#### **REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

#### Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITE KASDI MERBAH - OUARGLA

Faculté des sciences et de la technologie

## et sciences de la matière



N° d'ordre : N° de série :

Mémoire

Présenté pour l'obtention du diplôme de

Magister

**Spécialité : CHIMIE** 

**Option : CHIMIE ORGANIQUE ET PHYSICO-CHIMIE** MOLECULAIRE

Présenté par : MOHAMED KHALED BECHKI

## Etude du comportement électrochimique de 1-(ferrocenyl)ethanol et nitrophenyleferrocenes

Soutenu le : 02 / 07 / 2012

Devant le jury composé de :

Mr. Saidi Mokhtar	Professeur Université de Ouargla	Président
Mr Terki Belgacem	MC/A Université de Ouargla	Examinateur
Mr. Benhaoua Boubeker	MC/A Centre universitaire d'El-Oued	Examinateur
Mr. Hadjadj Mohamed	MC/B, Université de Ouargla	Invité
Mr. Lanez Touhami	Professeur Centre Universitaire d'Oued	Rapporteur

Année universitaire 2008/2009

### **REMERCIEMENTS**

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de valorisation et technologie des ressources sahariennes (VTRS) Centre Universitaire El-oued. Il a été dirigé par **Mr. Lanez Touhami**, Professeur Centre Universitaire d'Oued et directeur du laboratoire (VTRS) à qui j'adresse ma profonde reconnaissance pour l'aide et le soutien qu'il m'a apporté en vue de concrétiser ce travail.

Mes vifs remerciements s'adressent à **Mr. Saidi Mokhtar,** Professeur à l'Université d'Ouargla, pour nous avoir honorés en présidant le jury de ce mémoire.

Ma gratitude et profonde considération s'adressent à **Mr Terki Belgacem**, Maître de conférences/A à l'Université d'Ouargla, et **Mr. Benhaoua Boubeker**, Maître de conférences à Centre universitaire d'El-Oued pour l'honneur qu'ils nous font en acceptant d'examiner ce travail.

*Je tiens à remercier infiniment* **Mr. Hadjadj Mohamed**, Maître de conférences à l'Université d'Ouargla, pour l'honneur qui a bien voulu participer à ce jury.

J'exprime ma vive reconnaissance au Mon frère **Mr Lazher Bechki** Maître de conférences à l'Université d'Ouargla à qui j'adresse ma profonde reconnaissance pour l'aide et le soutien qu'il m'a apportés en vue de concrétiser ce travail.

Je tenais également à remercier **Mr Abdelkrim Rebiai,** qui a toujours répondu présent pour intervenir dans mon travail et **Mr Djamel Ghilanie , Mr Walid Boussebaa** et **Mr Madani Zioueche**, pour leurs aides.

Mes remerciements s'adressent aussi à tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin à la concrétisation de ce travail.

### **DEDICACES**

Ce travail est dédié à :

Mes très chers parents (El hadj Hmida et El hadja Khira) en témoignage de l'amour, du respect et la gratitude que je leur porte, qu'ils trouvent ici le fruit de leurs encouragements et sacrifices. Ma femme K Chini. Mes enfants (Abderrahmane, Soumaïa, Mohamed Djaber ) Mes frères (Omar, Lazher, Mohamed, Youcef, Med Younes). Mes sœurs (Mebarka, Khadîdja, Fatma Zohra) Mes amis.

#### Résumé

Ce travail consiste en l'étude du comportement électrochimique des couples :ferrocène / ferrocénium,1-hydroxyéthylferrocène/ferrocénium , métanitrophénylferrocène/ferrocénium ,et orthonitrophénylferrocène / ferrocénium , sur deux électrodes de travail (carbone vitreux et platine) et dans deux milieux (organique et aqueux). On utilisant deux techniques, la voltammétrie cyclique et voltammétrie à électrode tournante.

L'introduction du groupement hydroxyéthyl dans le ferrocène augmente le potentiel d'oxydation dans le milieu aqueux, par contre dans le milieu organique l'introduction du groupement hydroxyéthyl dans le ferrocène diminue le potentiel d'oxydation

L'introduction du groupement nitrophényl sur le ferrocène augmente le potentiel d'oxydation dans le milieu organique.

**Mots clés** : 1-hydroxyéthylferrocène, métanitrophénylferrocène ,orthonitrophénylferrocène voltammétrie cyclique, voltammétrie à électrode tournante.

#### الملخص

هذا العمل يتمثل في دراسة السلوك الإلكتر وكيميائي للأزواج : فيروسان/فير وسنيوم 1 -هيدر وكسي ايثيل فيروسان/ فير وسنيوم ميتانيتر وفينيل فير وسان/فير وسنيوم وار ثونيتر وفينيل فير وسان/فير وسنيوم على نو عين من الكتر ودات العمل (الكربون الزجاجي البلاتين) وفي وسطين (عضوي مائي) استعملنا تقنيتين (الفولتاميتري الحلقي و الدوار). لاحظنا آن إدخال مجموعة الهيدر وكسي ايثيل للفير وسان يزيد كمون الأكسدة هذا في الوسط المائي وبالعكس في الوسط العضوي وجدنا ان ادخال مجموعة الهيدر وكسي ايثيل للفير وسان يزيد كمون الأكسدة هذا في الوسط المائي وبالعكس في وكذلك إدخال مجموعة النيتر و فينيل على الفير وسان يزيد كمون الأكسدة في الوسط المائي وبالعكس في

**كلمات المفتاح:** 1-هيدروكسي ايثيل فيروسان, ميتانيتروفينيل فيروسان, وارثونيتروفينيل فيروسان الفولتاميتري الحلقي الفولتاميتري الدوار

#### ABSTRACT

This work is consisted in studying the electrochemical behavior of couples (ferrocene / ferrocenium, 1 - Hydroxyéthylferrocène / ferrocenium, métanitrophénylferrocène / ferrocenium, and orthonitrophénylferrocène / ferrocenium, work on two electrodes (glassy carbon and platinum) and in two media (organic and aqueous ) is using two techniques, cyclic voltammetry and rotating electrode voltammetry.

The introduction of the hydroxyethyl group in the ferrocene increases the oxidation potential in the aqueous medium, on the other side in the organic medium the introduction of the hydroxyethyl group in the ferrocene decreases the oxidation potential.

The introduction of the group nitrophenyl ferrocne increases the oxidation potentialin the organic medium.

#### Keywords:1-

hydroxyéthylferrocène,métanitrophénylferrocène,orthonitrophénylferrocène ,cyclic voltammetry, rotating electrode voltammetry.

# Sommaire

## Sommaire

Introduction	générale	15
--------------	----------	----

## chapitre (I) : Généralités sur le ferrocène

I.1	Introduction:	16
I.2	Les propriétés du ferrocène	17
I.2.1	Propriétés physiques du ferrocène	17
I.2.2	Propriétés électrochimiques	17
I.3	La synthèse du ferrocène	18
I.3.1	Réaction du cyclopentadiène avec le chlorure ferreux	18
I.3.2	Réaction du cyclopentadiènnylthallium avec le chlorure ferreux	18
I.3.3	<i>Réaction du réactif de Grignard du cyclopentadiène avec le chlorure ferreux</i>	19
I.3.4	Déprotonation du cyclopentadiène par oxydoréduction	19
I.4	Réactivité	19
I.4.1	Réaction de substitution	19
I.4.2	Acylation	20
1.5	Quelques utilisations du ferrocène et ses dérivés	22
1.6	Synthèse de 1-hydroxyéthylferrocène	22
I.6.1	Acylation du ferrocène	22
I.6.2	Réduction du composé formé	23
I.7	Structure du nitrophenylferrocene	23

## chapitre (II) : Rappels électrochimiques

II.1	Introduction	24
II-1-1	Généralité	24
II-2-1	Interface à l'équilibre et loi de Nernst	25
II -2-2	Cinétique électrochimiqu	26
II-2-3	Techniques électrochimiques voltampérométriques	26
II-2-4	Méthodes à convection forcée : méthodes hydrodynamique	27
II-3	Dispositif expérimental	27
II-3-1	Composants et principes de la Voltampérométriecyclique	27
II-3-1-1	Composants	27
II-3-1-2	Principe	28
II-3-2	Voltampérométrie en régime de diffusion pure - Voltampérométrie cyclique	29
II-3-2-1	Cas d'un système réversible (rapide)	30
II-3-2-2	Cas d'un système irréversible (lent)	30
II-3-3	Caractéristiques des voltampérogrammes obtenus	31
II-4	Voltampérométrie en régime de diffusion convective stationnaire (hydrodynamique)	32
II-4-1.	Principe	32

## chapitre (III) : Parte expérimental

III-1	Etude du comportement électrochimique de l'électrolyte support	
III-1-1	Les électrodes	
III-2	Comportement électrochimique du ferrocène en présence de DMF	
III-2-1	La voltammetrie cyclique du ferrocène sur l'électrode carbone vitreux(Cv)	3
III-2-2	La voltammétrie cyclique du ferrocène sur l'électrode en platine(Pt)	
III-2-3	Electrode tournante	
III-3	Comportement électrochimique de métanitrophénylferrocène	
III-3-1	La voltamètre cyclique de métanitrophénylferrocène sur l'électrode carbone vitreux (Cv)	
III-3-2	La voltamètre cyclique de métanitrophénylferrocène sur l'électrode en platine(Pt)	
III-3-3	Electrode tournante	
III-4	Comportement électrochimique d'orthonitrophénylferrocène	
III-4-1	La voltamètre cyclique d'orthonitrophénylferrocène sur l'électrode carbone vitreux (Cv)	
III-4-2	La voltamètre cyclique d'orthonitrophénylferrocène sur l'électrode en platine(Pt)	
III-4-3	L'électrode tournante	
III-5	Comportement électrochimique de 1-(ferrocényl)éthanol	
III-5-1	La voltamètre cyclique de 1-(ferrocényl)éthanol sur l'électrode carbone vitreux (Cv)	5
III-5-2	La voltamètre cyclique de 1-(ferrocényl)éthanol sur l'électrode en platine(Pt)	5
III-5-3	L'électrode tournante	
III-6	Résultat et interprétation	

III-7	<i>Etude du comportement électrochimique de l'électrolyte support</i>
III-8	Comportement électrochimique du ferrocène en l'éthanol:
III-8-1	La voltammétrie cyclique du ferrocène sur l'électrode carbone vitreux (Cv)
III-8-2	La voltammétrie cyclique du ferrocène sur l'électrode en platine(Pt)
III-8-3	Electrode tournante
III-9	Comportement électrochimique de 1-(ferrocényl)éthanol
III-9-1	La voltammétrie cyclique de 1-(ferrocényl)éthanol sur l'électrode carbone vitreux (Cv)
III-9-2	La voltammétrie cyclique de 1-(ferrocényl)éthanol sur l'électrode platine(Pt)
III-9-3	Electrode tournante
III-10-1	Résultat des paramètres électrochimiques des ferrocène et 1(ferrocényl)éthanol dans un milieu aqueux à l'éthanol en présence de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
III-10-2	La Comparaison entre les paramètres électrochimiques de 1(ferrocényl)éthanol dans un milieu aqueux à l'éthanol en
	presence de H <sub>2</sub> 504 et 1 - (Jerrocenyi)etnanoi dans un milieu organique à le DMF en présence de KClO4
	Conclusion générale
	Référence bibliographique

#### **Abréviations & Symboles**

**DMF** : diméthyle forme amid

**THF** : titra hydro furan

Eeq : Potentiel d'équilibre.

 $\mathbf{E}^{\circ}$ : Potentiel standard du couple Ox/Red.

Cox : concentration de l'espèce Oxydant en solution.

C<sub>Red</sub> : concentration de l'espèce Réducteur en solution.

**a**<sub>0x</sub> : activité de l'espèce Oxydant en solution.

**a**<sub>Red</sub> : activité de l'espèce Réducteur en solution.

**R** : Constante des gaz parfaits ( $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ).

**F** : Constante de Faraday (9,65.10<sup>4</sup> C/mol).

**T** : Température absolue (en K).

n: nombre d'électrons échangés au cours du transfert électronique.

**Ox** : Oxydant.

**Red** : Réducteur.

min : Minute.

- **E**<sub>pa</sub> : potentiel du pic anodique.
- $E_{pc}$ : potentiel du pic cathodique.
- $E_{1/2}$ : potentiel de demie vague.

ip : intensité du courant de pic.

ipc : Densité du courant du pic.

ipa: Densité du courant du pic anodique.

 $i_{lim}$ : Densité limite du courant.

V : vitesse de balayage.

**rpm :** Rotation par minute.

ECS : Electrode au calomel saturé.

D: coefficient de diffusion de l'oxydant est exprimé en cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>.

 $\omega$ : Vitesse de rotation de l'électrode.

Cv : carbone vitreux.

**Pt** : platine.

**µ**: Viscosité dynamique de la solution.

 $\mathbf{v}$ : Viscosité cinématique de la solution.

