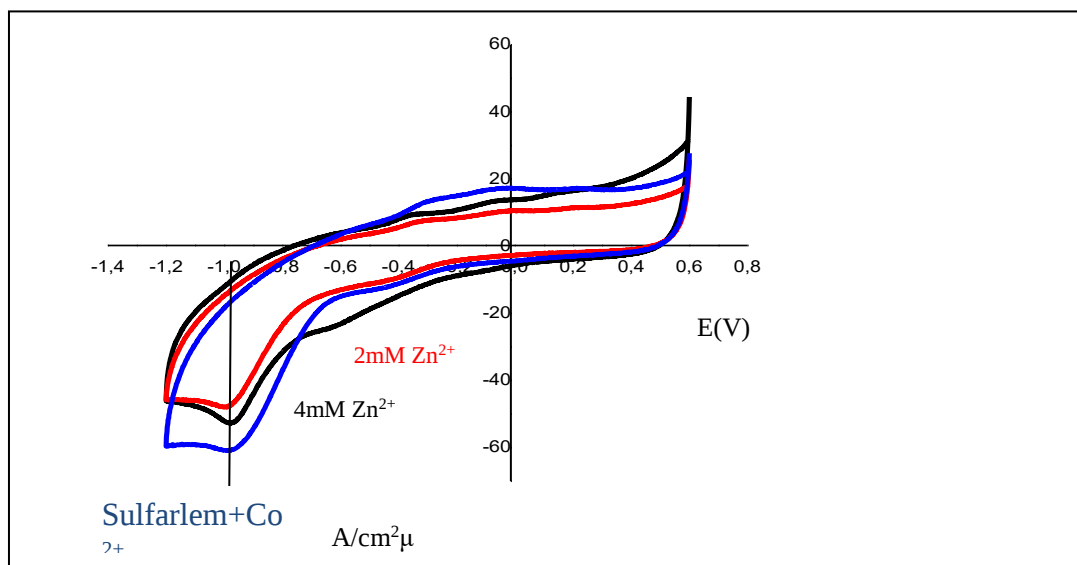
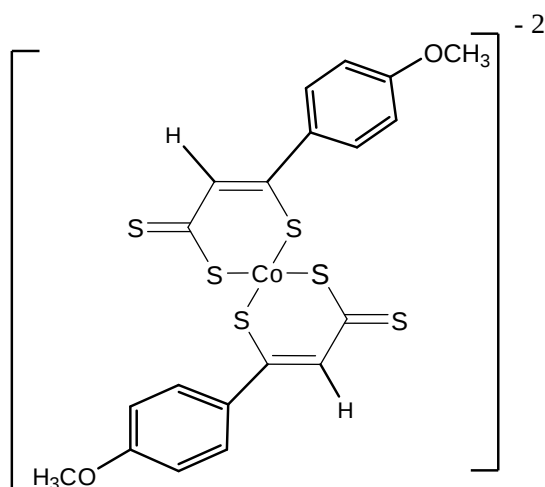


Figure V 68 : Voltammogrammes de sulfarlem(4A) en présence de Co^{2+} à 2 mM + Zn^{+2} à 2 et 4 mM en milieu DMF/pyr sur une électrode de CV; $v=100 \text{ mv.s}^{-1}$

Tableau V.18 : valeurs caractéristiques des voltammogrammes 4A en DMF /pyr (9/1) +Co +Zn à 100mv/s+ NBu4PF6 à 0.1M sur une électrode de carbone vitreux ($\varnothing = 3\text{mm}$) à $v=100\text{mv/s}$

	$E_{pc}(v)$	$I_{pc}(\mu A / cm^2)$	$E_{pa}(v)$	$I_{pa}(\mu A / cm^2)$
4A(1mM)	-1,03	-46,38	-0,84	16,68
4A+1Mm Co	-1,04	-26,13	/	/
4A+2Mm Co	-0,9743	-52,41	/	/
4A+2MmCo+2mMZn	-0,992	-48,17	/	/
4A+2mMCo+4mMZn	-0,9446	-48,6	/	/

La structure du composé obtenue par complexation entre le 5-(p-méthoxyphényl)-1,2-dithiole-3-thione réduit et Co(II) peut être décrit sous la forme suivant (schémaV-13).



