



UNIVERSITE KASDI MERBAH –OUARGLA-
FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
ET SCIENCES DE LA MATIERE

DEPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIERE

THESE

Présentée pour obtenir
Le grade de Docteur en Sciences
Mention Sciences Chimiques

Par

HADJADJ Mohammed

***ETUDES ELECTROCHIMIQUES DE LA REACTIVITE
DE QUELQUES COMPOSES 1,2-DITHIOLIQUES :
CO-POLYMERISATION AVEC L'ANILINE ET INTERACTION
AVEC DES METAUX.***

Soutenu le 17/10/2010 devant la Commission d'Examen

Pr. BOUTARFAIA Ahmed	Université de Ouargla	Président
Pr. LANEZ Touhami	C.U. d'El Oued	Examineur
Pr. BELMOKRI Kamel	Université de Skikda	Examineur
Pr. OUAHRANI Med Ridha	Université de Ouargla	Examineur
Pr. DADAMOUSA Belkhier	Université de Ouargla	Encadreur
Pr. SAIDI Mokhtar	Université de Ouargla	Co-Encadreur
Pr. ANDRE Darchen	ENSC de Rennes 1 – France-	Invité

Année Universitaire 2009/2010

Résumé :

Lors d'électropolymérisation de l'aniline en milieu eau / solvant organique (mixte) sur une électrode de platine (Pt) ou carbone vitreux (CV) à disque tournante ou stationnaire en absence et en présence des cycles dithioliques une variation considérable de la quantité d'électricité consommée. Il nous a semblé intéressant d'étudier l'effet antiradicalaire de quelques cycles dithioliques en les impliquant dans une réaction radicalaire comme l'électropolymérisation de l'aniline. Nous avons étudié par voltammétrie cyclique la polymérisation de l'aniline en milieu mixte sans et en présence de ces substrats. Ces composés présentent une action notable sur la cinétique de polymérisation de l'aniline et sur la structure des copolymères obtenus. Ces derniers ont été analysés et observés par microscopie électronique à balayage.

L'électrodéposition de quelques métaux et leurs effets sur les comportements électrochimiques des composés dithioliques a été étudiée en milieu homogène. La voltammétrie cyclique des dithioles en présence des ions métalliques confirme l'influence de ces ions sur le comportement électrochimique de ces composés. Cette modification de comportement électrochimique des différents composés dithioles en présence des ions métalliques est attribuable à la formation d'un complexe métal/dithiolethione. Les composés dithioliques synthétisés ont été caractérisés par différentes méthodes d'analyse (RMN, IR).

الملخص:

أثناء إلكتروليمرة الأنيلين في وسط ماء/مذيب عضوي (خليط) على إلكترود من البلاتين (Pt) أو الكربون (VC) دوارا أو ساكنا في غياب أو وجود الحلاقات الدثيولية لوحظ تغير معتبر لكمية الكهرباء المستهلكة. يظهر لنا جليا أهمية دراسة الأثر المضاد للتفاعلات الجذرية لهذه المركبات الحلقية أثناء التفاعلات الجذرية للإلكتروليمرة الأنيلين. درسنا بالفولتامترية حلقية بلمرة الأنيلين في وسط ماء/مذيب عضوي في غياب أو وجود هذه المركبات أن لها فعل محسوس على حركية البلمرة و كذا على بنية المركبات الناتجة. هذه النواتج تم تحليلها و ملاحظتها بالمجهر الإلكتروني الماسح (MBE). الإلكتروليمرة لبعض المعادن و أثرها على التفاعلات الإلكتروكيميائية للمركبات الدثيولية تم دراستها في وسط متجانس. الفولتامترية حلقية للمركبات الدثيولية في وجود الأيونات المعدنية تثبت تأثير هذه الأيونات على التفاعلات الإلكتروكيميائية لتلك المركبات. فان هذه التغيرات لمختلف المركبات الدثيول ثيون يمكن تفسيرها بتشكيل معقد معدن/ دثيول ثيون. المركبات الدثيول ثيون و مشتقاتها المحضرة تم إثبات بنيتها بالطرق الطيفية (IR , RNM).

Abstract:

At the time of aniline electropolymerization in medium water/organic solvent (mixed) on in electrode a platinum (Pt) or vitreous carbon (CV) with disc rotating or stationary in absence and in the presence of the cyclic dithiolics a very significant variation of the quantity electricity consumed. We were mainly interested in studying the antiradical effect of some cyclic dithiolics towards the radical electropolymerization of aniline. We studied by cyclic voltammetry the polymerization of the aniline in mediums mixed without and in the presence of these substrates. These compounds present a notable action on the kinetics of aniline polymerization and on of the structure copolymers obtained. The latter were analyzed and observed by scanning electron microscopy.

The electrodeposition of some metals and their effects on the electrochemical behaviors of the compounds dithiolic, was studied in homogeneous mediums. The cyclic voltammetry, of the dithiols in the presence of metallic ions confirms the influence these ions on the electrochemical behaviors of these compounds. This modification of electrochemical behavior of various compounds dithiolethiones in presence of the metallic ions is ascribable to the formation of a complex metal/dithiolethione. The synthesized compounds were characterized by various methods of analysis (NMR, IR).

!

Les mots clés :

Electropolymérisation

Dithiolethiones

Polyaniline

Copolymérisation

Electrodéposition des métaux

Complexation

Microélectrode à cavité

AVANT PROPOS

Ce travail de recherche a été réalisé, à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, dans le Laboratoire d'Electrochimie sous la direction du Professeur A. DARCHEN à qui j'exprime ma reconnaissance pour son aide et ses précieux conseils ainsi dans le Laboratoire de Valorisation et Promotion des Ressources Sahariennes sous la direction du Pr. Saidi Mokhtar et Pr. Dadamoussa Belkhir.

J'exprime ma profonde gratitude à messieurs les Professeurs Dadamoussa Belkhir et Saidi Mokhtar pour m'avoir suivi, dirigé tout au long de ce travail et m'avoir prodigué des encouragements et de précieux conseils, leur disponibilité à mon égard à une importance dans la réalisation de cette thèse.

Monsieur le professeur Boutarfaia Ahmed, Directeur de l'Université de Kasdi Merbah de Ouargla, à accepter la Présidence du Jury de thèse. Je le remercie de cet honneur et de l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

Je remercie Monsieur Touhami Lanez, Professeur au Centre Universitaire d'El Oued, d'avoir accepté de juger ce travail en participant au jury de cette thèse.

Monsieur Belmokri Kamel, Professeur à l'Université de Skikda, a bien voulu participer au jury. Je le prie de bien vouloir trouver ici l'expression de ma reconnaissance.

Je remercie également Monsieur Ouahrani Mohamed Ridha, Professeur à l'Université de Kasdi Merbah de Ouargla, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour leur participation à ce jury.

Mes remerciements vont aussi à toutes les personnes qui m'ont aidé au cours de mon travail et particulièrement Madame Marie-Laurence Abasq-Paofal, Monsieur D. HAUCHAR, Maître de Conférences à l'Université de Rennes-1 pour ses conseils dans les études électrochimiques et Monsieur S. PAOFI, Technicien au Laboratoire d'électrochimie pour l'aide qu'il m'a apportée au quotidien.

Enfin, mes frères les enseignants de l'université Kasdi Merbah de Ouargla trouvent ici l'expression de ma reconnaissance pour l'ambiance chaleureuse qu'ils ont su maintenir et pour l'amitié qu'ils m'ont toujours témoignée.

A mes parents

mon profond respect.

A ma femme,

mes filles ; Manal, Fatima Zahra et Fadila Isra

mes fils ; Chouaib, M^{ed} Abdelrazek et M^{ed} Haroun.

A mes sœurs et frères.

A tous mes amis.

SOMMAIRE

Table des matières

Introduction générale	1
--	---

Premier Chapitre

Techniques employées et Synthèse de quelques dithioliques

I-Introduction	7
I-1- Présentation des techniques électrochimiques utilisées	7
I-1-1- Réaction électrochimique	7
I-1-1-1- Electrolyte	7
I-1-1-2- Réactions électrochimiques	8
I-1-1-3- Transport de matière	8
I-1-1-4- Equilibre électrochimique	9
I-1-1-5- Production d'une réaction électrochimique	10
I-1-1-6- Cinétique du transfert de charge	11
I-1-2- Chronoampérométrie en solution non-agitée	12
I-1-2-1- Diffusion à une électrode plane	12
I-1-3- Technique voltampérométriques	13
I-1-3-1- Voltampérométrie en régime de diffusion pure semi-infinie	
Voltampérométrie cyclique	14
I-1-3-1-1- Cas d'un système rapide (réversible)	14
I-1-3-1-2- Voltampérométrie cyclique	15
I-1-3-1-3- Cas d'un système lent (irréversible)	16
I-1-3-1-4- Cas d'un système quasi rapide	17
I-1-3-1-5- Caractéristiques des voltampérogrammes obtenus	19
I-1-4- Voltampérométrie en régime de diffusion convective stationnaire	21
I-1-4-1- Principe	21
I-1-4-2- Cas d'un système rapide	23
I-2- Caractérisation morphologique par microscopie électronique à balayage	24
I-3- Synthèses des 1,2-dithiole-3-thiones	25

I-3-1- Techniques expérimentales	25
I-3-1-1 Chromatographie	25
I-3-1-2- Point de fusion	25
I-3-1-3- Résonance magnétique nucléaire (RMN)	26
I-3-1-4- Spectroscopie infrarouge (IR)	26
I-3-2- Préparation de la 5-phényl-1,2-dithiole-3-thione	26
I-3-2-1- Mode opératoire	26
I-3-2-2- Caractérisation	27
I-3-3- Préparation de la 5-ferrocényl-1,2-dithiole-3-thione	27
I-3-3-1- Préparation de la 3,3-bis-méthylthio-1-ferrocényl-2-propène-1-one	27
I-3-3-1-1- Mode opératoire	27
I-3-3-1-2- Caractérisation	28
I-3-3-2- Sulfuration de la 3,3-bis-méthylthio-1-ferrocényl-2-propène-1-one	28
I-3-3-2-1- Mode opératoire	28
I-3-3-2-2- Caractérisation	28
I-3-4- Préparation de la 1,2-benzodithiole-3-thione	29
I-3-4-1-Mode opératoire	29
I-3-4-2-Caractérisation	29
I-3-5-Préparation de la 5-phényl-1,2-dithiole-3-one	29
I-3-5-1-Mode opératoire	30
I-3-5-2-Caractérisation	30
I-3-6-Synthèse de la 5-(4-méthoxyphényl)-1,2-dithiole-3-one	30
I-3-6-1-Mode opératoire	31
I-3-6-2-Caractérisation	31
I-3-7-Synthèse des cations-3-méthylthio-1,2-dithiole-yliums	32
I-3-7-1-Mode opératoire	32
I-3-7-2-Caractérisation	32

Deuxième Chapitre

Électropolymérisation de l'aniline en présence de quelques composés 1,2-dithioles

II-Introduction	34
II-1-Polymères conducteurs	34
II-2-Polyaniline	36
II-3-Produits chimiques	38
II-4-Techniques expérimentales	39
II-5-Electrode modifiée par un film de polyaniline	39
II-6-Synthèse de poudre de polyaniline	41
a)- Préparation de l'éméraldine base (Eméra)	41
b)- Préparation de la leucoéméraldine (Leuco)	41
II-6-Synthèse de poudre de polyaniline	42
II-7-1-Electrodes composites	42
II-7-2-Microélectrode à cavité (MEC)	42
II-7-3-Caractéristiques de la MEC	43
II-8-Etude électrochimique de la PANI en poudre avec la MEC	44
II-9-Analyse spectroélectrochimique	45
II-10-Mécanisme de l'électropolymérisation	48
II-11-Comportement électrochimique de 5-ferrocényl-1,2-dithiole-3-thione et d'ion 3-méthylthio-5-ferrocényl-1,2-dithiole-ylum	49
II-11-1-Etude de comportement cathodique	49
II-11-2-Oxydation des ferrocènes	52
II-12-Réponse d'une électrode modifiée	55
II-13-Etude d'électrocopolymérisation aniline et 5-ferrocényles	57
II-14- Observation à la microscopie électronique à balayage	59
II-15-Effet de quelques dithioles sur l'électropolymérisation de l'aniline	60
II-15-1-Etude de comportement électrochimique d'aniline + de dithioles	60
II-15-2-Etude de propriétés électrocatalytiques	64
II-16-Observation à la microscopie électronique à balayage (MEB)	66
II-17-Conclusion	67

Troisième Chapitre

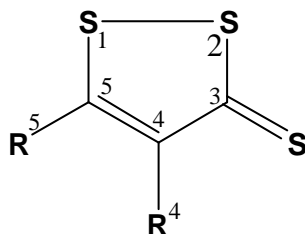
Influence d'ions métalliques sur le comportement électrochimique de quelques dithiolethiones.

III- Introduction	70
III-1- Produits chimiques	71
III-2- Etude électrochimique	71
III-3- Dépôts électrolytiques de métaux	71
III-4- Mécanisme d'électrodéposition	72
• Le transfert de masse	72
• Le transfert de charge	72
• La cristallisation	74
III-5- Electrodeposition des métaux en milieu homogène	74
III-6- Voltampérométrie	80
III-7- Electrode à disque tournante	81
III-8- Etude de comportement électrochimique de dithioles	82
III-9- Effet des ions métalliques sur le comportement électrochimique	87
III-9-1- Mécanisme de réduction.	88
III-10- Evolution des voltammogrammes en fonction de la vitesse de balayage.	93
III-11-Conclusion	94
Conclusion générale	96
Référence.	99

Introduction générale

Introduction

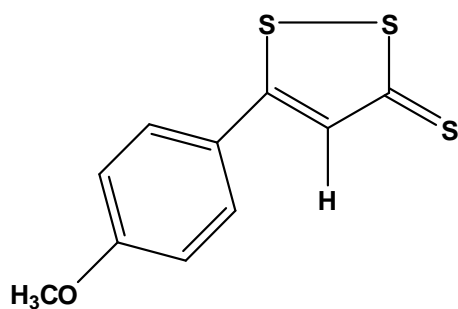
Les 1,2-dithiole-3-thiones sont des composés hétérocycliques comportant trois atomes de soufre susceptibles d'intervenir comme donneurs d'électrons vis-à-vis de centres métalliques [1-4].



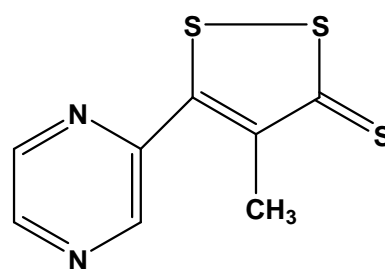
L'aptitude de soufre à la coordination a suscité l'intérêt des chimistes pour les dithiolethiones. Les biochimistes se sont également intéressés aux complexes soufrés à cause de leurs analogies structurales avec les sites actifs de certaines enzymes contenant des atomes métalliques et du soufre (5). Le noyau 1,2-dithiole est présent dans les 1,2-dithiole-3-thiones, composées bioactifs dont le 5(p-méthoxyphényl)-1,2-dithiole-3-thione (Sulfarlem®) est le représentant le plus connu et le plus consommé. L'activité antioxydant et antiradicalaire du Sulfarlem est bien établie [6].

Deux dithiolethiones, le trithioanéthole 5(p-méthoxyphényl)-1,2-dithiole-3-thione et l'oltipraz (5-(2-pyrazinyl)-4-méthyl-1,2-dithiole-3-thione), ont fait l'objet de nombreuses recherches sur leurs propriétés pharmacologiques.

Le trithioanéthole est commercialisé depuis 1949 pour ses propriétés cholérétiques puis sialagogues [7] et l'oltipraz a fait l'objet d'un développement très poussé par la firme Rhône-Poulenc pour ses propriétés schistosomicides dans le traitement de la bilharziose, maladie tropicale due à la pénétration cutanée d'un parasite appelé schistosome [8].



Trithioanéthole



Oltipraz

Introduction

Ces vingt dernières années ont en effet vu une augmentation importante du nombre de publications sur les propriétés préventives des dithiolethiones sur certains types de cancers (pancréas, poumon, estomac, colon, trachée, foie, sein, peau) [9,10]. L'anethole dithiolethione (ADT) est une molécule lipophile utilisée en thérapeutique qui associe des propriétés antiradicalaires et antioxydantes à une bonne diffusion tissulaire et une bonne tolérance [11-14]. Le rôle protecteur et les propriétés antioxydantes de l'ADT ont été largement décrits dans de nombreuses publications telles que l'effet hépatoprotecteur au cours d'intoxication par le paracétamol et le CCl_4 [15], un effet inhibiteur de la lipoperoxydation et une protection contre les radiations [16]. Une des dernières études en date a montré que le trithioanéthole a un effet chimiopréventif dans la carcinogénèse du poumon, ces résultats ont fait l'objet d'un brevet international [17]. L'activité chimiopréventive des dithiolethiones serait liée à l'induction d'enzymes de détoxification de phase 2. Maxuitenko et al ont étudié d'une façon comparative l'activité de 17 dithiolethiones et il semble que les propriétés chimioprotectrices soient partagées par tous les composés à des degrés plus ou moins élevés [18]. Cependant, une première série de tests in vitro a montré que la molécule parent ($\text{R}^4 = \text{R}^5 = \text{H}$) possède une toxicité certaine [19]. Leur effet chimiopréventif peut être également relié à leurs propriétés antioxydantes [20].

L'application des méthodes électrochimiques à l'étude des complexes organométalliques a connu durant les dernières années un essor considérable [21,22]. Le développement de ces travaux de synthèse ou d'analyse s'appuie sur une connaissance approfondie des mécanismes électrochimiques réactionnels. Les objectifs visés l'électrosynthèse de quelques complexes, l'électrocopolymérisation de composés nouveaux et la recherche d'informations sur la réactivité des substrats. De nombreux travaux ont en particulier montré l'intérêt de l'électrochimie dans l'étude des réactions chimiques catalysées par transfert d'électron. Le transfert d'électron par voie électrochimique présente sur les réactifs chimiques oxydants ou réducteurs des avantages dont les plus importants sont le contrôle du potentiel d'électrode et la possibilité d'obtenir des informations sur des intermédiaires réactionnels.

Il nous semble intéressant d'étudier l'effet antiradicalaire de quelques cycles dithioliques en les impliquant dans une réaction radicalaire comme l'électropolymérisation de l'aniline et l'interaction de ces composés avec des métaux, l'activité de piégeage des métaux lourds. A notre connaissance ces travaux n'ont fait l'objet d'aucune étude antérieure. Ce travail

Introduction

se justifie par les nombreux travaux d'ordre physico-chimique qui sont consacrés aux dithiolethiones [23-31] et par des considérations pharmaceutiques, puisque ces composés font l'objet de nombreux travaux récents faisant état, entre-autres, de leurs propriétés préventives de cancers et aussi de leurs propriétés antiradicalaires. De plus, rappelons que de nombreuses corrélations statistiquement significativement entre propriétés pharmacologiques et effets électroniques des substituants de molécules actives sont établis. Enfin, des études ont porté sur la caractérisation physicochimique des dithiolethiones et ses dérivés en vue d'application dans l'inhibition de la corrosion des métaux, ont été réalisées au niveau de notre laboratoire d'électrochimie à l'Université de Kasdi Merbah de Ouargla (UKMO). Ces études ont montrés un effet inhibiteur de corrosion très important dans les milieux acides, c'est-à-dire que ces molécules s'adsorbent fortement sur la surface des métaux.

Le mémoire de thèse que nous présentons comporte trois chapitres.

Le premier chapitre a pour objectif d'effectuer une étude théorique concernant les techniques utilisées et la synthèse de quelques composés dithioliques avec la caractérisation par différentes méthodes d'analyse (RMN, IR).

A l'heure actuelle, les dithioles et ses dérivés ont été le sujet de plusieurs études électrochimiques visant la compréhension de leurs propriétés antioxydantes [6, 32-34]. Le deuxième chapitre est consacré à la synthèse de la polyaniline par voie chimique et électrochimique en milieu mixte solvant organique/eau et aqueux. Dans ce chapitre nous avons étudié l'effet de quelques dithioles sur l'électropolymérisation de l'aniline, leur action sur la cinétique de polymérisation et sur la structure de copolymères synthétisés. Ces polymères ont été analysés et observés par microscopie électronique à balayage (MEB).

Le troisième chapitre traite l'électrodéposition de quelques métaux de transition en milieu mixte DMF/eau, l'étude de comportement cathodique des dithioles intéressées sans et en présence d'un référence (Fc) et comporte les résultats de nos travaux sur le dépôt des métaux étudiés. La méthode mis au point permet de déterminer le nombre d'électron impliqués. Enfin, nous avons appliqué la voltammétrie cyclique pour étudier l'effet des ions métalliques sur le comportement des dithiolethiones.

Introduction

Les dithiolethiones et leurs dérivés étudiés dans ce travail sont représentés dans le schéma 1 suivant.

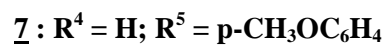
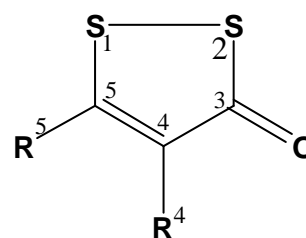
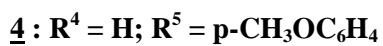
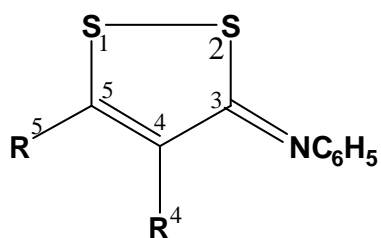
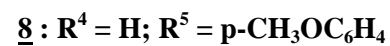
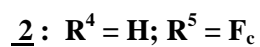
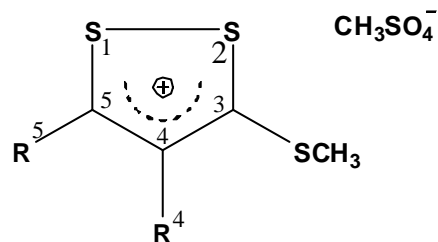
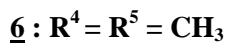
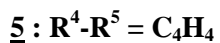
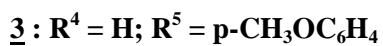
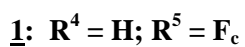
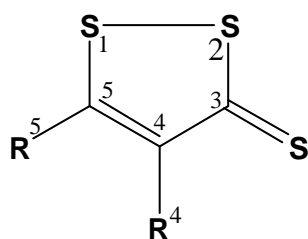
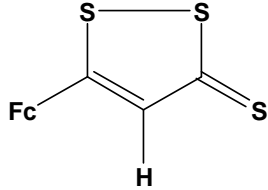
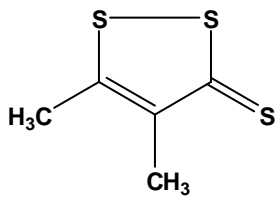
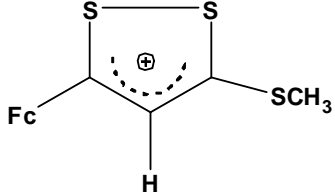
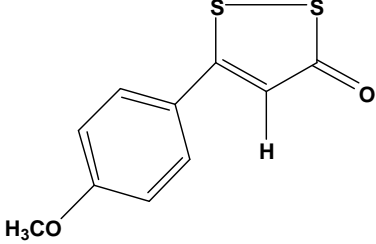
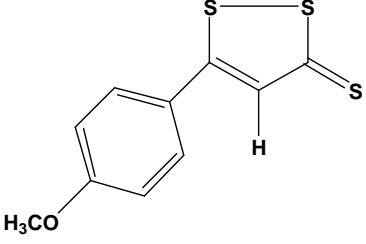
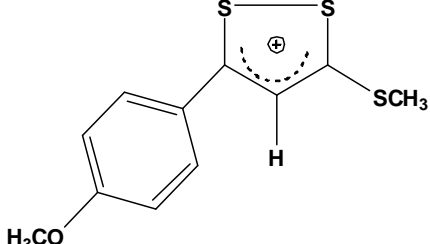
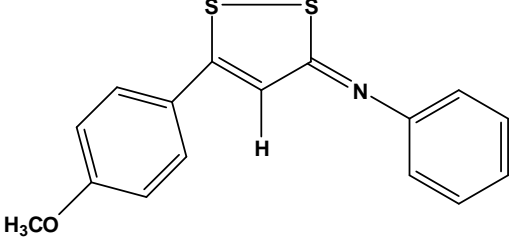
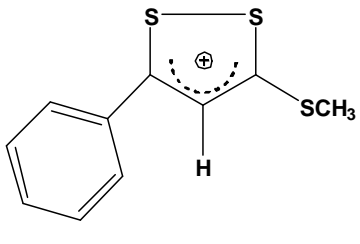
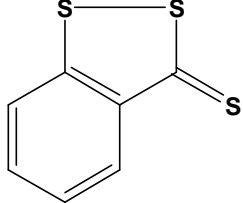


Schéma 1

Introduction

Les structures des différents composés dithioliques étudiés

<p><u>1</u></p>  <p>5-ferrocène-1,2-dithiole-3-thione</p>	<p><u>6</u></p>  <p>4,5-diméthyl-1,2-dithiole-3-thione</p>
<p><u>2</u></p>  <p>Ion 3-méthylthio-5-ferrocène-1,2-dithiole-ylum</p>	<p><u>7</u></p>  <p>5(p-méthoxyphényl)-1,2-dithiole-3-one</p>
<p><u>3</u></p>  <p>5(p-méthoxyphényl)-1,2-dithiole-3-thione (Sulfarlem®)</p>	<p><u>8</u></p>  <p>Ion 3-méthylthio-5-p-méthoxyphényl-1,2-dithiole-ylum</p>
<p><u>4</u></p>  <p>3-phénylimine-5-p-méthoxyphényl-1,2-dithiole</p>	<p><u>9</u></p>  <p>Ion 3-méthylthio-5-phényl-1,2-dithiole-ylum</p>
<p><u>5</u></p>  <p>1,2-benzodithiolethione</p>	

Premier Chapitre

***Techniques utilisées et Synthèse de quelques
composés dithioliques***

I-Introduction

Chaque technique électrochimique étant différenciée par le régime de transport diffusif (modalités expérimentales employées), nous présenterons tout d'abord les rapports théoriques nécessaires à la compréhension de la méthode utilisée dans ce travail.

Afin de déterminer le comportement électrochimique d'une molécule ou d'un polymère donné, la voltampérométrie cyclique est une des méthodes électrochimiques les plus utilisées. La technique employée consiste à effectuer un balayage de potentiel entre une électrode de référence et une électrode de travail et à mesurer le courant résultant.

Nous appliquerons, cette méthode à l'étude de la polymérisation, de la déposition des métaux, du comportement électrochimique pour complexer quelques dithiolethiones mis à notre disposition et le comportement électrochimique des composés peu solubles.

Les 1,2-dithiole-3-thiones sont des hétérocycles sulfurés présentant une liaison disulfure. Les dithiolethiones sont des composés qui peuvent être substitués uniquement dans les positions 4 et 5 du cycle par des groupements qui peuvent être présents dans les précurseurs correspondants.

I-1- Présentation des techniques électrochimiques utilisées

I-1-1- Réaction électrochimique

I-1-1-1- Electrolyte.

L'électrolyte est un système renfermant des ions. Il est obtenu par dissolution d'un soluté ionique dans un solvant. Le pouvoir dissociation des solvants varie selon la valeur de leur constante diélectrique ϵ . Les solvants tels que $\epsilon > 40$ sont dissociants (eau) et entraînant une dissociation totale des solutés ioniques. Les solvants tels que $\epsilon < 10$ sont peu dissociants (benzène, toluène, chloroforme, dioxane), la fraction des ions provenant du composé dissous est faible.

Premier Chapitre

I-1-1-2- Réactions électrochimiques

Les réactions électrochimiques sont des réactions de transfert d'électrons produites à l'interface de deux conducteurs, généralement constituée par un conducteur électronique et un conducteur ionique (électrolyte). Ces processus hétérogènes de transfert d'électrons s'effectuent dans un sens ou dans l'autre à travers l'interface électrode / solution. Ils induisent le type de transformation électrochimique, réduction ou oxydation, que subit une espèce électroactive en solution. La réduction est la transformation au cours de laquelle une espèce appelée oxydant (ou Ox) est capable de fixer un ou plusieurs électrons. L'oxydation est celle où l'espèce nommée réducteur (ou Red) est susceptible de céder un ou plusieurs électrons.

I-1-1-3- 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 est le mouvement des espèces électroactives sous l'action d'un gradient de concentration créé à la suite d'oxydoréduction des espèces à la surface de l'électrode. Ce transport se limite à la couche de solution de faible épaisseur, appelée couche de diffusion (δ , généralement inférieure à 10^{-2} cm), contiguë à la surface de l'électrode.
- ❖ La migration est le mouvement des ions provoqué par un gradient de potentiel. C'est le mécanisme pour lequel les charges traversent l'électrolyte.
- ❖ La convection est le mouvement des espèces en solution occasionné par une agitation mécanique ou l'existence de gradient de température ou de densité dans l'électrolyte.

Du point de vue expérimental, les processus électrochimiques sont généralement étudiés :

- Avec des solutions contenant une concentration élevée (0,1 à 0,5 M) d'électrolyte indifférent pour rendre la solution conductrice et s'affranchir de la migration des

Premier Chapitre

espèces électroactives élevées (la migration étant assurée principalement par les ions de l'électrolyte support en excès).

- Avec des électrodes indicatrices de faible surface (quelques mm^2) et des volumes de solution suffisamment grands (pas de modification notable de la composition de la solution lors de mesures répétées).

Dans ces conditions, deux types de comportement sont à considérer :

- La diffusion naturelle pure assurée, dans le cas où l'électrode et la solution sont immobiles.
- La diffusion convection stationnaire assurée par la rotation d'électrode à vitesse constante.

Le traitement des problèmes de diffusion exige la résolution des équations de FICK, équations différentielles dont la première exprime une réaction de proportionnalité entre le flux de diffusion d'une espèce i ($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$) et son gradient de concentration ($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$) et la seconde la conservation de matière dans un élément de volume.

$$\vec{J} = D_i \cdot \overrightarrow{\text{grad}} C_i \quad \text{et} \quad \frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \cdot \nabla^2 C_i$$

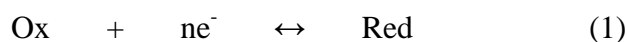
Où

D_i : Coefficient de diffusion de l'espèce i ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$), et l'opérateur ∇^2 : Laplacien.

Pour cela, il est nécessaire de définir les conditions limites appropriées aux différentes situations de diffusion envisagées (géométrie d'électrode, diffusion semi-infini ou finie).

I-1-1-4- Equilibre électrochimique

Considérons le système électrochimique constitué d'une électrode inattaquable en contact avec un électrolyte contenant un système redox susceptible de permettre le transfert de charge à l'interface selon :



Premier Chapitre

Où k_a et k_c sont respectivement les constantes formelles de vitesse de la réaction d'oxydation de l'espèce notée Red et de réduction de l'espèce notée Ox.

Dès que le contact est établi entre l'électrode, l'ensemble de l'espèce présentée en solution tend à se mettre à l'équilibre. Dans cette situation, la tendance de l'oxydation ou du réducteur à se réduire et s'oxyder à l'interface. Lorsque le transfert d'électrons dans le sens électrode-solution est compensé par le transfert en sens opposé, on atteint l'état d'équilibre. Le potentiel d'équilibre pris par l'électrode est donné par l'équation de NERNST.

$$E_{eq} = E^0 + 2,3 \frac{RT}{nF} \log \frac{C_{Ox}^{el}}{C_{Red}^{el}} \quad (2)$$

Où.

E^0 : Potentiel standard du système redox considéré,

n : Nombre d'électrons échangés au cours de la réaction électrochimique,

F : Constante de Faraday = 96484,56 C.mol⁻¹

R : Constante de gaz parfaits = 8,314 J.mol⁻¹K⁻¹

T : Température de la solution en K

C_{Ox}^{el} et C_{Red}^{el} : Concentrations des espèces Ox et Red à la surface de l'électrode, égales à l'équilibre, aux concentrations en solution, C_{Ox} et C_{Red} .

Les concentrations sont considérées équivalentes aux activités pour des solutions diluées.

Ce potentiel n'est mesurable que si l'électrode indicatrice est associée à une électrode de référence.

I-1-1-5- Production d'une réaction électrochimique

Pour faire varier le potentiel de l'électrode indicatrice, il faut qu'elle soit associée à une autre électrode pour constituer une cellule d'électrolyte. Les électrodes sont connectées à un circuit extérieur permettant d'imposer un courant d'électrolyse et de contrôler le potentiel de l'électrode.

Lorsqu'une surtension η est imposée à l'électrode ($E \neq E_{eq}$), le passage du courant d'électrolyte provoque une modification des concentrations des espèces Ox et Red à la surface de l'électrode. Dans ce cas il s'agit d'une réaction électrochimique rapide, c'est-à-dire pour

Premier Chapitre

laquelle les cinétiques de transfert de charge et réactions chimiques sont très rapides, les concentrations à l'électrode respectent l'équation de NERNST.

$$E = E^0 + 2,3 \frac{RT}{nF} \log \frac{C_{Ox}^{el}}{C_{Red}^{el}} \quad (3)$$

Le rapport $C_{Ox}^{el} / C_{Red}^{el}$ varie. Il croit lorsque $\eta > 0$ (oxydation électrochimique) et décroît pour $\eta < 0$ (réduction électrochimique).

Si le potentiel E est nettement supérieur en valeur absolue au potentiel d'équilibre E_{eq} , le courant n'est limité que par le transfert de matière à l'électrode.

I-1-1-6- Cinétique du transfert de charge

L'électrolyse se traduit par la circulation d'un courant mesurable sur le circuit extérieur. La vitesse de la réaction électrochimique, pour la réduction et l'oxydation, se définit comme le nombre de moles de l'espèce transformée par unité de temps et unité de surface, avec l'avantage de pouvoir associer cette cinétique à l'intensité du courant observé

$$\frac{I}{nFS} = k_c \cdot C_{Ox}^{el} - k_a \cdot C_{Red}^{el} \quad (4)$$

Où ;

S : Aire de l'électrode (cm^2),

I : Intensité de courant d'électrode (A),

k_a et k_c : Constantes de vitesse caractéristiques du processus d'oxydation et de réduction respectivement (cm.s^{-1}).

Si la réaction électrochimique (1) est considérée comme rapide (cinétiques de transfert de charge et réactions chimiques précédant ou suivant le transfert électronique instantanées), le courant n'est limité que par le transfert des espèces en solution.

Par contre, l'intervention de la cinétique de transfert de charge nécessite la prise en compte des variations des constantes de vitesse du système en fonction de la surtension η . A ces variations correspond la variation du courant dont l'expression est donnée par la formule de BUTLER-VOLMER selon ;

$$I = n.F.S.k^0.(C_{Red}^{el})^\alpha.(C_{Ox}^{el})^{1-\alpha} \left[\exp\left[(1-\alpha)n.F\left(\frac{E-E^0}{RT}\right)\right] - \exp\left[-\alpha.n.F\left[\frac{E-E^0}{RT}\right]\right] \right] \quad (5)$$

Où

k^0 : Constante de vitesse standard d'échange d'électrons.

α : Coefficient du transfert de charge ($0 < \alpha < 1$), en principe il prend une valeur proche de 0,5.

Les constantes de vitesse k_a et k_c dépendent du potentiel de l'électrode selon ;

$$k_c = k^0 \cdot \exp\left[-\alpha.n.F\left(\frac{E-E^0}{RT}\right)\right] \quad (6)$$

$$k_a = k^0 \exp\left[(1-\alpha).n.F\left[\frac{E-E^0}{RT}\right]\right] \quad (7)$$

L'amplitude du courant, pour une valeur donnée de η , dépend de la cinétique des réactions partielles élémentaires ; transfert de matière, transfert de charge, réactions chimiques couplées précédant ou suivant le transfert électronique. C'est l'étape la plus lente qui impose sa cinétique à l'ensemble du processus.