### LISTE DES TABLEAUX

Tableau		PAG E
Tableau I-1	Valeurs caractéristiques des paramètres électrochimiques de ferrocène	18
Tableau II-1	Caractéristiques d'un système rapide (réversible) en voltampérométrie cyclique à 25°C	30
Tableau II-2	Caractéristiques d'un système irréversible en voltampérométrie cyclique	31
Tableau III-1	Paramètres électrochimiques du ferrocène dans un milieu organique DMF en présence de KClO₄ à différentes vitesses de balayage (électrode Cv)	36
Tableau III-2	Variation de l'intensité de courant en fonction de vitesse du ferrocène dans un milieu organique DMF en présence de KClO4 (électrode Cv)	36
Tableau III-3	Paramètres électrochimiques du ferrocène dans un milieu organique DMF en présence de KClO4 à différentes vitesses de balayage (électrode Pt)	38
Tableau III-4	Variation de l'intensité de courant en fonction de vitesse du ferrocène dans un milieu organique DMF en présence de KClO4 (électrode Pt)	38
Tableau III-5:	Paramètres électrochimiques de électrode tournante du ferrocène dans un milieu organique DMF en présence de KClO₄ les électrodes (Cv) et (Pt)	39
Tableau III-6	Paramètres électrochimiques de métanitrophénylferrocène dans un milieu organique DMF en présence de KClO4 à différentes vitesses de balayage (électrode Cv)	42
Tableau III-7	Variation de l'intensité de courant en fonction de vitesse du métanitrophénylferrocène dans un milieu organique DMF en présence de KClO4 (électrode Cv)	42
Tableau III-8	Paramètres électrochimiques de métanitrophénylferrocène dans un milieu organique DMF en présence de KClO₄ à différentes vitesses de balayage (électrode Pt)	44
Tableau III-9	Variation de l'intensité de courant en fonction de vitesse du métanitrophénylferrocène dans un milieu organique DMF en présence de KClO4 (électrode Pt)	44
Tableau III-10	Paramètres électrochimiques de électrode tournante du métanitrophénylferrocène dans un milieu organique DMF en présence de KClO4 les électrodes (Cv) et (Pt)	45
Tableau III-11	Paramètres électrochimiques de l'orthonitrophénylferrocène dans un milieu organique DMF en présence de KClO₄à différentes vitesses de balayage (électrode Cv)	48
Tableau III-12	Variation de l'intensité de courant en fonction de vitesse de l'orthonitrophénylferrocène dans un milieu organique DMF en présence de KClO4 (électrode Cv)	48

Tableau III-	Paramètres électrochimiques de l'orthonitrophénylferrocène dans un milieu	50
13:	Organique DMF en présence de KClO <sub>4</sub> à différentes vitesses de balayage (électrode Pt)	50
Tableau III-14	Variation de l'intensité de courant en fonction de vitesse pour le complexe orthonitrophénylferrocène dans un milieu organique DMF en présence de KClO4	50
	(électrode Pt)	
Tableau III- 15:	Paramètres électrochimiques de électrode tournante de l'orthonitrophénylferrocène dans un milieu organique DMF en présence de KClO₄ les électrodes (Cv) et (Pt)	51
Tableau III-16	Paramètres électrochimiques de 1-(ferrocényl)éthanol dans un milieu organique DMF en présence de KClO4 à différentes vitesses de balayage (électrode CV)	54
Tableau III-17	Variation de l'intensité de courant en fonction de vitesse de 1-(ferrocényl)éthanol dans un milieu organique DMF en présence de KClO4 (électrode Cv)	54
Tableau III-18	Paramètres électrochimiques de 1-(ferrocényl)éthanol dans un milieu Organique DMF en présence de KClO4 à différentes vitesses de balayage (électrode PT)	56
Tableau III-19	Variation de l'intensité de courant en fonction de vitesse de 1-(ferrocényl)éthanol dans un milieu organique DMF en présence de KClO4 (électrode Cv)	56
Tableau III-20	Paramètres électrochimiques de électrode tournante de 1-(ferrocényl)éthanol dans un milieu organique DMF en présence de KClO4 les électrodes (Cv) et (Pt)	57
Tableau III-21	les paramètres électrochimiques de ferrocène et Ces dérives dans un milieu organique DMF en présence de KClO4	59
Tableau III-22	Paramètres électrochimiques du ferrocène dans un milieu aqueux à l'éthanol en présence de $H_2SO_4$ à différentes vitesses de balayage (électrode Cv)	64
Tableau III-23	Variation de l'intensité de courant en fonction de vitesse du ferrocène dans un milieu aqueux à l'éthanol en présence de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (électrode Cv)	64
Tableau III-24	Paramètres électrochimiques du ferrocène dans un milieu aqueux à l'éthanol en présence de $H_2SO_4$ à différentes vitesses de balayage (électrode Pt)	66
Tableau III-25	Variation de l'intensité de courant en fonction de vitesse du ferrocène dans un milieu aqueux à l'éthanol en présence de $H_2SO_4$ (électrode Pt)	66
Tableau III-26	Paramètres électrochimiques de électrode tournante du ferrocène dans un milieu aqueux à l'éthanol en présence de $H_2SO_4$ les électrodes (CV) et (Pt)	67
Tableau III-27	Paramètres électrochimiques de 1-(ferrocényl)éthanol dans un milieu aqueux à l'éthanol en présence de H2SO4 à différentes vitesses de balayage (électrode Cv)	70
Tableau III-28	Variation de l'intensité de courant en fonction de vitesse du 1-(ferrocényl)éthanol dans un	70

	milieu aqueux à l'éthanol en présence de $H_2SO_4$ (électrode CV)	
Tableau III-29	Paramètres électrochimiques de 1-(ferrocényl)éthanol dans un milieu aqueux à l'éthanol en présence de H2SO4 à différentes vitesses de balayage (électrode Pt)	72
Tableau III-30	Variation de l'intensité de courant en fonction de vitesse du 1-(ferrocényl)éthanol dans un milieu aqueux à l'éthanol en présence de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (électrode Pt)	72
Tableau III-31	Paramètres électrochimiques de électrode tournante de 1-(ferrocényl)éthanol dans un milieu aqueux à l'éthanol en présence de $H_2SO_4$ les électrodes (Cv) et(Pt)	73
Tableau III-32	comparaison entre les paramètres électrochimiques de ferrocène et 1-(ferrocényl)éthanol dans un milieu aqueux à l'éthanol en présence de H2SO4	75
Tableau III-33	les paramètres électrochimiques de 1-(ferrocényl)éthanol dans un milieu aqueux à l'éthanol en présence de H2SO4 et 1 -(ferrocényl)éthanol dans un milieu organique à le DMF en présence de KClO4	77

## LISTE DES FIGURES

Figure

#### Page

Figure I.1	La structure de sel de Zeise	16
Figure I.2	La structure du ferrocène proposée par Kealy et Pauson	16
Figure I.3	La structure du ferrocène proposée par Wilkinson et ses collaborateurs	17
Figure I.4	Oxydation mono électronique réversible de la ferrocène	17
Figure I-5	Voltammogramme de ferrocène enregistré sur une électrode de platine dans l'acétonirtile	18
	10-3 M en présence de Tétrabutylammoniumpairchlorate 10-1 M à v =100 mv/s	10
Figure I.6	substitutions électrophiles	20
Figure I.7	Acylation mono et bi pour le ferrocene	20
Figure I.8	quelques chemins réactionnels du ferrocène	21
Figure II-1	Différentes étapes d'une réaction électrochimique	26
Figure II-2	dispositif expérimental pour les mesures à potentiel contrôlé	28
Figure II-3	(1) représente un courbe typique d'un voltamogramme.	•
		29
	(2) la rampe linéaire en potentiel imposer (signale électrique symétrique -dents de scie-)	
Figure II-4	Différentes allures des voltampérogrammes cycliques selon la rapidité du système	31
Figure II-5	Image d'une électrode indicatrice à disque-plan tournant de Cv	32
Figure II-6	Schéma de constitution et de fonctionnement d'une électrode indicatrice disque-plan	33
	tournant	-
Figure III-1	Voltammogramme de l'électrolyte support enregistré entre -1 et 1,0 V/ECS sur une électrode	34
	de Cv, V=100 mV/s	
Figure III-2	Les voltammogrammes du ferrocène (10-3M), V =100 mV/s (V=25,50,100,150,200 mV/s)	35

dans un milieu organique DMF en présence de KClO4 enregistré entre 0 et 800 MV/ECS sur	
une électrode de Cv	
Evolution des voltammogramme du ferrocène Enregistré entre 0 et 800 mV/ES, V =100 mV/s	1
en fonction du nombre du balayage sur une électrode de Cv	-
Représentation graphique de la fonction : Ip= (V1/2) du ferrocène dans un milieu organique	-
DMF en présence de KClO <sub>4</sub> sur une électrode de Cv	•
Les voltammogrammes du ferrocène (10-3M), V =100 mV/s et (V=25,50,100,150,200) dans	
un milieu organique DMF en présence de KClO $_4$ enregistré entre 0 et 800 MV/ECS sur une	
électrode de Pt	
Evolution des voltammogrammes du ferrocène enregistré entre 0 et 800 mV/ES, V =100	
mV/s en fonction du nombre du balayage sur une électrode de Pt	•
Représentation graphique de la fonction : Ip= (V1/2) du ferrocène dans un milieu organique	
DMF en présence de KClO <sub>4</sub> sur une électrode de Pt	•
Polarogrammme du ferrocène, (A) ; sur l'électrode de carbone vitreux (B) ; sur électrode de	
platine (Pt) , (vitesse de rotation 800.1000.1200, 1400, 1600,2000 t/min), vitesse de balayage	
V= 100 mv.s-1	
La diffusion du courant en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation pour le	
carbone vitreux et des électrodes de platine du ferrocène	•
Les voltammogrammes de métanitrophénylferrocène (10-3M),V =100 mV/s et	
(V=25,50,100,150,200) dans un milieu organique DMF en présence de KClO <sub>4</sub> enregistré	4
enter 200 et 1000 MV/ECS sur une électrode de Cv	
Evolution des voltammogramme de métanitrophénylferrocène enregistré entre 200 et 1000	
mV/ECS, V =100 mV/s, sur une électrode de Cv en fonction du nombre du balayage	2
Représentation graphique de la fonction : Ip= (V1/2) de métanitrophénylferrocène dans un	
milieu organique DMF en présence de KClO4 sur une électrode de Cv	4
Les voltammogrammes de métanitrophénylferrocène (10-3M),V =100 mV/s et	4
	dans un milieu organique DMF en présence de KCIO <sub>4</sub> enregistré entre 0 et 800 MV/ECS sur une électrode de Cv Evolution des voltammogramme du ferrocène Enregistré entre 0 et 800 mV/ES, V =100 mV/s en fonction du nombre du balayage sur une électrode de Cv Représentation graphique de la fonction : Ip= (V1/2) du ferrocène dans un milieu organique DMF en présence de KCIO <sub>4</sub> sur une électrode de Cv Les voltammogrammes du ferrocène (10-3M), V =100 mV/s et (V=25,50,100,150,200) dans un milieu organique DMF en présence de KCIO <sub>4</sub> enregistré entre 0 et 800 MV/ECS sur une électrode de Pt Evolution des voltammogrammes du ferrocène enregistré entre 0 et 800 mV/ES, V =100 mV/s en fonction du nombre du balayage sur une électrode de Pt Représentation graphique de la fonction : Ip= (V1/2) du ferrocène dans un milieu organique DMF en présence de KCIO <sub>4</sub> sur une électrode de Pt Polarogrammme du ferrocène, (A) ; sur l'électrode de Pt La diffusion du courant en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation pour le carbone vitreux et des électrodes de platine du ferrocène Les voltammogrammes de métanitrophénylferrocène (10-3M),V =100 mV/s et (V=25,50,100,150,200) dans un milieu organique DMF en présence de KCIO <sub>4</sub> enregistré enter 200 et 1000 MV/ECS sur une électrode de Cv Les voltammogrammes de métanitrophénylferrocène enregistré entre 200 et 1000 mV/ECS, V =100 mV/s, sur une électrode de Cv Evolution des voltammogramme de métanitrophénylferrocène enregistré entre 200 et 1000 mV/ECS, V =100 mV/s, sur une électrode de Cv Evolution des voltammogramme de métanitrophénylferrocène enregistré entre 200 et 1000 mV/ECS, V =100 mV/s, sur une électrode de Cv Evolution des voltammogramme de métanitrophénylferrocène enregistré entre 200 et 1000 mV/ECS, V =100 mV/s, sur une électrode de Cv Evolution des voltammogramme de métanitrophénylferrocène (10-3M),V =100 mV/s et

	(V=25,50,100,150,200) dans un milieu organique DMF en présence de KClO₄enregistré	
	enter 200 et 1000 MV/ECS sur une électrode de Pt	
Figure III-14	Evolution des voltammogramme de métanitrophénylferrocène enregistré entre 200 et 1000	Δ
	mV/ECS, V =100 mV/s, sur une électrode de Pt en fonction du nombre du balayage	-
Figure III-15	Représentation graphique de la fonction : Ip= (V1/2) de métanitrophénylferrocène dans un	/
	milieu organique DMF en présence de KClO $_4$ sur une électrode de Pt	4
Figure III-16	Polarogrammme de métanitrophénylferrocène, (C); à l'électrode de carbone vitreux (D) ; sur	
	électrode de platine (Pt ), (vitesse de rotation 800.1000.1200, 1400, 1600, 2000 t/min), vitesse	4
	de balayage (V= 100 mv/S)	
Figure III-17	La diffusion du courant en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation pour le	
0	carbone vitreux et des électrodes de platine de métanitrophénylferrocène	4
Figure III-18	Les voltammogrammes d'orthonitrophénylferrocène (10-3M),V =100 mV/s ,et	
1 19410 111 10	(V=25,50,100,150,200) dans un milieu organique DMF en présence de KClO4 enregistré	4
	enter 200 et 1000 MV/ECS sur une électrode de Cv	
Figure III-19	Evolution des voltammogramme d'orthonitrophénylferrocène enregistré entre 200 et 1000	
	mV/ECS, V=100 mV/s, sur une électrode de Cv en fonction du nombre du balayage	4
Figure III-20	Représentation graphique de la fonction : Ip= V1/2) d'orthonitrophénylferrocène dans un	
-	milieu organique DMF en présence de KClO₄ sur une électrode de Cv	4
Figure III-21	Les voltammogrammes d'orthonitrophénylferrocène (10-3M),V=100 mV/s et	
0	(V=25,50,100,150,200) dans un milieu organique DMF en présence de KClO4 enregistré	4
	enter 200 et 1000 MV/ECS sur une électrode de Pt	
Figure III-22	Evolution des voltammogramme d'orthonitrophénvlferrocène enregistré entre 200 et 1000	
1 igurt 111-22	mV/ECS. V=100 mV/s. sur une électrode de Pt en fonction du nombre du balavage	4
	<b>D</b> anyágantation granhigus de la fonction $1 \text{ In} = 1/1/2$ d'autouiteant ámilteans de la fonction $1 \text{ In} = 1/1/2$	
Figure 111-23	<b>Representation graphique ae la jonction :</b> $1p = v 1/2$ ) a orthonttrophenyijerrocene dans un	5
	milieu organique DMF en présence de KClO <sub>4</sub> sur une électrode de Pt	
Figure III-24	Polarogrammme d'orthonitrophénylferrocène, (E) ;sur l'électrode de carbone vitreux (F) ;	4