(schémaV-13)

V.3.11 Etude du comportement électrochimique du paratolyldTL contre ion(I⁻) (3C)

V.3.11.1) Etude du comportement électrochimique du paratolyldTL contre ion(I⁻) (3C)seul

le voltammogramme fig(V-69) montre 2 pics bien définis dans la partie cathodique respectivement à -0,802v et -1,15v et un autre pic mal déterminé autour de -0,34v comme nous avons signalé, la pyridine a influé sur la réponse, contrairement à ce que nous avons enregistré dans le cas du DMF seul un déplacement du pic de la réduction vers les potentiels les plus négatifs, ce déplacement peut être traduit par une réaction chimique entre la pyridine et le composé du départ et ce pic peut être attribuable à la réduction de ce composé formé.

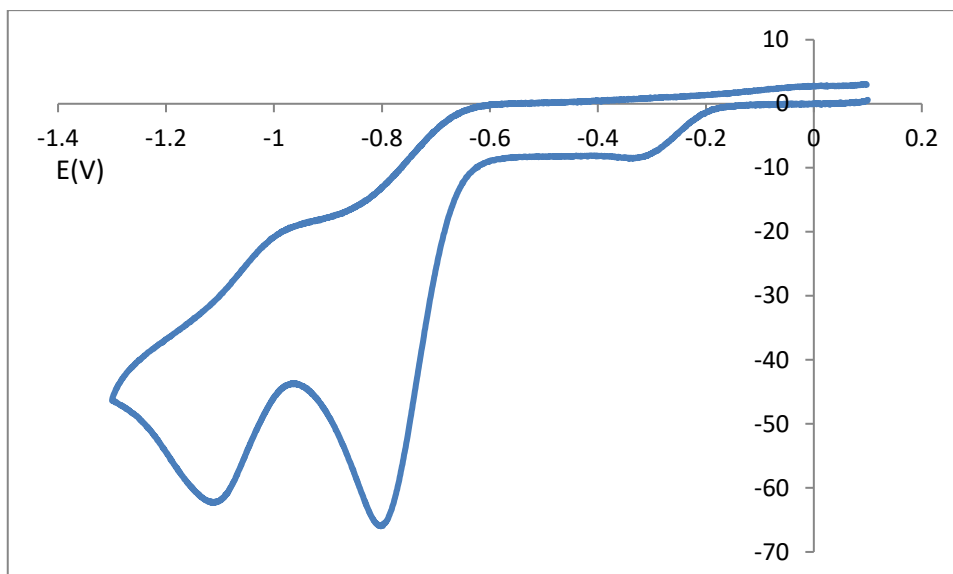


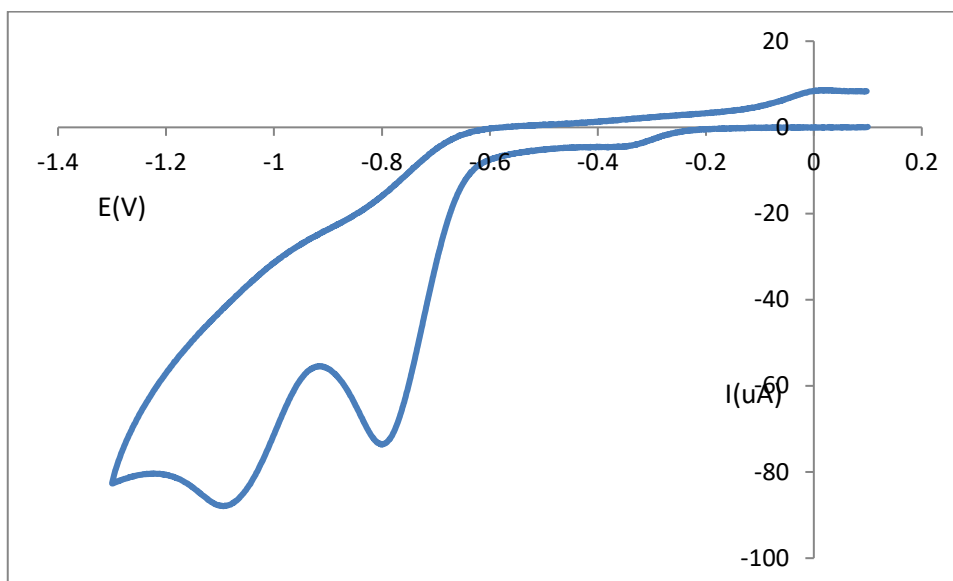
Figure V 69 voltammogramme du paratolylDTL contre ion(I⁻) (3C) 1mM en milieu DMF/pyr (9 /1) sur à 100mv/s