I-1-2- Chronoampérométrie en solution non-agitée

La chronoampérométrie est une technique qui permet d'examiner le courant (ou le flux des espèces consommées ou produites à l'électrode) en fonction du temps lors d'une électrolyse.

I-1-2-1- Diffusion à une électrode plane

Si on considère les espèces consommées ou produites à la surface d'une électrode de travail millimétrique de type disque plan, les flux de matière sont unidirectionnels et perpendiculaires à la surface de l'électrode. Nous sommes en présence d'une diffusion plane. La concentration de l'espèce Ox, seule en solution, à la distance x de l'électrode vérifie alors la loi de FICK.

Premier Chapitre

$$\frac{\partial C_{Ox}(x,t)}{\partial t} = D_{Ox} \cdot \frac{\partial^2 C_{Ox}(x,t)}{\partial x^2} \quad (8)$$

Où

D_{Ox} : Coefficient de diffusion de l'oxydant.

C_{Ox} : Concentration au sein de la solution et $C_{Ox}(x,t)$ sa concentration à la distance x de l'électrode et au temps t .

Les conditions aux limites sont décrites par les équations suivantes ;

- à $t = 0$, pour $x = 0$; $C_{Ox}(x,t) = C_{Ox}$
- à $t > 0$, pour $x = 0$; $C_{Ox}(x,t) = 0$
- à $t > 0$, pour $x \rightarrow \infty$; $C_{Ox}(x,t) \rightarrow C_{Ox}$

La résolution de l'équation (8) permet d'aboutir à l'équation (9) dite formule de Cottrell, donnant l'expression du courant en fonction du temps.

$$I = -\frac{n.F.S.D_{Ox}^{1/2}.C_{Ox}}{\pi^{1/2}.t^{1/2}} \quad (9)$$

Dans cette équation, le courant, donc le flux de matière arrivant à la surface de l'électrode, est dépendant du temps, $I = f(t^{-1/2})$. Le régime de diffusion est non-stationnaire, le courant d'électrolyse devrait tendre vers zéro lorsque t tend vers l'infini.

I-1-3- Technique voltampérométriques

L'étude des caractéristiques fondamentales des processus électrochimiques peut être effectuée à partir des courbes intensité-potentiel ou voltampérogramme. Dans la pratique ces courbes sont obtenues en appliquant à l'électrode indicatrice, à partir d'un potentiel initial E_i , un balayage de potentiel qui varie (le plus souvent) linéairement avec le temps. Le potentiel, à tout instant, est donné par l'expression ;

$$E_t = E_i + v.t \quad (10)$$

Premier Chapitre

Dans laquelle v est la vitesse de balayage de potentiel (généralement comprises entre 10 et 10^8 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ selon les appareils) et E_i est choisi pour qu'aucune réaction n'ait lieu.

La forme des courbes voltampérométriques va dépendre du régime de transport diffusionnel des espèces électroactives vers l'électrode et du rapport des constantes de vitesses de diffusion et de transfert de charge à l'électrode : k_d / k_o où k_d est égal à D_{ox} / δ .

Pour $k_o \gg k_d$, transfert de charge beaucoup plus rapide que la diffusion, le système est considéré comme rapide, pour $k_o \ll k_d$, le système est dit lent.

Le traitement théorique des différents processus de diffusion (pure semi-infinie ou finie, convective stationnaire et non convective stationnaire) va permettre de déterminer l'expression des gradients de concentration des espèces Ox et Red et donc les relations $i = f(E)$.

I-1-3-1- Voltampérométrie en régime de diffusion pure semi-infinie Voltampérométrie cyclique

I-1-3-1-1- Cas d'un système rapide (réversible)

Dans le cas où le système étudié, $\text{Ox} + n\text{e}^- \leftrightarrow \text{Red}$, est rapide, tel que l'on puisse admettre la vérification de la relation de NERNST (3) à la surface de l'électrode, en tenant compte de la variation linéaire de potentiel, on peut exprimer la variation de concentration de l'espèce Ox à la surface de l'électrode en fonction du temps :

$$C_{Ox}^{el} = C_{Red}^{el} \cdot \exp\left[\frac{n.F}{RT}(E_i - v.t - E^0)\right] \text{ Avec } E_t = E_i + v.t \quad (11)$$

La résolution des équations de FICK dans ces conditions conduit à l'expression du courant sous la forme :

$$I = -n.F.S.C_{Ox}(\pi.D_{Ox})^{1/2}\left(\frac{n.F}{RT}v\right)^{1/2} \cdot \mathcal{X}(a,t) \quad (12)$$

Premier Chapitre

Où $\chi(a,t)$ est une variable sans dimension, fonction de E, calculée numériquement pour certaines valeurs de $(E - E_{1/2})$ et $a = \frac{n.F}{RT}v$ [35-38]. La fonction $\chi(\sigma,t)$ présente un maximum égal à 0,25 correspondant au courant de pic I_p , pour une réaction réversible est donné par la relation de RANDLES-SEVCIK [39, 40].

$$I_{Pc} = -0,4463.n.F.\left(\frac{n.F}{RT}\right)^{1/2}.C_{Ox}.D_{Ox}^{1/2}.v^{1/2} \quad (13)$$

Cette équation peut se mettre sous la forme à 25 °C.

$$I_{Pc} = -2,69.10^5.n^{3/2}.S.C_{Ox}.D_{Ox}^{1/2}.v^{1/2} \quad (18)$$

Où I_{pc} s'exprime en ampères, S en cm^2 , C_{Ox} en mol. cm^3 , D_{Ox} en $cm^2.s^{-1}$ et v en Volts. s^{-1} .

La réaction précédente peut être utilisée pour des analyses quantitatives étant donné la proportionnalité de I_p avec la concentration. Le principal avantage réside dans la rapidité de la méthode ; une seule détermination de concentration peut être effectuée en quelques secondes. Le domaine de concentration utilisable est de 10^{-2} à 10^{-5} M. pour un système réversible, le potentiel de pic E_{pc} (potentiel de pic cathodique) peut être calculé par la relation :

$$E_{Pc} = E_{1/2} - 1,1\frac{RT}{nF} = 28/n \quad (\text{mV à } 25 \text{ °C}) \quad (19)$$

$E_{1/2}$: Potentiel standard (potentiel de demi-vague polarographique).

I-1-3-1-2- Voltampérométrie cyclique

Une fois effectuée le balayage de potentiel précédent, à partir du temps t, on peut effectuer un balayage retour en inversant le sens de variation du potentiel. Dans cette situation, l'espèce stable Red produite durant le balayage aller est présente à la surface de l'électrode et dans la couche de diffusion. Elle subit au cours du balayage retour la transformation inverse.

Premier Chapitre

Les grandeurs caractéristiques de telles courbes sont d'une part le rapport $|I_{Pa} / I_{Pc}|$, d'autre part l'intervalle de potentiel ($E_{Pa} - E_{Pc}$). Nous avons rassemblé dans le tableau 1 suivant les critères utiles à la reconnaissance d'un système rapide.

-
- $|I_{Pa} - I_{Pc}| = 1$;
 - $\Delta E = E_{Pa} - E_{Pc} = 0,565 / n$ (V à 25 °C), indépendant de v ;
 - E_{Pa} et E_{Pc} sont indépendants de v ;
 - I_p varie en $v^{1/2}$ (linéaire qui passe par l'origine) ;
 - $|E_p - E_{p/2}| = 0,565 / n$ (V à 25 °C) ;
-

Tableau 1 : Caractéristiques d'un système rapide (réversible) en voltampérométrie cyclique à 25 °C.

I-1-3-1-3- Cas d'un système lent (irréversible)

Dans le cas d'un système lent, la vitesse de transformation électronique est inférieure ou comparable à la vitesse de diffusion. Elle est insuffisante pour maintenir, l'équilibre à l'électrode, la loi de NERNST ne s'applique donc plus. Cet état va modifier la morphologie des voltampérogrammes enregistrés. L'équation de la courbe $I = f(E)$ est obtenue, en introduisant dans la formule de BUTLER-VOLMER (5) les expressions des concentrations à la surface de l'électrode et des variations linéaires de potentiel. L'expression du courant devient :

$$I = -n.F.S.C_{Ox}(\pi.D_{Ox}.b)^{1/2}.\chi(b,t) \quad (20)$$

Où : $b = \alpha.n.F.v / RT$.

α : étant le coefficient de transfert de charge.

χ est une fonction tabulée pour différentes valeurs de $(E - E_{1/2})$ [35-38]. Le calcul numérique montre que χ présente un maximum égal à 0,28 [41]. L'expression du courant de pic devient alors :

Premier Chapitre

$$I_{pc} = -2,98.10^5 .\alpha^{1/2} .n^{3/2} .D_{Ox}^{1/2} .v^{1/2} .C_{Ox} \quad (21)$$

L'intensité I_{pc} s'exprime en A si D est exprimé en $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$; S en cm^2 ; v en $\text{V}.\text{s}^{-1}$ et la concentration en $\text{mol}.\text{l}^{-1}$.

Le potentiel de pic a pour expression :

$$E_{pc} = E^0 + 2,3 \frac{RT}{\alpha.n.F} \left[\log\left(\frac{D_{Ox}^{1/2}}{k^0}\right) + \log\left(\frac{\alpha.n.F.v}{RT}\right)^{1/2} + 0,34 \right] \quad (22)$$

Il s'écarte d'autant plus de E^0 que k^0 est petit et que la vitesse de balayage est importante.

L'intervalle de potentiel entre les pics sera plus important que dans le cas d'un système rapide. Pour un système très lent il n'apparaît pas de pic retour, caractéristique d'un système totalement irréversible.

$$- \quad E_p - E_{p/2} = \frac{1,857.RT}{\alpha.n.F} = \frac{47,7}{\alpha.n} \quad (\text{mV à } 25 \text{ }^\circ\text{C}) ;$$

$$- \quad \frac{I_p}{v^{1/2}} \text{ constant lorsque } v \text{ varie ;}$$

Tableau 2 : Caractéristiques d'un système irréversible en voltampérométrie cyclique

I-1-3-1-4- Cas d'un système quasi rapide

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.

Quand la vitesse de transfert d'électrons est insuffisante pour maintenir cet équilibre, mais qu'elle est suffisamment rapide pour que les contributions anodique et cathodique soient

Premier Chapitre

conséquentes, la réaction électrochimique est sous le contrôle mixte de la diffusion et de la cinétique de transfert de charge. 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 position et la forme des voltampérogrammes dépendent :

- des vitesses relatives de transfert de charge, k° , de variation de potentiel et de vitesse de balayage v .
- du coefficient de transfert de charge, α , qui est généralement compris entre 0,2 et 0,7.

La valeur de α va influencer sur la symétrie par rapport à k° des pics anodiques et cathodiques. Dans la majorité des cas, $\alpha = 0,5$ (cas d'un voltampérogramme symétrique). Dans des conditions de faibles valeurs de v et de grandes valeurs de k° , le comportement du système apparaît comme celui d'un système rapide.

Quand v / k° augmente, les pics de réduction et d'oxydation se déplacent respectivement vers des potentiels plus cathodiques et anodiques, impliquant une augmentation de la différence de potentiels de pics, ΔE_p . La dépendance de ΔE_p vis-à-vis du transfert d'électron est utilisée pour calculer la constante de vitesse k° . Le calcul des valeurs de k° a été résolu par NICHOLSON [42] à partir des valeurs de $n \cdot \Delta E_p$ estimées à différentes vitesses de variation de potentiel, $n \cdot \Delta E_p$ est tabulée en fonction de la variable adimensionnelle ψ (tableau 4).

$$\psi = \frac{(RT)^{1/2} \cdot k^\circ}{(n \cdot F \cdot D_{Ox} \cdot \pi \cdot v)^{1/2}} \quad (23)$$

Ainsi, le courant du pic est donné par la relation :

$$I_p = -n \cdot F \cdot C_{Ox} \cdot D_{Ox}^{1/2} \cdot \left(\frac{n \cdot F \cdot v}{RT} \right)^{1/2} \psi(E) \quad (24)$$

Les critères caractéristiques du voltampérogramme enregistré pour un système quasi-rapide sont rassemblés dans le tableau 3 qui suit.

Premier Chapitre

- I_p augmente avec $v^{1/2}$ mais ne lui est pas proportionnel ;
- $\left| \frac{I_{pa}}{I_{pc}} \right| = 1$ pour $\alpha = 0,5$;
- $\Delta E_p \Delta E_p > 0,59$ (V) et augmente avec v ;
- E_p varie vers les potentiels cathodiques lorsque v augmente ;

Tableau 3 : Caractéristiques d'un système quasi-rapide en voltampérométrie cyclique à 25°C.

ψ	$n(E_{pa} - E_{pc})$ (mV)
20	61
7	63
6	64
5	65
4	66
3	68
2	72
1	84
0,75	92
0,50	105
0,35	121
0,25	141
0,10	212

Tableau 4 : Variation de l'écart des potentiels de pics en fonction de ψ pour $\alpha = 0,50$ à 25°C, d'après [43].

I-1-3-1-5- Caractéristiques des voltampérogrammes obtenus

L'intérêt principal de la voltampérométrie cyclique en régime de diffusion pure semi-infinie est de permettre, en partant d'une espèce électroactive en solution électrolytique, l'analyse des processus électrochimiques qui peuvent avoir lieu à partir de cette substance, lors de balayage aller-retour.

Premier Chapitre

Cette analyse s'effectue à partir des différents critères définis par les caractéristiques des voltampérogrammes obtenus à différentes vitesses de variation de potentiel (E_{Pc} , E_{Pa} , $E_{1/2}$, ΔE_p , I_{Pc} et I_{Pa}). Pour les systèmes électrochimiques simples (rapides, quasi-rapides et totalement irréversibles).

MATSUDA et AYABE [44] considèrent qu'un système est :

- rapide (réversible) lorsque $k^0 > 0,3 v^{1/2} \text{ cm.s}^{-1}$;
- lent (irréversible) lorsque $k^0 \leq 5.10^{-2} v^{1/2} \text{ cm.s}^{-1}$;
- quasi-rapide (quasi-réversible) pour les valeurs de k^0 intermédiaires ;

La méthode voltampérométrique cyclique est considérée comme la plus appropriée à l'étude des processus réactionnels en électrochimie. Les nombreux cas, accompagnés des références des articles et des livres qui les traitent, sont résumés dans le tableau 5.

Transfert électronique et réaction chimique couplée	Symbole	Référence
$Z \leftrightarrow \text{Ox} \quad \text{Ox} + \text{ne}^- \leftrightarrow \text{Red}$	C_rE_r	[8, 10, 11]
$Z \leftrightarrow \text{Ox} \quad \text{Ox} + \text{ne}^- \rightarrow \text{Red}$	C_rE_i	[8, 10, 11]
$\text{Ox} + \text{ne}^- \leftrightarrow \text{Red} \quad \text{Red} \rightarrow Z$	E_rC_i	[8, 10-12]
$\text{Ox} + \text{ne}^- \rightarrow \text{Red} \quad \text{Red} + Z \rightarrow \text{Ox}$	CATA	[8, 10, 11]
$\text{Ox} + \text{ne}^- \leftrightarrow \text{Red} \rightarrow \text{Ox} + \text{ne}^- \leftrightarrow \text{Red}$	$\text{E}_r\text{C}_i\text{E}_r$	[8, 10, 11]
$\text{Ox} + \text{ne}^- \leftrightarrow \text{Red}$ $2\text{Red} \leftrightarrow \text{Ox} + Z$	E_rCE_r Dismutation	[13-15]

Tableau 5 : Mécanismes réactionnelles pouvant être déterminés par voltampérométrie cyclique en régime de diffusion pure semi-infinie.

I-1-4- Voltampérométrie en régime de diffusion convective stationnaire

I-1-4-1- Principe

Considérons une électrode à disque tournant où l'électrode proprement dite est constituée d'un disque centré à l'extrémité d'un cylindre isolant, cet embout venant s'adapter sur un système mécanique d'entraînement.

Le choix des conditions géométriques et hydrodynamiques adéquates (rayon du disque, vitesse de rotation élevée [45]) permettent de négliger les effets de bord et de considérer la diffusion des espèces électroactives en solution vers la surface de l'électrode comme strictement perpendiculaire à la surface de celle-ci.

La rotation constante de l'électrode induit l'existence en solution de deux régions distinctes (Fig. 1) :

- Une première où la convection maintient, jusqu'à une distance δ de l'électrode, la concentration de chaque espèce chimique uniforme et égale à celle de la solution.
- Une seconde au contact de l'électrode, d'épaisseur δ , dans laquelle il est admis qu'aucun mouvement de convection n'existe et que l'apport de matière est assuré uniquement par diffusion.

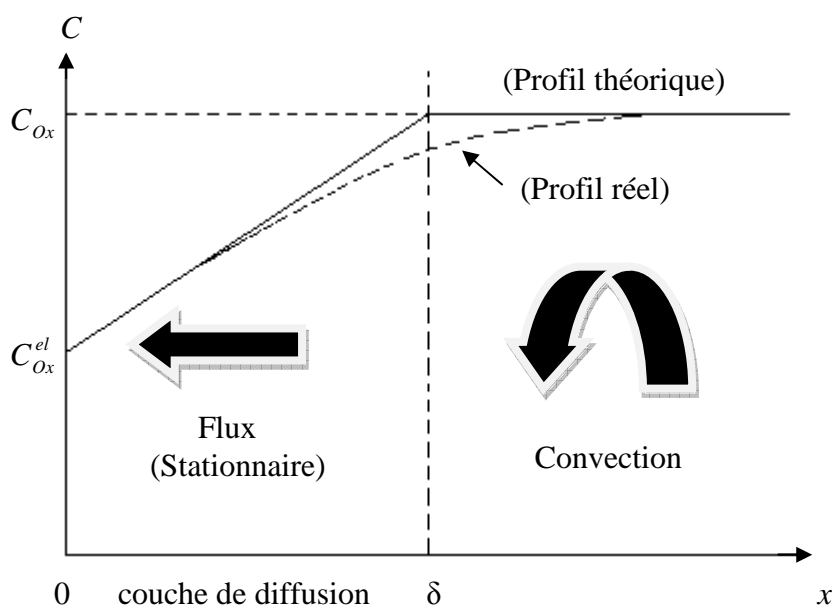


Figure 1 : Profils de concentration à une électrode tournante

Premier Chapitre

Cette situation définit un régime particulier d'apport de matière à l'électrode : le régime de diffusion convective stationnaire. L'expression de l'épaisseur de la couche de diffusion, δ , est donnée par l'équation de LEVICH :

$$\delta = 0,645.D_{Ox}^{1/3}.\gamma^{1/6}.\omega^{-1/2} \quad (25)$$

Cette épaisseur dépend donc à la fois de la vitesse de rotation de l'électrode ω (trs.s⁻¹), de la viscosité cinématique de l'électrolyte γ (g.cm².s⁻¹) et du coefficient de diffusion de Ox en solution, D_{Ox} (cm².s⁻¹).

La théorie hydrodynamique du dispositif à électrode tournante a permis à LEVICH [46] d'établir l'expression du courant résultant de la réaction électrochimique. Le flux de Ox à l'électrode augmente avec η et devient maximum et constant lorsque C_{Ox}^{el} tend vers 0.

La vitesse de diffusion de Ox dans la couche de diffusion limite alors l'apport de matière. La constante de vitesse de diffusion s'exprime suivant :

$$k_{Ox}^d = \frac{D_{Ox}}{\delta} = 1,55.D_{Ox}^{2/3}.\gamma^{-1/6}.\omega^{1/2} \quad (26)$$

Le courant de réduction obtenu tend, dans ce cas, vers une valeur maximale, I_{lim} (courant limite de diffusion), atteinte au potentiel correspondant à $C_{Ox}^{el} = 0$ et donnée, en tenant compte de (25), par l'expression :

$$I_{lim} = -1,55.n.F.S.C_{Ox}.D_{Ox}^{2/3}.\gamma^{-1/6}.\omega^{1/2}$$

Pour un processus électrochimique simple, en faisant intervenir les flux de diffusion de Ox et de Red dans l'expression générale du courant (5) établit préalablement, l'équation du courant est la suivante :

$$I = \frac{I_{\text{lim}}}{1 + \frac{k_{\text{Ox}}^d}{k_{\text{Red}}^d} \cdot \exp\left[\frac{n \cdot F}{RT} (E - E^0)\right] + \frac{k_{\text{Ox}}^d}{k^0} \exp\left[\frac{\alpha \cdot n \cdot F}{RT} (E - E^0)\right]} \quad (27)$$

Pour établir les équations $I = f(E)$, il faut considérer la cinétique du processus de transfert d'électron comparée au processus diffusionnel, c'est-à-dire la valeur du rapport $\frac{k^0}{k_{\text{Ox}}^d}$.

I-1-4-2- Cas d'un système rapide

C'est le cas où $\frac{k^0}{k_{\text{Ox}}^d} > 20$. L'expression de la relation entre le courant et le potentiel de

l'électrode correspond à l'équation de NERNST :

$$E = E^0 + 2,3 \frac{RT}{n \cdot F} \log \frac{k_{\text{Red}}^d}{k_{\text{Ox}}^d} + 2,3 \frac{RT}{n \cdot F} \log \frac{I_{\text{lim}} - I}{I} \quad (28)$$

Lorsque le potentiel de l'électrode varie linéairement avec le temps, la forme du voltampérogramme obtenu est sigmoïde comme l'illustre la figure 2 et présente un palier correspondant au courant limite de diffusion.

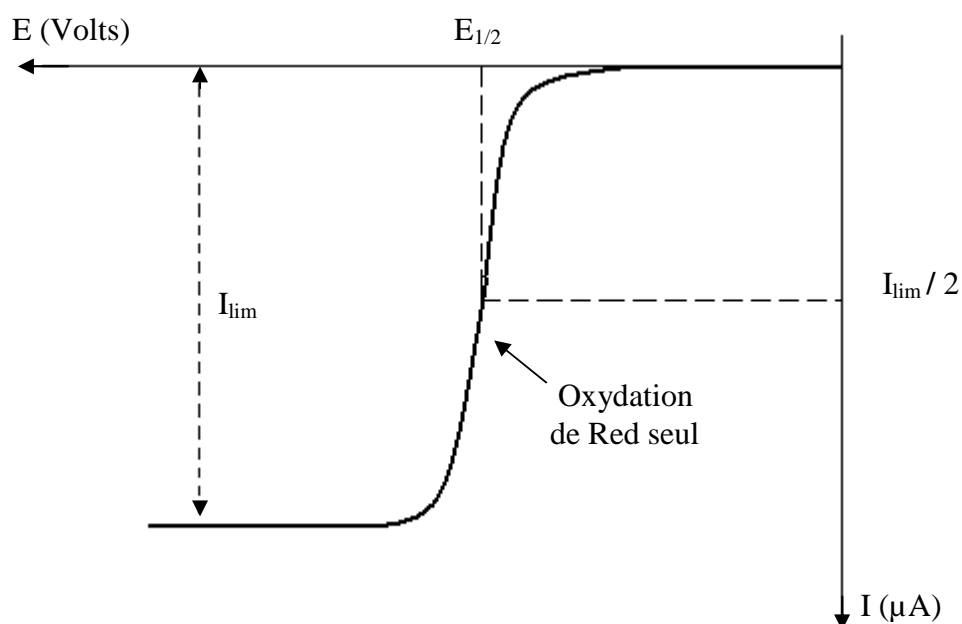


Figure 2 : Courbe courant-potential en régime de diffusion convective stationnaire pour un système réversible.

I-2- Caractérisation morphologique par microscopie électronique à balayage

Le principe d'une microscopie électronique à balayage (MEB) consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau électronique incident.

En pénétrant dans l'échantillon, le fin faisceau d'électrons accélérés (de 10 à 30 keV) diffuse peu et constitue un volume d'interaction (dit poire de diffusion) dont la forme dépend principalement de la tension d'accélération et du numéro atomique moyen de l'échantillon. Dans ce volume, les électrons et les rayonnements électromagnétiques produits sont utilisés pour former des images ou pour effectuer des analyses chimiques.

Sous l'incidence d'électrons primaires, des électrons secondaires sont éjectés de l'échantillon. Ces électrons secondaires ont une faible énergie cinétique et pour qu'ils ressortent du solide, il faut qu'ils soient émis près de la surface de l'échantillon. De ce fait, ils sont très sensibles à la topographie de l'échantillon et donnent alors accès à la morphologie de surface de l'échantillon analysé.

Les électrons secondaires sont ensuite détectés à l'aide d'un détecteur formé d'un scintillateur (celui-ci absorbe les électrons et restitue une partie de leur énergie sous forme de photon), associé à un photomultiplicateur qui convertit les photons en électrons par effet photoélectrique. Le détecteur possède une grille métallique portée à un potentiel positif qui accroît l'attraction des électrons secondaires.

La formation d'image par les électrons secondaires est le mode image de base dans les microscopies à balayage. Les principaux contrastes liés à la formation de ces images sont ;

- ✓ **Contraste d'inclinaison** : l'émission des électrons secondaires augmente lorsque l'angle que fait la direction incident avec la surface de l'échantillon diminue. Ainsi, en général les bords d'un fil cylindrique ou d'une sphère paraissent plus brillant que leurs centres.
- ✓ **Contraste d'ombrages** : les électrons secondaires émis par des zones cachées du détecteur de collection des électrons paraissent plus sombres.

I-3- Synthèses des 1,2-dithiole-3-thiones

Les 1,2-dithiole-3-thiones ont été préparées en suivant les modes opératoires décrits dans la littérature sans rechercher une amélioration des rendements. Les réactifs de départ sont généralement des produits commerciaux qui n'ont pas été purifiés avant leurs utilisations.

Il existe une difficulté majeure, à savoir l'existence de conditions particulièrement dures de sulfuration. Usuellement celle-ci est réalisée par action du décasulfure de tétraphosphore ou (pentasulfure de phosphore), à température élevée (le plus souvent dans le xylène à reflux). Parmi les autres modes d'obtention de dithiolethiones utilisables d'un point de vue préparatif, il est fait appel aussi, à l'action du soufre sur un hydrocarbure également à température élevées.

I-3-1- Techniques expérimentales

Au cours de notre travail, les techniques suivantes ont été utilisées lors de la synthèse ou pour caractériser les produits préparés.

I-3-1-1 Chromatographie

Le suivi des réactions et le contrôle de la pureté des produits ont été réalisés par chromatographie en phase liquide sur couche mince (CCM). Ces analyses chromatographiques ont été effectuées sur des plaques de gel de silice MERCK 60 F₂₅₄ de 0,2 mm d'épaisseur, sur support d'aluminium. Les produits incolores ont été observés sous la lumière UV (longueur d'onde 254 ou 365nm) ou après réaction avec de l'iode.

Les séparations chromatographiques à l'échelle préparative ont été réalisées soit sur des colonnes de gel de silice (MERCK 60 H ; 230 à 400 mesh) soit sur des plaques de gel de silice de 1 mm d'épaisseur (MERCK 60 G ou 60 PF₂₅₄).

I-3-1-2- Point de fusion

Les points de fusion non corrigés ont été déterminés sur un banc chauffant de KOFLER ou à l'aide d'un microscope à platine chauffante (REICHERT).

Premier Chapitre

I-3-1-3- Résonance magnétique nucléaire (RMN)

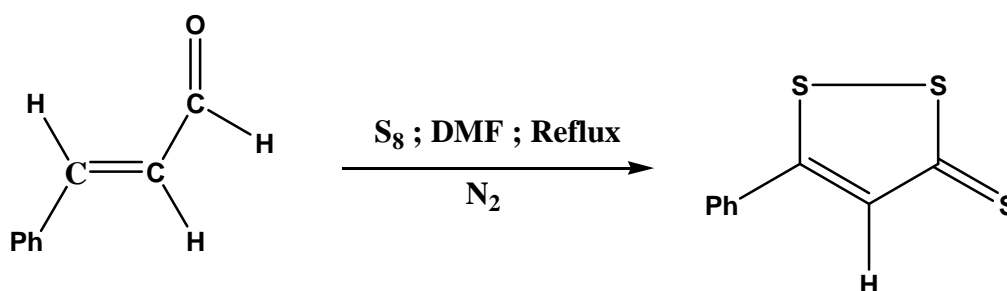
Les spectres de RMN ^1H et ^{13}C ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre à transformation de Fourier JEOL FX 90Q (^1H à 89,55 MHz et ^{13}C à 22,50 MHz). Les déplacements chimiques δ sont exprimés en partie par million (ppm) par rapport au tétraméthylsilane (TMS) utilisé comme référence interne. Les abréviations suivantes sont utilisées pour préciser la multiplicité des signaux : s (singulet), d (doublet), t (triplet), q (quadruplet), m (multiplet ou massif non analysable) et dd (double doublet). Les spectres de RMN ^{13}C ont généralement été enregistrés en découplage total.

I-3-1-4- Spectroscopie infrarouge (IR)

Les spectres IR ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre SHIMADZU IR435 ou à l'aide d'un spectromètre à transformation de Fourier NICOLET 205. Les échantillons ont été examinés en suspension dans le nujol entre deux pastilles de bromure de potassium. Les fréquences des bandes d'adsorption sont exprimées en cm^{-1} .

I-3-2- Préparation de la 5-phényl-1,2-dithiole-3-thione

Cette dithiolethione a été préparée par sulfuration du cinnamaldéhyde à l'aide du soufre selon la méthode décrite par Brown et Thompson [47].



I-3-2-1- Mode opératoire

A une solution de soufre (0,28 mole dans 100 ml de DMF) chauffée au reflux et sous azote, on additionne 0,053 mole de cinnamaldéhyde. Le chauffage est maintenu pendant 9

Premier Chapitre

heures. Après distillation du DMF sous pression réduite on ajoute 20 ml de toluène au résidu. La fraction insoluble est filtrée puis recristallisée dans l'éthanol.

I-3-2-2- Caractérisation

5-phényl-1,2-dithiole-3-thione

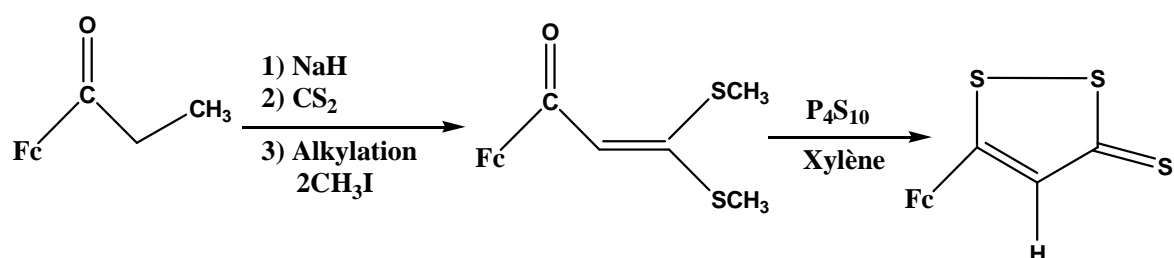
F = 122 °C (Lit. F = 120-123°C) [47]

RMN ^1H (89,55 MHz, CDCl_3 , $\delta\text{ppm/TMS}$) : 7,57 (m, 5H, Ph) ; 7,19 (s, 1H, H).

RMN ^{13}C (22,50 MHz, CDCl_3 , $\delta\text{ppm/TMS}$) : 215,48 C(3) ; 172,90 C(5) ; 134,85 C(4) ; 132,14 ; 131,57 ; 129,52 ; 126,85 (Ph).

I-3-3- Préparation de la 5-ferrocényl-1,2-dithiole-3-thione

Cette dithiolethione a été préparée par sulfuration de la 3,3-bis-méthylthio-1-ferrocényl-2-propène-1-one [48]. Cette dernière a été préparée au Laboratoire à partir de l'acétylferrocène.



I-3-3-1- Préparation de la 3,3-bis-méthylthio-1-ferrocényl-2-propène-1-one

I-3-3-1-1- Mode opératoire

Dans un ballon tricol, muni d'une ampoule à brome et balayé par un courant d'azote, de l'hydruure de sodium (0,02 mole) est mis en suspension dans 100 ml de DMF. L'ensemble est refroidi à 0 °C avant l'addition de 0,01 mole d'acétylferrocène. L'agitation est maintenue pendant 1 heure avant l'addition de 0,01 mole de CS_2 puis le milieu réactionnel est conservé à 0 °C pendant 1h30. Le dithiolate formé est ensuite alkylé par l'iodure de méthyle (0,02 mole). L'agitation est maintenue pendant 2 heures puis le mélange réactionnel est dilué dans 200 ml

Premier Chapitre

de solution HCl 0,5 N. Après extraction au chloroforme, et lavage à l'eau de la phase organique, cette dernière est séchée puis le solvant est distillé sous vide. Le résidu, recristallisé dans l'éthanol, fournit la propène attendue.

I-3-3-1-2- Caractérisation

3,3-bis-méthylthio-1-ferrocényl-2-propène-1-one

F = 132 °C (Lit. F = 132 °C) [48]

RMN ^1H (89,55 MHz, CDCl_3 , $\delta\text{ppm/TMS}$) : 2,53 (m, 5H, Ph) et 2,50 (2s, 6H, 2SMe) ; 4,20 (s, 5H, C_5H_5) ; 4,48 et 4,52 (2m, 4H, C_5H_4) ; 6,34 (s, 1H, CH).

RMN ^{13}C (22,50 MHz, CDCl_3 , $\delta\text{ppm/TMS}$) : 189,37 (CO) ; 161,02-134,85 (C=C) ; 81,61 - 72,35 - 71,68 - 69,83 - 69,60 - 69,10 (Fc) ; 17,31 - 14,99 (SCH_3).

I-3-3-2- Sulfuration de la 3,3-bis-méthylthio-1-ferrocényl-2-propène-1-one

I-3-3-2-1- Mode opératoire

Une solution xylénique de 3,3-bis-méthylthio-1-ferrocényl-2-propène-1-one est ajoutée, en 20 à 30 minutes, à une suspension fortement agitée de P_4S_{10} dans le xylène bouillant (112 g dans 600 cm³ pour 0,1 mole de 3,3-bis-méthylthio-1-ferrocényl-2-propène-1-one). Un chauffage au reflux est maintenu pendant une demi-heure. Après refroidissement et dilution par du toluène, la solution est filtrée puis abondamment lavée, d'abord par une solution de soude à 10% jusqu'à ce que la phase aqueuse ne soit plus colorée, puis à l'eau. Après séchage sur Na_2SO_4 , le solvant (xylène et toluène) est distillé puis le résidu est recristallisé dans l'éthanol.

I-3-3-2-2- Caractérisation

5-ferrocényl-1,2-dithiole-3-thione

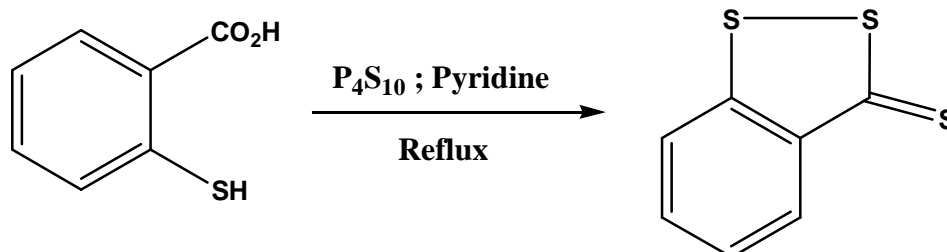
F = 163 °C (Lit. F = 162 °C) [48]

RMN ^1H (89,55 MHz, CDCl_3 , $\delta\text{ppm/TMS}$) : 4,23 (s, 5H, C_5H_5) ; 4,60 et 4,73 (m, 4H, C_5H_4) ; 7,23 (s, 1H).

RMN ^{13}C (22,50 MHz, CDCl_3 , $\delta\text{ppm/TMS}$) : 213,85 C(3) ; 176,78 C(5) ; 133,59 C(4) ; 74,91 - 72,28 - 71,26 - 68,76 (Fc).

I-3-4- Préparation de la 1,2-benzodithiole-3-thione

Cette dithiolethione a été préparée par sulfuration de l'acide-2-mercaptobenzoïque à l'aide de P₄S₁₀, selon le mode opératoire décrit par Klingsberg et Schreiber [49].