	sur électrode de platine , (vitesse de rotation 800.1000.1200, 1400, 1600,2000t/min), vitesse de		
	balayage V= 100 mv.s-1		
Figure III-25	La diffusion du courant en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation pour le	51	
	carbone vitreux et des électrodes de platine d'orthonitrophénylferrocène		
Figure III-26	Les voltammogrammes de 1-(ferrocényl)éthanol (10-3M), V =100 mV/s et		
	(V=25,50,100,150,200) dans un milieu organique DMF en présence de KClO4 enregistré	53	
	enter 0 et 800 MV/ECS sur une électrode de Cv		
Figure III-27	Evolution des voltammogramme de 1-(ferrocényl)éthanol enregistré entre 0 et 800 mV/ECS,	53	
	V =100 mV/s, sur une électrode de CV en fonction du nombre du balayage		
Figure III-28	Représentation graphique de la fonction : ip= (V1/2) de 1-(ferrocényl)éthanol dans un milieu	54	
	organique DMF en présence de KClO4 sur une électrode de Cv		
Figure III-29	Les voltammogrammes de 1-(ferrocényl)éthanol (10-3M), V =100 mV/s et		
	(V=25,50,100,150,200) dans un milieu organique DMF en présence de KClO4 enregistré	55	
	enter 200 et 1000 MV/ECS sur une électrode de Pt		
Figure III-30	Evolution des voltammogramme de 1-(ferrocényl)éthanol enregistré entre 200 et 1000 mV/ECS,	55	
	=100 mV/s, sur une électrode de Pt en fonction du nombre du balayage		
Figure III-31	Représentation graphique de la fonction : ip= (V1/2) de 1-(ferrocényl)éthanol dans un milieu	56	
	organique DMF en présence de KClO4sur une électrode de Pt		
Figure III-32	Polarogrammme de 1-(ferrocényl)éthanol, (G); sur l'électrode de carbone vitreux (H) ; sur		
	électrode de platine (Pt ), (vitesse de rotation 800.1200.1600, 1800, 2000 t/min), vitesse de	57	
	balayage V= 100 mv.s-1		
Figure III-33	La diffusion du courant en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation pour le	57	
	carbone vitreux et des électrodes de platine de 1-(ferrocényl)éthanol		
Figure III-34	Voltammogramme cyclique de l'électrolyte support enregistré entre 0 et 1200mV/ECS sur	52	
	une électrode de Carbone vitreux, v=100mV/s		
Figure III-35	Les voltammogrammes de ferrocène (10-3M),et (V=25, 50, 75, 100,150) dans un milieu	63	
	aqueux dans l'éthanol en présence de $H_2SO_4$ enregistré enter 0 et 800 MV/ECS ,V =100 mV/s		

	sur une électrode de Cv		
Figure III-36	Evolution des voltammogramme du ferrocène enregistré entre 0 et 800 mV/ES, V=100 mV/s	63	
	en fonction du nombre du balayage sur une électrode de Cv		
Figure III-37	Représentation graphique de la fonction : ip= (V1/2) du ferrocène dans un milieu aqueux à	64	
	l'éthanol en présence de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> sur une électrode de Cv		
Figure III-38	voltammogrammes de ferrocène (10-3M), et (V=25, 50, 75, 100,150) dans un milieu aqueux		
	dans l'éthanol en présence de $H_2SO_4$ enregistré enter 0 et 800 MV/ECS, V=100 mV/s sur une	65	
	électrode de Pt		
Figure III-39	Evolution des voltammogramme du ferrocène Enregistré entre 0 et 800 mV/ES, V=100 mV/s	65	
	en fonction du nombre du balayage sur une électrode de Pt		
Figure III-40	Représentation graphique de la fonction : Ip= (V1/2) du ferrocène dans un milieu aqueux à	66	
	l'éthanol en présence de $H_2SO_4$ sur une électrode de Pt		
Figure III-41	Polarogrammme du ferrocène, (I) ; à l'électrode de carbone vitreux (J) ; sur électrode de		
	platine (Pt), (vitesse de rotation 1000.1200,1400, 1600, 1800 ,2000 t/min), vitesse de balayage	67	
	<i>V= 100 mv/S</i>		
Figure III-42	La diffusion du courant en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation pour le	67	
	carbone vitreux et des électrodes de platine du ferrocène	-	
Figure III-43	voltammogrammes de1-(ferrocényl)éthanol (10-3M), et (V=25, 50, 75, 100,150) dans un		
	milieu aqueux dans l'éthanol en présence de $H_2SO_4$ enregistré enter 0 et 800 MV/ECS V=100	69	
	mV/s sur une électrode de Cv		
Figure III-44	Evolution des voltammogramme de 1-(ferrocényl)éthanol enregistré entre 0 et 600	60	
	mV/ECS, V =100 mV/s, sur une électrode de Cv en fonction du nombre du balayage	07	
Figure III-45	Représentation graphique de la fonction : $Ip = (v1/2) de 1(ferrocényl)éthanol dans un milieu$	70	
	aqueux à l'éthanol en présence de H2SO4 sur une électrode de Cv		
Figure III-46	Les voltammogrammes de1-(ferrocényl) éthanol (10-3M), et (V=25, 50, 75,100,150) dans un		
	milieu aqueux dans l'éthanol en présence de $H_2SO_4$ enregistré enter 0 et 800 MV/ECS	71	
	, <i>V=100 mV/s sur une électrode de Pt</i>		

Figure III-47	Evolution des voltammogrammes de 1-(ferrocényl)éthanol enregistré entre 0 et 600	
	mV/ECS,V=100 mV/s, sur une électrode de Pt en fonction du nombre du balayag	
Figure III-48	Représentation graphique de la fonction : Ip= (V1/2) de 1-(ferrocényl)éthanol dans un	72
	milieu aqueux à l'éthanol en présence de $H_2SO_4$ sur une électrode de Pt	
Figure III-49	Polarogrammme du 1-(ferrocényl)éthanol),(K) ; à l'électrode de carbone vitreux (L) ; sur	
	électrode de platine (Pt ), (vitesse de rotation 1200,1400, 1600, 1800 ,2000 t/min), vitesse de	73
	balayage v= 100 mv/s	
Figure III-50	La diffusion du courant en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation pour le	73
	carbone vitreux et des électrodes de platine du1-(ferrocényl)éthanol	15

# Introduction générale

#### **Introduction général**

En raison des grandes évolutions et promptitudes, dans le domaine technologique où les nations se disputent le leadership, pour s'imposer et maitriser tous les domaines, voir scientifique...ect. En effet comme disait l'adage << celui qui détient la science, détient le monde >>.Parmi toutes les disciplines, la chimie, avec toutes ses différentes branches, occupe une place non négligeable dans les industries, telle que l'industrie pharmaceutique, hydrocarbure, et autre. Elle (chimie) joue un rôle actif, dans la définition d'innombrables composes, qui sont restés jusque là, mystérieux, outre, a participé à la thérapie de plusieurs maladies, jadis inguérissables, et ainsi sauvée l'humanité, des décimations épidémiques.

Donc notre mémoire résulte de ce constat que nul ne désapprouve. Ainsi nous avons entrepris une étude électrochimique de certaines dérives du ferrocène, dans différents milieux, et avec différents types d'électrodes. Ce travail a été réalisé au laboratoire de valorisation et technologie des ressources sahariennes (VTRS) Centre Universitaire El-oued.

Notre travail est présenté en deux parties : Partie théorique et partie pratique.

I-Partie théorique : elle est composée, de deux chapitres :

Le premier chapitre concerne les généralités sur le ferrocène, qui est le constituant principal des dérivés étudiés. On a représenté un bref historique sur sa découverte suivi par ses propriétés chimiques, physique cristalline et son aromaticité ainsi sa synthèse et ses grandes réactions.

Le deuxième chapitre intitulé rappels électrochimiques, dans ce chapitre on a exposé quelques définitions et principes de méthodes électrochimique, se plus une attention particulière est portée aux méthodes électrochimique utilisées au cours de notre travail qui sont la voltammétrie cyclique et la voltammétrie à électrode tournante.

#### **II-Partie pratique :**

Le troisième chapitre c'est la partie expérimentale elle se focalise sur l'étude du comportement électrochimiques des couples : ferrocène / ferrocénium,

1-hydroxyéthylferrocène / ferrocénium , métanitrophénylferrocène/ferrocénium ,et orthonitrophénylferrocène / ferrocénium , sur deux électrodes de travail (carbone vitreux et platine) et dans deux milieux (organique et aqueux). On utilisant deux techniques, la voltammétrie cyclique et voltammétrie à électrode tournante. On a terminé ce chapitre par une interprétation des résultats obtenus.

A la fin de ce mémoire une conclusion générale qui résume les travaux expérimentaux réalisés

## Chapitre I

# Généralités sur le ferrocène

#### **I.1.Introduction:**

Les premiers complexes organométalliques ont été découverts par le chimiste *W.C.Zeise* en 1827[1]. le complexe le plus connu de ce type appelé sel de **Zeise** étant K[ $pt(C_2H_4)Cl_3$ ], dans lequel la molécule organique d'éthylène ( $C_2H_4$ ) est liée à pt (II). la structure du sel de **Zeise** fut déterminée par les méthodes de diffraction aux rayons X [1a]. la structure de l'ion  $pt(C_2H_4)Cl^{-3}$ est représentée par le figure I.1.



Figure I.1 : La structure de sel de Zeise

Le ferrocène est un composé organométallique de formule  $Fe(C_5H_5)_2$ , c'est le prototype des métallocènes. Il est composé de deux cycles pentadiènyle entourant un centre métallique. Ils sont aussi appelés composés sandwich[2].

La première synthèse du ferrocène fut accidentelle. En 1951, Pauson et Kealy ont tenté de synthétiser le fulvalène par la réaction du bromure de magnésium de cyclopentadiényle et du chlorure ferreux. A la place, ils ont obtenu une poudre légèrement orangée, d'une stabilité remarquable [3]. Cette stabilité était expliquée par le caractère aromatique du cyclopentadiényle

#### $2 C_5H_5MgBr + FeCl_2 \rightarrow Fe(C_5H_5)_2 + MgCl_2 + MgBr_2$ I.1

La structure proposée par Kealy et Pauson pour ce composé à une forme de résonance dans laquelle le fer est lié au cyclopentadiènyle par une liaison sigma comme dans figure I.2.



Figure I.2 : La structure du ferrocène proposée par Kealy et Pauson

Mais la structure proposée par Pauson et Kealy n'expliquait pas les propriétés de cette nouvelle molécule, à commencer par sa très grande stabilité. La proposition de complexe « sandwich » a été

publiée par Robert B. Woodward et Geoffrey Wilkinson à l'Université Harvard qui proposèrent cet assemblage en se basant sur sa réactivité [4].Indépendamment, Ernst Otto Fischer à Munich arriva à la même conclusion. La structure du ferrocène fut ensuite confirmée par spectroscopie de RMN et cristallographie aux rayons X [5].



Figure I.3 : La structure du ferrocène proposée par Wilkinson et ses collaborateurs

#### I.2 Les propriétés du ferrocène

#### I.2.1 Propriétés physiques du ferrocène

Le ferrocène est un solide cristallin orange, de masse molaire 186,04 g.mole<sup>-1</sup>, stable à l'air son point d'ébullition 249°C et son point de fusion 173-174 °C. le ferrocène est soluble dans la plupart des solvants organiques, sa solubilité dans l'eau est d'environ 0,1 mg/ml à 21°C, 100 mg/ml. Il est stable à haute température, jusqu'à 400°C.

#### I.2.2 Propriétés électrochimiques :

Beaucoup des études et des analyses par des méthodes électrochimiques ont été effectuées sur les propriétés oxydo-réductrices de ferrocène. D'une manière générale, le comportement cathodique habituel du ferrocène en milieux organiques tel que le dichlorométhane, l'acétonitrile et le DMF peut être décrit par une réduction réversible à un électron, conduisant au ion ferrocérium figure I.4 [6-7].



Figure I.4 : Oxydation mono électronique réversible de la ferrocène

La réversibilité de la réaction d'oxydoréduction a été démontrée par voltamètrie cyclique, les paramètres électrochimiques tirés de voltammogramme de ferrocène montrent que le processus d'oxydoréduction ce fait d'une façon rapide, réversible et monoélectronique Figure. I.5.



*Figure I.5* : Voltammogramme de ferrocène enregistré sur une électrode de platine dans l'acétonirtile  $10^{-3}$  M en présence de Tétrabutylammoniumpairchlorate  $10^{-1}$  M à v = 100 mv/s.

Les valeurs des paramètres électrochimiques tirés de voltamogramme de la figure I.5 sont regroupées dans le tableau I.1. Ces valeurs renseignent sur les critères de rapidité et de réversibilité.

Ep <sub>a</sub> (mV)	Ep <sub>c</sub> (mV)	$Ip_{C}(\mu A/cm^{2})$	$Ip_a(\mu A/cm^2)$
453.7	377.6	-19.5	18.4

Tableaux I. 1: Valeurs caractéristiques des paramètres électrochimiques de ferrocène

#### I.3 La synthèse du ferrocène :

#### I.3.1 Réaction du cyclopentadiène avec le chlorure ferreux

La réaction directe du cyclopentadiène avec le chlorure ferreux en présence  $R_3N$ , peut être adoptée pour synthétiser l'ion cyclopentadiènyle [8].