V.3.11.2) Etude de comportement électrochimique du 4 paratolylDTL contre ion(I⁻) (3C) en présence du cobalt

L' étude par voltammetrie cyclique de la solution du 4paratolylDTT iode dans le DMF contenant de la pyridine sur une électrode de platine de 2mm de diamètre voltammogramme obtenu(figV70) montre deux pics de réduction durant le balayage direct respectivement à -0,8v et -1,09v et on note la disparition du pic de la réduction du sel . Durant le balayage anodique (retour) jusqu'à 0v on observe aucun pic d'oxydation.

Cette deuxième vague de réduction doit correspondre à la réduction DTTCO(II)I formé au niveau du premier pic de réduction

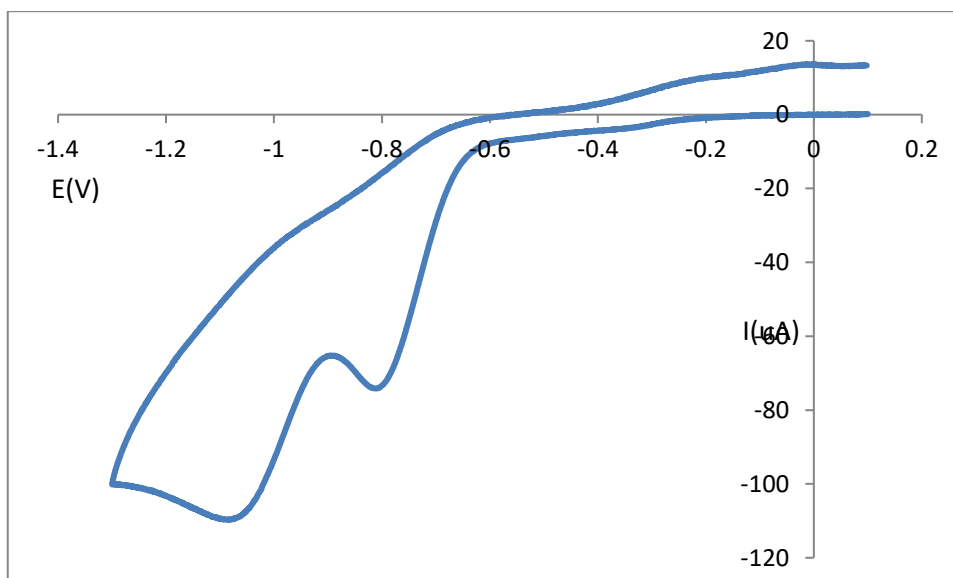
Le courant cathodique du deux pics de réductions augmentent ce qui indique que l'ajout du cobalt augmente la quantité d'électricité catalytique



FigV 70 : Voltammogramme 4paratolylDTL contre ion(I⁻) + 1mM de de CoCl₂ DMF /pyr 9 /1 V=100mv/S

V.3.11.3 comportement électrochimique du 4paratolylDTL contre ion(I⁻) (3C) en présence du cobalt et du zinc

L'ajout de 1mM de Zn²⁺ entraîne une augmentation du courant cathodique du deuxième pic cathodique (fig V 71)



FigV 71 : Voltammogramme 4paratolylDTL contre ion(I⁻) + 1mM de de CoCl₂ + 1mM de ZnCl₂ DMF /pyr 9 /1 V=100mv/S

Tableau V.19 : caractéristiques du (3C) dans le DMF/Pyr à 100mv/s+ NBu₄PF₆ à 0.1M une électrode de platine (Ø = 2mm) à v=100mv/s

	Epc1(mv)	Ipc1(µA /cm ²)	Epc2(mv)	Ipc2(µA/cm ²)	Epa(mv)	Ipa(µA/cm ²)
(3C 1mM)	-0,8023	-66,07	-1,1	-62,5	/	/
3C+1mM de Co ²⁺	-0,803	-73,99	-1 ,08	-88,79	/	/
3C+1mM de Co ²⁺ + 1mM Zn ²⁺	-0,8076	-73,91	-1,07	-110	/	/
3C+1mM de Co ²⁺ 2m M+Zn ²⁺	-0,71	-65,76	-1,05	-124,4	/	/
3C+1mM de Co ²⁺ 3mM Zn ²⁺	-0,73	-65,49	-1,1	-135	/	/