I-3-4-1-Mode opératoire

Une solution d'acide-2-mercaptobenzoïque (20 g) et de P₄S₁₀ (20 g) dans la pyridine est chauffée au reflux pendant 3 heures. Après refroidissement, la solution est diluée avec de l'eau puis filtrée. Le précipité est lavé avec de l'alcool, puis recristallisé dans le méthanol.

I-3-4-2-Caractérisation

1,2-benzodithiole-3-thione

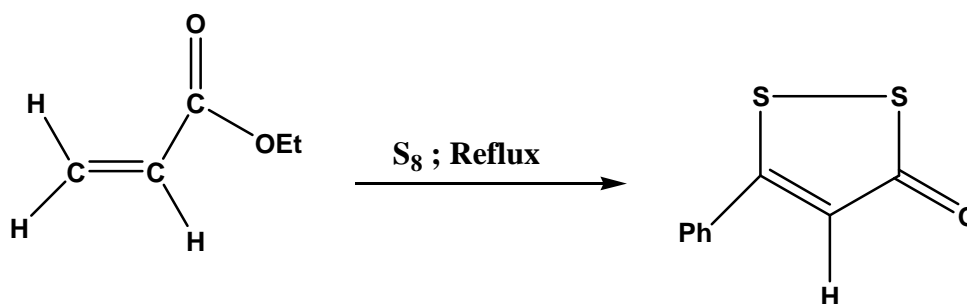
F = 94 °C (Lit. F = 92 °C) [49]

RMN ¹H (89,55 MHz, CDCl₃, δppm/TMS) : 8,15 – 8,27 (m, 4H).

RMN ¹³C (22,50 MHz, CDCl₃, δppm/TMS) : 216,54 C(3) ; 152,72 C(5) ; 140,65 C(4) ; 132,60 C(6) ; 125,90 C(9) ; 124,23 C(8) ; 128,34 C(7).

I-3-5-Préparation de la 5-phényl-1,2-dithiole-3-one

Cette dithiolone est préparée par sulfuration du cinnamate d'éthyle par le soufre selon le mode opératoire décrit dans la littérature [51].



I-3-5-1-Mode opératoire

Une suspension de 7,5 g de soufre dans 25 ml de cinnamate d'éthyle est chauffée à ébullition. Une fois que le soufre est dissous le milieu réactionnel est maintenu à ébullition pendant une heure. Après refroidissement, le milieu est dilué avec de l'éthanol. L'insoluble est filtré puis recristallisé dans l'éthanol.

I-3-5-2-Caractérisation

5-phényl-1,2-dithiole-3-one

F = 120 °C (Lit. F = 102-112 °C) [51]

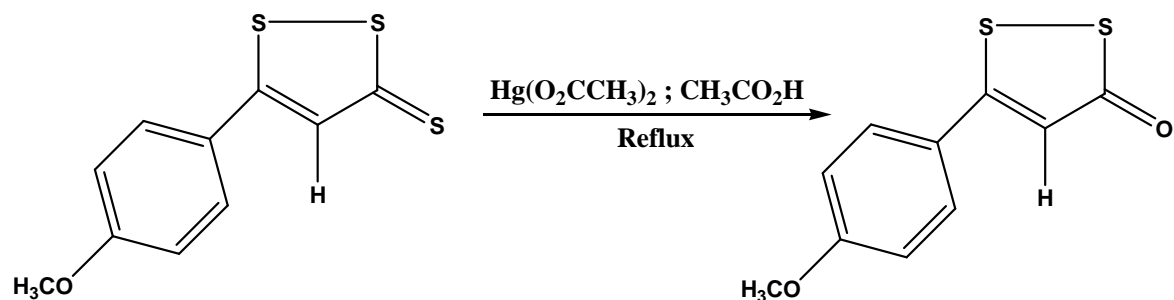
RMN ^1H (89,55 MHz, CDCl_3 , $\delta\text{ppm/TMS}$) : 7,52 (m, 5H, Ph) ; 6,83 (s, 1H, H).

RMN ^{13}C (22,50 MHz, CDCl_3 , $\delta\text{ppm/TMS}$) : 193,73 (C(3)) ; 170,09 (C(5)) ; 132,35 ; 131,70 ; 129,29 ; 126,34 (Ph) ; 117,64 (C(4)).

IR (nujol, cm^{-1}) : 1646 (C=O).

I-3-6-Synthèse de la 5-(4-méthoxyphényl)-1,2-dithiole-3-one

Ce composé est préparé, à partir de la sulfarlem, par désulfuration à l'aide d'un sel mercurique [48].



I-3-6-1-Mode opératoire

Une solution de 5-(4-méthoxyphényl)-1,2-dithiole-3-thione dans l'acide acétique (1 g pour 50 cm³) est chauffée au reflux, puis on ajoute, toutes les dix minutes, de l'acide mercurique (quatre fois 0,5g). Le chauffage est maintenu jusqu'à la disparition de la 5-(4-méthoxyphényl)-1,2-dithiole-3-thione. Après refroidissement et filtration du précipité noir de sulfure mercurique, l'acide acétique est distillé. Le résidu est dissous dans un solvant, le résidu est recristallisé dans l'éthanol.

I-3-6-2-Characterisation

5-phényl-1,2-dithiole-3-one

F = 122 °C (Lit. F = 120 °C) [48]

RMN ¹H (89,55 MHz, CDCl₃, δppm/TMS) : 7,58 – 7,60 (d, 2H) ; 6,98 – 7,00 (d, 2H, H) ; 6,77 (s, 1H, H) ; 3,93 (s, 3H, OCH₃).

RMN ¹³C (22,50 MHz, CDCl₃, δppm/TMS) : 194,11 (C(3)) ; 170,05 (C(5)) ; 124,99 (C(4)) ; 116,18 ; 127,75 – 127,98 ; 114,95 – 114,95 – 114,85 ; 162,45 (Ph) ; 55,54 (OCH₃).

IR (nujol, cm⁻¹) : 1732 (C=O).

I-3-7-Synthèse des cations-3-méthylthio-1,2-dithiole-yliums

I-3-7-1-Mode opératoire

Dans une erlenmeyer de 250 ml contenant une quantité de dithiolethiones correspondantes dissoutes dans le minimum de toluène. Munir l'erlenmeyer d'un réfrigérant à reflux et porter dans un bain d'eau à une température moins de 40 °C et sous agitation jusqu'à l'homogénéité de solution puis ajouter un excès d'iodure de méthyle ou de sulfure de méthyle. Le chauffage à la température de 35 °C et maintenu pendant quatre heures. Après refroidissement la solution est diluée par l'éther éthylique. Le précipité formé, lavé à l'éther éthylique.

I-3-7-2-Characterisation

a- Cation-3-méthylthio-5-(4-méthoxyphenyl)1,2-dithiole-ylum

F = 259 °C

b- Cation-3-méthylthio-5-phényl-1,2-dithiole-ylum

F = 172 °C

Remarque :

Les autres composés non synthétisés et étudiés dans le deuxième et le troisième chapitre ont été délivrés par le Laboratoire de Chimie Analytique, U.F.R. des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques Université de Rennes-1 (France).

Deuxième Chapitre

***Électropolymérisation de l'aniline en présence
de quelques composés 1,2-dithioles***

Deuxième Chapitre

II-Introduction

II-1-Polymères conducteurs

Les polymères organiques conducteurs ont fait l'objet de nombreuses études durant ces dernières années, puisque plusieurs articles les concernant ont été publiés.

Généralement, ces polymères sont caractérisés par des chaînes conjuguées présentant une alternance de simples et de doubles voire de triples liaisons le long de leur squelette. De ce fait, ils possèdent une structure électronique particulière qui conduit à une délocalisation des électrons π le long de la structure chimique et qui est à l'origine des propriétés uniques de ces chaînes. Ce critère est nécessaire pour qu'un polymère présente un bon comportement électrochimique. Ces matériaux sont convertis à la forme électriquement conductrice ou dopée par la réaction d'oxydation ou de réduction, l'équilibre de charge est accompli par l'incorporation d'un contre ions dans la matrice du polymère.

Plusieurs méthodes de synthèse ont été décrites pour préparer les polymères conducteurs. Cette diversité a mené à préparer différents types de polymère et améliorer les propriétés de ces matériaux. Parmi, ces polymères le polyacétylène (PAC) étant relativement peu stable, la recherche s'est plutôt orientée vers les polycycles aromatiques tels que le polyparaphénylène (PPP), le polypyrrole (PPy), le polythiophène (PTh) ou encore la polyaniline (PANI) (Fig. 3) et leurs dérivés peuvent être synthétisés par voie chimique que par voie électrochimique par polymérisation radicalaires cathodiques dans laquelle le monomère est oxydé en un espèce cationique radicalaire suivi d'un réarrangement des radicaux pour former la chaîne du polymère. La polymérisation électrochimique est généralement employée, les méthodes utilisées sont ; 1- galvanostatiques (courant constant) - 2- potentiostatiques (potentiel constant) -3- voltampérométriques (balayage cyclique des potentiels).

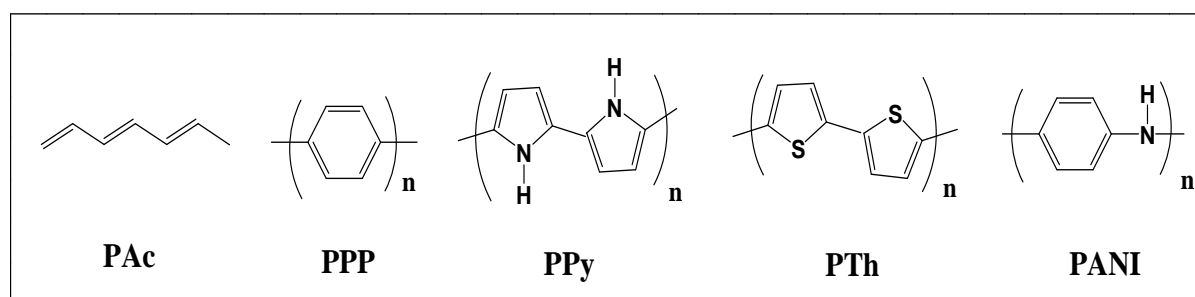


Figure 3 : Représentation des principaux polymères conducteurs électroniques possédant un système π conjugué.

Deuxième Chapitre

La plupart des polymères synthétisés par voie électrochimique présentent une mauvaise résistance mécanique, cela empêche leurs applications à l'échelle industrielle. Il a été démontré que la copolymérisation est l'une des méthodes les plus efficaces pour améliorer la résistance des polymères produits par voie électrochimique.

L'incorporation des particules organiques en films de polyaniline et copolymères de polyaniline conducteurs a attiré ces dernières années une attention considérable due à la possibilité de conception des matériaux composites organiques/polymère avec de diverses propriétés [52-56]. Le développement de batteries rechargeables peu coûteuses et semi-conductrices est d'une importance technologique. Une condition principale de telles batteries est la densité d'énergie élevée par le stockage électrochimique dans les électrodes. Dans cette considération, l'utilisation des matériaux organiques a attiré l'intérêt, car elle combine la capacité d'énergie théorique élevée avec le bas poids et la bonne résistance mécanique.

La polyaniline (PANI) a été employée par Hitachi-Maxell pour les dépôts antistatiques pour la fabrication des disquettes de ferrite de baryum 4MB (Friend, 1993). Ces polymères ont été utilisés aussi comme protecteur des métaux vis-à-vis du problème de corrosion. Jang et Ishida ont travaillé sur la protection du cuivre utilisant un nouvel agent polymérique (le polyvinylimidazole et le polyallylimidazole) [57], d'autres travaux ont été faits sur la protection des alliages de l'aluminium et les matrices métalliques composites [58].

Les polymères conducteurs peuvent être également synthétisés par voie chimique en utilisant un oxydant approprié. Dans ce cas, le matériau polymère est obtenu sous forme de poudre. Le tableau 6 résume quelques applications de polyaniline dans différents secteurs technologiques.

Polymères conducteurs	Applications
Polyaniline et polyaniline substituée	<ul style="list-style-type: none">- Affichage électrochromique- Batterie rechargeable- Capteurs électrochimiques- Capteurs- Protection anticorrosion- Photolithographie

Tableau 6 : Application de polyaniline

Deuxième Chapitre

II-2-Polyaniline

La polyaniline a été toujours l'objet de nombreux travaux de recherche du fait de sa bonne conductivité mixte ionique et électronique située à un très haut niveau ($-10^2 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ pour la conductivité électronique). De plus, la conductivité électrique a la particularité d'être dépendante du degré d'oxydation et de protonation du polymère qui se présente ainsi sous une variété de formes différentes. Enfin, la polyaniline présente également des propriétés électrochimiques qui ont été étudiées tant en milieu aqueux qu'en milieu organique [59-61].

L'état le plus réduit est représenté par le dérivé leucoéméraldine (Leuco), la forme moitié réduit (50% réduit et 50% oxydée), existe sous forme non protonée (éméraldine base) et protonée (éméraldine sel), et la forme la plus oxydée de la polyaniline est la pernigraniline (figure 4).

Chacune de ces formes pouvant être synthétisées soit par voie chimique, le matériau obtenu se présente sous forme de poudre, soit par voie électrochimique le polymère est synthétisé sous forme de films minces par oxydation ménagée de l'aniline sur une électrode [62].

L'oxydoréduction électrochimique de la PANI fait intervenir deux systèmes. Un système réversible aux potentiels les plus faibles correspond au système leucoéméraldine/éméraldine [59] et un système relatif au couple éméraldine/pernigraniline [63,64] qui peut être irréversible puisque lié à la dégradation du polymère. Cette dégradation est attribuée à la rupture de la liaison chimique dans la chaîne du polymère [65].

Pour montrer les différents échanges ioniques intervenant dans le mécanisme réactionnel de l'oxydoréduction du couple leucoéméraldine/éméraldine, des études ont été menées sur microbalance à quartz [66,67], par microscopie électrochimique à balayage de potentiel (SECM) [68,69] ou en suivant les concentrations des différentes espèces solubles dans la couche de diffusion [70,71]. Elles ont mis en évidence l'échange du proton et du contre-ion lors de la réaction redox. Il a été montré également que le mécanisme mis en jeu est à la fois fonction du pH et de la force ionique de la solution [66,72,73]. Selon ces résultats, l'oxydation de la leucoéméraldine en éméraldine est couplée à une expulsion de proton aux faible pH ($\text{pH}<0$) et à une insertion d'anion aux plus fortes valeurs de pH ($\text{pH}>2$).

Plusieurs schémas réactionnels ont été proposés par différents auteurs qui tiennent plus ou moins compte de l'échange des espèces ioniques qui interviennent dans la réaction électrochimique. Le premier mécanisme redox proposé est associé à un processus d'addition/élimination de protons et d'électrons (Mohilner) [74,75] (figure 5a). Cependant,

Deuxième Chapitre

Kitani [76] et Orata [77] ont montré que ce mécanisme implique l'insertion d'anions X^- pour neutraliser les charges positives dues aux équilibres acide/base associés aux groupements azotés. Un autre mécanisme est proposé par Kobayashi [78], faisant également intervenir des équilibres acide/base, mais suppose que la réaction d'insertion des anions précède la réaction redox (figure 5b). Par contre, sur le plan mécanistique, ces auteurs ne différencient pas les chemins réactionnels en oxydation et en réduction et n'expliquent pas la dissymétrie des pics anodiques et cathodiques.

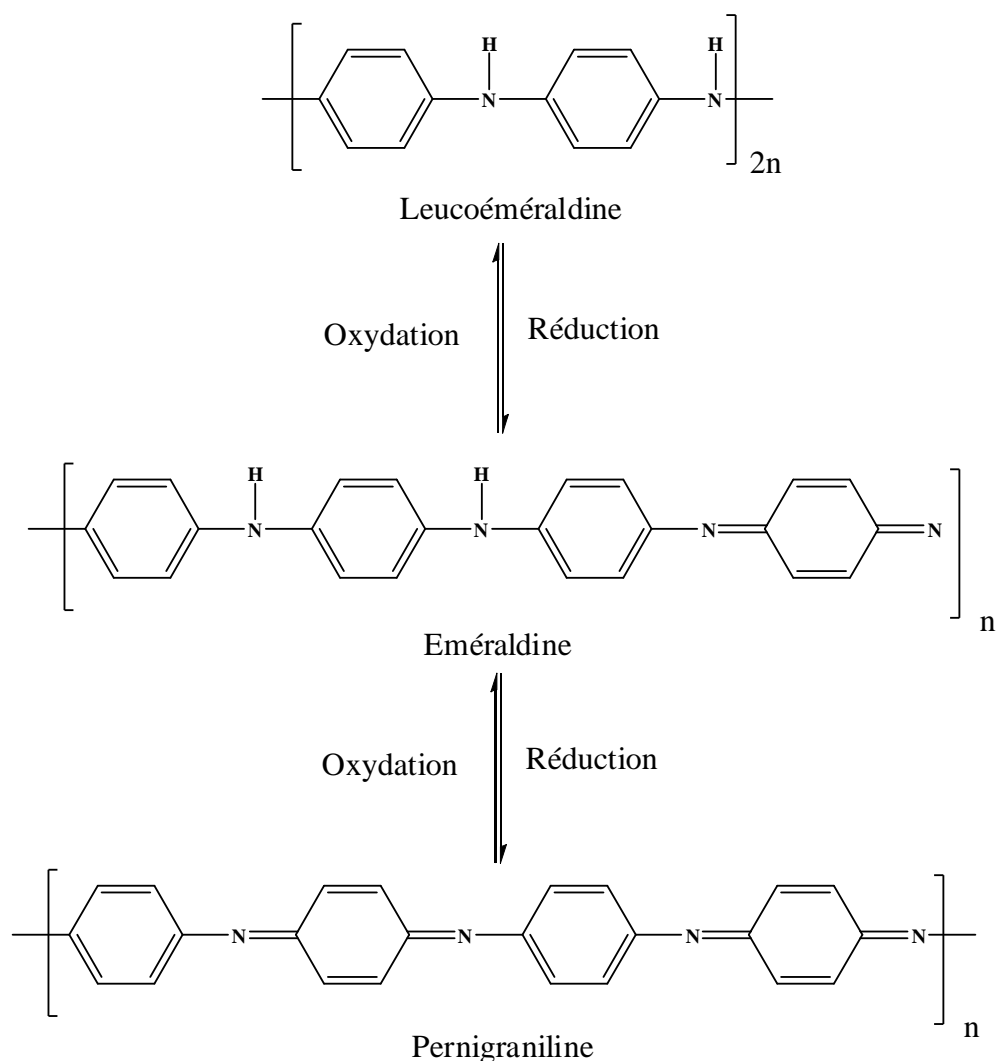


Figure 4: représentation générale de la polyaniline et de ses diverses formes redox.

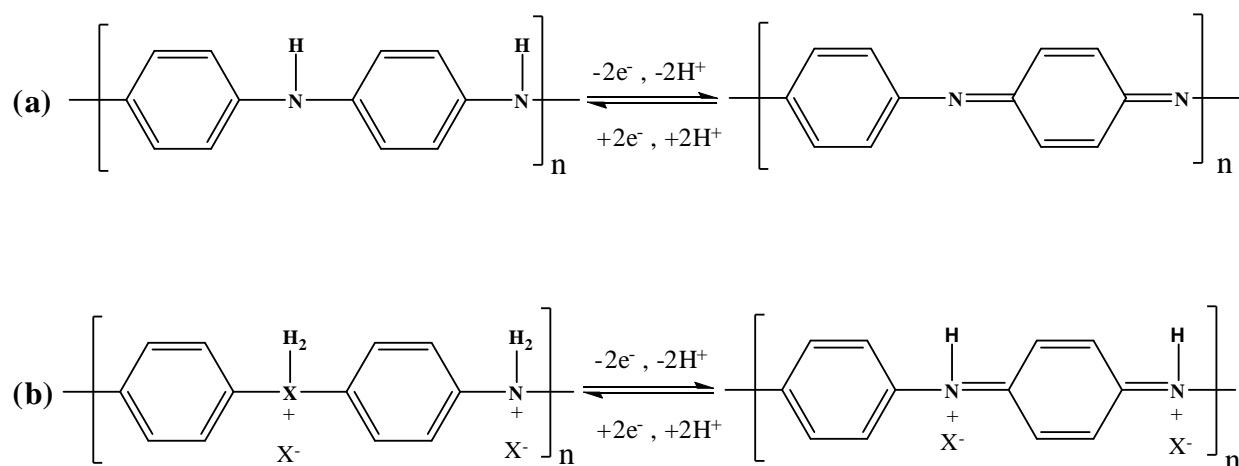


Figure 5: Mécanisme redox associé au système leucoéméraldine/éméraldine

a - selon Mohilner [74], **b** - selon Kobayashi [78]

Les propriétés antioxydantes des 1,2-dithiole-3-thiones sont bien établies [6,32,79,80]. Le Sulfarlem[®] ou trithioanéthole 4 est en particulier connu pour ses propriétés antiradicalaires, inductrices du glutathion et cytoprotectives vis-à-vis de différents toxiques. Plus récemment, le Sulfarlem[®] a fait l'objet d'une nouvelle application thérapeutique comme chimioprotecteur du cancer de poumon [17]. Il nous a semblé intéressant d'étudier l'effet antiradicalaire du Sulfarlem[®] et de quelques dérivés dithioliques en les impliquant dans une réaction radicalaire comme l'électropolymérisation de l'aniline. Nous avons étudié par voltammétrie cyclique la polymérisation de l'aniline en milieux eau / solvant organique et en présence des dérivés dithioliques suivants. Ces composés présentent une action notable sur la cinétique de polymérisation de l'aniline et sur la structure des co-polymères obtenus. Ces derniers ont été analysés et observés par microscopie électronique à balayage.

II-3-Produits chimiques

Les composés chimiques utilisés au cours de notre travail étaient les produits commerciaux suivants : aniline C₆H₇N (99,8% ; Acros organics), acide sulfurique H₂SO₄ (96% ; Carlo-Erba), acétonitrile CH₃CN (99,9% ; Fluka), acide chlorhydrique HCl (37% ; Merck), Tétra butyleammonium tétrafluoroborate (Bu₄NF₄B) (98% ; Fluka) et diméthylformamide DMF (99,9% ; Fluka).

Deuxième Chapitre

Les 1,2-dithioliques **1** étudiés dans ce chapitre ont été préparées selon les méthodes décrites dans la littérature. Ces préparations sont réalisées par sulfuration, à l'aide du soufre ou de P_4S_8 , de divers précurseurs. Les dithioles ont été caractérisées à l'aide des méthodes spectroscopiques classiques. Les modes opératoires suivis et les caractéristiques des composés préparés sont détaillés dans le premier chapitre.

II-4-Techniques expérimentales

Au cours de notre travail, les techniques suivantes ont été utilisées lors de la synthèse ou pour caractériser les produits préparés.

La voltammétrie cyclique a été utilisée pour suivre la cinétique (voir le troisième chapitre). Les polymères obtenus ont été analysés et observés par la microscopie électronique à balayage (MEB). Pour la caractérisation de couches minces l'instrument MEB utilisé était un JEOL modèle « JSM-6301F Scanning Microscope » au centre de Microscopie Electronique à Balayage et micro-Analyse de l'Université de Rennes.

II-5-Electrode modifiée par un film de polyaniline

Beaucoup de travaux ont porté sur la modification d'une électrode par le dépôt d'un polymère contenant ou non une espèce électroactive. Le dépôt peut être réalisé par immersion de l'électrode dans un solvant solubilisant le polymère, ou par évaporation sur une électrode d'une goutte de cette solution. Les polymères utilisés dans cette procédure sont pour la plupart non-conducteur électronique. Le dépôt du polymère conducteur peut se faire par électropolymérisation directement sur l'électrode.

Les synthèses électrochimiques sont effectuées dans des solvants aqueux-organiques en présence d'acide sulfurique, en utilisant des montages à trois électrodes : une électrode de travail (ET) qui sert à oxyder le polymère, une électrode de référence (Ref) pour contrôler le potentiel de l'électrode de travail et une contre-électrode (EC) qui permet le passage du courant (figure 6). Les synthèses sont effectuées sous atmosphère inerte (azote) et sous la température ambiante.

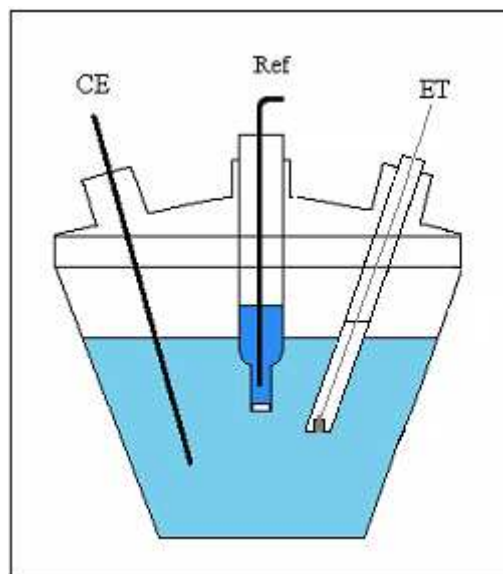


Figure 6 : représentation schématique d'une cellule électrochimique.

Dans notre cas, l'électropolymérisation est particulièrement adoptée au dépôt de la polyaniline sur une électrode de carbone vitreux (CV) ou de platine (Pt). Le film de polyaniline a été réalisé à partir d'une solution aqueux-organique $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$ (1/4) de 0,1M d'aniline et 0,5M d'acide sulfurique sur une électrode de CV (2mm de diamètre) ou de Pt (2mm de diamètre). L'électropolymérisation s'effectue en 25 cycles de balayage de potentiel entre -0,1 et 0,9 V/ECS à $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. A la fin de l'électrodéposition, la polyaniline est sous la forme d'éméraldine sel, dopée par des ions SO_4^{-2} (Eméra. SO_4^{-2}).

L'état final des chaînes de polyaniline formées par électropolymérisation dépend grandement des paramètres expérimentaux. Suivant la nature de l'électrode, l'intensité du courant, la température, le solvant utilisé (aqueux, organique ou mixte), la concentration en monomère. En fin, la quantité de polymère est généralement faible et inférieur à celle obtenue par la synthèse chimique.

Malgré tout, ce type de polymérisation est encore fréquemment utilisée car sa mise en œuvre est pratique et ne nécessite aucune purification du produit.

II-6-Synthèse de poudre de polyaniline

La polyaniline est synthétisée par oxydation de l'aniline en utilisant le persulfate d'ammonium [81, 82]. Une solution 0,1M d'aniline en milieu HCl 1M est ajoutée à une solution de persulfate d'ammonium 0,5M. Le milieu réactionnel de couleur rouge est agité pendant 16 heures. La réaction qui se produit est une polymérisation radicalaire cationique au cours de laquelle le persulfate d'ammonium oxyde l'aniline en une réaction radicalaire en chaîne pour conduire à la polyaniline.

La solution obtenue est filtrée sur un Büchner et le précipité vert est récupéré et lavé à l'acide chlorhydrique 1M jusqu'à décoloration du filtrat. Le solide restant sur le filtre qui est de l'éméraldine sel (dopé par des ions chlorure, Eméra, Cl^{-1}), est placé dans un dessiccateur pendant 24 heures à 40°C.

a)- Préparation de l'éméraldine base (Eméra)

Une partie de la poudre obtenue précédemment (éméraldine sel) est alors introduire dans une solution de soude 0,5M sous agitation pendant une heure, l'opération permet conjointement d'éliminer les ions chlorures présents comme contre-ions dans la polyaniline et de déprotoner les fonctions imines. Le milieu réactionnel devenu violet est ensuite lavé à l'eau jusqu'à pH neutre pour obtenir une autre forme de la polyaniline, l'éméraldine base (Eméra. base).

b)- Préparation de la leucoéméraldine (Leuco)

La leucoéméraldine qui est la forme la plus réduite de la polyaniline est préparée à partir de l'éméraldine base. La poudre obtenue précédemment est introduite dans une solution d'hydrazine dans un rapport massique 2,5 pour 1 (hydrazine/éméraldine base) et une agitation est maintenue pendant une heure. L'hydrazine agit ici comme réducteur de l'éméraldine base. Enfin, un lavage à l'acétone est effectué, puis la poudre bleue de leucoéméraldine (Leuco) obtenue est séchée au dessiccateur.

Deuxième Chapitre

II-7-Méthodes électrochimiques pour l'étude de matériaux en poudre

II-7-1-Electrodes composites

L'étude des matériaux en poudre est actuellement effectuée au moyen d'une électrode composite, également appelée électrode à poudre de graphite. Le matériau est mélangé dans des proportions variées à du graphite ou noir de carbone qui sont de bons conducteurs électriques. Parfois, il faut ajouter un liant de type polymère pour améliorer la tenue mécanique du mélange. Le mélange est pressé sur une grille d'inox qui sert de collecteur de courant et qui est suffisamment inerte électrochimiquement dans les gammes de potentiel étudié.

Ces électrodes présentent une surface géométrique de l'ordre du cm^2 et une épaisseur de quelques fractions de millimètre. Il faut également noter que l'aire de l'interface électrochimique dépend de la surface spécifique du matériau. En outre, elles présentent une chute ohmique intrinsèque R^*i importante (R est la résistance rencontrée par le courant i au cours de son trajet) et des courants capacitifs $C^*(dE/dt)$ de grande intensité (C et dE/dt sont respectivement la capacité totale de la double couche et la variation de potentiel de l'électrode en fonction du temps). Il faut également noter que ces phénomènes parasites provoquent une déformation importante des signaux électrochimiques. Pour qu'un voltampérogramme soit exploitable, les vitesses de balayage ne doivent pas dépasser 0,5 mV/s pour les milieux aqueux, et à quelques $\mu\text{V/s}$ pour les milieux organiques.

Pour éliminer ces inconvénients, l'interface électrochimique doit être réduite, comme pour les ultramicroélectrodes utilisées pour les systèmes redox solubles. Ceci implique la mise en œuvre de micro quantités de matériaux.

II-7-2-Microélectrode à cavité (MEC)

La microélectrode à cavité (figure 7) est apparue il y a une dizaine d'années et se développe en France dans le cadre du réseau UMEC/CNRS à la suite d'une collaboration avec le Pr. C. S. Cha responsable du Laboratoire d'Electrochimie de l'Université de Wuhan Chine [83].

Elle permet l'étude électrochimique des matériaux en poudre sur des quantités de matière très faible. Les faibles dimensions réactionnelles permettent d'étudier des processus se déroulant à

Deuxième Chapitre

la surface des grains en manipulant des courants de l'ordre du microampère, voire quelques dizaines de nano ampères.

II-7-3-Caractéristiques de la MEC

Le corps de l'électrode est un tube de verre dont la tête est constituée par une masse de verre cylindrique fondue enrobant un fil de platine ou d'or de 25 à 60 micromètres de diamètre (figure 7).

L'extrémité du fil de platine ou d'or débouche au fond d'une microcavité cylindrique ayant le même diamètre que ce fil et une profondeur de 10 à 30 micromètres. Le diamètre externe de l'électrode est d'environ 8 mm et sa hauteur totale est comprise entre 10 à 15 cm. Ces dimensions permettent de la manipuler facilement, pour remplir la microcavité, on utilise cette électrode comme un pilon après avoir étalé le matériau sur un support plan de dureté appropriée (plaque de verre).

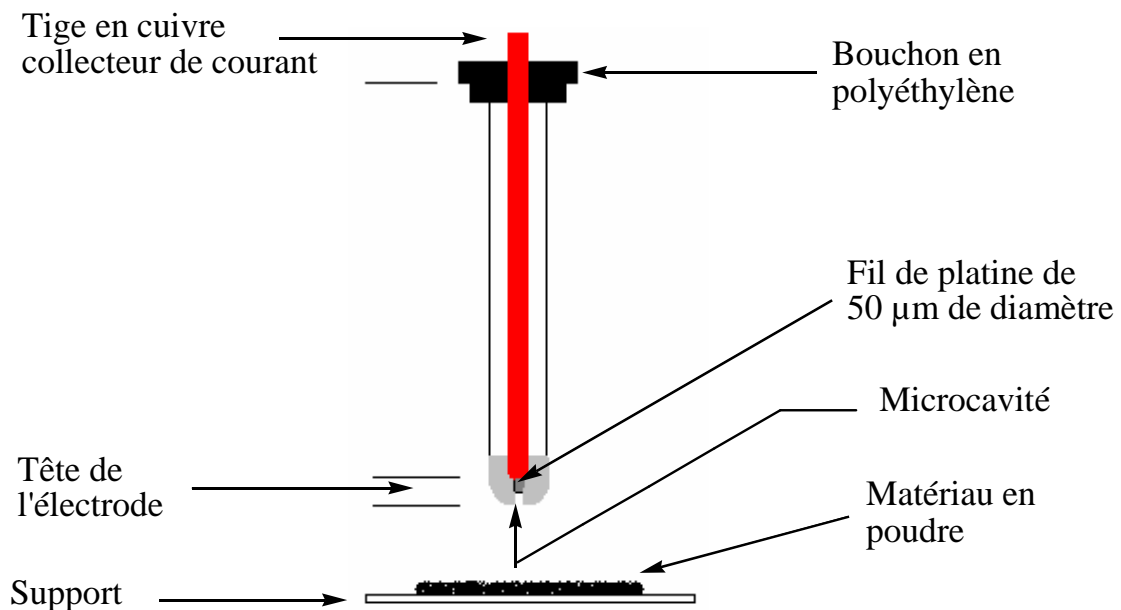


Figure 7 : Vue en coupe d'une microélectrode à cavité.

Deuxième Chapitre

II-8-Etude électrochimique de la PANI en poudre avec la MEC

A titre de comparaison, la figure 8 montre l'évolution des voltammogrammes enregistrés pour les deux formes de polyaniline synthétisée par voie chimique (leucoéméraldine, éméraldine) avec une microélectrode à cavité ($\Phi = 50 \mu\text{m}$, $h = 17 \mu\text{m}$) en milieu mixte (aqueux-organique) $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$ d'acide sulfurique 0,5 M. Un balayage multicyclique conduit à des voltammogrammes qui restent inchangés et qui sont pratiquement identiques d'une forme de polyaniline enregistrée sur une électrode modifiée par un film de polyaniline (figure 8). Les légères différences d'intensité observées sont dues à des quantités de polyaniline dans la cavité.

Il est nécessaire après chaque utilisation de vider et nettoyer la cavité. Ceci s'effectue par traitement en bac à ultrason en plongeant successivement la MEC dans une solution de HNO_3 1M puis H_2O_2 30% et enfin dans de l'eau distillée ; ceci pendant 3 minutes pour chaque bain. La qualité de ce nettoyage peut être vérifiée en traçant un voltampérogramme cyclique avec la MEC « vide » dans l'acide sulfurique 0,5M. L'obtention d'une réponse classique pour une électrode de platine dans ce milieu (figure 9), faisant apparaître les pics d'adsorption et de désorption du système de l'hydrogène ainsi que les pics de formation et de réduction d'oxyde de platine, permet de vérifier si le nettoyage est correct.

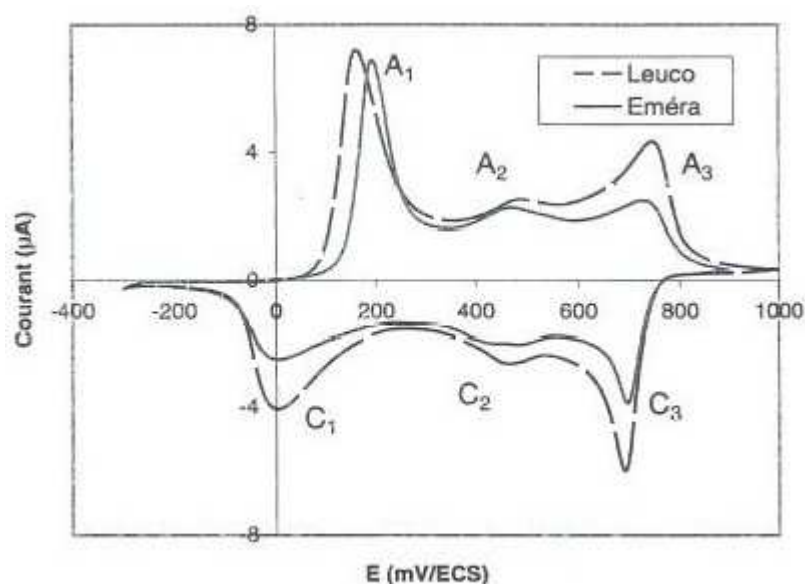


Figure 8 : Voltampérométrie cyclique de la polyaniline préparée par voie chimique avec une MEC ($\Phi = 50\mu\text{m}$, $h = 17\mu\text{m}$) dans un milieu mixte de 0,5 M H_2SO_4 à $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$.