#### $FeCl_2 + 2C_5H_6 + 2R_3N \xrightarrow{THF} (C_5H_5)_2Fe + 2R_3N^+HCI^-....(I.2)$ I.3.2 Réaction du cyclopentadiènnylthallium avec le chlorure ferreux

Le cyclopentadiènnylthallium peut être utilisé également comme un produit de départ pour la préparation du ferrocène [9].

$$\begin{array}{ccc} \text{TiC}_5\text{H}_5 + \text{FeCl}_2 \longrightarrow & (\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe} + 2\text{TiCl}.....(I.3) \\ \text{C}_5\text{H}_6 + \text{TiOH} \longrightarrow & \text{TiC}_5\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}.....(I.4) \end{array}$$

#### I.3.3 Réaction du réactif de Grignard du cyclopentadiène avec le chlorure ferreux

Le réactif de Grignard du cyclopentadiène, intermédiaire facilement obtenu, a été utilisé par Kealy et Pauson [10] pour leur préparation historique du ferrocène. Cette technique a été développée par Pauson [11] en 1955.

#### $2C_5H_5MgBr + FeCl_2 \rightarrow (C_5H_5)_2Fe + MgBr_2 + MgCl \dots (I.5)$

Le succès de cette méthode est du à la solubilité du chlorure ferrique dans les solvants organiques. Aucune réaction ne se produit si l'halogénure ferreux est insoluble dans le solvant, mais des rendements élevés de ferrocène sont obtenus si l'ion ferreux est "solubilisé" par chélation, comme dans le complexe d'acétylacetone-dipyridine [12]. Dans la réaction de Grignard, un excès du réactif est nécessaire.

Plusieurs autres méthodes de synthèse du ferrocène ont été proposées. Il peut être préparé par réaction directe du cyclopentadiène avec le fer métallique [13], par la réaction du chlorure ferreux avec le cyclopentadiènyle de sodium dans un solvant d'ammoniaque [14] et la réaction du cyclopentadiène avec le complexe ferreux d'acetylacétone-dipyridine [15].

#### I.3.4 Déprotonation du cyclopentadiène par oxydoréduction

Cette méthode de préparation du ferrocène et des composés analogues a été développée par Wilkinson [16,17] suite à une synthèse de travaux de plusieurs équipes de recherche [18]. Elle est basée essentiellement sur la déprotonation du cyclopentadiène par oxydoréduction avec le sodium dans le xylène, suivie par une réaction avec le chlorure ferreux dans le THF.



#### I.4 Réactivité :

Le ferrocène se comporte comme la plupart des composés aromatiques, permettant la synthèse de dérivés substitués. Les propriétés semblables entre le ferrocène et le benzène ont contribué au développement de la chimie de cette molécule, et ont facilité la réalisation d'une grande variété de réactions de substitution sur le ferrocène.

#### I.4.1Réaction de substitution

L'atome de fer qui se lie avec les radicaux cyclopentadiényles, a une influence directe sur les propriétés chimiques de ferrocène et sur le mécanisme de la substitution. On suppose que les

substitutions électrophiles se produisent selon un processus réactionnel général, au cours duquel le groupement électrophile réagit d'abord avec l'atome de fer pour donner un intermédiaire cationique  $\pi$ -diénique [19].



Figure I.6: substitutions électrophiles

Ce mécanisme explique pourquoi dans le cas des substitutions électrophiles les réactivités relatives des différents dérivés du ferrocène vont de pair avec la facilité d'oxydation de l'atome de fer.

#### I.4.2 Acylation :

L'acylation du ferrocène, selon *Fridel* et *Crafts* peut être effectuée dans des conditions très douces avec, par exemple l'anhydride acétique contenant de l'acide phosphorique comme catalyseur conduit au mono-acétylferrocène. Avec le chlorure d'aluminium comme catalyseur on peut obtenir un bon rendement soit de mono soit du 1,1-diacétylferrocène selon les proportions de réactif employé [<sup>20</sup>],[21],[22],[23],[24].



Figure I.7: Acylation mono et bi pour le ferrocene.



la figure I.8 représente quelques chemins réactionnels du ferrocène .

Figure I.8 : quelques chemins réactionnels du ferrocène.

#### 1.5 Quelques utilisations du ferrocène et ses dérivés :

On résume quelques applications, comme suit :

- Le ferrocène est utilisé, comme matière à ajouter au carburant, des puissants réacteurs puisque elle permet au propriétés d'oxydation, d'augmenter, l'énergie de la réaction, thermique, ce qui donne au réacteurs, une énergie supplémentaire de propulsion équivaut à 40% ,Comme, il peut être (le ferrocène) associer dans différents types de combustion, étant donné qu'il joue un rôle important dans la réduction de la fumée, le contrôle de la pollution et l'allongement de la durée de vie des réacteurs de propulsion [25].
- Il peut être utilisé comme un facteur de protection dans le polyéthylène [26].
- Quelques dérives du ferrocène peuvent être utiliser dans la protection des fines couches des pôles photoélectrochimiques [27].
- L'ajout du ferrocène fixe la polymérisation de la matière cellulosique et lui donne une certaine rigidité, contre la chaleur et l'air [28].
- Certains dérives du ferrocène, sont utilises comme insecticides [29].
- Le ferrocène est utilise dans l'amélioration de la stabilité thermique, du plastique et du caoutchouc.
- la catalyse
- l'application biologique et pharmaceutique (fabrication des médicaments telle que :

La pénicilline, céphalosporine, et réfamycines)

• lutte contre certaines bactéries

#### 1.6 Synthèse de 1 hydroxyéthylferrocène : I.6.1.Acylation du ferrocène

L'acétylation du ferrocène est effectuée facilement avec l'anhydride acétique à chaud en présence de l'acide phosphorique concentré.



Dans un tricol muni d'une ampoule à addition isobare et d'un réfrigérant, sous argon, on introduit 15 mL de  $CH_2Cl_2$  sec et 5,73g d'Al $Cl_3$  (0.043 mol). Le milieu réactionnel est refroidi à 0 °C et le chlorure d'éthanoyle  $CH_3COCl$  (2.3 mL, 0.032 mmol) est alors ajouté goutte à goutte à l'aide d'une ampoule à addition). Le milieu réactionnel est alors porté à reflux pendant 15 minutes.

Après refroidissement, on laisse décanter la solution et on prélève le surnageant pour faire le réactif N° 1.

2/ Dans un 2ème tricol équipé avec une ampoule à addition isobare et un réfrigérant, sous argon,on introduit 2,00 g de ferrocène (0,011 mol) et 30 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec. On introduit ensuite dans l'ampoule de coulée sur argon le réactif N°1 qui est alors ajouté goute à goute dans la solution précedente refroidie dans un bain de glace. Le suivi de la réaction est effectué par CCM (éluant :Et2O/EP 1 / 1). Lorsque la réaction est terminée, le but réactionnel est versé sur 20 g de glace piléeet lentement acidifié avec du HCl conc. (1 mL / g d'AlCl<sub>3</sub>). Il est ensuite extrait avec du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, la phase organique est neutralisée jusqu'à un pH neutre par lavage à l'eau puis traitée avec une solution saturé de NaCl. Après séchage et évaporation des solvants, le produit est obtenu sous la forme d'un solide orange. Le produit est ensuite purifié par chromatographie sur colonne de silice (éluant : CH<sub>2</sub>Cl2 /MeOH 10 : 1). On obtient un solide orange.

I.6.2. Réduction du composé formé



Dans un tricol, on introduit (3,66 g, 0,016 mol) de Fc-CO-CH<sub>3</sub>, 0.54 g de LiAlH<sub>4</sub> et 125 mL de l'éther diéthylique anhydre. Le milieu réactionnel est porté à reflux pendant deux heures. Après avoir refroidi la solution à température ambiante, on effectue une addition lente d'acétate d'éthyle, suivie d'une addition prudente d'eau distillé. Un précipité blanc se forme et est filtré. Le filtrat est séché sur MgSO<sub>4</sub> puis évaporé sous vide. Obtention d'un solide jaune.

#### I.7. Structure du nitrophenylferrocene

Les deux autres produits utilisés dans notre étude sont le métanitrophenylferrocene(A) et l'orthonitrophenylferrocene(B), (synthèsé par Dr L.Touhami a laboratoire VTRS U.Eloued).





## Chapitre II

## Rappels électrochimiques

#### **II.1. Introduction :**

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

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

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

#### I I-1.1 Généralités

Un processus électrochimique est constitué par l'ensemble des phénomènes associés à la production d'un transfert de charge élec trique à travers une interface formée par la mise en contact d'un conducteur électronique (métaux, semi-conducteurs, conducteurs électroniques) et d'un conducteur ionique (solutions électrolytiques, électrolytes solides, sels fondus).

Les états d'équilibres d'un système sont appréhendés par une étude thermodynamique. Au contraire, la cinétique des réactions interfaciales est analysée à partir de l'étude des transferts électroniques. [30].

#### II-2-1 Interface à l'équilibre et loi de Nernst :

Un système électrochimique ou couple oxydo-réducteur (couple redox) est constitué d'un oxydant (Ox) et d'un réducteur (Red) et est le siège d'une réaction de transfert d'un ou plusieurs électrons :

$$Ox + né$$
 Red II.1

Ainsi, un oxydant est défini comme une espèce susceptible de capter un ou plusieurs électrons et un réducteur comme une espèce susceptible de céder un ou plusieurs électrons. A chaque couple est associé un potentiel d'équilibre (Eeq) défini par la loi de Nernst :

$$\mathbf{E}_{eq} = \mathbf{E}^{\circ} + \frac{\mathbf{RT}}{\mathbf{nF}} \ln \left( \frac{\mathbf{a}_{ox}}{\mathbf{a}_{Red}} \right)$$
 II.2

où E° représente le potentiel standard du couple Ox/Red, R la constante des gaz parfaits ( $\mathbf{R}$ = 8,314 J.K-1.mol-1), **T** la température absolue (en K), **n** le nombre d'électrons échangés au cours du transfert électronique, **F** la constante de Faraday (F = 96500 C.mol-1) et  $\mathbf{a}_{Ox}$  et  $\mathbf{a}_{Red}$ , les activités des espèces Ox et Red.

En considérant que la force ionique de la solution reste inchangée au cours de l'expérience et que les composés se comportent idéalement en solution, on peut alors faire intervenir les concentrations des espèces électroactives en solution ( $C^{\text{sol}l}_{\text{Ox}}$  et  $C^{\text{sol}}_{\text{Red}}$ ) et non plus les activités.

L'équation (II-2) devient alors :

$$\mathbf{E_{eq}} = \mathbf{E}^{\circ} + \frac{\mathbf{RT}}{\mathbf{nF}} \ln \left( \frac{\mathbf{C_{ox}}}{\mathbf{C_{Red}}} \right)$$
 II.3

 $C_{OX}$  et  $C_{Red}$  les concentrations des espèces Ox et Red en solution. La relation de Nernst, à 25°C, s'écrit alors :

$$\mathbf{E}_{eq} = \mathbf{E}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \log \left( \frac{[ox]}{[Red]} \right)$$
 II.4

#### II -2-2 Cinétique électrochimique :

Le transfert électronique est localisé à la surface de l'électrode, à l'interface entre le conducteur électronique (l'électrode) et le conducteur ionique (la solution). La réaction électrochimique ne peut donc avoir lieu que si la substance électroactive est présente à la surface de l'électrode. Une réaction électrochimique globale peut être décomposée selon la Figure II - 1 Outre le transfert de charge, le transport de matière doit être également considéré pour l'établissement d'une relation entre le courant (I), le potentiel (E) et les concentrations en solution de Ox et Red.



*Figure II - 1 : Différentes étapes d'une réaction électrochimique* Il existe trois modes de transport de matière :

 la diffusion : mouvement spontané, provoqué par l'établissement d'un gradient de concentration, dû à la consommation et/ou la production d'espèces au voisinage de l'électrode.

 la convection : déplacement des espèces sous l'effet d'un gradient de vitesse du fluide (agitation de la solution, électrode tournante)

3) **la migration :** déplacement des espèces chargées sous l'effet d'un champ électrique créé par l'application d'une différence de potentiel entre les électrodes.

Comme tout processus global décomposé en étapes consécutives, la vitesse globale est égale à la vitesse de l'étape la plus lente. Toute étape rapide précédant une étape lente est supposée être dans un état de quasi-équilibre. Il faut donc considérer la vitesse de transfert de charge ainsi que la cinétique de transport de matière et déterminer l'étape la plus lente.

#### II-2-3 Techniques électrochimiques voltampérométriques :

La connaissance des caractéristiques fondamentales d'une réaction électrochimique se fait au moyen de la mesure des variations du courant en fonction du potentiel appliqué aux bornes d'une cellule d'électrolyse. La détermination expérimentale de cette relation se traduit par l'obtention de figures appelées voltampérogrammes. La voltampérométrie hydrodynamique et la voltampérométrie cyclique sont deux méthodes électroanalytiques basées sur des mesures dans des conditions de microélectrolyse dynamiques (hors équilibre), et utilisées à des fins d'analyse pour déterminer la nature et la concentration des espèces oxydables ou réductibles présentes, mettent en jeux des perturbations de l'électrode indicatrice constituant en des brusques variations de leurs potentiels (C $\leq$ 10<sup>-3</sup>mol/1).

#### II-2-4 Méthodes à convection forcée :

Les méthodes hydrodynamiques sont caractérisées par une convection de la solution, forcée et contrôlée, grâce à l'utilisation d'une électrode tournante, l'intérêt étant d'atteindre rapidement un état stationnaire. la résolution mathématique inhérente à cette méthode est plus conséquente du fait de la prise en compte dans les équations des phénomènes d'hydrodynamique. Cependant la géométrie de l'électrode utilisée est très importante et peut être adaptée pour simplifier le traitement mathématique.