On note bien que l'addition progressif du quantité de zinc entraine l'augmentation du deuxieme pic cathodique

Conclusion générale et perspective

Conclusion générale et perspective

Parmi les nombreuses méthodes physico-chimiques à la disposition de l'analyste, la méthode électrochimique occupe une place particulière car ses applications peuvent être extrêmement variées, aussi bien dans le domaine de l'analyse minérale que dans celui de l'analyse organique, en utilisant des électrodes à films métalliques.

L'objet de ce travail était l'étude de l'influence de quelques ions métalliques sur le comportement électrochimique de quelques dithiolethione et leurs dérivés dans différentes milieux en présence et en absence d'autres sels de métaux.

Ces composés en présence de cations métalliques ne conservent pas leurs comportement électrochimique ce qui indique qu'il y a à chaque fois formation d'un complexe qu'on peut imaginer sa structure et cela se traduit par les pics d'oxydation les plus déplacés que les composés libres.

Il est raisonnable de penser que les molécules portant un noyau dithiolique seraient capable de complexer des cations métalliques et que cette complexation pourrait être contrôlée par électrochimie. Des tels composés deviendraient des éponges à cations métalliques contrôlables électrochimiquement.

L'évolution de l'activité électrochimique d'un composé dithiolique en présence d'un ion métallique peut être mise à profit pour réaliser la détection et le dosage de cet ion. Ces composés peuvent être utilisés dans la reconnaissance électrochimique cationique.

Nous avons remarqué le rôle joué par le cobalt comme activant. le zinc et le fer agissent comme des acides de Lewis.

L'addition d'un sel sur le mélange réactionnel conduit à une modification dans le comportement de notre composé étudié. Cette modification dans la réponse électrochimique signifie la formation d'un nouvel composé.

L'apparition d'un nouveau pic d'oxydation indique la formation d'un nouveau composé, c'est un complexe parce que l'oxydation d'un complexe est plus difficile que le composé libre à cause des fortes interactions entre le métal et ce composé.

Perspective :

L'interaction de ces composés et des cations métalliques peut donner lieu à des complexes prometteurs dans le domaine pharmaceutique et médical en les utilisant comme des moyens d'élimination des éléments métalliques considérés toxiques dans l'organisme vivant.

Références Bibliographiques

- [1] L. X. Song, L. Bai, X. M. Xu, S. Z. Pan, *Coord. Chem. Rev.* 253(2009)1276.
- [2] J. W. Steed, *Coord. Chem. Rev.*, 215(2001)171.
- [3] C. Wieser, C. B. Dieleman, D. Matt, *Coord. Chem. Rev.*, 165(1997)93.
- [4] X. X. Zhang, R. M. Izatt, J. S. Bradshaw, K. E. Krakowiak, *Coord. Chem. Rev.*, 174(1998)179.
- [5] E. DEUNF, Préparation, Caractérisation et Activation Electrochimique de Nouveaux Complexes Métallo-Cyclodextrines, THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE, (2010)
- [6] D. W. Margerum, K. L. Chellappa, F. P. Bossu and G. L. Burce, *J. Am. Chem. Soc.*, 97(1975) 6894.
- [7] J. J. Bour, P. J. M. W. L. Birker and J. J. Steggerda, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 1202.
- [8] R. Ruiz, C. Surville-Barland, A. Aukauloo, E. Anxolabehere-Mallart and Y. Journaux and al., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 5 (1997) 745.
- [9] B. Cavera, J. L. Sanz, M. J. Ibanez, G. Vila and F. L. Loret and al., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1998) 781.
- [10] P. Lemoine, *Coord. Chem. Rev.*, 83 (1988) 169.
- [11] N. G. Connelly, *Chem. Soc. Rev.*, 18 (1989) 153.
- [12] Y. Zhang, R. Munday, *Mol. Cancer Ther.*, 7 (2008) 3470.
- [13] J. B. Epstein, W. E. Decoteau, A. Wilkinso, *Oral. Surg. Oral. Med. Oral. Pathol.*, 56 (1983) 495.
- [14] S. S. Ansher, P. Dolan, E. Bueding, *Hepatology*, 3 (1983) 932.
- [15] H. Behinger and E. Meinetsberger, *Liebigs Ann. Chem.*, (1981) 1928.
- [16] C. Bouillon, J. Vialle, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 45601.
- [17] C. Metayer, G. Duguay, H. Quiniou, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1972) 4576.
- [18] G. Le Guillanton, Q. Do and J. Simonet, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 427 (1990)..
- [19] S. Palazzo, L. I. Giannola, *Atti Accad. Sci., Lett. Palermo.*, 132 (1971) 21.
- [20] J. P. Brown, T. B. Gay, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* (1974) 866.
- [21] D. S. Breslow, H. Skolnik, The chemistry of Heterocyclic Compounds, Multi-Sulfur and sulfur and oxygen Five- and Six-Membered Heterocycles, Interscience publishers, New York (1966) 374.
- [22] A. R. Katritzky, Advances in Heterocyclic Chemistry volume 31, *ACADEMIC PRESS*, New York, 1982.