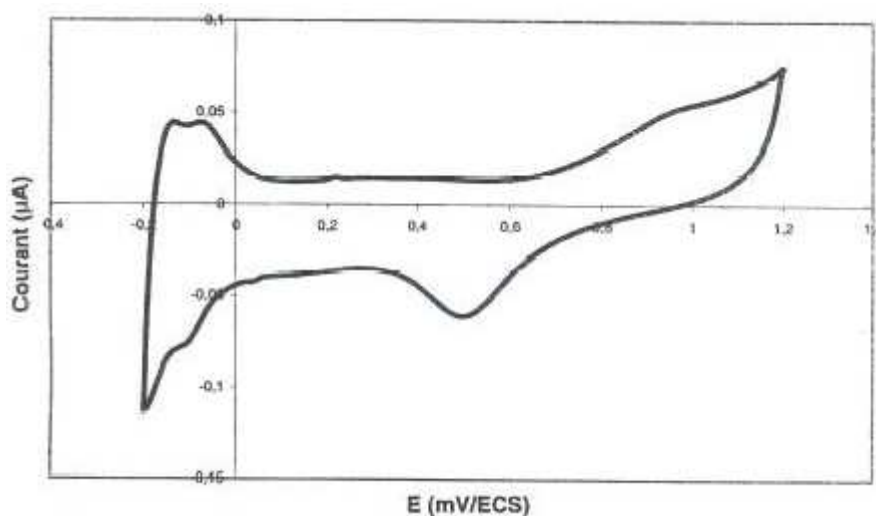


Figure 9 : Comportement d'une MEC ($\Phi = 50\mu\text{m}$, $h = 17\mu\text{m}$) vide dans H_2SO_4 0,5 M à $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ en voltammétrie cyclique.

II-9-Analyse spectroélectrochimique

Les voltammogrammes représentés sur la figure 10 et 11 ont été obtenus à $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ sur une électrode de carbone vitreux (CV) de 2 mm de diamètre en milieu mixte (aqueux-organique) $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$ (1/4), le balayage des potentiels s'effectue d'abord vers l'oxydation. Il est caractérisé par deux pics d'oxydation A1 et A2 et deux pics de réduction C1 et C2 dissymétriques, comparables à ceux décrits dans la littérature pour des films de polyaniline [84, 85], ce qui permet de définir leurs caractéristiques ; l'intensité des pics i_{px} , le potentiel des pics E_{px} , la largeur de mi-hauteur des pics W_{px} et la surface des pics Q_x (correspondant à la quantité de moles échangée ; avec A₁, A₂, A₃, C₁, C₂ et C₃)

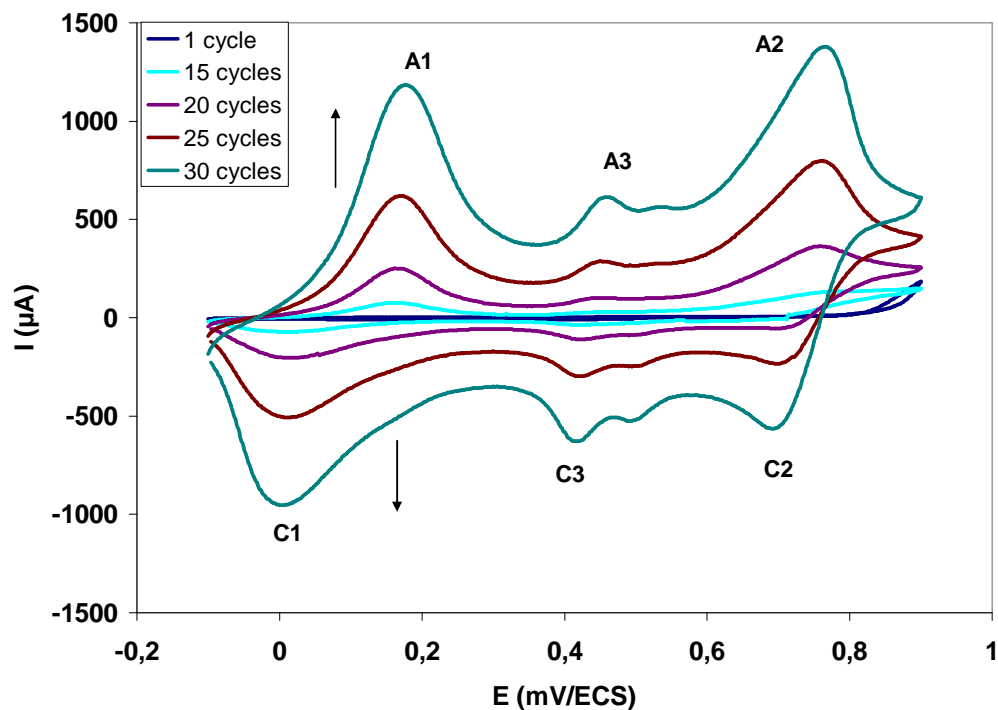


Figure 10 : Voltampérométrie cyclique de la polyaniline préparée sur une électrode stationnaire de CV à partir d'une solution mixte $\text{H}_2\text{O} / \text{CH}_3\text{CN}$ (1/4) de 0,1M d'aniline, 0,5M d' H_2SO_4 ($0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$; 20°C).

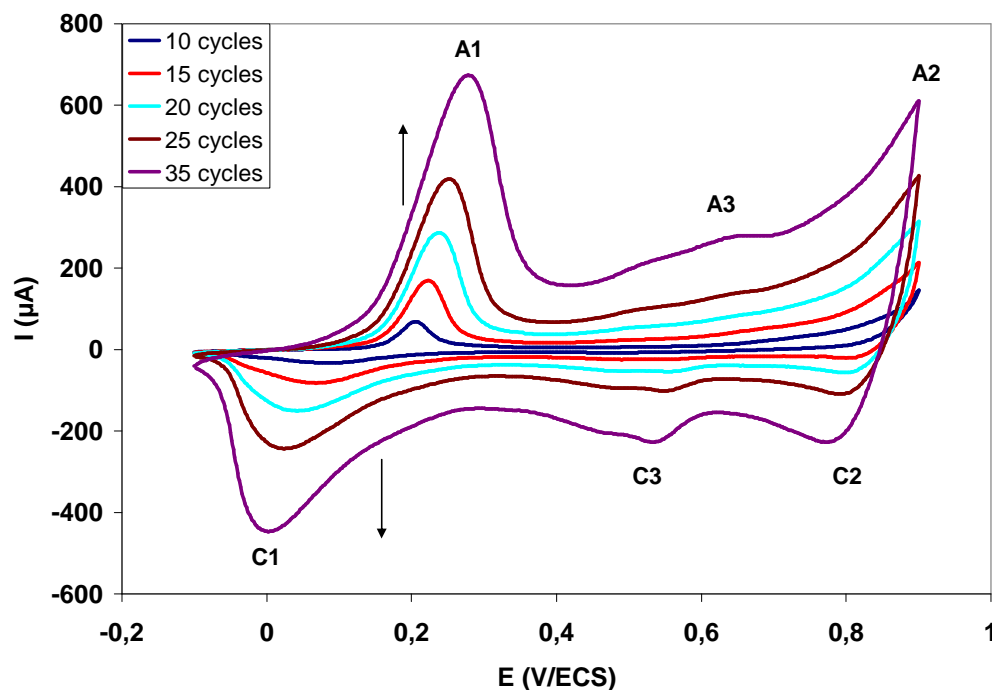


Figure 11 : Voltampérométrie cyclique de la polyaniline préparée sur une électrode tournante de CV dans les mêmes conditions que l'électrode stationnaire.

Deuxième Chapitre

Le voltammétrie cyclique obtenu présente sur la figure 10 trois processus d'oxydation et trois processus de réduction lors de balayage du PANI entre -0,1 à +0,9 V/ECS. Le premier processus d'oxydation (pic A1), situé à +0,19 V/ECS, est associé au passage de la forme complètement réduite du polymère, appelée leucoéméraldine, à la forme mi-oxydée, appelée éméraldine. Le troisième processus d'oxydation (pic A2), situé à +0,78 V/ECS, est dû au passage de la forme éméraldine à la forme complètement oxydée, appelée pernigraniline. Puisque les deux processus d'oxydation (A1 et A2) de la polyaniline sont réversibles, on observe trois autres processus associés à la réduction du polymère. D'abord, il y a le passage de la forme pernigraniline à la forme éméraldine (pic C2) à +0,69 V/ECS, et le passage de la forme éméraldine à la forme leucoéméraldine (pic C1) situé à -0,01 V/ECS. Dans nos conditions d'étude (0,5M H₂SO₄) où le pH est compris entre 0 et 0,5, les formes éméraldine et leucoéméraldine sont protonées, le schéma réactionnel généralement admis pour ce système redox est représenté sur la figure 12 où le transfert d'électron a lieu entre la forme de la leucoéméraldine (50% des fonctions imino) et la forme sel de l'éméraldine. Dans ces conditions de pH, l'anion dopant (X⁻), compensateur de charge des sites protonés, est principalement HSO₄⁻ puisque le pKa HSO₄⁻/SO₄²⁻ est égal à 1,9 [86].

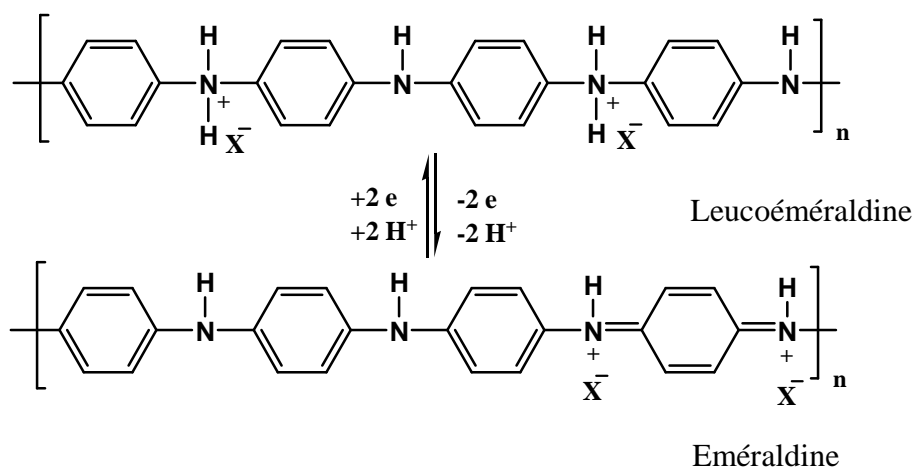


Figure 12 : Mécanisme redox du système leucoéméraldine/éméraldine.

Le couple A2 et C2 correspond au système redox éméraldine/pernigraniline, la pernigraniline étant la forme la plus oxydée de la polyaniline. Le mécanisme admis pour ce

Deuxième Chapitre

système fait intervenir également 2 électrons par motif élémentaire de PANI et peut s'écrire selon le schéma réactionnel suivant (figure 13):

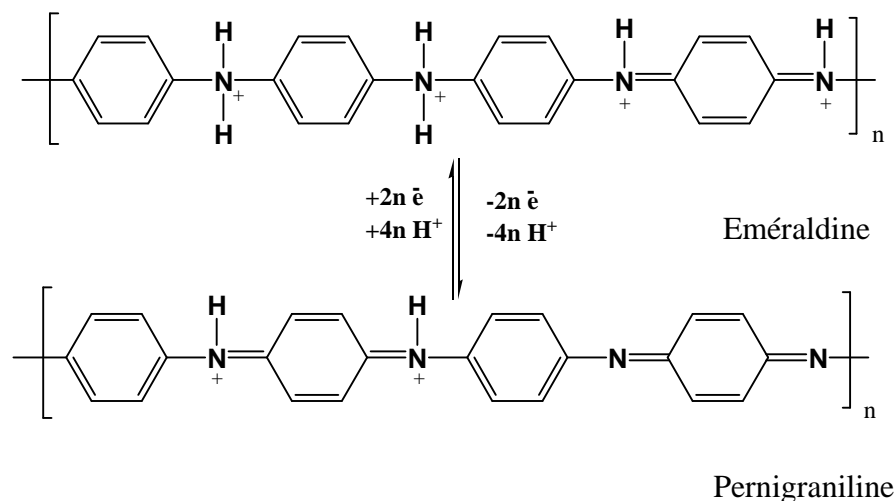


Figure 13 : Mécanisme redox du système éméraldine/pernigraniline.

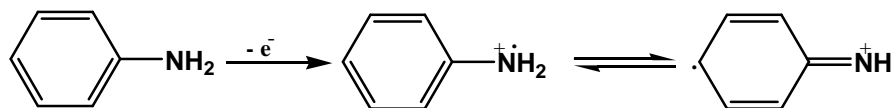
Quant au système redox A3/C3 de faible intensité situé à environ +0,47 V/ECS, ceci se traduit par une évolution irréversible des voltammogrammes correspondant à une dégradation du polymère. Il a été montré que cette évolution est attribuable à la formation de p-benzoquinone par hydrolyse de la fonction imine. Le système A3/C3 est donc attribuable au système redox des produits de dégradation de la polyaniline quinone/hydroquinone [87, 88].

II-10-Mécanisme de l'électropolymérisation

Le mécanisme de polymérisation est initialisé par l'oxydation électrochimique de monomère à la surface de l'électrode, ce qui crée autour de l'électrode une couche de monomère sous forme de radicaux cations (schéma II). L'étape suivante est le couplage chimique de deux radicaux cations, qui conduit à un dimère après la perte de deux protons. Les radicaux cations se combinent, essentiellement en para, pour former un dimère. Le dimère est ensuite réoxydé au contact de l'électrode, formant de nouveau un radical cation susceptible de se coupler avec un autre radical cation, et ainsi de suite. Lorsque les chaînes ainsi formées deviennent insolubles, elles précipitent à la surface de l'électrode et forme un film, comme représenté dans le schéma III.

Deuxième Chapitre

I- Oxydation de l'aniline.



II- Combinaison des radicaux cations.

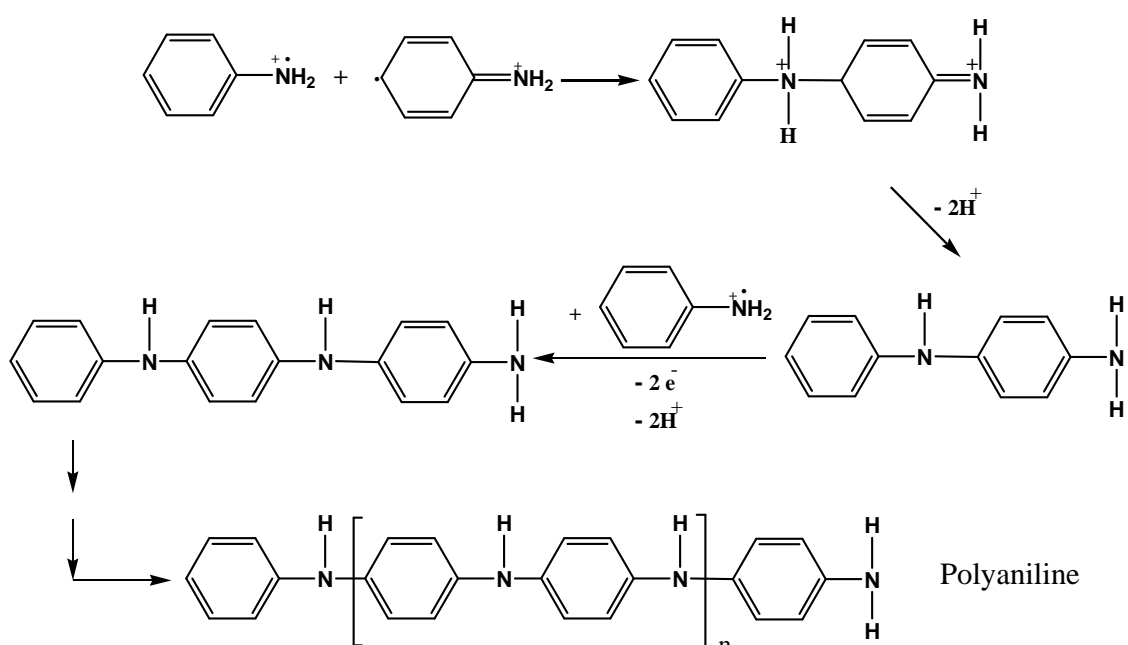


Schéma 1 : Mécanisme de l'électropolymérisation de l'aniline.

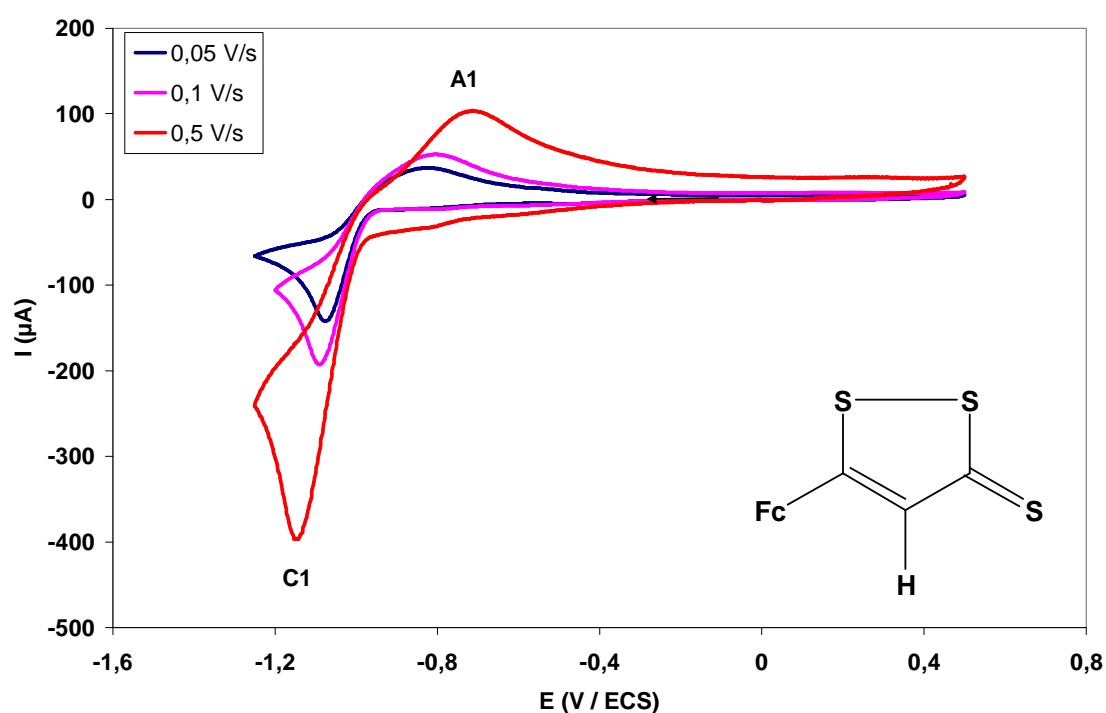
II-11-Comportement électrochimique de 5-ferrocényl-1,2-dithiole-3-thione et d'ion 3-méthylthio-5-ferrocényl-1,2-dithiole-ylum

II-11-1-Etude de comportement cathodique

L'étude voltammétrique sur une électrode de platine ou de carbone vitreux, en milieu aprotique (CH_3CN) ou mixte aqueux-organique, montre que la 5-ferrocényl-1,2-dithiole-3-

Deuxième Chapitre

thione (**1**) se comporte d'une manière analogue aux autres 1,2-dithiolethiones [89-95]. La réduction de la **1**, à une vitesse de balayage de potentiel $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, est biélectronique avec une intensité de courant $I_{pC1} = -188,6 \mu\text{A}$ (figure 14) au potentiel $E_{pC1} = -1,1 \text{ V/ECS}$ et conduit à un dianion réoxydable au potentiel $E_{pA1} = -0,81 \text{ V/ECS}$ avec une intensité de courant $I_{pA1} = +52,6 \mu\text{A}$. Les voltammogrammes de la **1**, présentés dans la figure 13, montrent que le rapport I_{pC} / I_{pA} augmente avec la vitesse de balayage des potentiels.



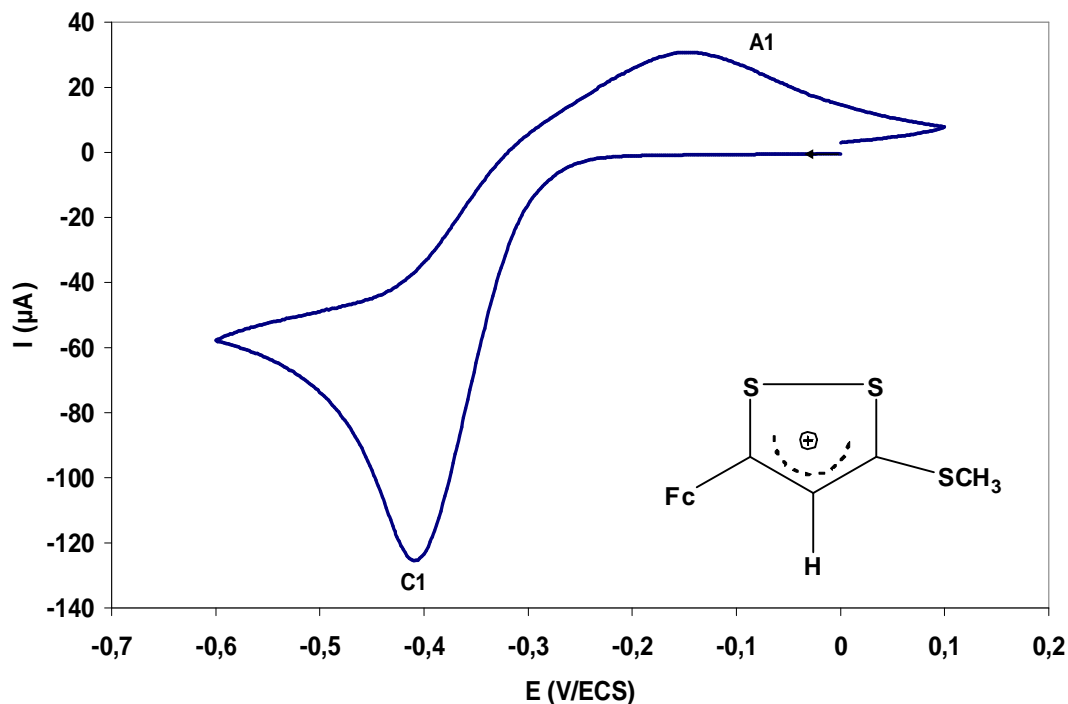


Figure 15 : voltammogramme de la **2** en milieu aprotique (CH_3CN) sur une électrode de CV de 2,5mM, vitesse de balayage des potentiels $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$.

La figure 15 montre le processus de réduction et d'oxydation mis en jeu lors de l'étude électrochimique de l'ion de la 3-méthylthio-5-ferrocényl-1,2-dithiole-ylium (**2**) en milieu aprotique (CH_3CN) sur une électrode de CV ou de Pt. L'ion présente un pic de réduction, au potentiel $E_{pC1} = -0,41 \text{ V/ECS}$ avec une intensité de courant $I_{pC1} = -125,5 \mu\text{A}$, dont est égale à celle d'un processus à deux électrons. Le potentiel de pic est moins négatif que ce observé pour la **1**. Lors du balayage retour, une oxydation est observée vers $-0,15 \text{ V/ECS}$.

Le comportement cathodique d'ion dithiolylium peut être décrit par un schéma analogue de compétition entre dimérisation d'un radical neutre et transfert d'un second électron selon le schéma 2.

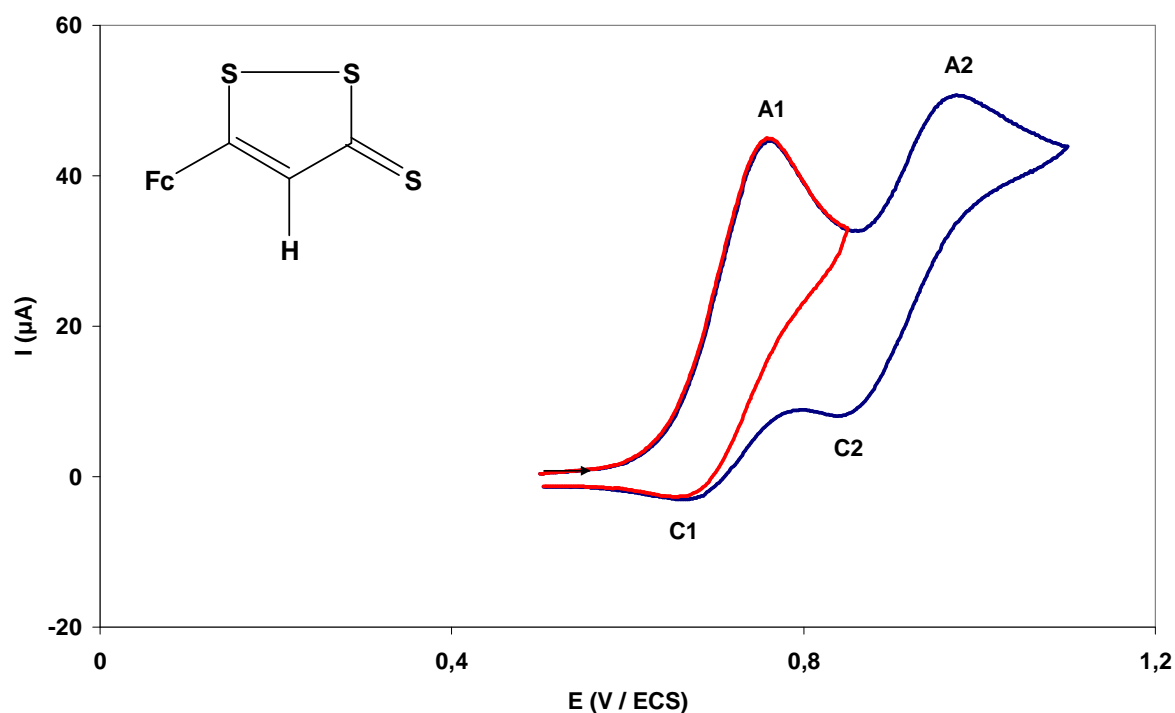


Figure 16 : Voltammogramme de composé **1**, sur une électrode de Pt, à une concentration de 2,5 mM dans un milieu mixte (H₂O/CH₃CN : 1/4) contenant nBu₄NBF₄ 0,1 M à 20 °C, vitesse de balayage des potentiels 0,05 V.s⁻¹.

L'oxydation de ferrocène est étudiée en solution dans l'acétonitrile, présente deux oxydations réversibles. L'intensité du second pic anodique à +0,98 V/ECS augmente, par rapport à celle du premier à +0,76 V/ECS, quand la vitesse de balayage des potentiels diminue. Les voltammogrammes sont caractéristiques d'une étape chimique, suivant le premier transfert électronique, conduisant à un nouveau composé oxydable à un potentiel plus positif. Le nouveau composé est oxydable réversiblement à EpA2 = +0,98 V/ECS et EpC2 = +0,84 V/ECS. Cette constatation vient à l'appui du mécanisme proposé dans le schéma 3. Après le premier transfert électronique, le cation ferricinium **1**^{*} se dimérise lentement et conduit au bis cation dithiolylium. L'oxydation de ce dernier intervient ensuite à un potentiel caractéristique de l'oxydation réversible d'un ferrocène substitué par un groupement cationique dithiolylium. Sur le mécanisme proposé dans le schéma 5, Fc et Fc⁺ représentent respectivement les substituants ferrocényl et cation ferricinium.

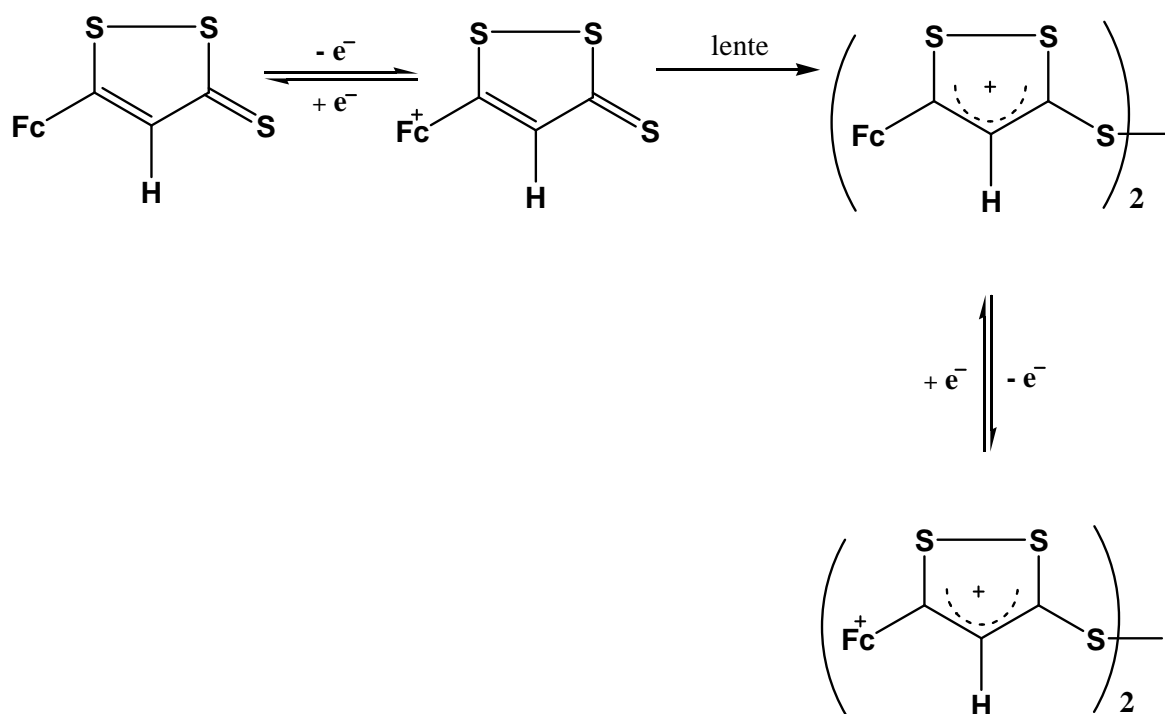


Schéma 3 : Mécanisme d'oxydation de la **1** (Fc et Fc⁺ représentent respectivement les substituants ferrocényl et cation ferricinium).

Le groupe ferrocényl constitue une référence interne, d'un processus monoélectrochimique, selon l'équilibre représentée en schéma 4, qui peut être utilisée pour déterminer précisément le nombre d'électrons impliqués dans la réduction du cycle dithiolique. En solution dans l'acétonitrile, la comparaison des courants anodique (du substituant ferrocényl) et cathodique (de la dithiolethione), sur le même voltammogramme (figure 17), montre sans ambiguïté que la réduction de la **1** est biélectronique.

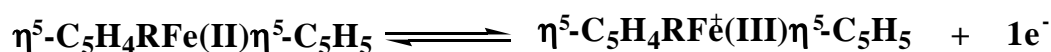


Schéma 4 : Mécanisme d'oxydation de Fc

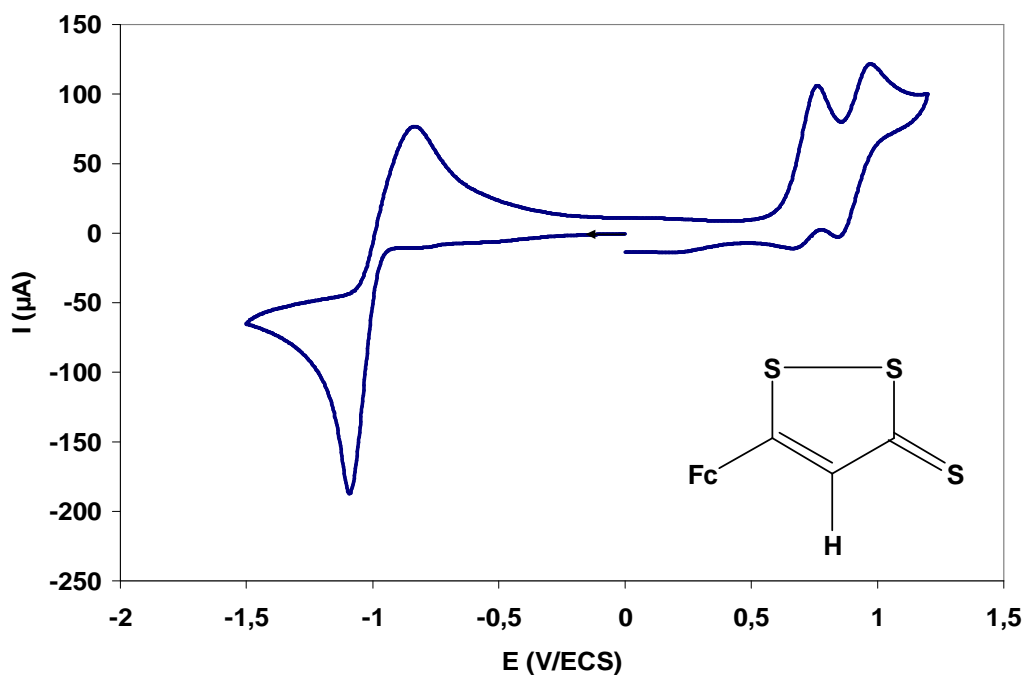


Figure 17 : Voltammogramme de composé **1**, sur une électrode de CV, à une concentration de 5 mM dans un milieu mixte ($\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$: 1/4) contenant $n\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ 0,1 M à 20 °C, vitesse de balayage des potentiels 0,1 $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$.

II-12-Réponse d'une électrode modifiée

Il nous semble intéressant de poursuivre ces expériences en utilisant une électrode modifiée par un film de polyaniline. La polyaniline peut exister sous une variété de formes différentes au niveau de son état d'oxydation et de protonation (figure 18).

Les trois formes majoritaires sont [86] :

- La leucoéméraldine est la forme la plus réduite.
- L'éméraldine est une forme partiellement réduite (50% réduite). Elle peut exister sous forme de base ou sous forme de sel lorsqu'elle est protonée.
- La pernigraniline est la forme la plus oxydée de la polyaniline. Elle existe sous forme non protonée (pernigraniline base) et sous forme protonée (pernigraniline sel).