#### II-3- Dispositif expérimental :

#### II-3-1 Composants et principes de la Voltampérométriecyclique :

#### **II-3-1-1** Composants :

Les unités de base d'un analyseur voltamétrique sont (Figure II-2):

**Cellules électrochimiques :** basée sur un système à trois électrodes immergées dans la solution à analyser.

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

Les électrodes : les trois électrodes sont:

\* **une électrode de travail** (parfois aussi appelée électrode indicatrice) : les électrodes de travail les plus utilisées en voltampérométrie sont :

- Les électrodes de Hg sous deux géométries différentes : électrode à goutte de Hg pendue; électrode à film de Hg
- Les électrodes solides (fixe ou tournante), formées pour la plupart de métaux nobles tels que Au, Pt, Ir et Cv (carbone vitreux).

**\*une électrode de référence.** Les électrodes de référence les plus utilisées, et leurs potentiels standards par rapport à l'électrode standard à hydrogène (E = 0 choisi arbitrairement), sont:
- ♦ l'électrode au calomel saturée (ECS) : Hg/Hg2Cl2/KClsat,
- l'électrode au chlorure d'argent saturée : Ag/AgCl/KClsat,

\*L'électrode auxiliaire(contre électrode): Une électrode auxiliaire (parfois aussi appelée contre-électrode), assure le passage du courant dans La solution et sa mesure. Elle et usuellement en platine ou en carbone (graphite) et possède une large surface par rapport à l'électrode de travail.

• Un circuit électronique, appelé potentiostat, permettant de modifier le potentiel et d'enregistrer le courant. (voire Schéma du dispositif expérimental)[30].



Figure II-2: du dispositif expérimental pour les mesures à potentiel contrôlé

#### II-3-1-2 Principe :

La voltampérométrie cyclique, plus communément appelée voltamétriecyclique (CV), est une des méthodes électrochimiques les plus efficaces pour caractériser les réactions de transfert de charges. Elle consiste à imposer une rampe linéaire en potentiel avec une vitesse de balayage positive ou négative, et à enregistrer l'intensité du courant. Le montage généralement utilisé est un montage à trois électrodes .

Le balayage des potentiel s'effectué de façon cyclique a vitesse Cte (répétitif avec une vitesse (0.1v à plusieurs volts), après avoir balayé vers les potentiels anodique et réaliser une oxydation, on inverse le sens de variation du potentiel pour effectuer une exploitation vers les potentiel cathodiques La Figure (II-3) représente (1) une courbe typique de processus réversible (système. rapide), observés par voltamétriecyclique ainsi (2) la rampe linéaire en de potentiel imposé.



Figure II-3 : (1) représente un courbe typique d'un voltamogramme. (2) la rampe linéaire en potentiel imposer (signale électrique symétrique -dents de scie-)

Avant d'effectuer une mesure voltammétrique, la solution à étudier est purgée au moyen d'un gaz inerte (N<sub>2</sub>, Ar) afin d'éliminer l'oxygène dissous. Ceci est nécessaire car l'oxygène, qui est présent en concentration relativement grande (environ  $3x10^{-4}$  M en solution saturée avec l'air), est également éléctroactif. L'électroréduction de l'O<sub>2</sub> donne deux vagues de réduction successives aux électrodes d'Hg (correspondant à la réduction d'O<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>O. Successivement) qui peuvent masquer les signaux des composés à analyser[31]. **II-3-2Voltampérométrie en régime de diffusion pure - Voltampérométrie cyclique :** La réaction Ox + né  $\leftrightarrow$ Red combine deux phénomènes différents :

• Le transport de charge à l'interface (l'échange électronique)

• Le transport de matière qui permet l'approvisionnement en réactif à l'électrode et l'évacuation du produit formé à l'électrode.

On peut distinguer deux cas limites :

1) le phénomène cinétique limitant est le transport de matière quel que soit le potentiel on parle de système réversible (ou système rapide).

2) Le phénomène cinétique limitant est le transfert de charge : on parle de système irréversible (ou système lent).

Il existe évidemment le cas intermédiaire : on parle de système quasi-réversible.

#### II-3-2-1Cas d'un système réversible (rapide) :

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.

L'allure des voltammogramme cycliques selon le système rapide est représentée par la Figure. II-4(I).

Les grandeurs caractéristiques de telles voltammogramme 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 suivant les critères utiles à la reconnaissance d'un système rapide.

Pour un système rapide :

$$\checkmark |I_{Pa} / I_{Pc}| = 1;$$
  

$$\checkmark \Delta E = E_{Pa} - E_{Pc} = 0,565 / n \quad (V \ge 25 \text{ °C}), \text{ indépendant de v };$$
  

$$\checkmark E_{Pa} \text{ et } E_{Pc} \text{ sont indépendants de } v;$$
  

$$\checkmark I_{P} \text{ varie en } v^{1/2} \text{ (linéaire qui passe par l'origine) };$$
  

$$\checkmark |E_{P} - E_{P/2}| = 0,565 / n \quad (V \ge 25 \text{ °C});$$

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

#### II-3-2-2Cas d'un système irréversible (lent) :

Dans le cas d'un système lent, la vitesse de transfert électronique est inférieure ou comparable à la vitesse de diffusion. Elle est insuffisante pour maintenir, l'équilibre à l'électrode L'allure des voltammogramme selon le système lent est représentée par la Figure II 4(II).

un système totalement irréversible	un système quasi rapide (quasi réversible)
$E_P - E_{P/2} = \frac{1,857.RT}{\alpha.n.F} = \frac{47,7}{\alpha.n}$	$I_P$ augmente avec $v^{1/2}$ mais ne lui est pas proportionnel
(mV à 25 °C) ; $\frac{I_P}{v^{1/2}}$ constant lorsque <i>v</i> varie ;	$\begin{vmatrix} I_{Pa} \\ I_{Pc} \end{vmatrix} = 1$ pour $\alpha = 0.5$ ; $\Delta E_{P} = E_{pa} - E_{pc} > 0.59$ (V) et augmente avec $v$ ; $E_{Pc}$ varie vers les potentiels cathodiques lorsque $v$ augmente

Tableau II-2 : Caractéristiques d'un système irréversible un système quasi rapide en voltamométrie cyclique

#### I-3-3-Caractéristiques des voltampérogrammes obtenus :

(rapides, quasi-rapides et totalement irréversibles), voire la figure. II-4

L'intérêt principal de la voltampérométrie cyclique en régime de diffusion pure semiinfinie 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. Cette analyse s'effectue à partir des différents critères définis par les caractéristiques des voltampérogrammes obtenus à différentes vitesses de variation de potentiel ( $E_{Pc}, E_{Pa}, E_{1/2}, \Delta E_P, I_{Pc}$  et  $I_{Pa}$ ). Pour les systèmes électrochimiques simples



Figure II-4: Différentes allures des voltampérogrammes selon la rapidité du système

# II-4 Voltampérométrie en régime de diffusion convective stationnaire (hydrodynamique) :

#### II-4-1. Principe :

Considérons une électrode à disque tournant Fig. II-5 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.



Figure II-5 : Image d'une électrode indicatrice à disque-plan tournant de Cv

Ainsi, le transport de matière est plus rapide et indépendant du temps. De plus, l'épaisseur de la couche de diffusion  $\delta$  peut être contrôlée et est directement proportionnelle à l'inverse de la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode ( $\omega^{-1/2}$ ) selon la relation suivante [32] :

 $\delta = 0,645.D_{Ox}^{1/3}.\gamma^{1/6}.\omega^{-1/2}$  (II-5)

Où  $\gamma$  est la viscosité cinématique de la solution (g.cm2.s-1). *D* : coefficient de diffusion de l'oxydant est exprimé en cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>

Le choix des conditions géométriques et hydrodynamiques adéquates (rayon du disque, vitesse de rotation élevée Fig. II-6 [33], 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.



Figure II-6 : Schéma de constitution et de fonctionnement d'une électrode indicatrice disque-plan tournant (d'après [34,35])

La rotation constante de l'électrode induit l'existence en solution de deux régions distinctes :

- Une première où la convection maintient, jusqu'à une distance  $\delta$  (couche de diffusion) de l'électrode, la concentration de chaque espèce chimique uniforme et égale à celle de la solution  $\partial c/\partial x = 0$ .
- ↓ Une seconde au contacte 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  $\partial c/\partial x$

### Chapitre III

## Partie expérimental

#### III-1 Le comportement électrochimique de l'électrolyte support :

Nous avons étudié le comportement électrochimique des drivés ferrocèniques à une concentration ( $10^{-3}$ M) par la voltammétrie cyclique dans un milieu organique DMF en présence de KCLO<sub>4</sub> Le système utilisé est un potentiostat-galvanostat voltalab 40 PGZ301 piloté par un logiciel de travail voltamaster 4 du analytical Radiometer, connecté à une cellule en verre modèle pyrex de 50 cm<sup>3</sup>, son couvercle contient des fentes qui permettent d'entrer les électrodes ou un autre système.

#### III-1-1 : Les électrodes

- L'életrode de travail ou s'effectué la réaction redox, est une électrode de carbone vitreux de diamètre de 3 mm, et une électrode de platine de diamètre de 2 mm, lavée avant chaque enregistrement avec l'acétone et nettoyée par un papier abrasif
- L'électrode auxiliaire est une électrode de platine
- L'électrode de référence ECS

Le barbotage d'azote assure la désoxygénation

Le voltammogramme suivant représente la variation du potentiel en fonction du courant, de l'électrolyte support dans DMF sur l'électrode de carbone vitreux (CV).



**Figure III-1**: Voltammogramme de l'électrolyte support enregistré entre -1 et 1,0 V/ECS sur une électrode de CV, V=100 mV/s

#### III-2-Comportement électrochimique du ferrocène :

#### III-2-1-la voltammetrie cyclique sur l'électrode de carbone vitreux (CV).

Le voltammogramme du ferrocène dans un milieu organique DMF en présence de KCLO<sub>4</sub> enregistré dans une gamme de tension allant de 0 jusqu' a 800 mV/ECS à une vitesse de balayage égale à 100 mV/s, montre un pic anodique à 492 mV/ECS et un pic cathodique à 421 mV/ESC. Ces deux pics attribués au pic d'oxydation est de réduction du couple redox  $Cp_2Fe^{+3}/Cp_2 Fe^{+2}$ (figure III-2 A).

Après l'étude du comportement électrochimique du ferrocène sur une électrode de carbone vitreux, nous avons procédé à l'enregistrement des voltammogrammes à différentes vitesses de balayage . (figure III-2 B).



Figure III-2 : Les voltammogrammes du ferrocène  $(10^{-3}M)$ , V =100 mV/s et (V=25,50,100,150,200 mV/s) dans un milieu organique DMF en présence de KCLO<sub>4</sub> enregistré entre 0 et 800 MV/ECS sur une électrode de CV

Le balayage successif (5 balayages) enregistré dans l'intervalle de potentiel (0- 800 mV/s), donne toujours le même voltammogramme, donc le ferrocène construit un système stable. (figure III-3)



**Figure III-3**: Evolution des voltammogrammes du ferrocène enregistré entre 0 et 800 mV/ES, V =100 mV/s en fonction du nombre du balayage sur une électrode de CV.

Les paramètres électrochimiques du ferrocène sur l'électrode carbone vitreux (CV) à différentes vitesses de balayage sont résumés dans le tableau III-1.

Tableau III-1 : Paramètres électrochimiques du ferrocène dans un milieu organique DMF en présence de KCLO<sub>4</sub> à différentes vitesses de balayage (électrode CV):

Vitesse de balayage	Epa (mV)	Epc (mV)	E <sub>1/2</sub> (mV)	ΔEp (mV)	ipa (µA/cm <sup>2</sup> )	ipc (µA/cm <sup>2</sup> )	ipa/ipc
25	487.7	428	457.85	59	6,69	-7.24	0.92
50	490	426	458	64	9,54	-10.16	0.94
100	492	421	456.5	71	13,05	-13.93	0.94
150	501	417	459	84	15	-16.26	0.92
200	502	414	458	88	16,34	-17.73	0.92

Pour la détermination du mécanisme réactionnel au nivaux de l'électrode, nous avons étudié la variation de l'intensité du courant en fonction de la vitesse de balayage, les résultats obtenus sont enregistrés dans le tableau III-2 :

Tableau III-2 : Variation de l'intensité de courant en fonction de vitesse du ferrocène dans un milieu organique DMF en présence de KCLO<sub>4</sub> (électrode CV) :

V (mV/s)	V <sup>1/2</sup> (mV/s)	ipa (µA/cm <sup>2</sup> )	ipc (µA/cm <sup>2</sup> )
25	5	6,69	-7.24
50	7,07	9,54	-10.16
100	10	13,05	-13.93
150	12,24	15	-16.26
200	14,14	16,34	-17.73

Le tracé de la fonction ip = f ( $v^{1/2}$ ) montre une variation linéaire, donc la réaction électrochimique est contrôlée par la diffusion. (figure III-4)



**Figure III-4**: Représentation graphique de la fonction :  $ip = (V^{1/2})$  du ferrocène dans un milieu organique DMF en présence de KCLO<sub>4</sub> sur une électrode de CV

#### III-2-2-la voltammétrie cyclique du ferrocène sur l'électrode en platine (Pt)

Le voltammogramme du ferrocène dans un milieu organique DMF en présence de KCLO<sub>4</sub> enregistré dans une gamme de tension allant de 0 jusqu' a 800 mV/ECS à une vitesse de balayage égale à 100 mV/s, montre un pic anodique à 492 mV/ECS et un pic cathodique à 421 mV/ESC. Ces deux pics attribués au pic d'oxydation est de réduction du couple redox  $Cp_2Fe^{+3}/Cp_2 Fe^{+2}$ . (Figure III-5 A)

Le voltammogramme cycliques du ferrocène sur une électrode de platine. Les vitesses de balayage choisies sont : 25, 50, , 100 150et 200 mV/s.. (figure III-5 B).