- [23] F. Blazy, J. Bonastre, G. Pfister-Gouillouzo, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 4247.
- [24] J. Maignan, J. Vialle, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1973)2388.
- [25] E. Klingsberg, *Chem Ind.*, (1960) 1568.
- [26] J. L. Charlton, S. M. Loosmore, D. M. McKinnon, *Can.J. Chem.*, 52 (1974)3021.
- [27] E. Klingsberg, *J. Org. Chem.*, 37(1972)3226.
- [28] A. R. Karuri, Y. Huang, S. Bodreddigari, C. H. Sutter, B. D. Roebuck, Kensler, T. W. Sutter, T.R., *J. Pharm. Exp. Therap.*, 317 (2006) 61.
- [29] S.R. Bhhring-Kuhlmey, *Med. Actual.*, 14(1978) 229.
- [30] P. K. Misra, S. C. Misra, R. M. Mohapatra, A. S. Mittra, *J. Indian Chem. Soc.*, 61 (1979)404.
- [31] J. Ponchet, E. Ventura, G. Berthier, G. Auge, *phytiatr. –Phytopharm.*, 14 (1965) 133.
- [32] M. Barreau, C. Cotrel, C. Jeanmart, *Ger. Offen. Patent* 2,627,211; *Chem. Absrt.* (1977).
- [33] PROCHASKA H. J., YEH Y., BARON P. et POLSKY B.; *J. Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 90 (1993) 3953.
- [34] B.Tremillon, *Electrochimie analytique et réactions en solution* Tome2 Paris ; Ed. Masson et Cie, p83 (1993)
- [35] K. Grosser, *Cyclic voltammetry simulation and analysis of reactions mechanisms*, VCH Publishers (1993)
- [36] W.H. Reinmuth, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 6358.
- [37] H. Matsuda, Y. Ayabe, *Zeit-Elektrochem.*, 59 (1955) 494.
- [38] T. Yamada, T. Osa and T. Matsue, *Chem. Lett.*, (1987) 1611.
- [39] J.Y. Lee and T.C. Tan, *J. Electrochem. Soc.*, 137 (1990) 1402.
- [40] L. M. Abrantes et J. P. Corriera ; *J. Surf. Coat. Tech.*, 107 (1998) 142
- [41] R.S. Nicholson, *Anal. Chem.*, 37 (1965) 1351.
- [42] F. Bedioui, *Voltampérométrie. Théorie et mise en oeuvre expérimentale, technique de l'ingénieur*, réf : P2126.
- [43] J. Wang, *Analytical Electrochemistry*, 2nd Edition, Wiley-VCH (2000)
- [44] R.E. White, J.O.M. Bokris, B.E. Conway, E. Yeager, *Comprehensive treatise of electrochemistry*, Plenum Press, Vol 8, (1984)
- [45] Emilie Sibottier, Thèse Doctorat Université Henri Poincaré, Nancy- université 230 (2007)
- [46] A.J. Bar, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd

Edition, John Wiley and Sons Publishers (2001)