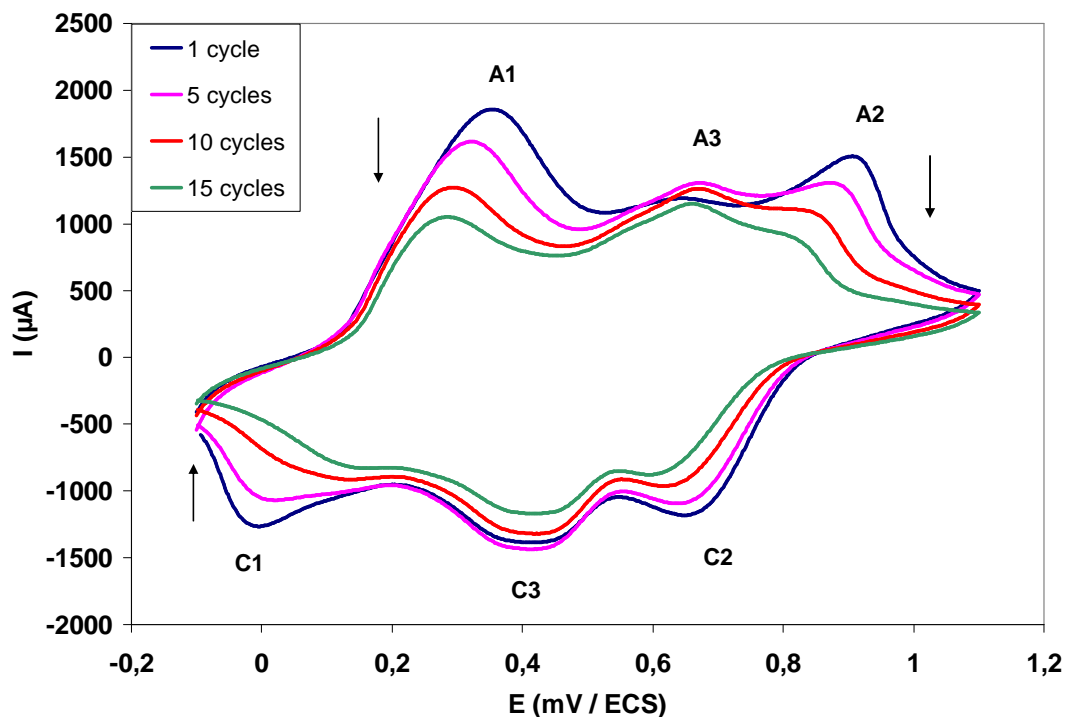
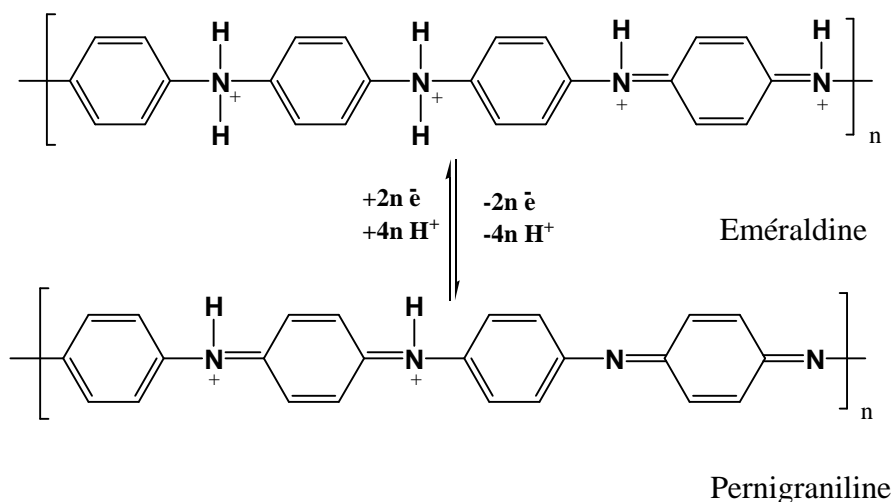


Figure 18 : Voltammogramme d'un film de polyaniline dans H_2SO_4 0,1 mol.l⁻¹ ; électrode stationnaire de CV ($\Phi = 3$ mm ; 0,05 V.s⁻¹ ; 20 °C)

L'épaisseur du film de polyaniline déposé sur l'électrode diminue au fur et à mesure des balayages successifs. En effet, l'intensité des différents pics diminue, ce qui indique une diminution de l'épaisseur de la couche du polymère. La charge échangée contenue à décroître lors des cycles suivants. Ces deux phénomènes résultent de la dégradation de la polyaniline qui se produit entre la forme émeraude et la forme pernigraniline. Compte tenu des données publiées [94-97], on peut admettre que cette évolution est attribuable à la formation de la p-benzoquinone par hydrolyse de la fonction imine (schéma 5), réaction qui est d'autant plus rapide que l'on est en milieu acide et en présence d'ions sulfatés [96]. Le potentiel standard apparent déterminé à partir des potentiels de pics EA et EC est d'environ 0,25 V/ECS, ce qui est compatible avec le potentiel du couple quinone/hydroquinone [94]. On note également que la vitesse d'évolution dépend de la vitesse de balayage. Plus cette dernière est faible, plus le nombre de cycles transitoires est restreint. En effet, si le balayage de potentiel est limité uniquement entre -0,1 et 0,45 V/ECS, c'est-à-dire limité aux formes leucoéméraldine/éméraldine la couche de polyaniline reste à peu près stable peu importe le nombre de balayages.

I-



II-

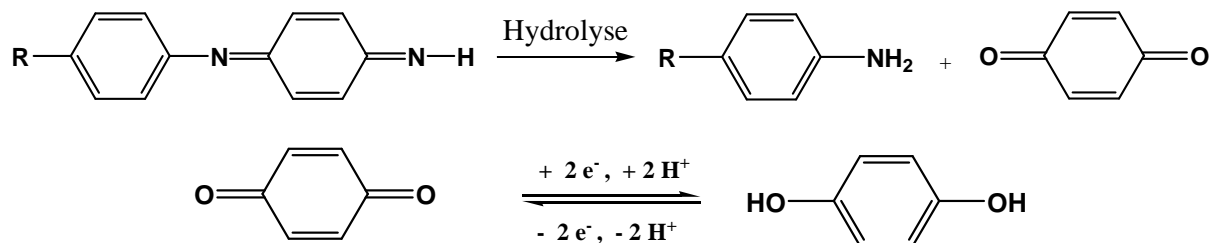


Schéma 5 : I- Réaction d'oxydoréduction du système émera/dine/pernigraniline.

II- Dégradation de la pernigraniline en benzoquinone.

II-13-Etude d'électrocopolymérisation aniline et 5-ferrocényls

Les voltampérogrammes obtenus sur une électrode tournante de Pt (2mm) des solutions d'électropolymérisation de l'aniline en présence de **1** en milieu mixte (H₂O/CH₃CN : 1/4) et de **2** en milieu aqueux montrent qu'il y'a un dépôt sur l'électrode (figure 19 et 20). L'analyse électrochimique par voltampérométrie cyclique a été réalisée pour caractériser l'électrocopolymérisation aniline-5-ferrocényls. La figure 19 présente les voltammogrammes enregistrés de composé **1** à une concentration de 2,5mM dans un milieu mixte contenant nBu₄NBF₄ 0,1 M à une vitesse de balayage des potentiels 0,5 V.s⁻¹. Au cours de balayage de potentiel (en oxydation jusqu'à + 1 V/ECS puis en réduction vers 0 V/ECS) nous observons un pic d'oxydation à + 0,64 V/ECS et un pic de réduction à + 0,58 V/ECS réversible de la réaction inverse attribuable à l'oxydoréduction de ferrocénique (système

Deuxième Chapitre

A1/C1 de la figure 16). Les voltammogrammes enregistrés en balayage multicycliques augmentent la quantité du polymère formée à la surface de l'électrode. La figure 15 représente l'évolution des voltampérogrammes obtenus en milieu aqueux de 2 2,5mM à une vitesse de balayage des potentiels $0,5V.s^{-1}$. A titre de comparaison, le comportement électrochimique de trois différentes formes de polymère synthétisé est présenté sur les figures 11, 19 et 20, nous permet de confirmer la synthèse des nouveaux composés à la surface de l'électrode. Ces composés ont été examinés en microscopie à balayage pour caractériser la morphologie du dépôt.

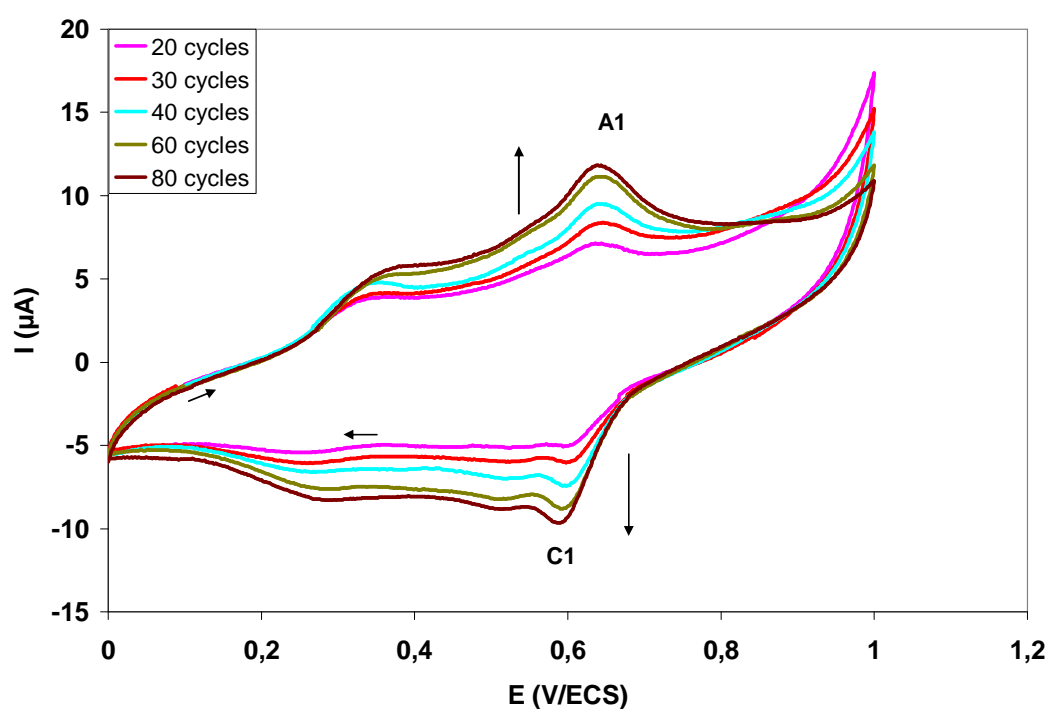


Figure 19 : Copolymérisation aniline/5-ferrocényl 1,2-dithiole-3-thione sur une électrode tournante dans un milieu mixte ($H_2O/CH_3CN : 1/4$)

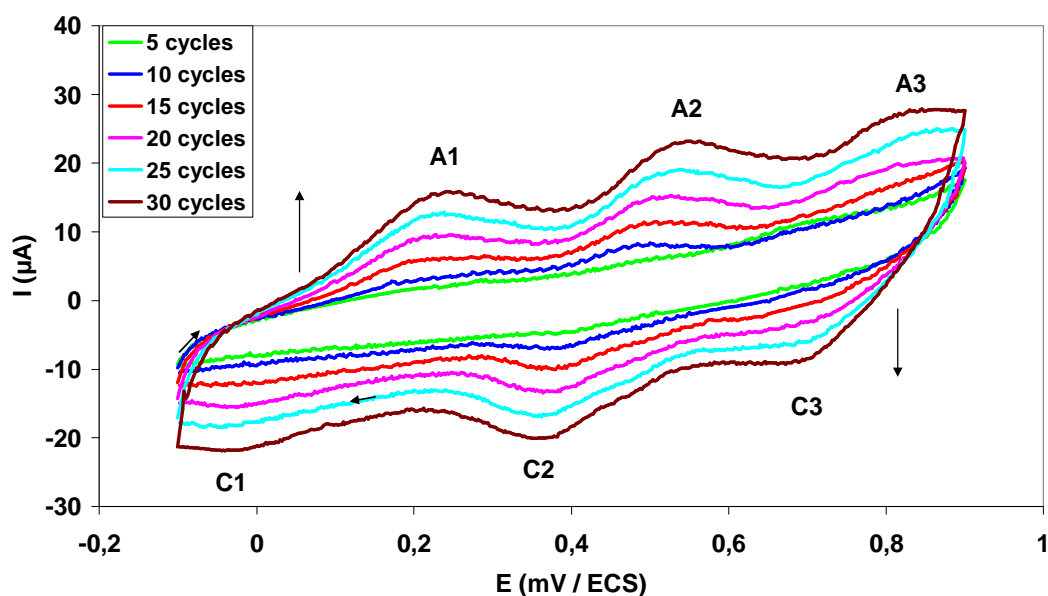


Figure 20 : Copolymérisation aniline/3-méthylthio-5-ferrocényl 1,2-dithiolylium (Pt ; milieu aqueux ; $0,05 \text{ V.s}^{-1}$; 20°C)

II-14- Observation à la microscopie électronique à balayage

Les images réalisées en microscopie électronique à balayage présentent les différentes morphologies de croissance selon les conditions de synthèse (figure 21). Les dépôts réalisés en mode potentiostatique à 20°C , sont marqués par une évolution de la morphologie de la surface avec l'épaisseur du dépôt. La couche de polymère est répartie uniformément sur l'ensemble de la surface. Le dépôt est caractérisé par une surface constituée avec une structure globulaire. Comparativement avec, les images de film de polyaniline en absence de dithiolethione montrent une morphologie poreuse avec une structure fibreuse dans toute la surface de polymère. Ce changement morphologique du polymère indique la formation d'un copolymère aniline/ferrocène. On constate, également, que le taux de formation du polymère dépend de manière significative de la nature du dithiole.

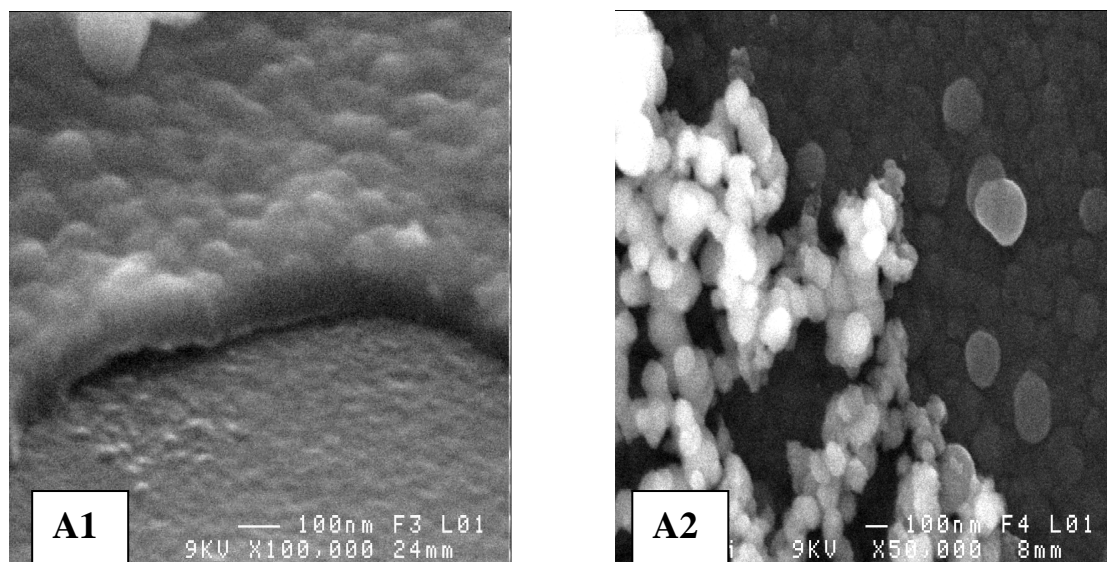


Figure 21 : Observation par microscopie électronique à balayage de polyaniline +5-Ferrocényl-1,2-dithiole-3-thione. -(A1) x 100000 -(A2) x 50000.

II-15-Effet de quelques dithioles sur l'électropolymérisation de l'aniline

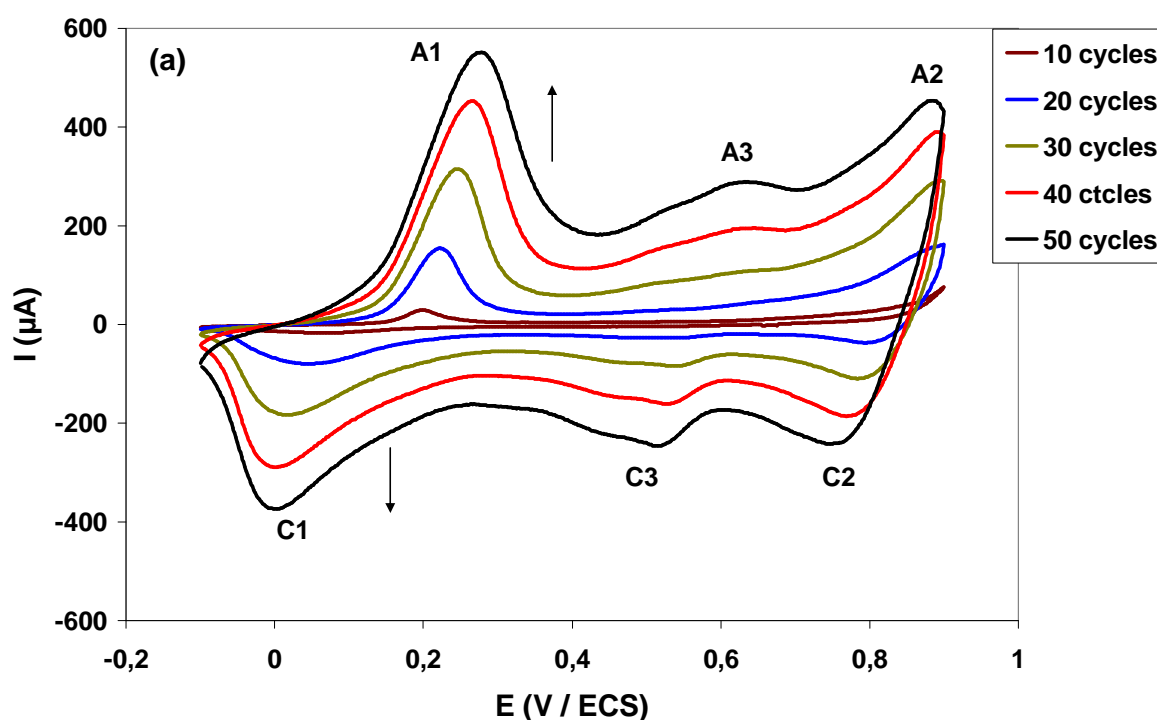
II-15-1-Etude de comportement électrochimique d'aniline + des dithioles

La figure 22 représente les voltammogrammes enregistrés sur une électrode tournante de platine (Pt) de 2mm de diamètre en milieu mixte (aqueux-organique) $\text{H}_2\text{O} / \text{CH}_3\text{CN}$ avec un rapport de volume eau : acétonitrile à 1 : 4 constant dont la concentration de H_2SO_4 est de 0,5 M, de $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ est de 0,1 M et de dithiole est de 2,5 mM pour une vitesse de balayage des potentiels $0,5 \text{ V.s}^{-1}$ à une température ambiante (25°C) et sous azote. Les résultats expérimentaux montrent que pendant l'oxydation un film commence à former et se développer sur la surface de l'électrode en absence ou en présence des dithioles selon le nombre de cycle. On constate également, l'augmentation de l'intensité des pics d'oxydation et de réduction des voltammogrammes lorsque le film se développe en absence ou en présence des dithioles. Une comparaison des figures 22(a) et 22(b) indique que la présence de Sulfarlem (**3**) diminue l'intensité des pics d'oxydation et de réduction, on note aussi des pics plus étroits (moins larges) que celles sans présence de **3**. D'ailleurs, on observe les mêmes évolutions en présence de Benzodithiolethione (**5**) et 4,5-diméthyl-1,2-dithiole-3-thione (**6**) lors de l'électropolymérisation de l'aniline.

Deuxième Chapitre

Les voltammogrammes de l'électropolymérisation de l'aniline en présence des dithiolethiones montrent, après 30 cycles, une évolution très significative de la quantité d'électricité. Cette augmentation peut être attribuable à la consommation de dithiolethione dans la solution de la polymérisation. Ces résultats indiquent que les dithiolethiones agissent comme un antiradicalaire pour la polymérisation de l'aniline, cela veut dire que les cations radicaux d'aniline sont capturés par les dithiolethiones [98]. En clinique, cette molécule (**3**), connue pour ses propriétés antiradicalaires et cytoprotective vis-à-vis de différents toxiques (CCL₄, paracétamol) [99]. La **3** a récemment été proposée comme adjuvant thérapeutique dans la prévention des lésions précancéreuses du cancer du fumeur.

Par contre la présence de 3-phénylimine-5-p-méthoxyphényl-1,2-dithiole (**4**) dans la solution de l'aniline accélère la formation et améliore la conductivité des films de polyaniline (figure 22(C)), ce qui signale l'effet catalytique de ce composé. Ceci s'explique par des pics d'oxydation et de réduction plus intenses et plus larges. Cette augmentation est suivie par un déplacement des potentiels vers des valeurs plus positives, après 50 cycles le potentiel anodique de couple A1/A2 sans dithiole est à 227,6 mV/ECS et en présence de dithiole est à 316,2 mV/ECS avec une diminution dans l'intensité anodique des produits de dégradation (pic A3).



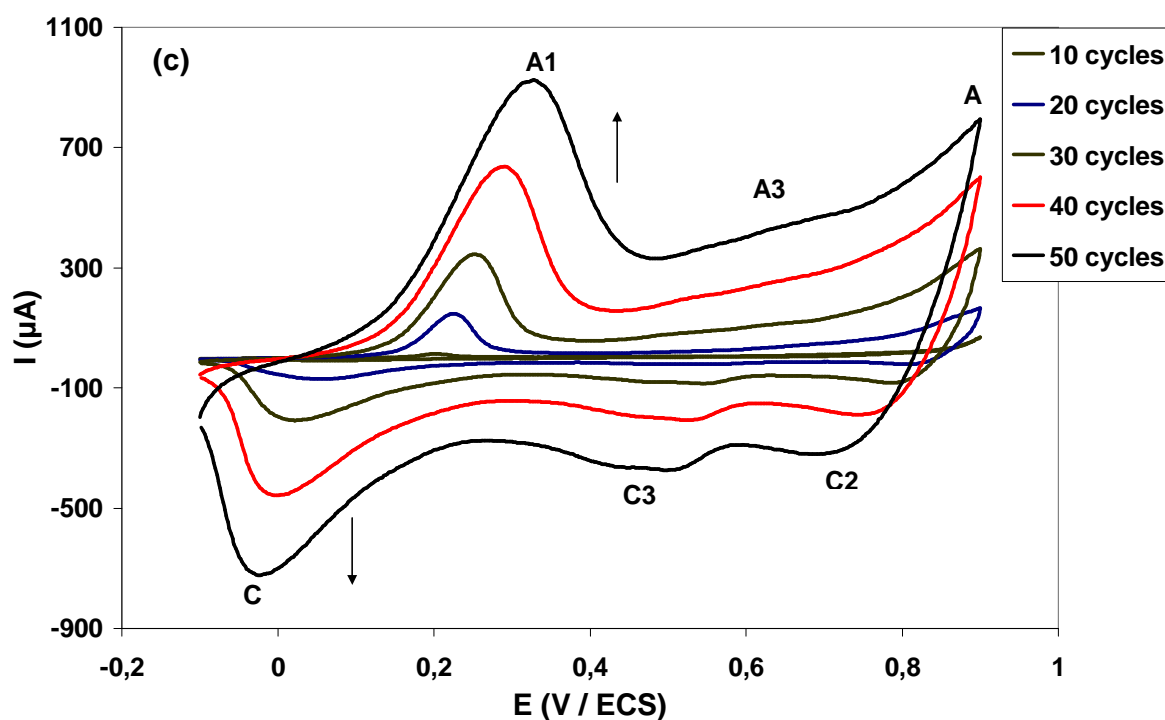
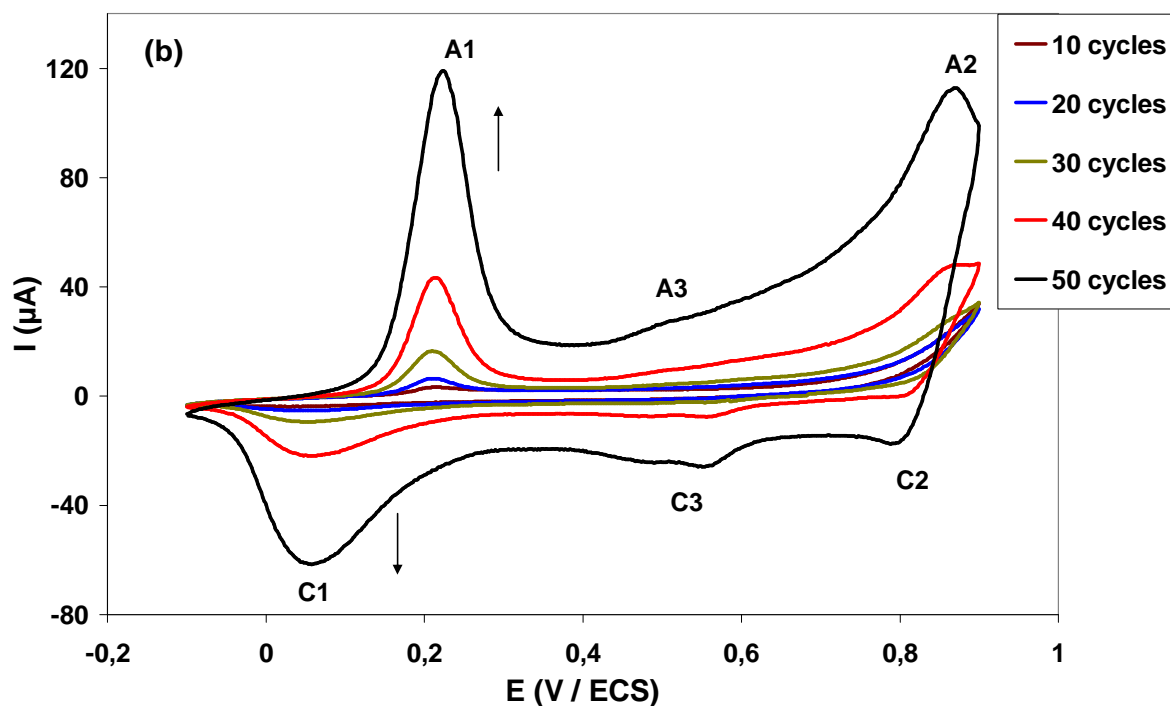


Figure 22 : Voltampérométrie cyclique de la polyaniline préparé sur une électrode tournante à partir d'une solution mixte $\text{H}_2\text{O} / \text{CH}_3\text{CN}$ (1/4) de 0,1M d'aniline, 0,5M d' H_2SO_4 ;(a) sans présence de dithiolethione ; (b) en présence de 2,5 mM de **3**; (c) en présence de 2,5mM de **4**.

Deuxième Chapitre

La charge consommée pendant l'électropolymérisation de ces films dans la solution blanche neutre (0,1M d'aniline + 0,5M d'acide sulfurique) et en présence de 2,5 mM des dithioles a été mesurée. Cette charge, qui est proportionnelle à l'épaisseur du dépôt, dépend de la composition du milieu réactionnel. La figure 23 montre les résultats de ces mesures. On constate, qu'avant 40 cycles de polymérisation une variation de Q presque nulle, mais après 40 cycles on note une évolution très significative de la quantité d'électricité qui est peut être dû à la consommation de dithiole dans la solution de la polymérisation. Le taux de dépôt (R) du film de polyaniline sur l'électrode de travail en absence et présence des dithioles ($\mu\text{C}/\text{N}$) est calculé à partir de la pente de la relation Q - N dans la figure 23. Cette pente représente le taux de croissance à une concentration donnée d'aniline et de dithioles (Tableau 7). Les résultats des expériences voltampérométrie cyclique sur une électrode tournante prouvent que le taux de polymérisation de l'aniline en présence des composés **3**, **5** et **6** empêchent la polymérisation. Une explication possible de cet effet antiradicalaire est que les radicaux cations d'aniline produits pendant l'oxydation de l'aniline sont capturés par les composés **3**, **5** et **6** [98].

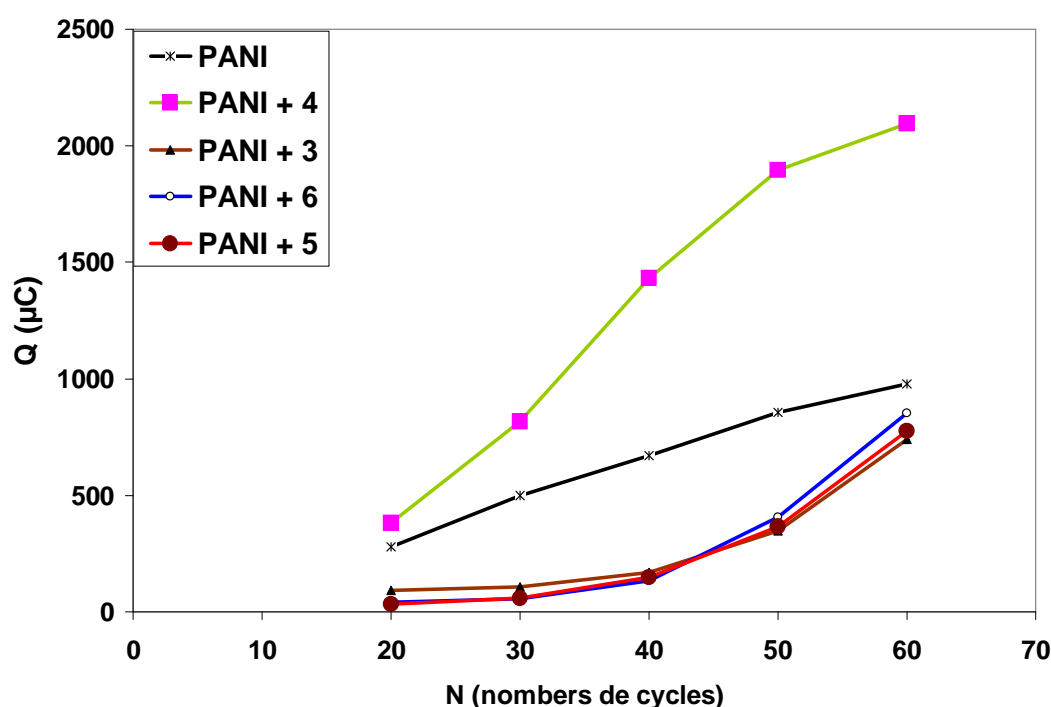


Figure 23 : Quantité électricité consommée (Q) durant l'électropolymérisation en fonction de nombres de cycles (N) sans et en présence des dithioles.

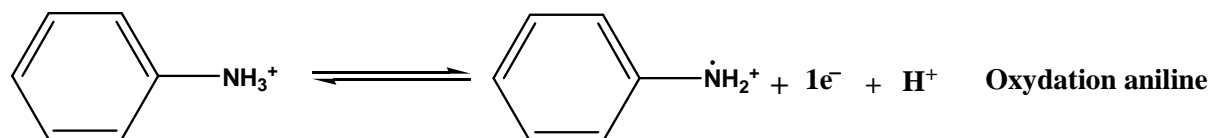
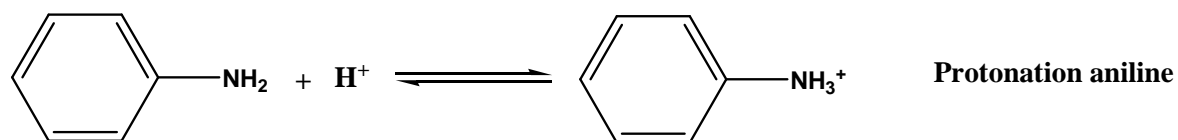
Compounds	Q_{Ox} (mC)	$R(\mu C/N)$	Peak A1	
			E_{Pa} (mV / ECS)	I_{Pa} (μA)
PANI	4.4	17.5	277.6	426.4
PANI + 4	8.7	45.1	316.2	713.5
PANI + 3	0.8	4.3	223.3	110.2
PANI + 6	0.9	7.3	226.4	123.4
PANI + 5	1.0	6.5	225.0	138.9

Tableau 7 : Caractéristiques électrochimiques des divers composés étudiés obtenues sur une électrode de Pt après 50 cycles à $0,05 \text{ V.s}^{-1}$.

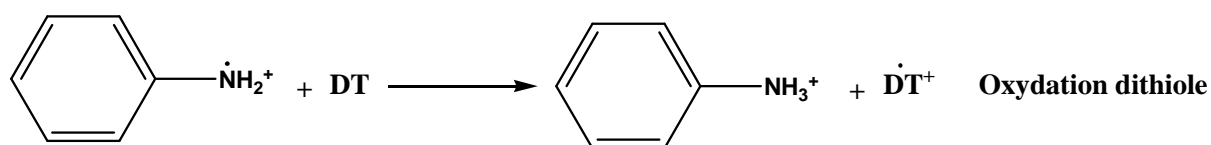
II-15-2-Etude de propriétés électrocatalytiques

L'évolution de la quantité d'énergie consommée (Q) pendant l'électropolymérisation de l'aniline dans une solution sans dithioles en fonction de nombre des cycles est linéaire, voir la figure 24. L'addition du **3**, **5** et **6** dans la solution de l'électropolymérisation de l'aniline en utilisant une électrode préalablement modifiée par de la polyaniline augmente le taux de production de polymère à la surface de l'électrode (tableau 8). Cette augmentation peut être due à l'oxydation des dithioles sur cette électrode modifiée. Cet effet catalytique est attribuable à l'oxydation de ces composés en présence des radicaux cations d'aniline produite pendant l'oxydation de l'aniline sur cette électrode. Le mécanisme catalytique lié au rôle des dithioles est représenté selon le schéma suivant.

Deuxième Chapitre



Le radical cation d'aniline produit pendant l'oxydation de l'aniline oxydera la dithiole (DT)



La réaction d'oxydation du dithiole (DT) sur l'électrode modifiée augmente le taux de dépôt.

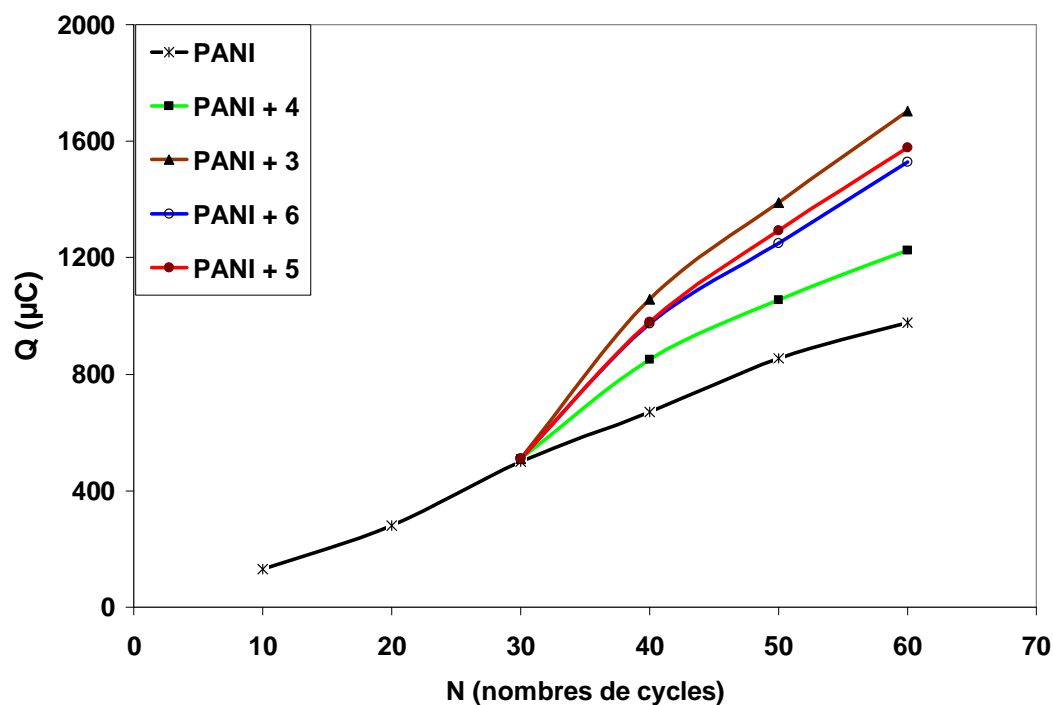


Figure 24 : Evolution de la quantité formée exprimée en μC (Q) sur une électrode de Pt modifiée par la polyaniline en présence des dithiols.

Composés	Q_{Ox} (mC)	$R(\mu C/N)$	Pic A1	
			E_{Pa} (mV / ECS)	I_{Pa} (μA)
PANI	4.4	17.5	277.6	426.4
PANI + <u>4</u>	5.2	23.5	280.1	456.2
PANI + <u>3</u>	6.5	39.1	284.9	528.9
PANI + <u>6</u>	-	34,7	285,2	531,6
PANI + <u>5</u>	6.1	35.2	283.1	535.7

Tableau 8 : Caractéristiques électrochimiques des divers composés étudiés obtenues sur une électrode de Pt modifié après 50 cycles à une vitesse de $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$.