**Figure III-5:** Les voltammogrammes du ferrocène  $(10^{-3}M)$ , V = 100 mV/s et (V=25,50,100,150,200) dans un milieu organique DMF en présence de KCLO<sub>4</sub> enregistré entre 0 et 800 MV/ECS sur une électrode de Pt

Le balayage successif (5 balayages) enregistré dans l'intervalle de potentiel (0- 800 mV/s), donne toujours le même voltammogramme, donc le ferrocène construit un système stable. (Figure III-6)



Figure III-6 : Evolution des voltammogrammes du ferrocène enregistré entre 0 et 800 mV/ES, V = 100 mV/s en fonction du nombre du balayage sur une électrode de Pt.

Les paramètres électrochimiques du ferrocène sur l'électrode en platine (Pt) à différentes vitesses de balayage sont résumés dans le tableau III-3 :

Tableau III-3: Paramètres électrochimiques du ferrocène dans un milieu organique DMF en présence de KCLO<sub>4</sub> à différentes vitesses de balayage (électrode Pt):

Vitesse de balayage	Epa (mV)	Epc (mV)	E <sub>1/2</sub> (mV)	ΔEp (mV)	ipa (µA/cm <sup>2</sup> )	ipc (µA/cm <sup>2</sup> )	ipa/ipc
25	487.7	428	457.85	59.7	2,93	-3.22	0.91
50	490.5	426	458.25	64	4,14	-4.58	0.90
100	492	421	456.5	71	5,97	-6.29	0.95
150	501	417	459	84	6,57	-7.24	0.91
200	502	414	458	88	7,07	-7.82	0.90

Pour la détermination du mécanisme réactionnel au nivaux de l'électrode, nous avons étudié la variation de l'intensité du courant en fonction de la vitesse de balayage, les résultats obtenus sont enregistrés dans le tableau III-4 :

Tableau III-4: Variation de l'intensité de courant en fonction de vitesse du ferrocène dans un milieuorganique DMF en présence de KCLO4 (électrode Pt) :

V (mV/s)	V <sup>1/2</sup> (mV/s)	ipa (µA/cm <sup>2</sup> )	ipc (µA/cm <sup>2</sup> )
25	5	2,93	-3.22
50	7,07	4,14	-4.58
100	10	5,97	-6.29
150	12,24	6,57	-7.24
200	14,14	7,07	-7.82

Le tracé de la fonction ip=f ( $v^{1/2}$ ) montre une variation linéaire, donc la réaction électrochimique est contrôlée par la diffusion. (figure III-7)



**Figure III-7**: Représentation graphique de la fonction : $ip = (V^{1/2})$  du ferrocène dans un milieu organique DMF en présence de KCLO<sub>4</sub> sur une électrode de Pt

#### III-2-3-électrode tournante :

Les paramètres électrochimiques du ferrocène dans un milieu organique DMF en présence de KCLO<sub>4</sub> à différentes vitesses de rotation de l'électrode tournante sur (CV) et (PT) sont enregistrés dans le tableau III-5 :

Tableau III-5 : Paramètres électrochimiques de électrode tournante du ferrocène dans un milieu organique DMF en présence de KCLO<sub>4</sub> les électrodes (CV) et (Pt) :

V (t/min)	800	1000	1200	1600	2000
<b>E</b> <sup>1/2</sup> ( <b>mv</b> )( <b>A</b> )	460.4	458	462.3	461.8	463.8
$E^{\frac{1}{2}}(mv)(B)$	456.2	462	462	462.8	462.3
$\frac{\text{il}}{(\mu A/\text{cm}^2)(A)}$	36.29	41.55	44.50	50.91	56.84
$\frac{\mathrm{il}}{(\mu\mathrm{A/cm}^2)(\mathrm{B})}$	16.34	18.16	19.82	23.21	25.76



**Figure III-8:** Polarogrammme du ferrocène, (A) ; sur l'électrode de carbone vitreux (**B**) ; sur électrode de platine (PT) tour, (vitesse de rotation 800.1000.1200, 1400, 1600,2000 t/min), vitesse de balayage V= 100 mv.s<sup>-1</sup>



Figure III-9: La diffusion du courant en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation pour le carbone vitreux et des électrodes de platine du ferrocène

Le courant de diffusion limite s'évolue de façon linéaire avec la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode de travail, ce qui confirme la rapidité de système.

De plus le potentiel de demi vague est presque indépendant de la vitesse de rotation de l'électrode de travail, ce qui implique que le couple ferrocène / ferricinium de ferrocène consiste alors un système réversible.

#### III-3-Comportement électrochimique de métanitrophénylferrocène:

#### III-3-1- La voltamètre cyclique sur l'électrode carbone vitreux (CV).

Le voltammogramme de métanitrophénylferrocène dans un milieu organique DMF en présence de KCLO<sub>4</sub> enregistré dans le domaine de potentiel 200 - 1000 mV /ECS à une vitesse de balayage égal à 100 mV/s ,montre un pic anodique à 585 mV/ECS et ce pic attribué au pic d'oxydation du couple redox de ferrocène  $Cp_2Fe^{+3}/Cp_2 Fe^{+2}$ , et un pic cathodique observé à 515 mV/ECS et ce pic premier pic attribué au pic de la réduction du couple redox de ferrocène  $Cp_2Fe^{+3}/Cp_2 Fe^{+2}$ , et un pic cathodique observé à 515 mV/ECS et ce pic premier pic attribué au pic de la réduction du couple redox de ferrocène  $Cp_2Fe^{+3}/Cp_2 Fe^{+2}$ .(Figure III-10 A)

Après l'étude du comportement électrochimique de métanitrophénylferrocène sur une électrode de carbone vitreux, nous avons procédé à l'enregistrement des voltammogrammes à différentes vitesses de balayage. (figure III-10 B)



**Figure III-10 :** Les voltammogrammes de métanitrophénylferrocène ( $10^{-3}M$ ), V = 100 mV/s et (V=25,50,100,150,200) dans un milieu organique DMF en présence de KCLO<sub>4</sub> enregistré enter 200 et 1000 MV/ECS sur une électrode de CV

Le balayage successif (5 balayages) enregistré dans l'intervalle de potentiel (200- 1000 mV/s), donne toujours le même voltammogramme, donc le ferrocène construit un système stable. (figure III-11)



*Figure III-11:* Evolution des voltammogramme de métanitrophénylferrocène enregistré entre 200 et 1000 mV/ECS, V =100 mV/s, sur une électrode de CV en fonction du nombre du balayage.

Les paramètres électrochimiques du métanitrophénylferrocène sur l'électrode carbone vitreux (CV) à différentes vitesses de balayage sont résumés dans le tableau III-6.

Vitesse de balayage	Epa (mV)	Epc (mV)	E <sub>1/2</sub> (mV)	ΔEp (mV)	ipa (µA/cm <sup>2</sup> )	ipc (µA/cm <sup>2</sup> )	ipa/ipc
25	580	520	550	60	7,02	-6.42	1.09
50	581	517	549	64.5	9,48	-8.88	1.06
100	585	515	550	70	14,21	-13.47	1.05
150	588	510	549	78	15,22	-14.47	1.05
200	594	506	550	88	16,67	-15.83	1.05

Tableau III-6: Paramètres électrochimiques de métanitrophénylferrocène dans un milieu organique DMF en présence de KCLO<sub>4</sub> à différentes vitesses de balayage (électrode CV) :

Pour la détermination du mécanisme réactionnel au nivaux de l'électrode, nous avons étudié la variation de l'intensité du courant en fonction de la vitesse de balayage, les résultats obtenus sont enregistrés dans le tableau III-7.

Tableau III-7: Variation de l'intensité de courant en fonction de vitesse du métanitrophénylferrocènedans un milieu organique DMF en présence de KCLO4 (électrode CV) :

V (mV/s)	$V^{1/2}$ (mV/s)	ipa (µA/cm <sup>2</sup> )	ipc (µA/cm <sup>2</sup> )
25	5	7,02	-6.42
50	7,07	9,48	-8.88
100	10	14,21	-13.47
150	12,24	15,22	-14.47
200	14,14	16,67	-15.83

Le tracé de la fonction ip=f ( $v^{1/2}$ ) montre une variation linéaire, donc la réaction électrochimique est contrôlée par la diffusion.. (figure III-12)



**Figure III-12**: Représentation graphique de la fonction :  $ip = (V^{1/2})$  de métanitrophénylferrocène dans un milieu organique DMF en présence de KCLO<sub>4</sub> sur une électrode de CV

#### III-3-2- La voltamètre cyclique avec l'électrode en platine(Pt)

Le voltammogramme de métanitrophénylferrocène dans un milieu organique DMF en présence de KCLO<sub>4</sub> enregistré dans le domaine de potentiel 0 et 1000 mV /ECS à une vitesse de balayage égal à 100 mV/s, montre un pic anodique à 585 mV/ECS et ce pic attribué au pic d'oxydation du couple redox de ferrocène  $Cp_2Fe^{+3}/Cp_2 Fe^{+2}$ , et un pic cathodique observer à 514 mV/ECS et ce pic premier pic attribué au pic de la réduction du couple redox de ferrocène  $Cp_2Fe^{+3}/Cp_2 Fe^{+2}$ , et un pic cathodique observer à 514 mV/ECS et ce pic premier pic attribué au pic de la réduction du couple redox de ferrocène  $Cp_2Fe^{+3}/Cp_2 Fe^{+2}$ .(Figure III-13 A)

Le voltammogramme cycliques de métanitrophénylferrocène sur une électrode de platine. Les vitesses de balayage choisies sont : 25, 50, , 100 150et 200 mV/s... (figure III-13 B)



**Figure III-13:** Les voltammogrammes de métanitrophénylferrocène  $(10^{-3}M)$ , V = 100 mV/s et (V=25,50,100,150,200) dans un milieu organique DMF en présence de KCLO<sub>4</sub> enregistré enter 200 et 1000 MV/ECS sur une électrode de Pt.

Le balayage successif (5 balayages) enregistré dans l'intervalle de potentiel (200- 1000 mV/s), donne toujours le même voltammogramme donc le ferrocène construit un système stable. (figure III-14)



**Figure III-14**: Evolution des voltammogramme de métanitrophénylferrocène enregistré entre 200 et 1000 mV/ECS, V =100 mV/s, sur une électrode de PT en fonction du nombre du balayage.

Les paramètres électrochimiques du métanitrophénylferrocène sur l'électrode en platine (Pt) à différentes vitesses de balayage sont résumés dans le tableau III-8.

Tableau III-8: Paramètres électrochimiques de métanitrophénylferrocène dans un milieu organique DMF en présence de KCLO<sub>4</sub> à différentes vitesses de balayage (électrode Pt) :

Vitesse de balayage	Epa (mV)	Epc (mV)	E <sub>1/2</sub> (mV)	ΔEp (mV)	ipa (µA/cm <sup>2</sup> )	ipc (µA/cm <sup>2</sup> )	ipa/ipc
25	581	518.7	549.85	62.4	3,12	-2.85	1.09
50	581.5	518	549.75	63.5	4,27	-4.13	1.03
100	585	514	549.5	71	6,13	-5.88	1.04
150	588.6	514	551.3	74.6	7,18	-6.85	1.04
200	594	506	550	88	7,36	-7.13	1.03

Pour la détermination du mécanisme réactionnel au nivaux de l'électrode, nous avons étudié la variation de l'intensité du courant en fonction de la vitesse de balayage, les résultats obtenus sont enregistrés dans le tableau III-9

Tableau III-9: Variation de l'intensité de courant en fonction de vitesse du métanitrophénylferrocène dans un milieu organique DMF en présence de KCLO<sub>4</sub> (électrode Pt) :

V (mV/s)	$V^{1/2}$ (mV/s)	ipa (µA/cm <sup>2</sup> )	ipc (µA/cm <sup>2</sup> )
25	5	3,12	-2.85
50	7,07	4,26	-4.13
100	10	6,04	-5.88
150	12,24	7,18	-6.85
200	14,14	7,36	-7.13

Le tracé de la fonction ip=f  $(v^{1/2})$  montre une variation linéaire, donc la réaction électrochimique est contrôlée par la diffusion. (figure III-15)



**Figure III-15**: Représentation graphique de la fonction : $ip = (V^{1/2})$  de métanitrophénylferrocène dans un milieu organique DMF en présence de KCLO<sub>4</sub> sur une électrode de PT

#### III-3-3-électrode tournante :

Les paramètres électrochimiques du métanitrophénylferrocène dans un milieu organique DMF en présence de KCLO<sub>4</sub> à différentes vitesses de rotation des électrodes tournante l'électrode (CV) et (Pt) sont enregistrés dans le tableau III-10.

Tableau III-10 : Paramètres électrochimiques de électrode tournante du métanitrophénylferrocène dans un milieu organique DMF en présence de KCLO<sub>4</sub> les électrodes (CV) et (Pt) :

V (t/min)	800	1000	1200	1600	2000
$E^{\frac{1}{2}}(mv)(C)$	542	545.1	547	551	553.2
$E^{\frac{1}{2}}(mv)(D)$	542.5	544.5	547.4	551.2	551.6
il (µA/cm <sup>2</sup> )(C)	35.01	39.12	42.01	48.75	53.76
$\frac{\mathrm{il}}{(\mu\mathrm{A/cm}^2)(\mathrm{D})}$	15.88	17.40	19.35	22.41	24 .86



**Figure III-16:** Polarogrammme de métanitrophénylferrocène, (C); sur l'électrode de carbone vitreux (D); sur électrode de platine (Pt), (vitesse de rotation 800.1000.1200, 1400, 1600, 2000 t/min), vitesse de balayage  $V = 100 \text{ mv.s}^{-1}$ 



Figure III-17: La diffusion du courant en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation pour le carbone vitreux et des électrodes de platine de métanitrophénylferrocène

L'électrode tournante le courant de diffusion limite s'évolue de façon linière avec la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode de travail, ce qui confirme la rapidité de système.