- [47] S.SEKA, THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PARIS XII, (2004)
- [48] S. Shivhare , M. Dave Gautam, Journal of Current Pharmaceutical Research ;6(2011) 28
- [49] D.Hynek, L.Krejцова, J.Sochor, Int.J.Electrochem. Sci., 7(2012) 1802
- [50] E. Field, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77 (1955) 4255.
- [51] Y. Mollier, et N. Lozac, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1961) 614.
- [52] G. Duguay et H. Quiniou, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1972) 637.
- [53] S . Shivhare, M. Dave Gautam, J.Chem, Pharm. Res., 3(2011) 1009.
- [54] M. Amuthaselvi, P. Jothi, A. Dayalan, V. Duraipandiyan and S. Ignacimuthu, J. Chem. Pharm. Res., 3(2011) 382.
- [55] W. Förster, E. Bauer, H. Shütz, H. Berg , N.M. Akimenko, L.E. Minchenkova, Yu. M., Evdokimov, and Ya.M. Varshavsky, *Biopolimers.*, 18 (1979) 625.
- [56].N. Farrell, *Transition Metal Complexes as Drugs and Chemotherapeutic Agents*, vol. 11, Spr NEELAM.inger, 1989.
- [57] N,Vaidya, C. Rakesh, IJABPT., 2(2011) 261.
- [58]V. Mudgal, N. Madaan, A. Mudgal, R. B. Singh, and S. Mishra, "Effect of toxic metals on human health," *The Open Nutraceuticals Journal*, 3(2010) 94.
- [59]J. O. Nriagu, "A silent epidemic of environmental metal poisoning?" *Environmental Pollution*, 50(1988)139.
- [60] J. N. Galloway, J. D. Thornton, S. A. Norton, H. L. Volchok, and R. A. N. McLean, "Trace-metals in atmospheric deposition: a review and assessment," *Atmospheric Environment*, 16(1982)1700.
- [61] M. M. Jones et M. G. Cherian, *The search for chelate antagonists for chronic cadmium intoxication*. *Toxicology*, 62 (1990) 1.
- [62] M. G. Cherian, *Chelation of cadmium with BAL and DTPA in rats*. *Nature*, 287 (1980) 871.
- [63] S. Rupprecht, K. Langemann, T. Luegger, J. M. McCormick et K. N. Raymond, *Coordination chemistry of bis-thiohydroxamic acids: synthesis and characterization of their lead(II) complexes and stability constant determination*. *Inorg. Chim. Acta*, (1996) 243.
- [64] M. Schordert, *Pharmacologie des concepts fondamentaux aux applications thérapeutiques*, office de Publication Universitaire, Alger, (1989) 715.

- [65] N. Lozac'h, J. Vialle, The chemistry of the 1,2-dithiole ring. In: Kharasch H, Meyers CY, editors. The chemistry of organic sulfur compounds (volume 2), Pergamon Press, Oxford, 1966.
- [66] A.R. Karuri, , Y. Huang, S. Bodreddigari, C.H. Sutter, B.D. Roebuck, T.W. Kensler, and T.R. Sutter, *J. Pharmac. Exp. Therap.*, 317 (2006) 61.
- [67] R. G. Pearson, *Hard and soft acids and bases*. J. Am. Chem. Soc., 85 (1963) 3533.
- [68] R. G. Pearson, *Absolute electronegativity and hardness: application to inorganic chemistry*. Inorg. Chem., 27 (1988) 734.
- [69] J. E. Huheey, E. A. Keiter et R. L. Keiter, *Inorganic Chemistry : Principles of structure and reactivity*. HarperCollins College Publishers, New York, (1993).
- [70] R. Greef, R. Peat, L. M. Peter, D. Pletcher, J. Robinson, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Ellis Horwood, Chichester, 1985, Ch. 9.
- [71] M. Saidi, Thesis doctorat n°239 université de Renne I (1988)
- [72] B. Marichamy, A. Firose and N. Ramalekshmi., *IJRSR.*, 5(2014)2744.
- [73] K. Arisawa, A. Nakano, H. Saito, X.L. Liu, M. Yokoo, M. Soda, T. Koba, T. Takabashi, K. Kinoshita, *International Archives of Occupational and Environmental Health.*, 74(2001)255.
- [74] M. Nendza, T. Herbst, C. Kussatz, A. Gies, *Chemosphere* 35(1997)1875.
- [75] US. Environmental Protection Agency (EPA), 2009.
- [76] H.H. Sandstead, *Understanding zinc: recent observations and interpretations*. J Lab Clin Med; 124(1994)322-7.
- [77] Institute of Medicine, Food and Nutrition Board. *Dietary Reference Intakes of Vitamin A, Vitamin K, Arsenic, Boron, Chromium, Copper, Iodine, Iron, Manganese, Molybdenum, Nickel, Silicon, Vanadium, and Zinc*. Washington, DC: National Academy Press, 2001.
- [78] N.W. Solomons, Mild human zinc deficiency produces an imbalance between cell-mediated and humoral immunity. *Nutr Rev.*, 56(1998)27-8.
- [79] A.S. Prasad, Zinc: an overview. *Nutrition.*, 11(1995)93-9.
- [80] C.A. Heyneman, Zinc deficiency and taste disorders. *Ann Pharmacother*, 30(1996)186.
- [81] K. Simmer, R.P. Thompson. Zinc in the fetus and newborn. *Acta Paediatr Scand Suppl*, 319(1985)158-63.
- [82] N. Fabris, E. Mocchegiani. Zinc, human diseases and aging. *Aging (Milano)*, 7(1995)77-93.