II-16-Observation à la microscopie électronique à balayage (MEB)

La synthèse électrochimiquement d'un polymère sur une surface d'une électrode et la formation d'un produit peu soluble est fortement exigée. Le dépôt du polymère sur la surface de carbone vitreux comme film cohésif qui ne passive pas la surface permet davantage d'électropolymérisation. L'état final des chaînes de polyaniline formées par électropolymérisation dépend grandement des paramètres expérimentaux tels que le milieu réactionnel. Le dépôt électrochimique du polymère a été effectué, en milieu mixte contenant d'acide sulfurique pour un balayage de potentiel entre $-0,3$ et 1 V/ECS à $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, sur une plaque de carbone vitreux de $2 \text{ millimètre} \times 10 \text{ millimètres} \times 100 \text{ millimètres}$. La figure 25 montre les images des polymères en absence et présence des dithioles. Le film de polyaniline non modifié montre une morphologie poreuse avec une structure fibreuse dans toute la surface de polymère, le même résultat a été observé pour des films de polyaniline préparés dans des milieux d'acide sulfurique [100, 101]. La morphologie de film de polyaniline en présence de 4 ne change pas mais se caractérise par des fibrilles visiblement plus élevées avec des diamètres plus significatifs (fig.25B). L'épaisseur de film résultante de l'électropolymérisation de l'aniline était approximativement $20\mu\text{m}$ après 10 cycles. Le film de polymère (aniline/Sulfarlem) montre une morphologie fibreuse de bas diamètre avec des feuilles contient des fibres dans la condition indiquée ci-dessus (fig. 25C). Cette modification de morphologie du film est due à la synthèse d'un copolymère aniline/Sulfarlem [98].

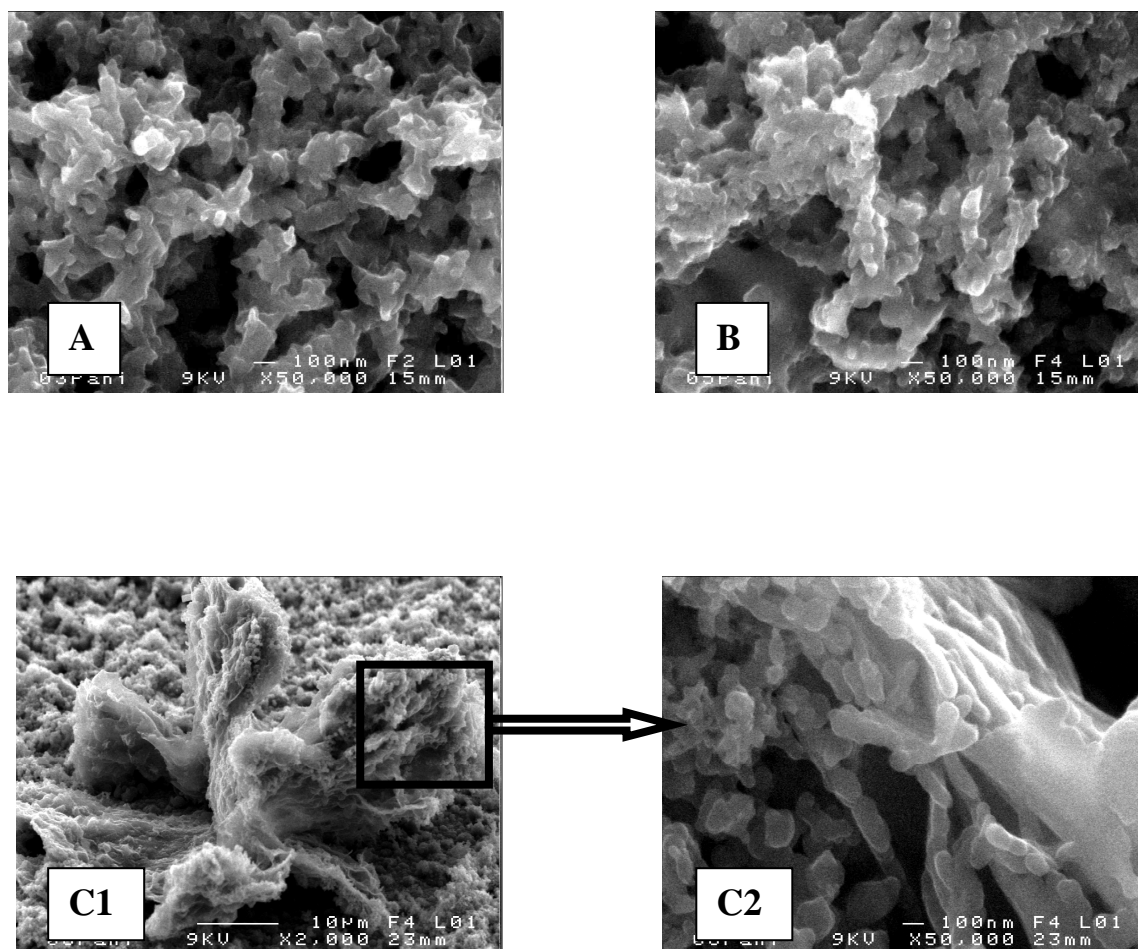


Figure 25 : Observation par microscopie électronique à balayage de polyaniline (A), polyaniline + **4** (B) et polyaniline + **3** (C),

II-17-Conclusion

L'électropolymérisation consiste à faire croître des chaînes de polymères conjugués à la surface d'une électrode. La polymérisation a lieu à partir d'une solution électrolytique contenant le monomère. Un potentiel est alors appliqué entre deux électrodes placées au cœur de la solution. Les amines étant des systèmes riches en électrons (donneurs d'électrons), la polymérisation a lieu sur l'anode via une oxydation irréversible du monomère.

L'électropolymérisation de l'aniline en absence et en présence des dithioles a été étudiée en milieu mixte eau-organique. Les voltammogrammes enregistrés pendant

Deuxième Chapitre

l'électropolymérisation de l'aniline sur une électrode tournante de platine ou de carbone vitreux indique que la présence des dithioles provoque des modifications sur la cinétique de la polymérisation. Les résultats montrent que l'addition des dithiolethiones dans la solution de l'électropolymérisation a un effet négatif sur la cinétique de la réaction, la cinétique devient plus lente entre les réactifs du milieu réactionnel et cela veut dire que ces composés empêchent la polymérisation (antiradicalaire). Par contre la présence 3-phénylimine-5-p-méthoxyphényl-1,2-dithiole accélère l'électropolymérisation et la cinétique de polymérisation est plus rapide. Cet effet catalytique peut être attribuable à l'oxydation des dithioles en présence des radicaux cations d'aniline produit pendant l'oxydation de l'aniline sur cette électrode. On constate également que l'ajout de 5-ferrocényl-1,2-dithiole-3-thione et d'ion 3-méthylthio-5-ferrocényl-1,2-dithiole-ylium change le comportement électrochimique du polymère. Les films des polymères aniline/Sulfarlem et aniline/5-ferrocène dithiolethione montrent des morphologies différentes de la morphologie de polyaniline ceci est due aux formations des copolymères.

L'état final des chaînes de polyaniline formées par électropolymérisation dépend grandement des paramètres expérimentaux. Suivant la nature de l'électrode, l'intensité du courant, la température, le solvant utilisé (organique, aqueux, mixte), la concentration en monomère. Il est également difficile de maîtriser parfaitement les masses des chaînes par cette méthode. En fin, ce type de polymérisation est encore fréquemment utilisée car sa mise en œuvre est pratique et ne nécessite aucune purification du produit.

Troisième Chapitre

*Influence d'ions métalliques sur le
comportement électrochimique de quelques
dithiolethiones*

Troisième Chapitre

III- Introduction

Les 1,2-dithiole-3-thiones sont des composés hétérocycliques comportant trois atomes de soufre susceptibles d'intervenir comme donneurs d'électrons vis-à-vis de centres métalliques [1,23]. L'aptitude de soufre à la coordination a suscité l'intérêt des chimistes pour les dithiolethiones. Les biochimistes se sont également intéressés aux complexes soufrés à cause de leurs analogies structurales avec les sites actifs de certaines enzymes contenant des atomes métalliques et du soufre [5]. De nombreux complexes ont été préparés et caractérisés : HgX_2L [102], ZnX_2L [103], SnX_4L [103], CuXL [104], CuX_2L [104], CoX_2L [105], NiX_2L [106] et FeX_2L [104] (X représente un halogène et L représente un ligand dithiolethione).

L'action des métaux sur des molécules organiques contenant un ou plusieurs atomes de soufre a donné lieu à de nombreux travaux qui témoignent de l'aptitude du soufre à se coordonner aux métaux de transition [107]. Ces travaux sont justifiés par des applications en synthèse organique ou par l'étude de la sulfuration des composés [108]. Les complexes des métaux de transition comportent des ligands soufrés présentent une grande variété de structures.

L'application des méthodes électrochimiques à l'étude des complexes organométalliques a connu durant les dernières années un essor considérable. Le développement de ces travaux de synthèse ou d'analyse s'appuie sur une connaissance approfondie des mécanismes électrochimiques réactionnels. Les objectifs visés l'électrosynthèse de quelques complexes, l'électrocopolymérisation de composés nouveaux et la recherche d'informations sur la réactivité des substrats. De nombreux travaux ont en particulier montré l'intérêt de l'électrochimie dans l'étude des réactions chimiques catalysées par transfert d'électron. A notre connaissance, l'effet des ions des métaux de transition dans des solutions 1,2-dithioliques n'ont fait l'objet d'aucune étude électrochimique antérieure.

Troisième Chapitre

III-1- Produits chimiques

Les composés chimiques utilisés au cours de notre travail étaient les produits commerciaux suivants : nitrate du cuivre (II) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (97% ; Prolabo) ; chlorure du zinc ZnCl_2 (98% ; Scharleau) ; sel de Mohr $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)\text{SO}_4$ (99% ; Prolabo) ; acétate du cobalt $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (99% ; Prolabo) ; nitrate d'argent AgNO_3 (99,5% ; Labosi) ; acétate du cadmium $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (99% ; Prolabo) ; chlorure du nickel NiCl_2 (99% ; Acros organic) et diméthylformamide (99,9% ; Fluka).

III-2- Etude électrochimique

Les études électrochimiques ont été conduites dans une cellule à trois électrodes sous atmosphère d'azote. L'électrode de travail était une électrode tournante Tacussel, modèle EDI101T asservie par un modèle Tacussel, CTV101T. L'embout de l'électrode tournante était un disque de carbone vitreux d'un diamètre de 3 et 2 mm ou de platine d'un diamètre de 2 mm. L'électrode de référence était une électrode au calomel saturée (ECS) et l'électrode auxiliaire consistait en un barreau de graphite. Le potentiostat utilisé était soit du type EGG Model 363 relié à une table traçante X-Y Kipp & Zonen, soit du type EGG Model 263A avec un logiciel Echem.

III-3- Dépôts électrolytiques de métaux

Le dépôt électrolytique est un procédé dans lequel un film métallique est appliqué sur un substrat métallique au moyen d'un courant électrique passant dans une solution contenant le substrat [109,110].

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

Le revêtement utilisé dépend des propriétés attendues. Malheureusement, tous les métaux ne peuvent être déposés. Seuls 14 métaux sont déposés commercialement en phase

Troisième Chapitre

aqueux, on trouve l'argent, l'or, le cadmium, le cobalt, le chrome, le cuivre, le fer, le nickel, le plomb, le platine, le rhodium, l'étain et le zinc. Une fois le métal choisi, il faut encore que le dépôt soit d'épaisseur aussi constante que possible sur l'ensemble de la surface traitée, qu'il soit très adhérent au support, qu'il ait une granulation cristalline extrêmement fine. Pour ceci, il faut choisir des conditions opératoires adéquates, dans ce but, une bonne connaissance des processus électrochimiques est nécessaire.

III-4- Mécanisme d'électrodéposition

Si un électrolyte contient un sel métallique, il est envisageable à un potentiel donné de déposer ce métal. Le processus d'électrocristallisation (figure 26) peut être décrit de manière simplifiée par les trois étapes suivantes:

- **Le transfert de masse**

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

Trois facteurs conjugués déterminent ce phénomène:

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

- **Le transfert de charge**

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

Troisième Chapitre

neutralisation peut aussi s'effectuer par l'intermédiaire de plusieurs étapes élémentaires. L'adatome ainsi obtenu diffuse superficiellement à la surface et se fixe sur un site d'incorporation. Durant l'électrolyse, les atomes peuvent, soit venir consolider l'édifice cristallin en construction favorisant ainsi la croissance de gros cristaux, soit donner naissance à de nouvelles cristallites. Si la vitesse de croissance des germes est inférieure à celle de germination, le dépôt se présentera alors sous la forme de petits cristaux.

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

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

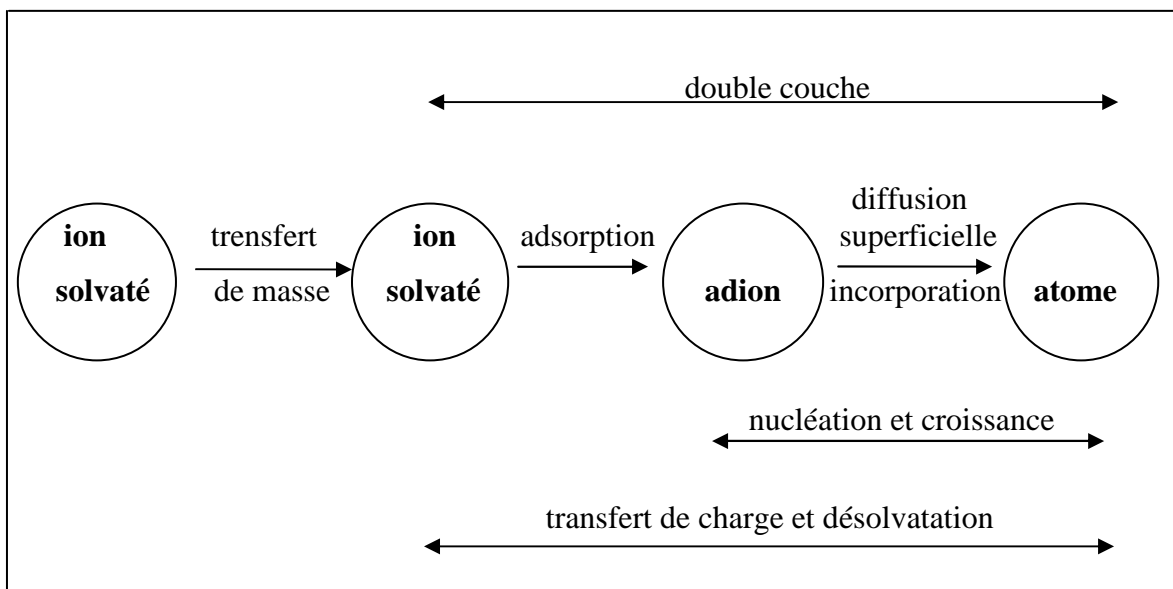


Figure 26: Transferts de masse et de charge au cours d'une électrolyse.

- **La cristallisation**

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

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

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

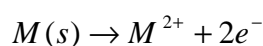
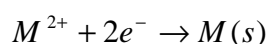
III-5- Electrodeposition des métaux en milieu homogène

La méthode consiste à enregistrer les voltammogrammes de solution des cations métalliques en régime de diffusion convective stationnaire à une électrode tournante et en régime de diffusion sur une électrode stationnaire avant l'addition des dithioliques. Afin de couvrir le domaine des potentiels disponibles en milieu mixte aqueux-organique (DMF/H₂O : 3/1), nous avons étudié les sels des métaux ; le cuivre, le zinc, le fer, le nickel, l'aluminium, le cobalt et cadmium. Les voltammogrammes ont été enregistrés avec un balayage des potentiels s'effectuant d'abord vers négatives puis inversion pour dissoudre les métaux électrodéposés sur l'électrode.

Les figures 27-33 montrent l'électroactivité des métaux (**M**) dans des solutions dégazées sur une électrode de carbone vitreux (CV). Les métaux présentaient un comportement électrochimique analogue. Sur une électrode tournante, les voltammogrammes comportaient une vague de réduction suivie d'un pic de redissolution

Troisième Chapitre

anodique bien symétrique lors du balayage retour. Lors des balayages cathodiques des potentiels, l'électrodéposition du **M** débute à E_c et atteint un palier de diffusion. Lors des balayages cathodiques, l'électrode de carbone vitreux se recouvre de métal. Lors de balayage retours, M^{n+} se réduit facilement sur cette surface de métal. Il en résulte un croisement des courants cathodiques caractéristique d'un phénomène de nucléation. Ce croisement des tracés aller et retour correspond au fait à la formation de germes cristallins du métal **M** sur l'électrode utilisée. Le métal déposé lors du balayage cathodique est oxydé lors du balayage anodique. Cette oxydation se manifeste par la présence d'un pic de dissolution caractérisé par un décroissement du courant jusqu'à son annulation lorsque le métal électrodéposé disparaît totalement. Il est nécessaire d'effectuer plusieurs cycles afin d'avoir la reproductibilité des voltammogrammes. Nous n'avons constaté que les vagues de réductions des cations Ni^{2+} et Co^{2+} sont moins définies que les autres ions métalliques. Ces voltammogrammes correspondent aux réactions suivantes :



Les rapports des quantités de courant consommé lors de la redissolution anodique et lors de la réduction de métaux Q_a/Q_c sont représentés sur le tableau 9, proche de la valeur théorique de 1, pour d'autre, attendue pour un processus chimiquement réversible selon :



L'écart par rapport à la valeur théorique peut être attribué d'une perte de cristaux de **M** favorisée par la rotation de l'électrode. Un second cycle de potentiel ne redonne pas exactement le même voltammogramme dans la mesure où la surtension de nucléation change quelque peu du fait de la modification de l'état de surface subie par l'électrode lors du premier cycle [111].

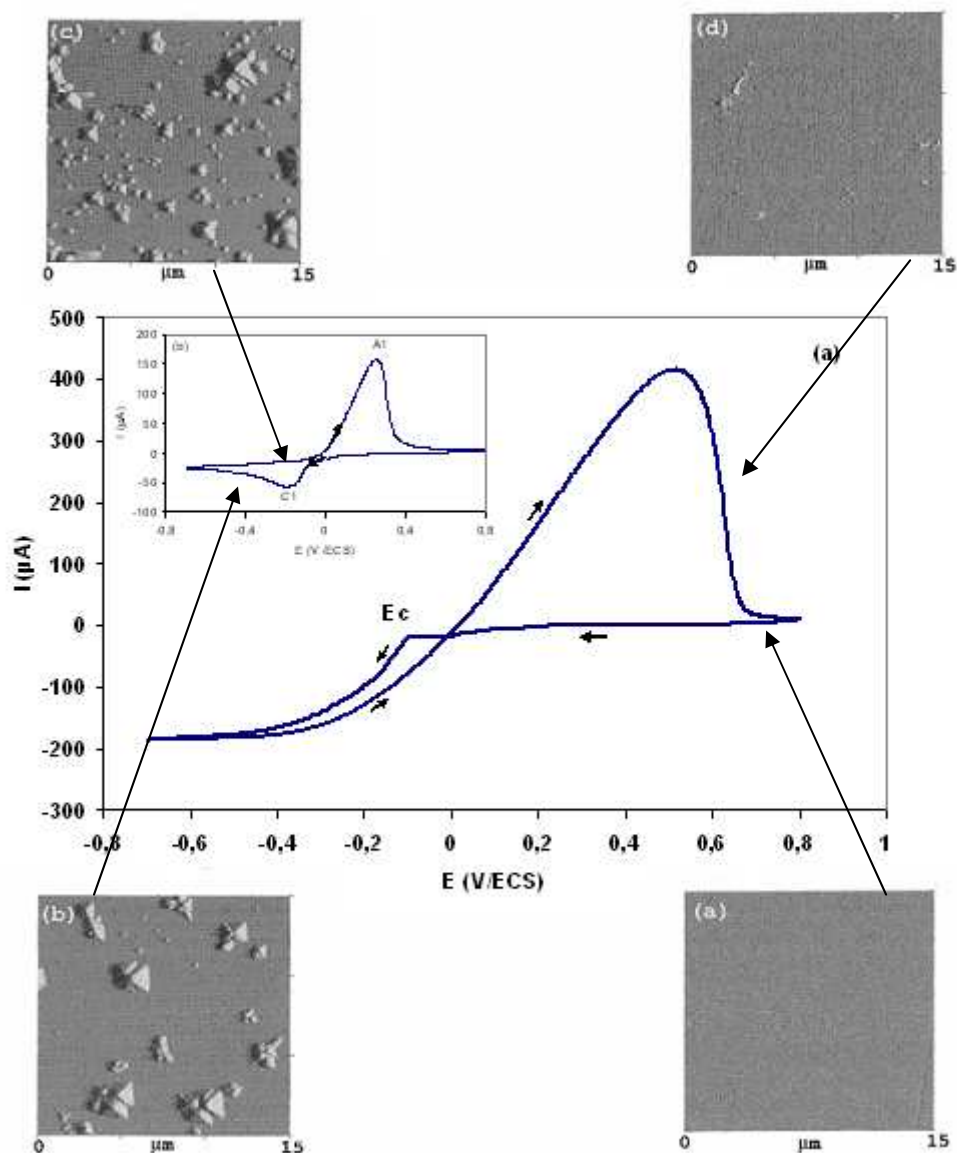


Figure 27 : Voltammogrammes relatifs au comportement du cuivre en milieu DMF/H₂O 3/1 (Cu(NO₃)₂ 5mM + nBu₄NBF₄ 10⁻¹ M) sur une électrode de CV (Φ = 3 mm) à 0,1 V.s⁻¹ et 20°C, (a)- électrode tournante (ω = 2700 rpm), (b)- électrode stationnaire.

Troisième Chapitre

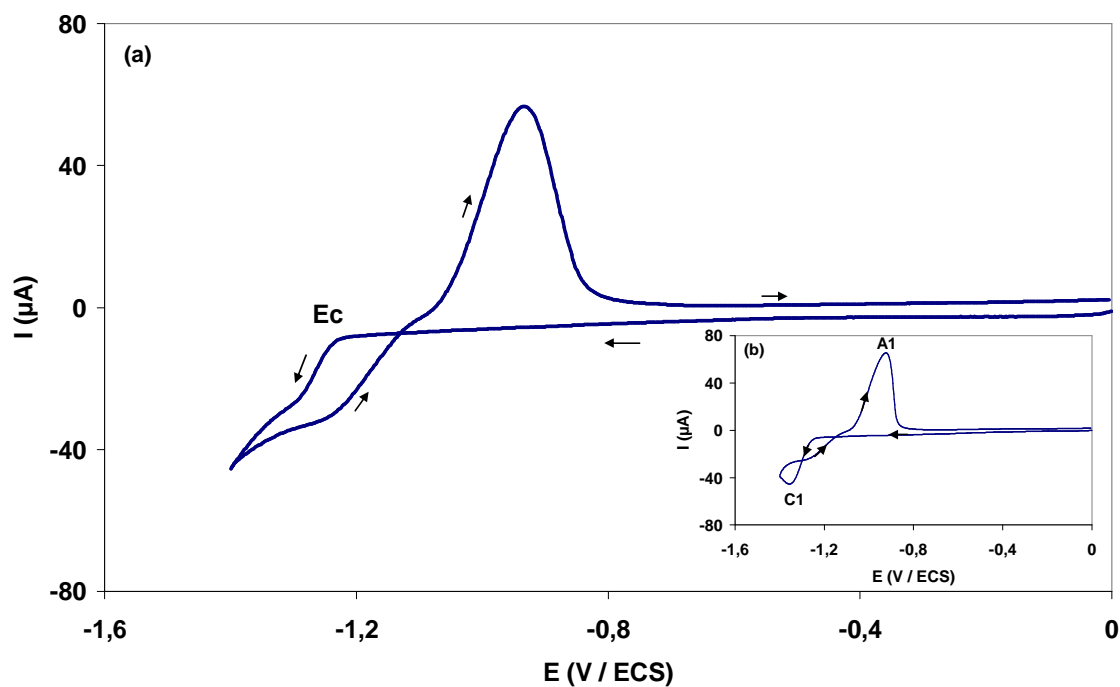


Figure 28 : Voltammogrammes relatifs au comportement du zinc en milieu $\text{DMF}/\text{H}_2\text{O}$ 3/1 (ZnCl_2 5mM + nBu_4NBF_4 10^{-1} M) sur une électrode de CV ($\Phi = 3$ mm) à $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ et 20°C , (a)- électrode tournante ($\omega = 2700$ rpm), (b)- électrode stationnaire.

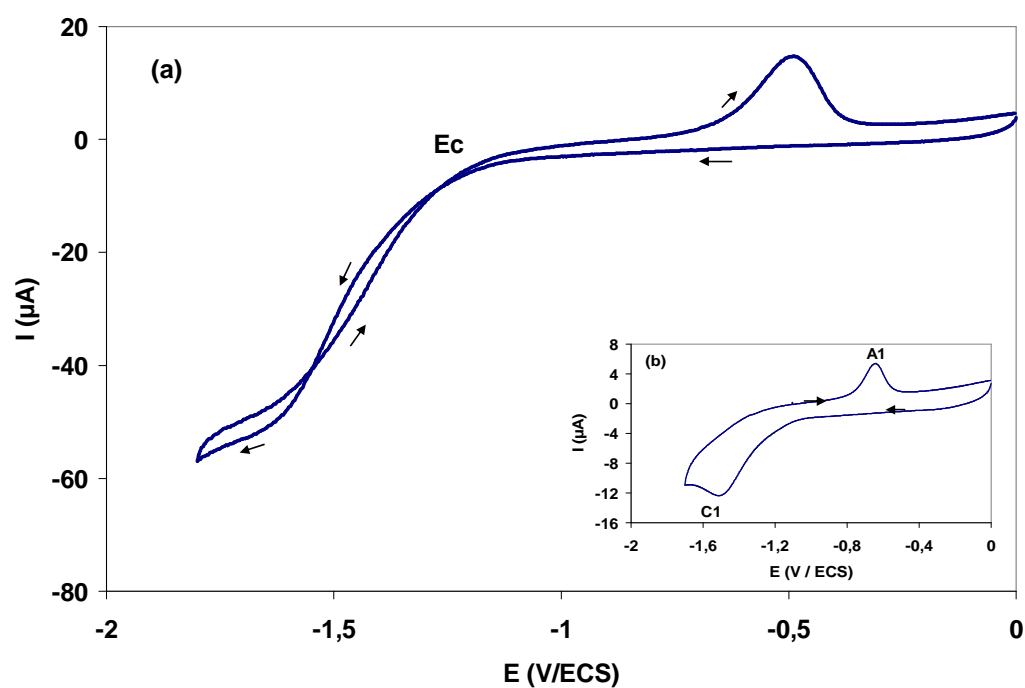


Figure 29 : Comportement électrochimique d'une électrode de CV ($\Phi = 3$ mm) en milieu $\text{DMF}/\text{H}_2\text{O}$ 3/1 ($\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 5 mM + Bu_4NBF_4 0,1 M) avec une vitesse de balayage de $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, 20°C et $\omega = 2700$ rpm.

Troisième Chapitre

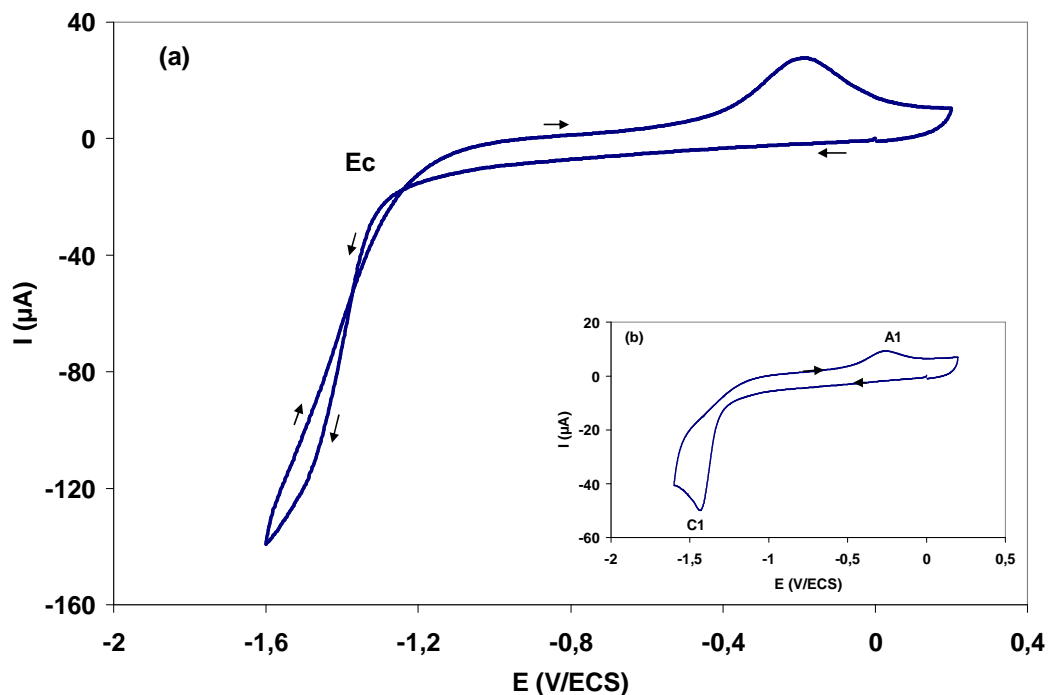


Figure 30 : Comportement électrochimique d'une électrode de CV ($\Phi = 3$ mm) en milieu DMF/H₂O 3/1 ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 5 mM + Bu_4NBF_4 0,1 M) avec une vitesse de balayage de $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, 20°C et $\omega = 2700$ rpm.

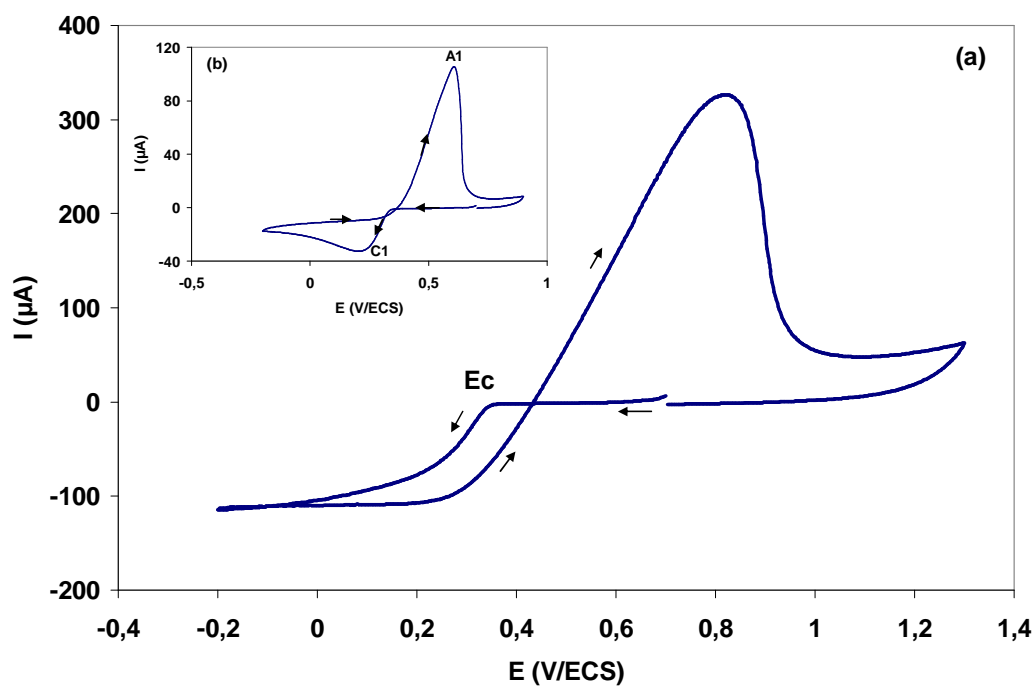


Figure 31 : Voltammogramme d'une électrode de carbone vitreux de 3mm (milieu : DMF/H₂O, 3/1; AgNO_3 5 mM+ $n\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ 10^{-1} M) avec une Vitesse de balayage $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, et 20°C , (a)- électrode tournante ($\omega = 2700$ rpm), (b)- électrode stationnaire.

Troisième Chapitre

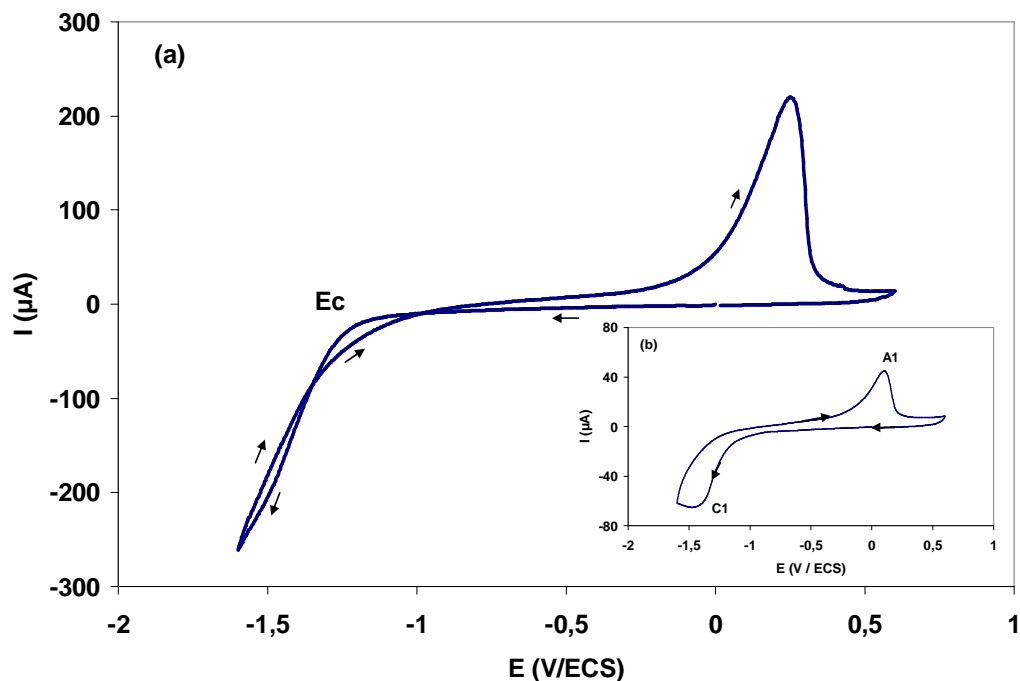


Figure 32 : Voltammogramme d'une électrode de carbone vitreux de 3mm (milieu : DMF/H₂O, 3/1; NiCl₂ 5 mM+ nBu₄NBF₄ 10⁻¹ M) avec une Vitesse de balayage 0,1 V.s⁻¹, et 20°C, (a)- électrode tournante ($\omega = 2700$ rpm), (b)- électrode stationnaire.