De plus le potentiel de demi-vague est presque indépendant de la vitesse de rotation de l'électrode de travail, ce qui implique que le couple ferricinium/ferrocène du métanitrophénylferrocène produit alors un système réversible.

#### III-4-Comportement électrochimique d'orthonitrophénylferrocène:

#### III-4-1-la voltamètre cyclique sur l'électrode carbone vitreux (CV) :

Le voltammogramme d'orthonitrophénylferrocène dans un milieu organique DMF en présence de KCLO<sub>4</sub> enregistré dans le domaine de potentiel 200 et 1000 mV /ECS à une vitesse de balayage égal à 100 mV/s, montre un pic anodique à 607 mV/ECS et ce pic attribué au pic d'oxydation du couple redox de ferrocène  $Cp_2Fe^{+3}/Cp_2 Fe^{+2}$ , et un pic cathodique observé à 535 mV/ECS et ce pic premier pic attribué au pic de la réduction du couple redox de ferrocène  $Cp_2Fe^{+3}/Cp_2 Fe^{+2}$ , et un pic cathodique observé à 535 mV/ECS et ce pic premier pic attribué au pic de la réduction du couple redox de ferrocène  $Cp_2Fe^{+3}/Cp_2 Fe^{+2}$ .(Figure III-18 A)

Après l'étude du comportement électrochimique d'orthonitrophénylferrocène sur une électrode de carbone vitreux, nous avons procédé à l'enregistrement des voltammogrammes à différentes vitesses de balayage . (figure III-18 B)



**Figure III-18 :** Les voltammogrammes d'orthonitrophénylferrocène  $(10^{-3}M)$ , V = 100 mV/s, et (V=25,50,100,150,200) dans un milieu organique DMF en présence de KCLO<sub>4</sub> enregistré enter 200 et 1000 MV/ECS sur une électrode de CV.

Le balayage successif (5 balayages) enregistré dans l'intervalle de potentiel (200- 1000 mV/s), donne toujours le même voltammogramme, donc le ferrocène construit un système stable. (figure III-19)



Figure III-19 : Evolution des voltammogramme d'orthonitrophénylferrocène enregistré entre 200 et 1000 mV/ECS, V=100 mV/s, sur une électrode de CV en fonction du nombre du balayage.

Les paramètres électrochimiques du l'orthonitrophénylferrocène sur l'électrode carbone vitreux (CV) à différentes vitesses de balayage sont résumés dans le tableau III-11.

Tableau III-11: Paramètres électrochimiques de l'orthonitrophénylferrocène dans un milieu organiqueDMF en présence de KCLO4 à différentes vitesses de balayage (électrode CV) :

Vitesse de balayage	Epa (mV)	Epc (mV)	E <sub>1/2</sub> (mV)	ΔEp (mV)	ipa (µA/cm <sup>2</sup> )	ipc (µA/cm <sup>2</sup> )	ipa/ipc
25	603	514	558.5	89	7,26	-6.53	1.11
50	604.5	539	571.75	65	10,39	-9.57	1.08
100	607	535	571	72	14,52	-14.01	1.03
150	612	533	572.5	79	16,17	-16.07	1.01
200	616	528	572	88	17,28	-16.87	1.02

Pour la détermination du mécanisme réactionnel au nivaux de l'électrode, nous avons étudié la variation de l'intensité du courant en fonction de la vitesse de balayage, les résultats obtenus sont enregistrés dans le tableau III-12.

Tableau III-12: Variation de l'intensité de courant en fonction de vitesse de l'orthonitrophénylferrocènedans un milieu organique DMF en présence de KCLO4 (électrode CV) :

V (mV/s)	V <sup>1/2</sup> (mV/s)	ipa (µA/cm <sup>2</sup> )	ipc (µA/cm <sup>2</sup> )
25	5	7,26	-6.53
50	7,07	10,39	-9.57
100	10	14,52	-14.01
150	12,24	16,17	-16.07
200	14,14	17,28	-16.87

Le tracé de la fonction ip = f ( $v^{1/2}$ ) montre une variation linéaire, donc la réaction électrochimique est contrôlée par la diffusion. (figure III-20)



**Figure III-20 :** Représentation graphique de la fonction :  $ip = V^{1/2}$ ) d'orthonitrophénylferrocène dans un milieu organique DMF en présence de KCLO<sub>4</sub> sur une électrode de CV

### III-4-2 La voltamètre cyclique de l'orthonitrophénylferrocène sur l'électrode en platine(Pt) :

Le voltammogramme d'orthonitrophénylferrocène dans un milieu organique DMF en présence de KCLO<sub>4</sub> enregistré dans le domaine de potentiel 200 et 1000 mV /ECS à une vitesse de balayage égal à 100 mV/s, montre un pic anodique à 607 mV/ECS et ce pic attribué au pic d'oxydation du couple redox de ferrocène  $Cp_2Fe^{+3}/Cp_2 Fe^{+2}$ , et un pic cathodique observé à 537 mV/ECS et ce pic premier pic attribué au pic de la réduction du couple redox de ferrocène  $Cp_2Fe^{+3}/Cp_2 Fe^{+2}$ , et un pic cathodique observé à 537 mV/ECS et ce pic premier pic attribué au pic de la réduction du couple redox de ferrocène  $Cp_2Fe^{+3}/Cp_2 Fe^{+2}$  (Figure III-21 A)

Nous avons procédé à l'enregistrement des voltammogrammes à différentes vitesses de balayage d'orthonitrophénylferrocène sur une électrode platine. (figure III-21 B)



**Figure III-21:** Les voltammogrammes d'orthonitrophénylferrocène (10<sup>-3</sup>M),V=100 mV/s et (V=25,50,100,150,200) dans un milieu organique DMF en présence de KCLO<sub>4</sub> enregistré enter 200 et 1000 MV/ECS sur une électrode de Pt.

Le balayage successif (5 balayages) enregistré dans l'intervalle de potentiel (200-1000 mV/s), donne toujours le même voltammogramme, donc le ferrocène construit un système stable. (figure III-22)



Figure III-22: Evolution des voltammogramme d'orthonitrophénylferrocène enregistré entre 200 et 1000 mV/ECS, V=100 mV/s, sur une électrode de Pt en fonction du nombre du balayage.

Les paramètres électrochimiques du l'orthonitrophénylferrocène sur l'électrode en platine(Pt) à différentes vitesses de balayage sont résumés dans le tableau III-13.

Vitesse de balayage	Epa (mV)	Epc (mV)	E <sub>1/2</sub> (mV)	ΔEp (mV)	ipa (µA/cm <sup>2</sup> )	ipc (µA/cm <sup>2</sup> )	ipa/ipc
25	603	542.5	572.75	60.5	3,18	-2.95	1.07
50	604.5	539.5	572	65	4,45	-4.23	1.05
100	607	537	572	70	6,11	-5.92	1.03
150	611	533	572	78	6,89	-6.76	1.02
200	616	528	572	88	7,49	-7.32	1.02

 Tableau III-13 : Paramètres électrochimiques de l'orthonitrophénylferrocène dans un milieu

 Organique DMF en présence de KCLO4 à différentes vitesses de balayage (électrode Pt) :

Pour la détermination du mécanisme réactionnel au nivaux de l'électrode, nous avons étudié la variation de l'intensité du courant en fonction de la vitesse de balayage, les résultats obtenus sont enregistrés dans le tableau III-14.

Tableau III-14: Variation de l'intensité de courant en fonction de vitesse pour le complexe orthonitrophénylferrocène dans un milieu organique DMF en présence de KCLO<sub>4</sub> (électrode Pt) :

V (mV/s)	V <sup>1/2</sup> (mV/s)	ipa (µA/cm <sup>2</sup> )	ipc (µA/cm <sup>2</sup> )
25	5	3,18	-2.95
50	7,07	4,45	-4.23
100	10	6,11	-5.92
150	12,24	6,89	-6.76
200	14,14	7,49	-7.32

Le tracé de la fonction  $ip=f(v^{1/2})$  montre une variation linéaire, donc la réaction électrochimique est contrôlée par la diffusion. (figure III-23)



**Figure III-23 :** Représentation graphique de la fonction :  $ip = V^{1/2}$ ) d'orthonitrophénylferrocène dans un milieu organique DMF en présence de KCLO<sub>4</sub> sur une électrode de Pt.

#### III-4-3-L'électrode tournante :

Les paramètres électrochimiques d'orthonitrophénylferrocène dans un milieu organique DMF en présence de KCLO<sub>4</sub> à différentes vitesses de rotation d'électrode tournante, les électrodes (CV) et (Pt) sont enregistrés dans le tableau III-15.

Tableau III-15 : Paramètres électrochimiques de électrode tournante de l'orthonitrophénylferrocène dans un milieu organique DMF en présence de KCLO<sub>4</sub> les électrodes (CV) et (Pt) :

V (t/min)	800	1000	1200	1600	2000
$E^{\frac{1}{2}}(mv)(E)$	544.2	566.6	568.4	571.6	573.3
$E^{\frac{1}{2}}(mv)(F)$	545.5	566	568.4	569.6	571.6
il (μA/cm <sup>2</sup> )(E)	34.95	38.99	42.89	49.51	55.26
il (μA/cm <sup>2</sup> )(F)	16.18	17.77	19.63	22.18	24.57



**Figure III-24:** Polarogrammme d'orthonitrophénylferrocène, (E) ;sur l'électrode de carbone vitreux (F) ; sur électrode de platine , (vitesse de rotation 800.1000.1200, 1400, 1600,2000 t/min), vitesse de balayage V= 100 mv.s<sup>-1</sup>



Figure III-25: La diffusion du courant en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation pour le carbone vitreux et des électrodes de platine d'orthonitrophénylferrocène.

A l'électrode tournante le courant de diffusion limite s'évolue de façon linière avec la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode de travail, ce qui confirme la rapidité de système.

De plus le potentiel de demi-vague est presque indépendant de la vitesse de rotation de l'électrode de travail, ce qui implique que le couple ferricinium/ferrocène d'orthonitrophénylferrocène produit alors un système réversible.

#### III-5-Comportement électrochimique de 1-(ferrocényl)éthanol:

#### III-5-1- La voltamètre cyclique sur l'électrode carbone vitreux (CV).

Le voltammogramme de 1-(ferrocényl)éthanol dans un milieu organique DMF en présence de KCLO<sub>4</sub> enregistré dans le domaine de potentiel 0 et 800 mV /ECS à une vitesse de balayage égal à 100 mV/s ,montre un pic anodique à 455 mV/ECS et ce pic attribué au pic d'oxydation du couple redox de ferrocène  $Cp_2Fe^{+3}/Cp_2 Fe^{+2}$ , et un pic cathodique observé à 373 mV/ECS et ce pic premier pic attribué au pic de la réduction du couple redox de ferrocène  $Cp_2Fe^{+3}/Cp_2 Fe^{+2}$ , et un pic cathodique observé à 373 mV/ECS et ce pic premier pic attribué au pic de la réduction du couple redox de ferrocène  $Cp_2Fe^{+3}/Cp_2 Fe^{+2}$ . (Figure III-26 A) .

Après l'étude du comportement électrochimique de 1-(ferrocényl)éthanol sur une électrode de carbone vitreux, nous avons procédé à l'enregistrement des voltammogrammes à différentes vitesses de balayage . (figure III-26 B)



**Figure III-26 :** Les voltammogrammes de 1-(ferrocényl)éthanol ( $10^{-3}M$ ), V = 100 mV/s et (V=25,50,100,150,200) dans un milieu organique DMF en présence de KCLO<sub>4</sub> enregistré enter 0 et 800 MV/ECS sur une électrode de CV

Le balayage successif (5 balayages) enregistré dans l'intervalle de potentiel (0- 800 mV/s), donne toujours le même voltammogramme, donc le ferrocène construit un système stable. .(Figure III-27)



**Figure III-27:** Evolution des voltammogramme de 1-(ferrocényl)éthanol enregistré entre 0 et 800 mV/ECS, V =100 mV/s, sur une électrode de CV en fonction du nombre du balayage.

Les paramètres électrochimiques du 1-(ferrocényl)éthanol sur l'électrode carbone vitreux (Cv) à différentes vitesses de balayage sont résumés dans le tableau III-16.

Vitesse de balayage	Epa (mV)	Epc (mV)	E <sub>1/2</sub> (mV)	ΔEp (mV)	ipa (µA/cm <sup>2</sup> )	ipc (µA/cm <sup>2</sup> )	ipa/ipc
25	445	372.7	408.85	72.3	13.19	-13.35	0.99
50	448.5	370.5	409.5	78	18.14	-18.52	0.98
100	455	373	410.5	82	24.41	-25.10	0.97
150	455.5	374.5	415	81	28.32	-29.35	0.96
200	460	375	417.5	85	30.87	-32.34	0.95

Tableau III-16: Paramètres électrochimiques de 1-(ferrocényl)éthanol dans un milieu organique DMF en présence de KCLO<sub>4</sub> à différentes vitesses de balayage (électrode Cv) :

Pour la détermination du mécanisme réactionnel au nivaux de l'électrode, nous avons étudié la variation de l'intensité du courant en fonction de la vitesse de balayage, les résultats obtenus sont enregistrés dans le tableau III-17.