- [83] W .Maret, H.H .Sandstead, Zinc requirements and the risks and benefits of zinc supplementation. *J Trace Elem Med Biol.*, 20(2006)3-18.
- [84] A.S .Prasad, F.W. Beck, S.M. Grabowski, J. Kaplan, R.H. Mathog, Zinc deficiency: changes in cytokine production and T-cell subpopulations in patients with head and neck cancer and in noncancer subjects. *Proc Assoc Am Physicians.*, 109(1997)68-77.
- [85] L. Rink, P. Gabriel, Zinc and the immune system. *Proc Nutr Soc* 2000;59:541-52.
- [86] E. Frankland, *Liebigs Ann.* 71 (1849) 171-213.
- [87]J. E. Huheey, E. A. Keiter et R. L. Keiter, *Inorganic Chemistry : Principles of structure and reactivity*. HarperCollins College Publishers, New York, (1993).
- [88] M. Hadjadj, B. Dadamoossa, M-L. Abasq, M. Saidi, J-L. Burgot et A. Darcen, *Asian J. Chem.* Vol. 22. No. 1 (2010) 501-511.
- [89].G. Cahiez, A. Moyerux, *Chem. Rev.* 110(2010) 69
- [90]R.D.W.Kemmitt, D.R.Russel, in:G.Wilkinson(Ed). *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol.5, Pergamon, Oxford, 1982
- [91] L. I. Katzin, E. Gebert, *J. Am. Chem. Soc.* 75(1950) 5464
- [92]D. A. Fine, *J. Am. Chem. Soc.* 81(1962)1139
- [93] K. Sawada, T. Onoda, T. Suzuki, *J. Chem. Soc. DaltonTtrans.*,(1983) 1565
- [94] K. Ozutsumi, S.-I. Ishiguro, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 86(1990) 271
- [95] M. Pilarczyk, L. Klinszporn, *Electrochimica Acta.*, 31(1986) 185
- [96]O. Buriez, C. Cannes, JY. Nedelec, J. Périchon, *J. Electroanal. Chem.*, 495(2000) 57
- [97] W. Libus, D. Puchalska, T. Szuchnika, ((*J. Phys. Chem*)), 72(1968) 2075
- [98] Y .A.Yaraliyev *Electrochimica Acta* .,29(1984) 1213-1214
- [99]F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th Edition, JohnWiley and Sons, INC. 1999, 35
- [100] O. Buriez, JY. Nedelec, J. Périchon, *J. Electroanal. Chem.* 506(2001)162.
- [101]O .Buriez,I.Kazomersky,J.Périchon,J .Electroanal .Chem. 537(2002)119
- [102] R.Scheffold, G.Rytz, L.Walder *Modern Synthetic Methods*, Vol.3,Wiley,New York ,1983.355-439.
- [103] R.Scheffold ,S.Abrecht, R.Orlinsris H-R.Ruf,P.Slamouli,O.Tinembort,*Pure and Appl.Chem.*, ,6(1987)1606.