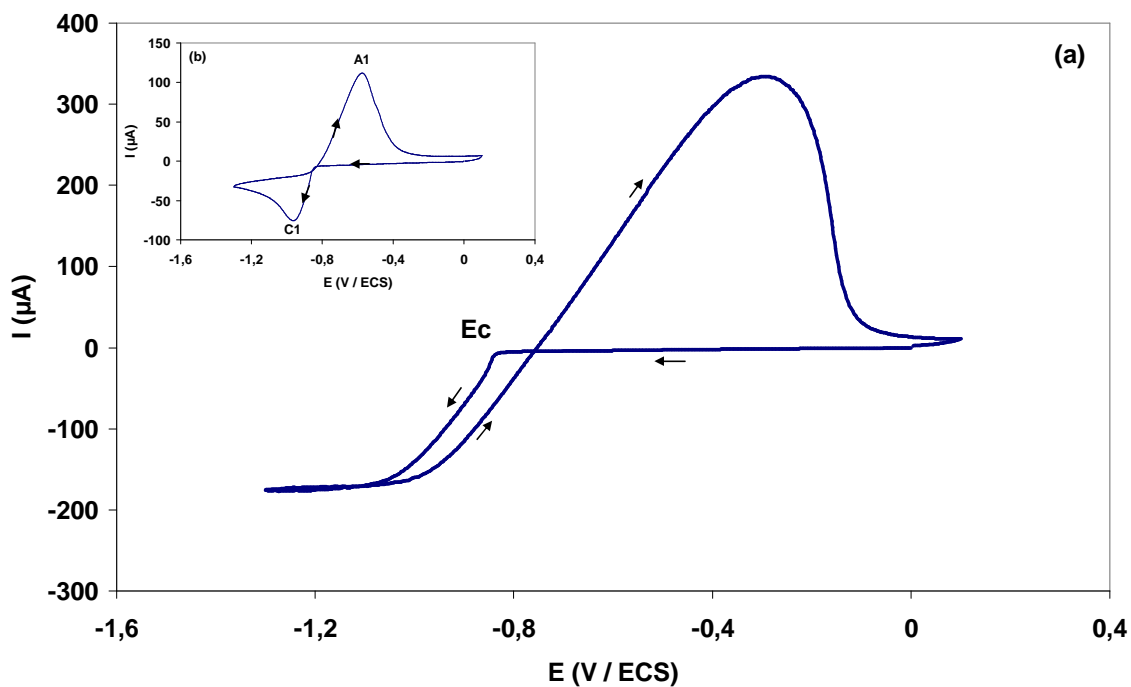


Figure 33 : Voltammogramme d'une électrode de carbone vitreux de 3mm (milieu : DMF/H₂O, 3/1; Cd(CH₃COO)₂ 5 mM+ nBu₄NBF₄ 10⁻¹ M) avec une Vitesse de balayage 0,1 V.s⁻¹, et 20°C, (a)- électrode tournante ($\omega = 2700$ rpm), (b)- électrode stationnaire.

Ion métallique	E_{pc} (V/ECS)	I_{pc} (μA)	E_c (V/ECS)	Q_a/Q_c
Zn^{2+}	-1,37	-44,70	-1,24	0,84
Fe^{2+}	-1,51	-12,34	-1,21	0,69
Ni^{2+}	-1,50	-65,10	-1,21	0,74
Cu^{2+}	-0,21	-56,30	-1,10	0,89
Co^{2+}	-1,44	-49,50	-1,26	0,70
Cd^{2+}	-0,98	-74,00	-0,85	0,98
Ag^+	0,19	-32,50	0,34	0,99

Tableau 9 : Valeurs caractéristiques des voltammogrammes des ions métalliques.

III-6- Voltampérométrie

La voltampérométrie de l'électrolyte support NBu_4BF_4 (0,1M) + N,N-diméthylformamide (DMF) ou acétonitrile (CH_3CN) sur électrodes de platine (Pt) ou carbone vitreux (CV), après un traitement de la surface de l'électrode suivant le protocole défini (polissage, nettoyage chimique puis cyclages dans le solvant) ne présente pas de réduction dans le domaine de potentiel accessible. En effet, pour une solution d'électrolyte en présence ferrocène, aucune réduction n'est enregistrée lorsque des balayages cathodiques sont réalisés, lorsque le balayage est étendu jusqu'à l'oxydation du ferrocène à +0,52 V/ECS (Fc/Fc^+). L'utilisation de référence voltammétrique pour la connaissance de mécanisme réactionnel est très fréquente. Parmi les standards les plus utilisés le ferrocène (Fc) d'oxydation monoélectronique réversible (schéma 6).

Les voltammogrammes obtenus sur une électrode tournante de carbone vitreux (CV) pour des solutions dégazées de dithiolethiones en présence de ferrocène montrent qu'il a deux vagues (Figures 34-38). Une vague réversible de réduction de dithiolethiones lors du balayage aller de courant limite (Li1) et l'autre lors du balayage retour due à l'oxydation réversible de ferrocène de courant limite (Li2), afin de déterminer le nombre exact d'électrons impliqués dans la réduction du cycle dithiolique (Tableau 10). En effet la

Troisième Chapitre

technique utilisée, en régime de diffusion stationnaire, ne fait apparaître que des vagues pour des espèces en solution.

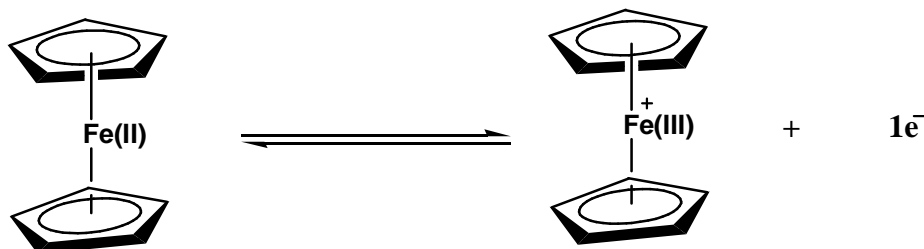


Schéma 6 : Oxydation monoélectronique réversible de ferrocène

III-7- Electrode à disque tournante

L'électrode à disque tournante est un dispositif expérimental, particulièrement bien adapté pour l'étude des phénomènes de transport de masse. D'une part de varier facilement et de façon reproductible les conditions de transport, d'autre part, il représente un des cas rares de transport uniforme, car l'épaisseur de la couche de diffusion est indépendante du rayon. Pour obtenir ce type de régime de diffusion hydrodynamique, l'électrode est mise en rotation autour de son axe longitudinal, à vitesse constante.

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

Troisième Chapitre

III-8- Etude de comportement électrochimique de dithioles

La Sulfarlem est utilisée en thérapeutique humaine depuis plus de 50 ans comme cholérétique et sialagogue. Elle connaît depuis quelques années un regain d'intérêt car la famille des 1,2-dithiole-3-thiones présentent in vivo des propriétés antioxydantes. L'anéthole dithiolethione se révèle être un agent préventif du cancer du poumon. Son effet thérapeutique reposerait sur ses propriétés inductrices de la biosynthèse de glutathion réduit. Cette hypothèse nous a incitées à poursuivre l'étude du comportement électrochimique des 1,2-dithiole-3-thiones.

L'ensemble des résultats des travaux [27-31, 87-90, 112-117] relative au comportement cathodique de dérivés dithioliques (schéma 7) substituées en position 4 et / ou 5, confirme qu'on milieu aprotique de diméthylformamide (DMF) ou acide nitrile (CH_3CN) sur une électrode de platine 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) [112,117,48].

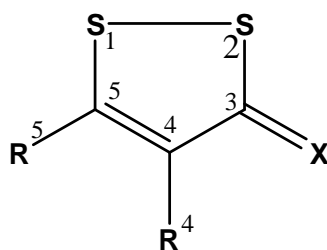
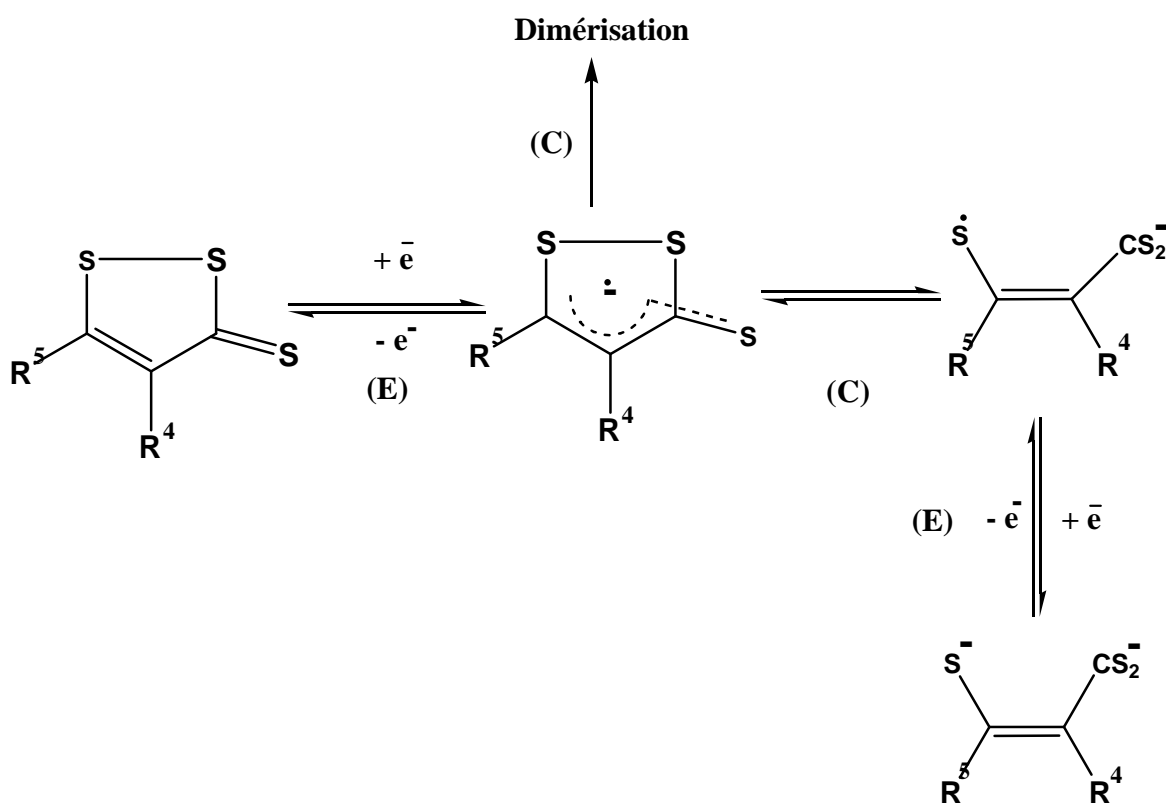
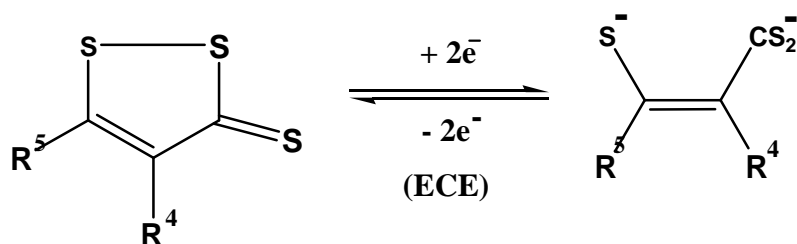


Schéma 7

Les résultats expérimentaux sont bien décrit par le schéma 8 montre les différentes étapes de réduction d'un composé dithiolethione.



En effet, de selon ce qui a été formulée dans le mécanisme de la réduction des dithiolethione [112,117,48] 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 (schéma 9).



Troisième Chapitre

Cette étude électrochimique nous a permis de classer les ions des métaux en deux catégories, des ions facilement réductible et des autres difficilement par rapport aux composés dithioliques étudiés.

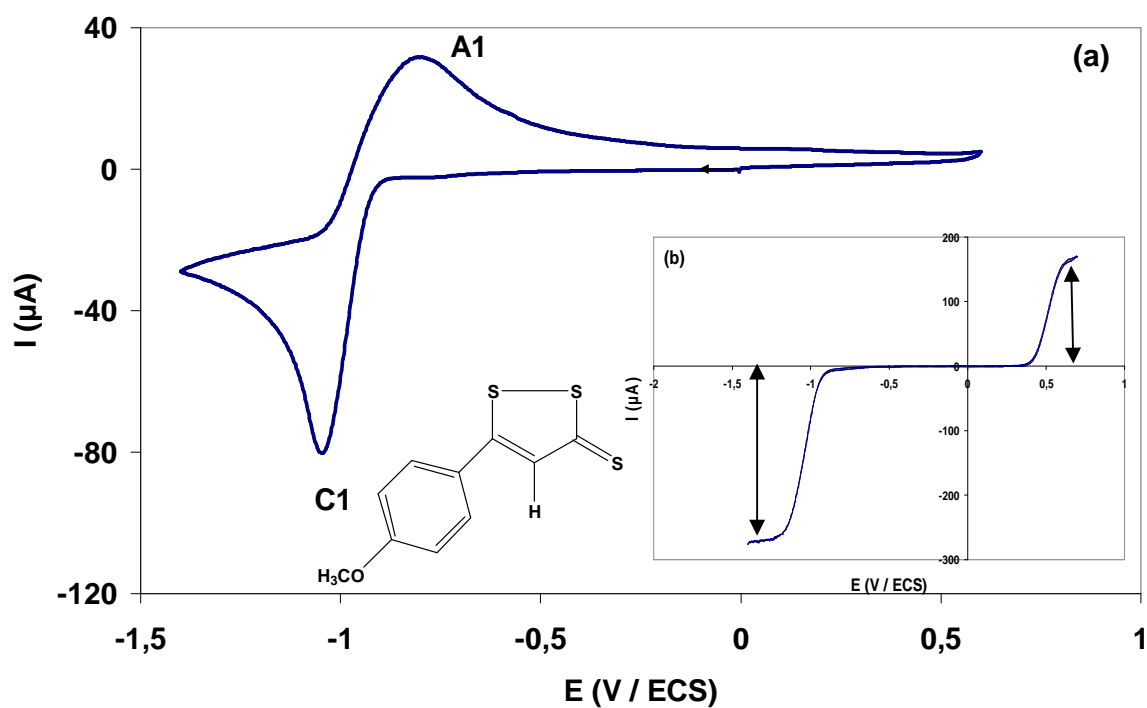


Figure 34 : Voltammogramme de **3** 5mM en milieu DMF + $n\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ 10^{-1} M sur une électrode de CV ($\Phi = 3$ mm) à $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ et 20°C , (a)- électrode stationnaire, (b)- électrode tournante en présence de ferrocène ($\omega = 2700$ rpm).

Troisième Chapitre

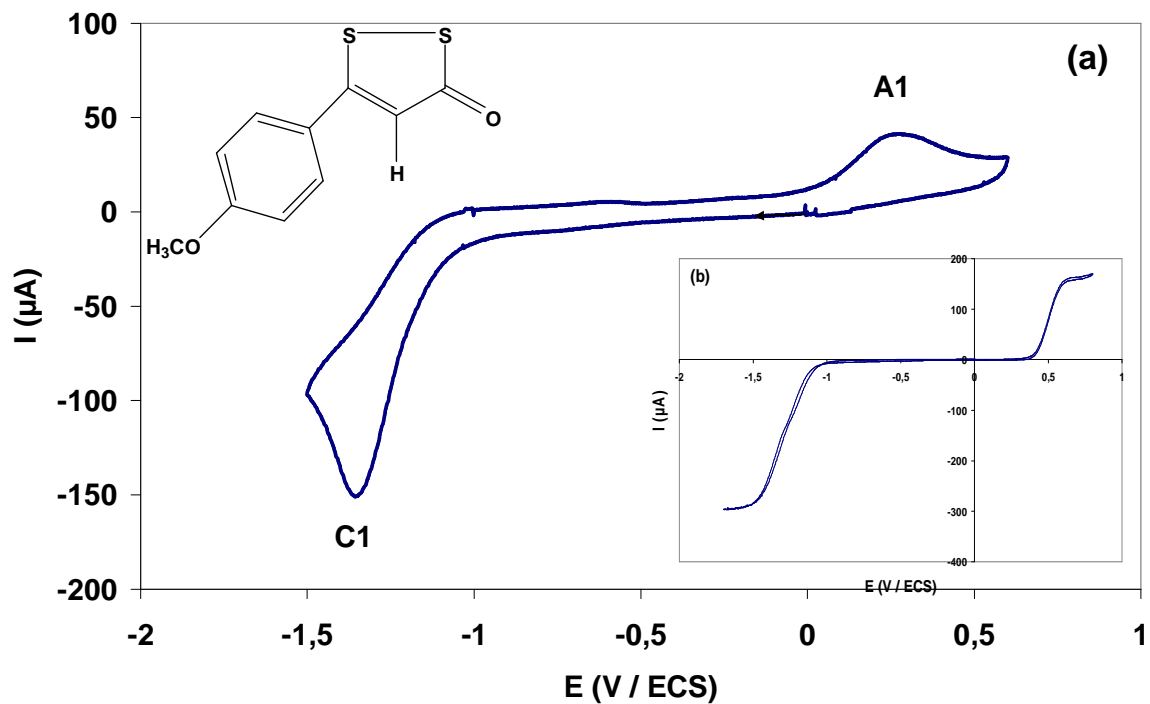


Figure 35 : Voltammogramme de **7** 5mM en milieu DMF + $n\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ 10^{-1} M sur une électrode de CV ($\Phi = 3$ mm) à $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ et 20°C , (a)- électrode stationnaire, (b)- électrode tournante en présence de ferrocène ($\omega = 2700$ rpm).

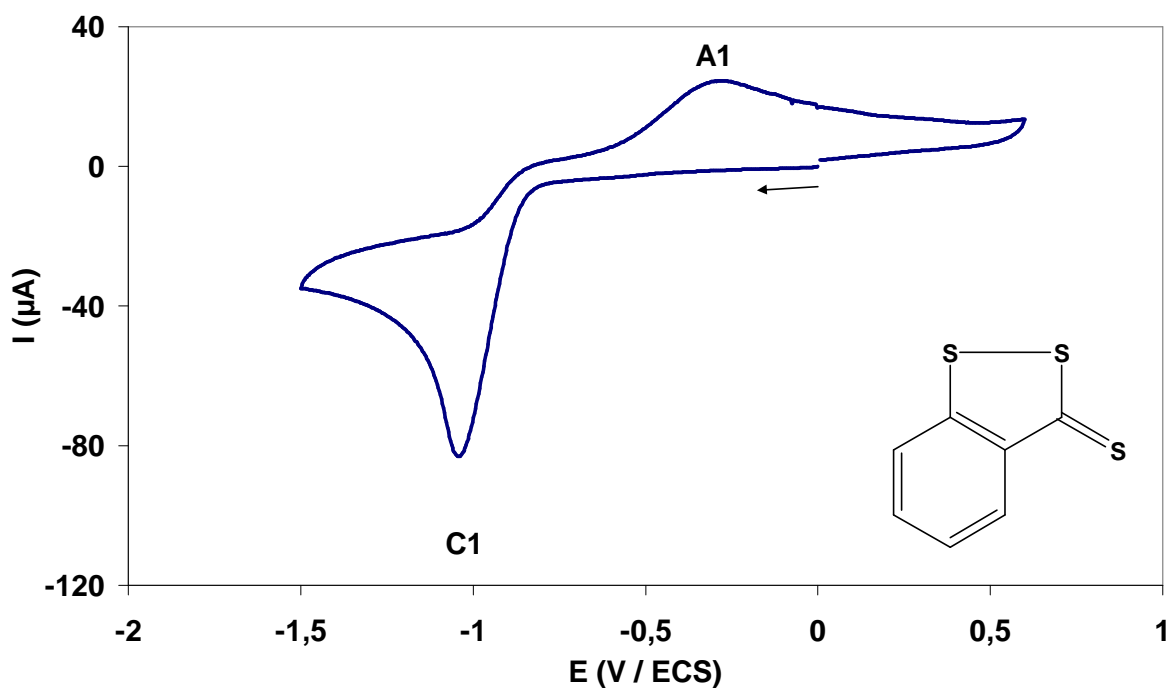


Figure 36 : Voltammogramme de **5** 5mM en milieu DMF + $n\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ 10^{-1} M sur une électrode de CV ($\Phi = 3$ mm) à $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ et 20°C .

Troisième Chapitre

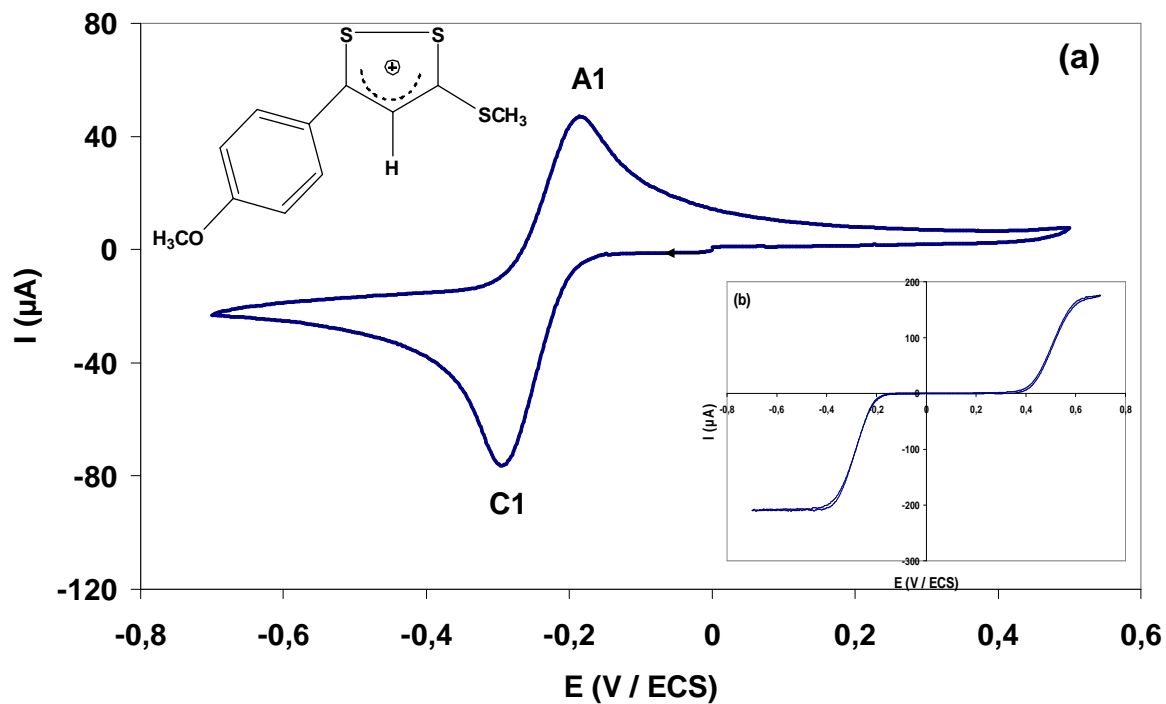


Figure 37 : Voltammogramme de **8** 5mM en milieu DMF + $n\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ 10^{-1} M sur une électrode de CV ($\Phi = 3$ mm) à $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ et 20°C , (a)- électrode stationnaire, (b)- électrode tournante en présence de ferrocène ($\omega = 2700$ rpm).

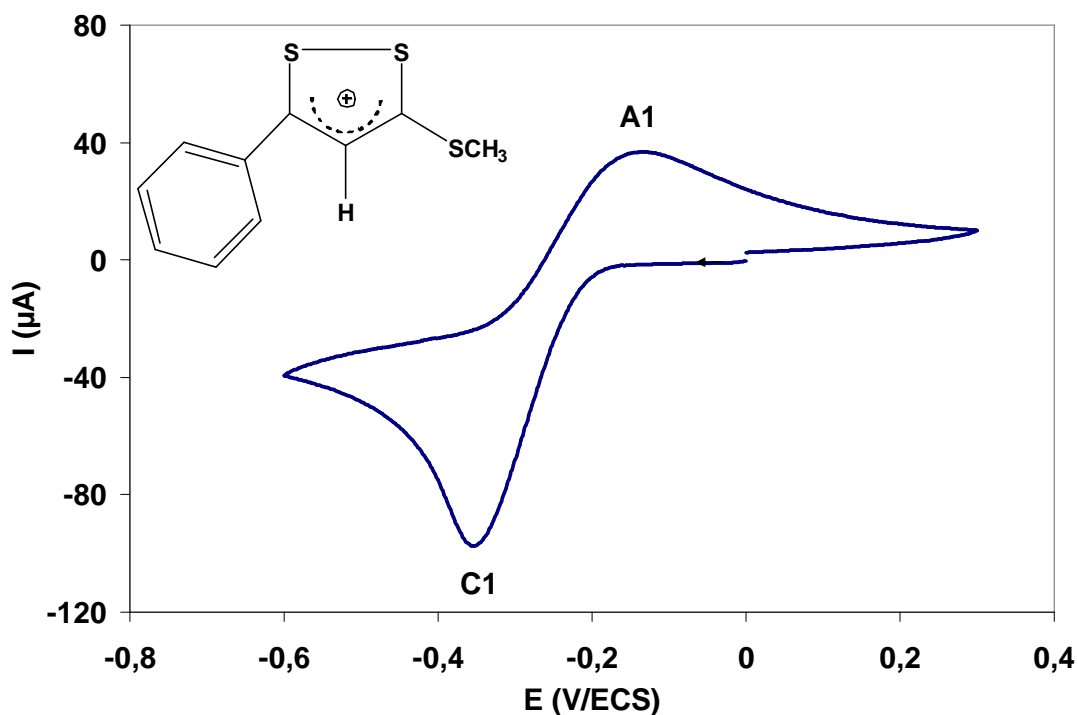


Figure 38 : Voltammogramme de **9** 5mM en milieu DMF + $n\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ 10^{-1} M sur une électrode de CV ($\Phi = 3$ mm) à $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ et 20°C .

Substrat	E_{PC1} (V/ECS)	I_{PC1} (μ A)	E_{PA1} (V/ECS)	I_{PA1} (μ A)	Nbres des électrons
(3)	-1,05	-80,00	-0,85	31,70	1,90
(4)	-1,64	-65,40	0,54	17,50	1,55
(5)	-1,06	-80,70	-0,30	24,30	1,88
(6)	-1,02	-82,00	0,06	13,30	1,91
(7)	-1,24	-67,40	-0,39	16,30	1,60
(8)	-0,30	-75,00	0,19	76,50	1,70
(9)	-0,36	-96,90	-0,13	62,00	2,00

Tableau 10 : Valeurs caractéristiques des voltammogrammes des composés dithioliques

III-9- Effet des ions métalliques sur le comportement électrochimique

Les voltampérogrammes obtenus sur une électrode de carbone vitreux (figures 33-40) montrent que, dans les conditions décrites et en présence de quelques ions métalliques, il y'a une modification dans le comportement électrochimique des composés dithioliques intéressées. L'ajout de quantités croissantes de divers sels des ions des métaux dans les solutions dithioliques, en présence d'un sel de fond de tétra butylammonium tétra fluoroborate (nBu_4NBF_4), conduit à la complexation des ces composés mais ce phénomène n'a pas été observé avec d'autres ions.

Les figures 33-40 montrent que l'addition croissante des ions Ni^{+2} , Fe^{+2} et Zn^{+2} entraîne lors de balayage cathodique une augmentation progressive des pics **C1**. Cette augmentation est accompagnée lors de balayage retour de la disparition des pics **A1** et l'apparition des nouveaux pics **A2** interviennent à des potentiels plus anodiques. Nous pensons que l'augmentation du courant des pics **C1** résulte de la formation d'une d'ion au niveau du radical anion intermédiaire qui favoriserait le transfert du second électron.

Troisième Chapitre

M. Saidi et A. Darchen [48] ont montré, à l'aide de la voltammétrie cyclique que l'addition de quelques ions des métaux alcalins et alcalino-terreux (Li^+ , Na^+ , Ca^{++} et Mg^{++}) dans les solutions de 4-phényl-1,2-dithiole-3-thione, entraîne une modification dans le comportement électrochimique.

III-9-1- Mécanisme de réduction

Il est important de signaler que l'augmentation du courant cathodique des dithioles étudiés. Cette remarque nous permet de préciser le mécanisme ECE de la réduction à deux électrons des dithioles en présence de certains ions métalliques. Après le premier transfert électronique, les ions interviennent sur l'atome de soufre, ce qui entraîne une ouverture du cycle dithiolique et permet le transfert du second électron. Cette constatation vient à l'appui du mécanisme proposé (schéma 10).

En effet, selon le schéma 10 la complexation de quelques dithiolethiones est possible dans la mesure où la réaction de coupure de la liaison S-S du cycle dithiolique est favorisée par rapport à la réaction de dimérisation, ce mène à la formation d'un dianion.

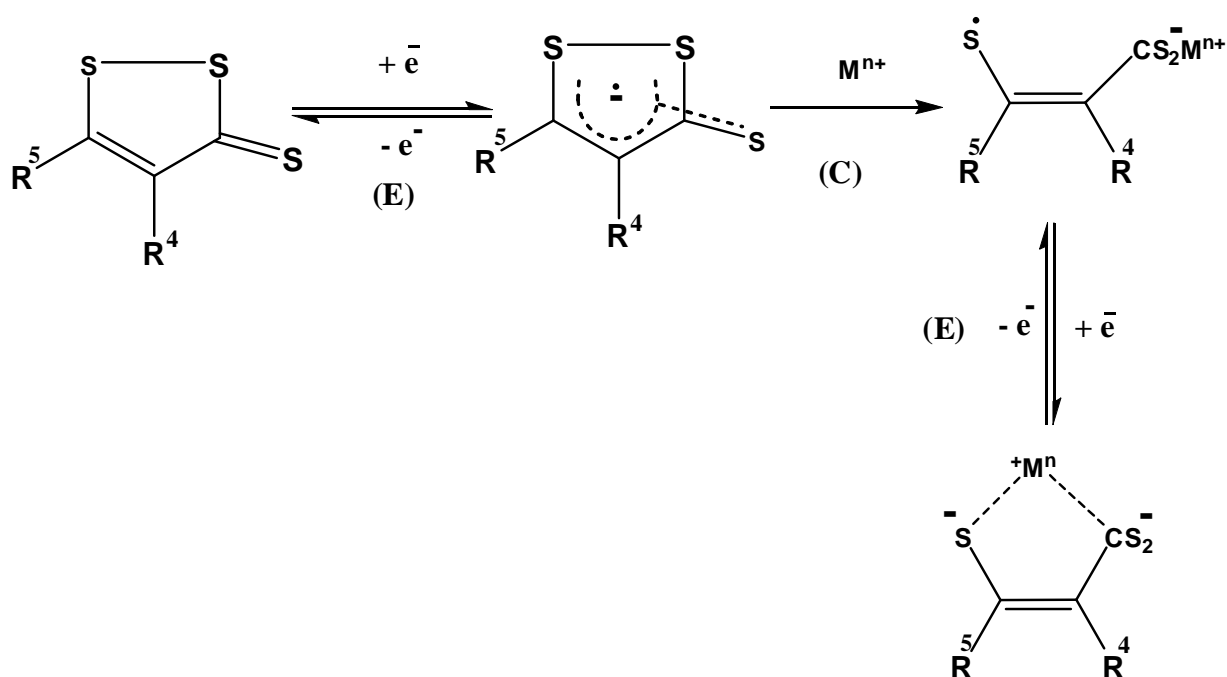


Schéma 10

Troisième Chapitre

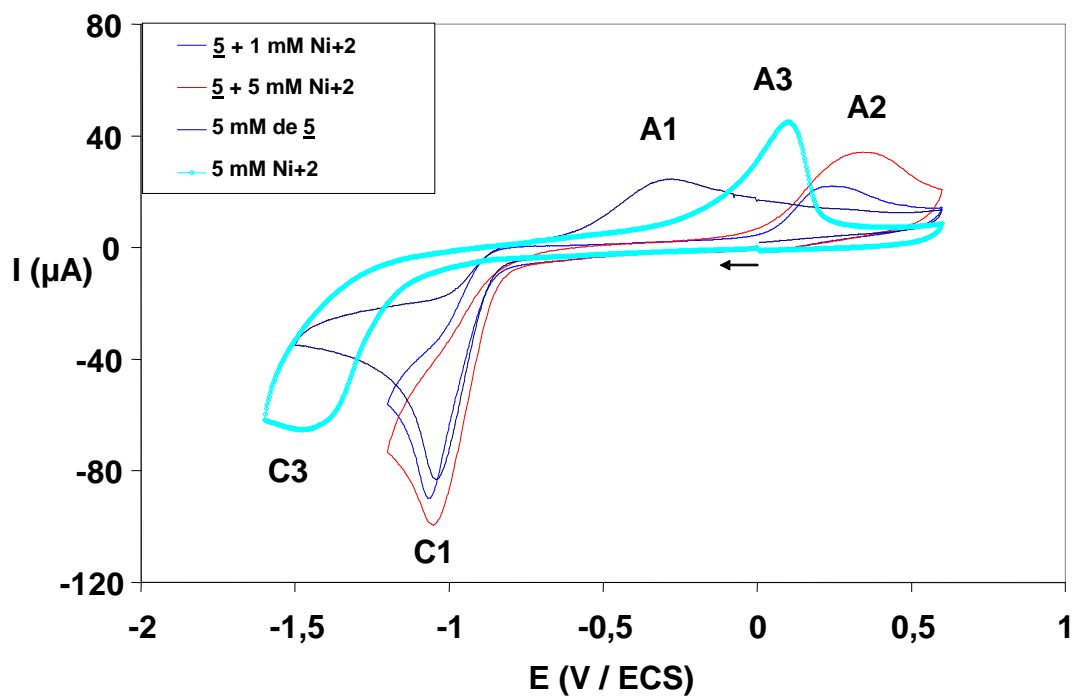


Figure 33 : Voltampérométrie cyclique du $\underline{5}$ et en présence de Ni^{+2} dans un milieu mixte DMF/ H_2O , 3/1

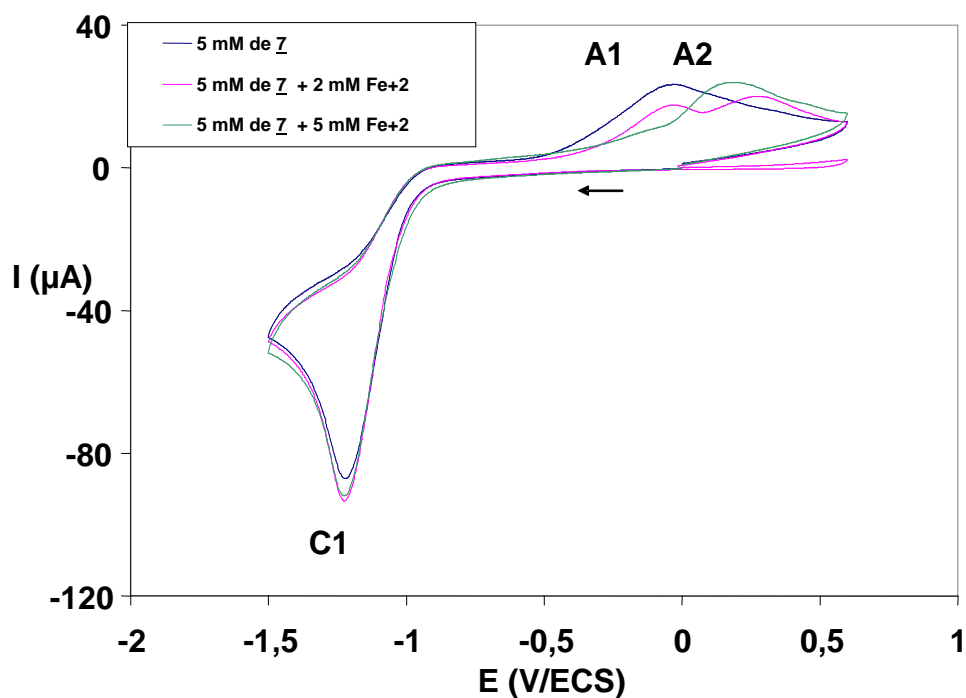


Figure 34 : Voltampérométrie cyclique du $\underline{7}$ et en présence de Fe^{+2} dans un milieu mixte DMF/ H_2O , 3/1

Troisième Chapitre

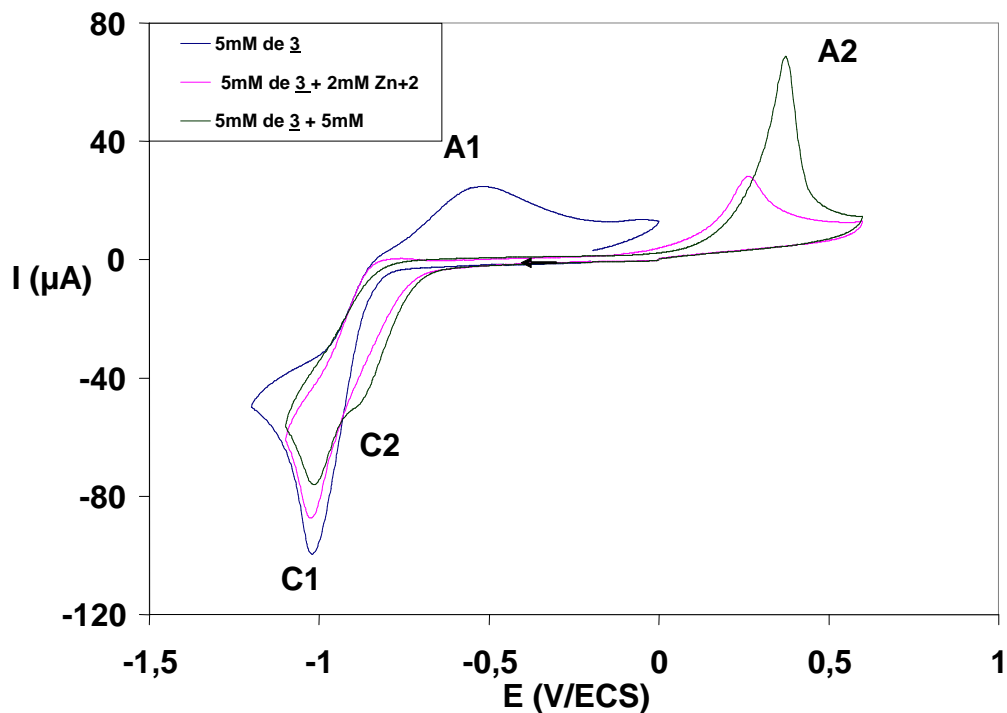


Figure 35 : Voltampérométrie cyclique du **3** et en présence de Zn^{+2} dans un milieu mixte DMF/H₂O, 3/1

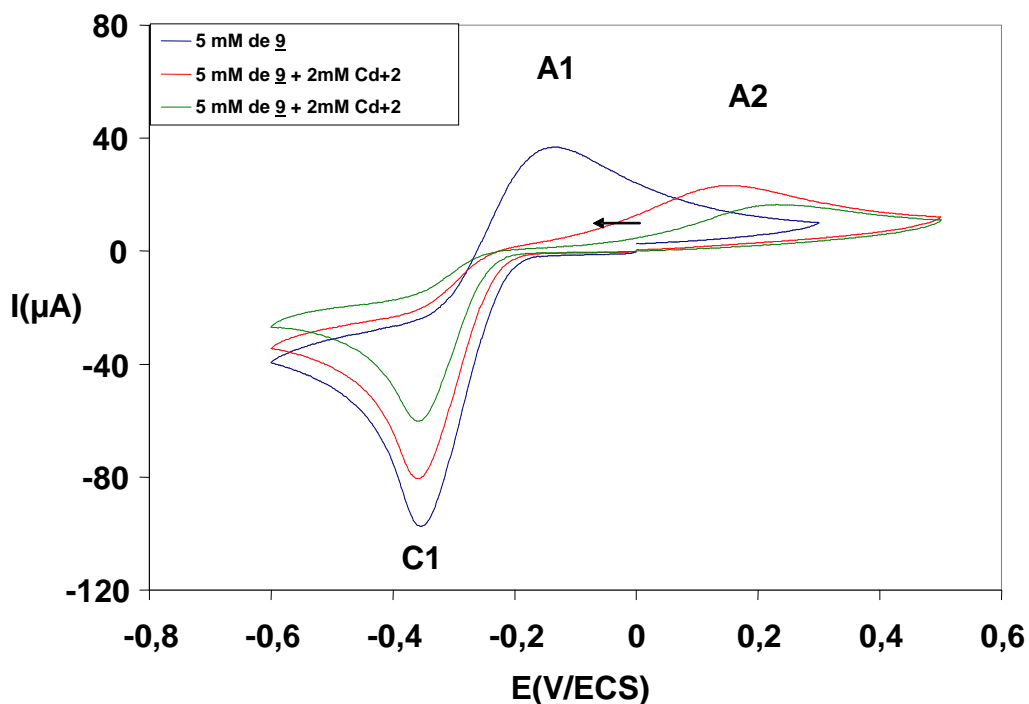


Figure 36 : Voltampérométrie cyclique du **9** et en présence de Cd^{+2} dans un milieu mixte DMF/H₂O, 3/1.

Troisième Chapitre

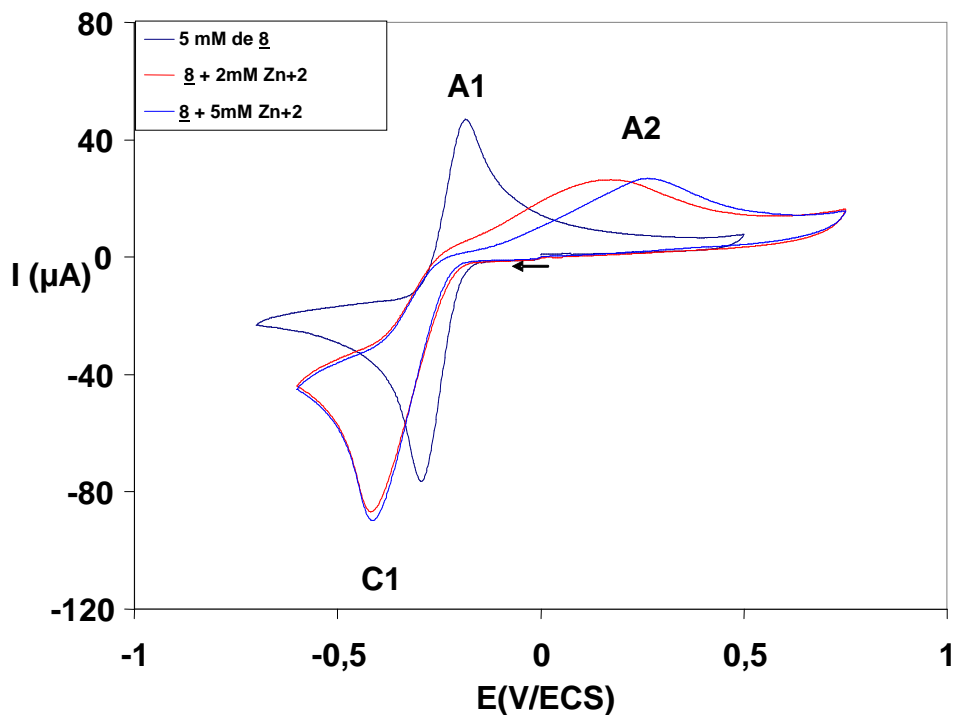


Figure 37 : Voltampérométrie cyclique du **8** et en présence de Zn²⁺ dans un milieu mixte DMF/H₂O, 3/1.

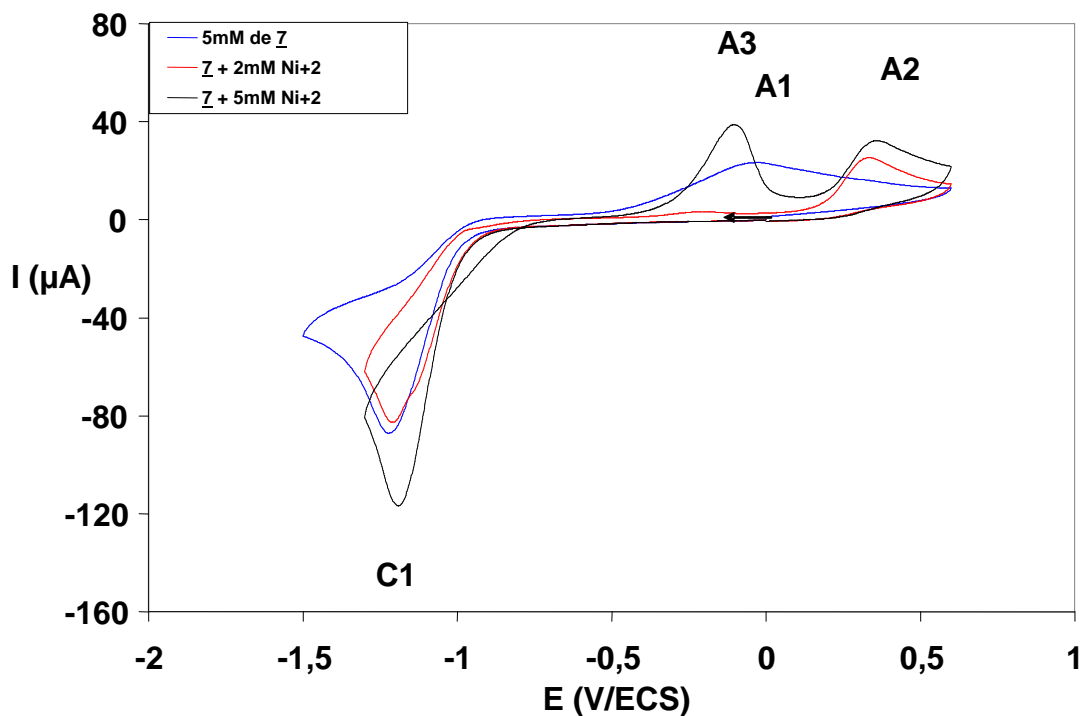


Figure 38 : Voltampérométrie cyclique du **7** et en présence de Ni²⁺ dans un milieu mixte DMF/H₂O, 3/1.

Troisième Chapitre

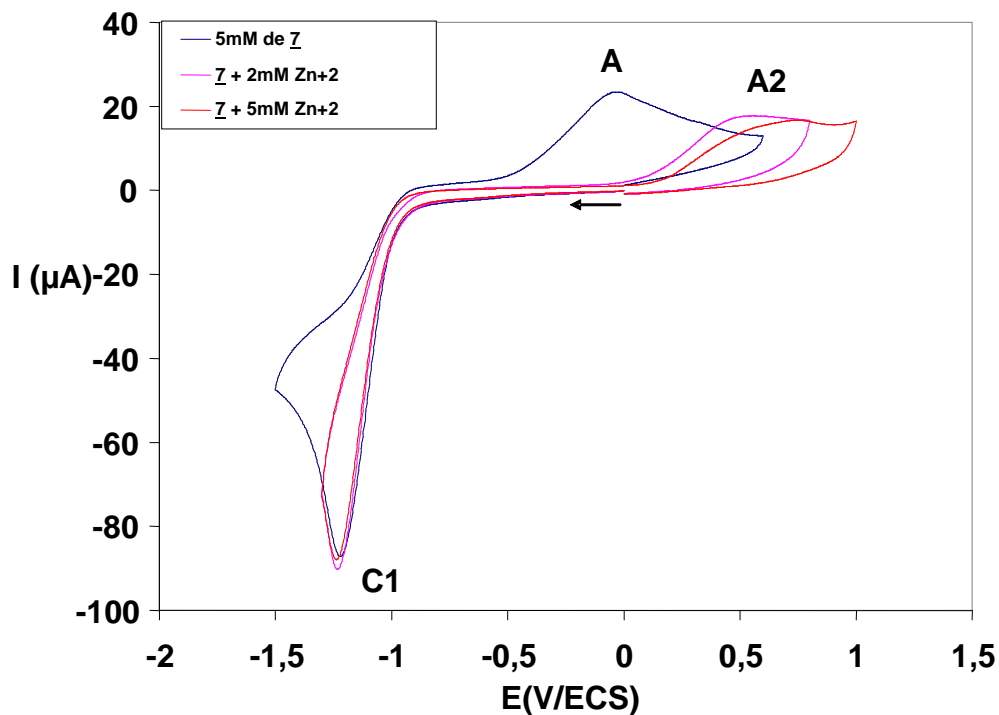


Figure 39 : Voltampérométrie cyclique du **1** et en présence de Zn^{2+} dans un milieu mixte DMF/H₂O, 3/1.

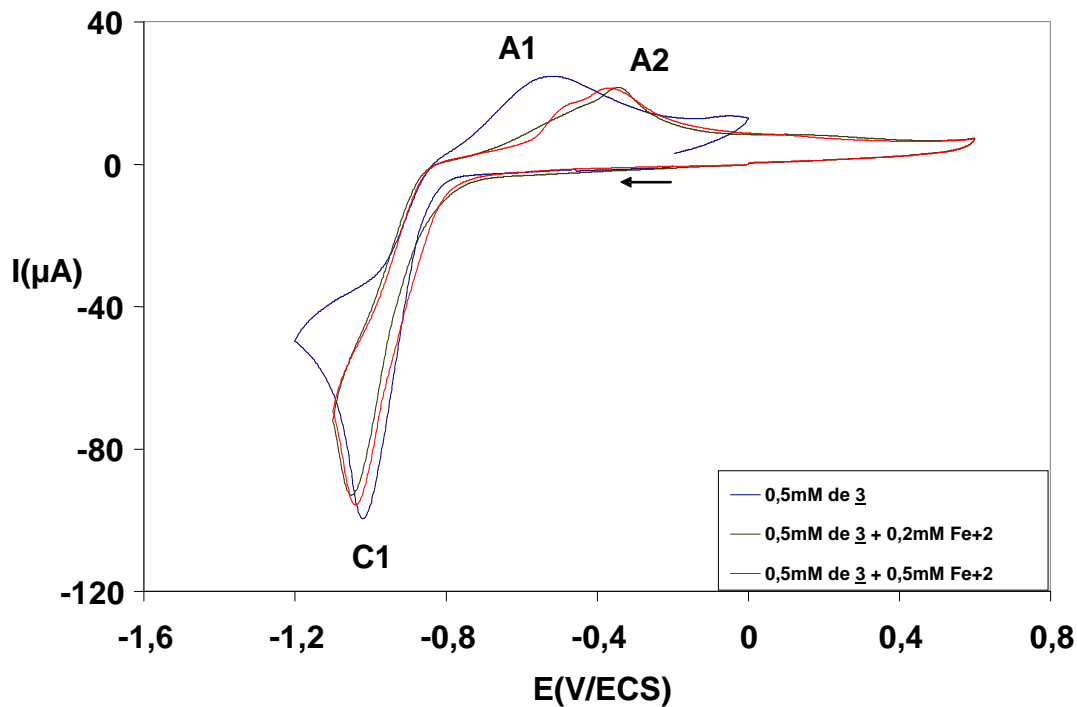


Figure 40 : Voltampérométrie cyclique du **3** et en présence de Fe^{2+} dans un milieu mixte DMF/H₂O, 3/1.

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

L'étude en fonction de la vitesse de balayage (V) est particulièrement intéressante puisque V est le paramètre électrochimique que nous pouvons facilement faire varier expérimentalement. L'évolution des voltammogrammes obtenus pour différentes vitesses de balayage en présence de 4,5-diméthyl-1,2-dithiole-3-thione à 0,50 mM. L'augmentation de la vitesse de balayage V s'accompagne d'un élargissement des pics et d'un décalage des potentiels de pic.

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 41 représente la variation du courant de pic de réduction avec la vitesse de balayage. Le tracé de l'intensité de pic en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage donne une variation linéaire qui passe à peu près par l'origine et de pente proportionnelle au coefficient de diffusion de l'espèce réduite. Le mécanisme de réduction de 4,5-diméthyl-1,2-dithiole-3-thione est bien régi par la diffusion.

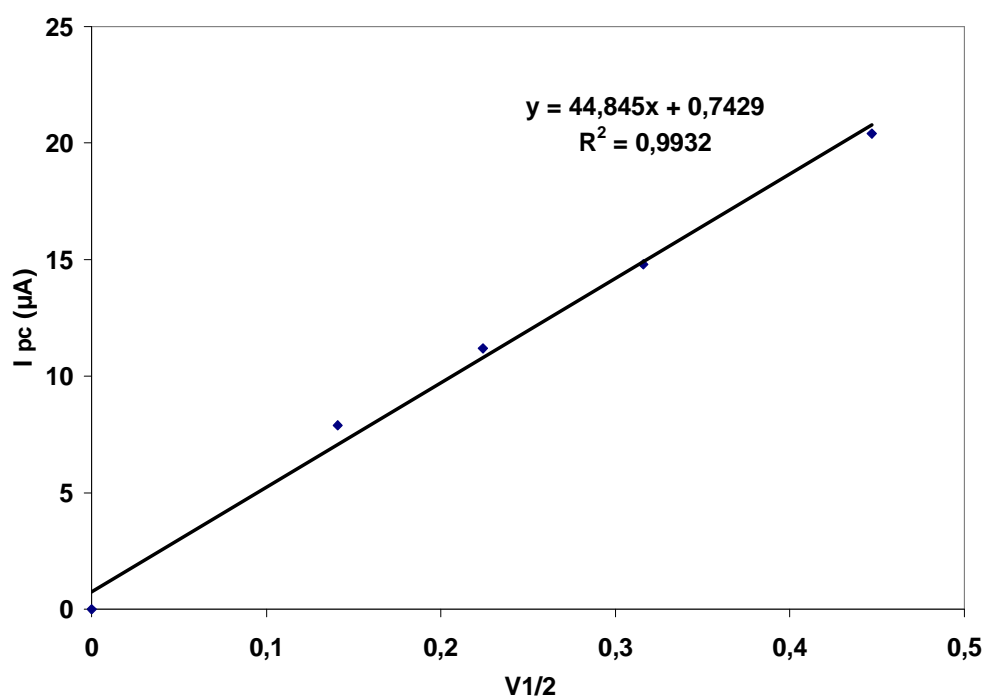


Figure 41 : Evolution de l'intensité de pic de réduction d'oxygène en fonction de la racine carrée de vitesse de balayage.

Troisième Chapitre

III-11- Conclusion

Ce chapitre a porté sur le dépôt métallique de cuivre, de zinc, de fer, de cobalt, d'argent, de nickel et de cadmium dans des milieux homogènes (milieux mixte eau/organique) et sur l'effet des ions de ces métaux sur le comportement électrochimique de quelques dithioliques.

Cette étude nous a permis de classer les ions métalliques en deux catégories, des ions facilement réductibles par rapport aux composés dithioliques qui n'ont pas été étudiés et des ions difficilement réductibles par rapport aux composés étudiés ce qui permet d'étudier la réactivité des composés dithioliques vis-à-vis des ions métalliques.

Les métaux étant couramment déposés industriellement en milieu aqueux, la littérature concernant l'étude de la métallisation par les métaux en milieu organique ou mixte est peu existante. Les voltammogrammes des métaux confirment la formation des germes cristallins sur l'électrode. La réponse électrochimique de ces phénomènes est visible sur les voltammogrammes par le croisement du tracé aller et retour lors de la réduction du sel métallique, néanmoins les rendements pour certains métaux restent un peu faibles. La voltammétrie cyclique des dithioles en présence des ions métalliques confirme l'influence de ces ions sur la réduction électrochimique de ces composés. Cette modification de comportement électrochimique des différents composés dithioles en présence des ions métalliques est attribuable à la formation d'un nouveau complexe métal/dithiolethione.

Conclusion générale

Conclusion

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont porté sur l'étude électrochimique des composés de cycle dithiolique, de la réactivité de ces composés dithioliques vis-à-vis de la copolymérisation avec aniline, interaction avec des métaux et l'application de la microélectrode à cavité pour l'étude électrochimique de poudre peu soluble au terme des travaux réalisés :

Nous avons contribué à la synthèse de quelques composés dithioliques, les composés synthétisés ont été caractérisés par différentes méthodes d'analyse (RMN, IR). On a réalisé la synthèse chimique et électrochimique de la polyaniline. La poudre de la polyaniline synthétisée est étudiée par électrochimie au moyen de microélectrode à cavité. Cet outil s'est avéré intéressant et adapté pour l'étude de ce matériau en poudre peu soluble. On a constaté que l'électrode modifiée par la polyaniline se dégrade au fur et à mesure des balayages successifs en milieu d'acide sulfurique.

L'addition des composés dithioliques dans la solution initiale de l'électropolymérisation de l'aniline provoque des modifications sur la cinétique du polymère. On constate qu'en présence des différentes dithiolethiones (Sulfarleme, 4,5-diméthyl-1,2-dithiole-3-thione et benzodithiolethione) la cinétique de l'électropolymérisation devient plus lente, ce qui explique l'effet antiradicalaire de ces composés. L'ajout de 5-ferrocényl-1,2-dithiole-3-thione et d'ion 3-méthylthio-5-ferrocényl-1,2-dithiole-ylium change le comportement électrochimique de la polyaniline. La caractérisation par la microscopie électronique à balayage (MEB) des films montre des morphologies différentes à celle de la polyaniline. Ces modifications des morphologies des films des polymères aniline/Sulfarlem et aniline/5-ferrocène dithiolethione sont due aux formations des copolymères. Par contre l'addition de 3-phénylimine-5-p-méthoxyphényl-1,2-dithiole accélère l'électropolymérisation de l'aniline, la cinétique de polymérisation est plus rapide. Cet effet catalytique peut être attribuable à l'oxydation des dithioles en présence des radicaux cations d'aniline produit pendant l'oxydation de l'aniline sur cette électrode.

Les électrodépositions des métaux tels que; le cuivre, le zinc, le fer, le nickel, l'aluminium, le cobalt et cadmium ont été étudié dans des milieux homogènes eau-organique (mixte). Ces dépôts métalliques sont confirmés par la formation des germes cristallins sur l'électrode. Cette étude nous a permis de classer les ions métalliques en deux catégories, des ions facilement réductibles par rapport aux composés dithioliques qui n'ont pas été étudié

Conclusion

pour éviter la modification de l'électrode et des ions difficilement réductibles par rapport aux composés étudiés ce qui permet d'étudier la réactivité des composés dithioliques vis-à-vis des ions métalliques.

La voltammétrie cyclique des dithioles en présence des ions métalliques confirme l'influence de ces ions sur l'oxydation anodique de ces composés. Cette modification de comportement électrochimique des différents composés dithiolthiones en présence des ions métalliques est attribuable à la formation d'un nouveau complexe métal/dithiolethione.

Références

- [1] P.S. Landis, *Chem. Rev.*, 65 (1965) 237.
- [2] F. Petillon et J.E. Guerchais, *Bull. Sco. Chim., Fr.*, (1971) 2455.
- [3] F. Petillon et J.E. Guerchais, *Can. J. Chem.*, 49 (1971) 2598.
- [4] F. Petillon et J.E. Guerchais et D.M.L. Goodgame, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1973) 1209.
- [5] R. Cammack, et A.G. Sykes, *Adv. Inorganomet. Chem.*, Academic Press. New York. 38 (1988) 387
- [6] M.S. Levi, R.F. Borne, J.S. Williamson, *Curr. Med. Chem.* 8 (2001) 1349.
- [7] B.N. Halpern, O. Gaudin, *Arch. Intern. Pharmacodynamie*, 83 (1950) 49-65.
- [8] J.P. Leroy, M. Barreau, C. Cotrel, C. Jeanmart, M. Messer et F. Banazet, *Current Chemotherapy*, 14 (1978) 148-150.
- [9] S.S. Ansher, P. Dolan et E. Bueding, *Food Chem.Toxicol.*, 24 (1986) 405-415.
- [10] T.W. Kensler, P.A. Egner, P.M. Dolan, J.D. Groopmen et B.D. Roebuck, *Cancer Res*, 47 (1987) 4271-4277
- [11] T. Hamada, T. Nakane, T. Kimura, *Am. J. Med. Sci.* 318 (1999) 146–51.
- [12] M.O. Christen, *Methods Enzymol.* 252 (1995) 316–23.
- [13] M. Bona, M.O. Christen, J.L. Burgot, *Chem. Pharm. Bull.* 43 (1995) 1894–6.
- [14] J.B. Epstein, M.M. Shubert, *Oral Surg Oral Med Oral Pathol* 64 (1987) 179–82.
- [15] P. Rat, M.O. Christen, M. Thevenin, J.M. Warnet, M. Adolphe, *ATLA* 24 (1996) 174.
- [16] Y. Belkacémi, P. Rat, G. Piel, M.O. Christen, E. Touboul, J.M. Warnet, *Int. J. Cancer* 96 (2001) 15–26.
- [17] S. Lam, C. Macaulay, J. C. Leriche, Y. Dyachkova, A. Coldman, M. Guillaud, E. Hawk, M.O. Christen and A. F. Gadzar *PCT Int. Appl.* 2003 WO 2003068219.
- [18] Y.Y. Maxuintenko, A.H. Libby, Howard, H. Joyner, T.J. Curphey, D.L. Macmillan, T.W. Kensler et B.D. Roebuck, *Cancer Res.*, 19 (1998) 1609-1615.
- [19] G. Burgot, M. Bona, M.O. Christen et J-L. Burgot., *Int. J. Pharm.*, 129 (1996) 295-299.
- [20] M. Bona, *Mémoire de Thèse, Université de Rennes 1* (1995).
- [21] P. Lemoine, *Coord. Chem. Rev.*, 83 (1988) 169.
- [22] N.G. Connelly, *Chem. Soc. Rev.*, 18 (1989) 153.
- [23] N. Lozac'h, J. Vialle, Pergamon Press, Oxford, 2 (1966) 257.
- [24] H. Prinzbach, E. Futterer, Academic Press, New York, 7 (1966) 39.
- [25] C. Th. Pedersen, Academic Press, New York, 31 (1982) 63.
- [26] C. Th. Pedersen, *Sulfur Reports*, 16 (1995) 173.

- [27] M. Abazid, J-L. Burgot, A. Darchen, M. Saidi, *Phosphorus Sulfure Silicon Rel. Elem.* 53 (1990) 425.
- [28] C.Th. Pedersen, *Sulfur Rep.* 16 (1995) 173.
- [29] J-L. Burgot, A. Darchen, M. Saidi, *Electrochem. Acta* 48 (2002) 107.
- [30] M-L. Abasq, J-L. Burgot, A. Darchen, S. Dervout, *J. Electroanal. Chem.* 537 (2002) 145.
- [31] M-L. Abasq, J-L. Burgot, A. Darchen, M. Saidi, *Electrochem. Acta* 50 (2005) 2219.
- [32] M. K. Kwak, N. Wakabayashi, T. W. Kensler, *Mutation Research*, 555 (2004) 133
- [33] M. Kraljić, Z. Mandić, Lj. Duić, *Corros. Sci.* 45 (2003) 182.
- [34] K. G. Conroy, C. B. Breslin, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 722.
- [35] A. Sevcik, *Coll. Czech. Chem. Com.* 13 (1948) 349.
- [36] R.S. Nicholson et I. Shain, *Anal. Chem.* 36 (1964) 706.
- [37] W.H. Reinmuth, *J. Am. Chem. Soc.* 79 (1957) 6358.
- [38] H. Matsuda, Y. Ayabe, *Ziet. Elektrochem.* 59 (1955) 494.
- [39] A. Sevcik, *Coll. Czech. Chem. Comm.* 13 (1948) 349.
- [40] J.E.B. Randles, *Trans. Faraday Soc.* 44 (1948) 322.
- [41] R.S. Nicholson et I. Shain, *Anal. Chem.* 36 (1964) 706.
- [42] R.S. Nicholson, *Anal. Chem.* 37 (1965) 1351.
- [44] H. Matsuda et T. Ayabe, *Z. Elektrochem.* 59 (1955) 494.
- [43] A.T. Hubbard, *J. Electrochem. Chem.* 22 (1969) 165.
- [45] D. Bauer, M. Lamache, C. Colin et G. Cote, *Technique de l'ingénieur.*
- [46] V.G. Levitch, "Physicochemical Hydrodynamics" Prentice Hall, N. Jersey, Chap. II (1962).
- [47] J. P. Brown, Thompson, *J. Chem. Soc. Perkin. I*, (1974) 863.
- [48] M. Saidi Thèse d'Université, Rennes (1988).
- P. Raoul, J. Vialle, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1959) 1670.
- [49] E. Klingsberg, A. M. Schreiber, *J. Am. Chem. Soc.*, 84 (1962) 2941.
- [50] A.Thuillier et J. Vialle, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1962) 2182.
- [51] E. Klingsberg, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 83 (1962) 2934.
- [52] F. Fusalba, D. Bélanger, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 9044.
- [53] M. A. Cotarelo, F. Huerta, C. Quijaba, F. Cases, J. L. Vazquez, *Synth. Met.* 148 (2005) 81.
- [54] J. Zhang, D. Shan, S. Mu, *Electrochimica Acta* 51 (2006) 4262.
- [55] S. Abaci, Y. Aslan, A. Yildiz, *J. Mater. Scie* 4 (2005) 1163.
- [56] L. M. Huang, T. Ch. Wen, Ch. H. Yang, *Mater Chem Phys* 77 (2002) 434.

- [57] J. Jang, H. Ishida, *Corrosion Science*, 33 (1991) 1053.
- [58] S. Lin, H. Shih, F. Mansfeld, *Corrosion Science*, 33 (1992) 1331.
- [59] E.M. Geniés, A. Boyle, M. Lapkowski, C. Tsintavis, *Synth. Met.*, 36 (1990) 139.
- [60] T. Kobayashi, H. Yoneyama, H. Tamura, *J. Electroanal. Chem.*, 177 (1984) 293.
- [61] W.S. Huang, B.D. Humphrey, A.G. MacDiarmid, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 82 (1986) 2385.
- [62] D.W. Hatchett, M. Josowicz, J. Janata, *J. Electrochem. Soc.*, 146 (1999) 4535.
- [63] D.E. Stilwell, S.M. Park, *J. Electrochem. Soc.*, 135 (1988) 2497.
- [64] D.E. Stilwell, S.M. Park, *J. Electrochem. Soc.*, 136 (1989) 688.
- [65] V.E. Kazarinov, V.N. Adreev, M.A. Spitsyn, *Electrochim. Acta*, 12 (1996) 1760.
- [66] D. Orata, D.A. Buttry, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 3574.
- [67] M.C. Miras, C. Barbero, R. Kotz, O. Haas, *J. Electroanal. Chem.*, 369 (1994) 193.
- [68] H.M. Troise Franck, G. Danuant, *J. Electroanal. Chem.*, 379 (1994) 399.
- [69] H.M. Troise Franck, G. Danuant, *J. Electroanal. Chem.*, 354 (1993) 331.
- [70] C. Barbero, M.C. Miras, O. Haas, R. Kotz, *J. Electroanal. Chem.*, 310 (1991) 437.
- [71] C. Barbero, M.C. Miras, O. Haas, R. Kotz, *J. Electroanal. Chem.*, 138 (1991) 669.
- [72] S. Pruneanu, E. Csahok, V. Kertész, G. Inzelt, *Electrochim. Acta*, 17 (1998) 2305.
- [73] W.J. Focke, C.E. Wnek, Y. Wei, *J. Phys. Chem.*, 91 (1987) 5813.
- [74] D.M. Mohilner, R.N. Adams, W.J. Agresinger Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 84 (1962) 3618.
- [75] A.F. Diaz, J.A. Longan, *J. Electroanal. Chem.*, 111 (1980) 111.
- [76] A. Kitani, J. Yano, K. Sasaki, *J. Electroanal. Chem.*, 209 (1986) 227.
- [77] D. Orata, D.A. Buttry, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 688.
- [78] T. Kobayashi, H. Yoneyama, H. Tamura, *J. Electroanal. Chem.*, 161 (1984) 419.
- [79] B. Levron, G. Burgot, J. L. Bergot, *Arch. Biochem. Biophys.* 382 (2000) 189.
- [80] X. Yu, T. Kensler, *Mutation Research*, 591 (2005) 93.
- [81] J.E. Osterholm, Y. Cao, F. Klavetter, P. Smith, *Synth. Met.*, 55 (1034).
- [82] M. Doriomendof, F. H. Cristofine, R. De Surville. M. Josefowicz, L. T. Yu, R. Buvet, *J. Chim. Phys.*, 68 (1971) 1055.
- [83] C.S. Cha, C.M. Li, H.X. Yang, P.F. Liu, *J. Electroanal. Chem.* 368 (1994) 47.
- [84] N. Kuramoto, A. Tomita, *Polymer*, 339 (1997) 3055.
- [85] W.S. Huang, B.D. Humphrey, A.G. MacDiarmid, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 82 (1986) 2385.
- [86] W.S. Huang, B.D. Humphrey, A.G. MacDiarmid, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 82 (1986) 180.

- [87] T. Kobayashi, H. Yoneyama and H. Tamura, *J. Electroanal. Chem.*, 177 (1984) 293.
- [88] D. E. Stilwell and S-M. Park, *J. Electrochem. Soc.*, 135 (1988) 2497.
- [89] M. LARGERON, D. Fleury et M.B. Fleury, *Tetrahedron*, 42 (1986) 409.
- [90] J. Moiroux et S. Deycard, *J. Electrochem. Soc.*, 131 (1984) 2840.
- [91] M. LARGERON, D. Fleury et M.B. Fleury, *J. Electroanal. Chem.*, 167 (1984) 183.
- [92] J. Moiroux et S. Deycard et M.B. Fleury, *J. Electroanal. Chem.*, 146 (1983) 313.
- [93] D. Kunz, H. Hartmann et R. Mayer, *Z. Chem.*, 9 (1969) 60.
- [94] P.E. Iversen et H. Lund, *Acta Chem. Scand.*, B28 (1974) 827.
- [95] C.T. Pedersen et V.D. Parker, *Tetrahedron Lett.*, (1972) 771.
- [96] D. E. Stilwell and S-M. Park, *J. Electrochem. Soc.*, 136 (1989) 688.
- [97] V. E. Kazarinov, V. N. Andreev and M. A. Spitsyn, *Electrochim. Acta.*, 11 (1996) 1760.
- [98] 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.
- [99] F. Pouzaud, M.O. Christen, J.M. Warnet, P. Rat, *Pathologie Biologie* 52 (2004) 309.
- [100] A.Q. Zhang, C.Q. Cui, J.Y. Lee, *Synth. Met.* 72 (1995) 217.
- [101] K.M. Kost, D.E. Bartak, B. Kajeje, T. Kuwana, *Anal. Chem.* 60 (1998) 2379
- [102] F. Petillan et J. E. Guerchais, *Int. J. Sulfur Chem.* , 8 (1973) 367.
- [103] F. Petillan et J. E. Guerchais, *J. Inorganomet. Nucl. Chem.* , 37 (1975) 1863.
- [104] F. Petillan et J. E. Guerchais, et D. M. L. Goodgame, *J. C. S. Dalton*, 1 (1973) 1209.
- [105] F. Petillan et J. E. Guerghais, *Bull. Soc. Chim. Fr.* , (1971) 2455.
- [106] F. Y. Petillan et J. E. Guerchais, *Can. J. Chim.* , 49 (1971) 2598.
- [107] 1-E. W. Abel et B. C. Crosse, *Organomet. Chem. Rev.* , 2 (1967) 443.
 2-L. Linford et H. G. Raubenheimer, *Adv. Organomet. Chem.* 32 (1991) 1.
 3-J. Dai, W. Yang, Z. Ren, Q. Zhu et D. Jia, *Polyhedron*. 23 (2004) 1447.
- [108] 1-B. C. Wiegand et C. M. Friend, *Chem. Rev.* , 92 (1992) 491.
 2- R. J. Angeliei, *Acc. Chem. Rev.* , 21 (1988) 387.
- [109] W. Burkhardt, *Galvanotechnik*, 81 (1990) 3089.
- [110] P. C. Searson, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 27 (1992) 377.
- [111] B. Trémillon, *Electrochimie analytique et réactions en solution Tome 2*, Ed. Masson, Paris (1993).
- [112] L. Starka, *Jirousek, Pharmazie* 14 (1959) 173.
- [113] A. Bieder, B. Decouvelaere, C. Gaillard, H. Depaire, D. Heusse, C. Leroux, M. Lemar, J.P. Leroy, L. Raynaud, C. Snozzi, J. Gregoire, *Arzneim. Forsch.* 33 (1983) 1289.
- [114] D. Kuntz, H. Hartman, R. Mayer, *Z. Chem.* (1969) 60.

[115] A. Astruc, M. Astruc, D. Gonbeau, G. Pfister-Guillouzo, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 39 (1974) 861.

[116] C.Th. Pedersen, *Advances in Heterocycl. Chem.*, Academic Press, 91 (1982) 91.

[117] A. Darchen, P. Berthelot, C. Vaccher, M.N. Viana, M. Debaert, J-L. Burgot, J. *Heterocycl. Chem.* 23 (1986) 1603.