 Tableau III-17: Variation de l'intensité de courant en fonction de vitesse du 1-(ferrocényl)éthanol dans un

 milieu organique DMF en présence de KCLO4 (électrod de CV) :

V (mV/s)	$V^{1/2}$ (mV/s)	ipa (µA/cm <sup>2</sup> )	ipc (µA/cm <sup>2</sup> )
25	5	13.19	-13.35
50	7,07	18.14	-18.52
100	10	24.41	-25.10
150	12,24	28.32	-29.35
200	14,14	30.87	-32.34

Le tracé de la fonction  $ip=f(v^{1/2})$  montre une variation linéaire, donc la réaction électrochimique est contrôlée par la diffusion. (figure III-28)



 

 Figure III-28: Représentation graphique de la fonction :  $ip = (V^{1/2})$  de 1-(ferrocényl)éthanol dans un milieu organique DMF en présence de KCLO4 sur une électrode de Cv

#### III-5-2- La voltamètre cyclique de 1-(ferrocényl)éthanol sur l'électrode en platine(Pt) :

Le voltammogramme de 1-(ferrocényl)éthanol dans un milieu organique DMF en présence de KCLO4 enregistré dans le domaine de potentiel 0 et 800 mV /ECS à une vitesse de balayage égal à 100 mV/s, montre un pic anodique à 447 mV/ECS et ce pic attribué au pic d'oxydation du couple redox de ferrocène  $Cp_2Fe^{+3}/Cp_2 Fe^{+2}$ , et un pic cathodique observé à 368 mV/ECS et ce pic premier pic attribué au pic de la réduction du couple redox de ferrocène  $Cp_2Fe^{+3}/Cp_2 Fe^{+2}$ , et un pic cathodique observé à 368 mV/ECS et ce pic premier pic attribué au pic de la réduction du couple redox de ferrocène  $Cp_2Fe^{+3}/Cp_2 Fe^{+2}$ .(Figure III-29 A).

Nous avons procédé à l'enregistrement des voltammogrammes à différentes vitesses de balayage de 1-(ferrocényl)éthanol sur une électrode platine. (figure III-29 B)



**Figure III-29:** Les voltammogrammes de 1-(ferrocényl)éthanol (10-3M),V =100 mV/s et (V=25,50,100,150,200) dans un milieu organique DMF en présence de KCLO<sub>4</sub> enregistré enter 200 et 1000 MV/ECS sur une électrode de Pt.

Le balayage successif (5 balayages) enregistré dans l'intervalle de potentiel (0- 800 mV/s), donne toujours le même voltammogramme, donc le ferrocène construit un système stable.(Figure III-30).



**Figure III-30**: Evolution des voltammogramme de 1-(ferrocényl)éthanol enregistré entre 200 et 1000 mV/ECS, V =100 mV/s, sur une électrode de Pt en fonction du nombre du balayage.

Le paramètres électrochimiques du 1-(ferrocényl)éthanol sur l'électrode en platine (Pt) à différentes vitesses de balayage sont résumés dans le tableau III-8.

 Tableau III-18: Paramètres électrochimiques de 1-(ferrocényl)éthanol dans un milieu organique DMF en présence de KCLO4 à différentes vitesses de balayage (électrode Pt) :

Vitesse de balayage	Epa (mV)	Epc (mV)	E <sub>1/2</sub> (mV)	ΔEp (mV)	ipa (µA/cm <sup>2</sup> )	ipc (µA/cm <sup>2</sup> )	ipa/ipc
25	439	375	407	64	5.24	-5.34	0.98
50	441	373	407	68	7.23	-7.48	0.97
100	447	368	47.5	79	9.58	-10.01	0.96
150	451.5	370.5	411	81	11.14	-11.62	0.96
200	455	370	412.5	85	12.06	-12.62	0.96

Pour la détermination du mécanisme réactionnel au nivaux de l'électrode, nous avons étudié la variation de l'intensité du courant en fonction de la vitesse de balayage, les résultats obtenus sont résumés dans le tableau III-9

 Tableau III-19: Variation de l'intensité de courant en fonction de vitesse du 1-(ferrocényl)éthanol

 dans un milieu organique DMF en présence de KCLO4 (électrodePt) :

V (mV/s)	$V^{1/2}$ (mV/s)	ipa (µA/cm <sup>2</sup> )	ipc (µA/cm <sup>2</sup> )
25	5	5.24	-5.34
50	7,07	7.23	-7.48
100	10	9.58	-10.01
150	12,24	11.14	-11.62
200	14,14	12.06	-12.62

Le tracé de la fonction ip=f  $(v^{1/2})$  montre une variation linéaire, donc la réaction électrochimique est contrôlée par la diffusion. (figure III-31)



Figure III-31: Représentation graphique de la fonction : ip= (V1/2) de 1-(ferrocényl)éthanol dans un milieu organique DMF en présence de KCLO4 sur une électrode de Pt

#### III-5-3-électrode tournante :

Les paramètres électrochimiques du 1-(ferrocényl)éthanol dans un milieu organique DMF en présence de KCLO4 à différentes vitesses de rotation des électrodes tournante l'électrode (Cv) et (Pt) sont enregistrés dans le tableau III-20.

Tableau III-20 : Paramètres électrochimiques de électrode tournante du 1-(ferrocényl)éthanol dans unmilieu organique DMF en présence de KCLO4 les électrodes (Cv) et (Pt) :

V (t/min)	800	1200	1600	1800	2000
$E^{\frac{1}{2}}(mv)(G)$	411.7	418.8	423.3	426.8	428.6
$E^{\frac{1}{2}}(mv)(H)$	403	408	412	413.6	414.3
il (µA/cm <sup>2</sup> )(G)	56.86	68.87	79.32	84.48	88.97
il (µA/cm <sup>2</sup> )(H)	22.59	27.17	31.02	33.19	34.50



**Figure III-32:** Polarogrammme de 1-(ferrocényl)éthanol, (G); sur l'électrode de carbone vitreux (H) ; sur électrode de platine (Pt), (vitesse de rotation 800.1200.1600, 1800, 2000 t/min), vitesse de balayage  $V = 100 \text{ mv.s}^{-1}$ 



Figure III-33: La diffusion du courant en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation pour le carbone vitreux et des électrodes de platine de 1-(ferrocényl)éthanol

Le courant de diffusion limite s'évolue de façon linéaire avec la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode de travail, ce qui confirme la rapidité de système.

De plus le potentiel de demi vague est presque indépendant de la vitesse de rotation de l'électrode de travail, ce qui implique que le couple ferrocène / ferricinium de 1-(ferrocényl)éthanol consiste alors un système réversible.

**III-6 Résultat et interprétation :** les résultat sont enregistrés dans le tableau III-21 : **Tableau III-21 : les paramètres électrochimiques de ferrocène et Ces dérives dans un milieu** 

organique DMF en présence de KCLO4 :

		Vitesse	Ena	Enc	Euo	AEn	ina	inc	
		de	(mV)	(mV)	$(\mathbf{mV})$	(mV)	$(\mu A/cm^2)$	$(\mu A/cm^2)$	ipa/ip
		balayage	107 7	120	457.95	50		7.24	0.02
	вn	<u> </u>	48/./	428	457.85	59	<u> </u>	-/.24	0.92
	ode v	<u> </u>	490	420	438	04	<u> </u>	-10.10	0.94
e	ctrc c	100	492 501	421	450.5	/1	13,05	-13.93	0.94
ìèn	éle	200	501	41/	459	84 00	15	-10.20	0.92
<b>J</b> 0C		200	502 January 100	414	430	00	10,34	-17.73 2. M.	0.92
eri	en	25	487.7	428	457.85	59.7	2,93	-3.22	0.91
Ξ.	de T	50	490.5	426	458.25	64	4,14	-4.58	0.90
	p: P	100	492	421	456.5	71	5,97	-6.29	0.95
	élec	150	501	417	459	84	6,57	-7.24	0.91
	ÿ	200	502	414	458	88	7,07	-7.82	0.90
	u	25	580	520	550	60	7,02	-6.42	1.09
e	le e	50	581	517	549	64.5	9,48	-8.88	1.06
en	troc	100	585	515	550	70	14,21	-13.47	1.05
trc oc	leci	150	588	510	549	<b>78</b>	15,22	-14.47	1.05
ni err	é	200	594	506	550	88	16,67	-15.83	1.05
ita /lf(	u	25	581	518.7	549.85	62.4	3,12	-2.85	1.09
mé ŝny	le e	50	581.5	518	549.75	63.5	4,27	-4.13	1.03
l hé	roa PT	100	585	514	549.5	71	6,13	-5.88	1.04
<u>н</u>	ect	150	588.6	514	551.3	74.6	7,18	-6.85	1.04
	é	200	594	506	550	88	7,36	-7.13	1.03
	2	25	603	514	558.5	89	7,26	-6.53	1.11
	6 61	50	604.5	539	571.75	65	10,39	-9.57	1.08
ne	rod cv	100	607	535	571	72	14,52	-14.01	1.03
ro	ecti	150	612	533	572.5	79	16,17	-16.07	1.01
nit rr(	él	200	616	528	572	88	17,28	-16.87	1.02
ho lfe	6	25	603	542.5	572.75	60.5	3,18	-2.95	1.07
ort) iny	e ei	50	604.5	539.5	572	65	4,45	-4.23	1.05
0 bhé	rod PT	100	607	537	572	70	6,11	-5.92	1.03
1	lect	150	611	533	572	78	6,89	-6.76	1.02
	é	200	616	528	572	88	7,49	-7.32	1.02
	2	25	445	372.7	408.85	72.3	13.19	-13.35	0.99
lou	le e	50	448.5	370.5	409.5	78	18.14	-18.52	0.98
nai	roa	<b>100</b>	455	373	410.5	82	24.41	-25.10	0.97
étl	ect	150	455.5	374.5	415	81	28.32	-29.35	0.96
<b>y</b> l)	é	200	460	375	417.5	85	30.87	-32.34	0.95
Cén		25	439	375	407	64	5.24	-5.34	0.98
LOC	e ei	50	441	373	407	68	7.23	-7.48	0.97
eri	rod PT	100	447	368	47.5	79	9.58	-10.01	0.96
<b>-(f</b>	lecti	150	451.5	370.5	411	81	11.14	-11.62	0.96
-	é	200	455	370	412.5	85	12.06	-12.62	0.96

#### Interprétation du résultat :

L'étude des caractéristiques électrochimiques du ferrocène et ses drivés ferrocèniques, nous permet de conclus que :

- Le rapport (ipa/ipc) est égal à l'unité cela signifie que le ferrocène construit un système rapide et réversible même après l'introduction du groupement nitrophényl et hydroxyéthyl.
- on remarque que l'introduction du groupement nitrophényl sur le ferrocène augmente le potentiel d'oxydation tandis que l'introduction du groupement hydroxyéthylle diminue.
- La différence entre le potentiel anodique et cathodique (Epa-Epc) varie entre 60 et 88mV/ESC donc le système de ferrocène et ses dérivés est Nernstian.
- > Les réactions à l'électrode sont contrôlées par la diffusion.
- ➢ Le potentiel de demie vague (E<sub>1/2</sub>) du metanitrophénylferrocèneet du orthonitrophénylferrocène est plus élevé que celui du ferrocène, cela est expliqué par l'effet des groupements nitrophényl introduit dans la molécule de ferrocène.
- ➢ dans le milieu organique, le potentiel de demie vague ( $E_{1/2}$ ) de1-(ferrocényl)éthanol est inférieure à celui du ferrocène, cela est expliqué par l'effet des groupements hydroxyéthyl introduit dans la molécule de ferrocène.
- Le ferrocène peut être considéré comme une référence interne dans l'étude du comportement électrochimique des autres dérivés ferrocèniques.
- Le courant du pic (ip) change avec la vitesse de balayage et la nature du métal utilisé dans l'électrode de travail, sur l'électrode de (Pt) courant du pic est plus faible que sur l'électrode de (Cv), ce qui montre que l'électrode de (Cv) est mieux que l'électrode de Pt.
- Le courant du pic ( ip) est presque identique avec les deux type d'électrodes(Cv et Pt) pour les deux composées metanitrophénylferrocèneet orthonitrophénylferrocène cela indique que l'emplacement du groupement nitro sur le phényl n'a pas un grand effet.

Sur l'électrode tournante le courant de diffusion limite s'évolue de façon linéaire avec la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode de travail, ce qui confirme la rapidité de système. De plus le potentiel de demi-vague est presque indépendant de la vitesse de rotation de l'électrode de travail, ce qui implique que le couple ferrocène / ferricinium de dérivé étudié consiste alors un système réversible.

Sur l'électrode tournante on remarque suivent les résultat des tableaux (III-5,III-10, III-15,III-20) :

Le potentiel de demi-vague des trois composées (ferrocène, metanitrophénylferrocène et orthonitrophénylferrocène)sont plus ou moins identique avec les deux type d'électrodes (Cv ,Pt), en revanche le potentiel de demi-vague du 1-(ferrocényl)éthanol est relativement supérieure avec l'électrode (Cv) par rapport à l'électrode (Pt).

Les différences de potentiels mesurées sur une électrode de carbone vitreux sont presque égales à ceux mesurées sur une électrode de platine pour les quatre composés étudiés.

#### III.7 .Le comportement électrochimique de l'électrolyte support :

Nous avons étudié le comportement électrochimique des drivés ferrocèniques à une concentration  $(10^{-3} \text{ M})$  par la voltamètre cyclique dans un milieu aqueux l'éthanol en présence de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Pour confirmer la non réactivité de l'électrolyte support (45 mL de la solution d'éthanol + 5 mL d'une solution aqueuse de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3 M), Le système utilisé est un potentiostat-galvanostat voltalab 40 PGZ301 piloté par un logiciel de travail voltamaster 4 du analytical Radiometer, connecté à une cellule en verre modèle pyrex de 50 Cm<sup>3</sup>, sa couvercle contient des fentes qui permettent d'entrer les électrodes ou un autre système.

Les électrodes utilisées :

- életrode de travail ou s'effectué la réaction redox, est une microélectrode de carbone vitreux de diamètre de 3 mm, et une microélectrode platine de diamètre de 2 mm, attaché à une tige, lavé avant chaque enregistrement avec l'acétone et nettoyé par un papier abrasif
- électrode auxiliaire est une électrode de platine
- électrode de référence ECS

Le barbotage d'azote assure la désoxygénation

Le voltammogramme suivant représente la variation du potentiel en fonction du courant, de l'électrolyte support dans l'éthanol et l'électrode (Cv).



*Figure III.34* : Voltammogramme cyclique de l'électrolyte support enregistré entre 0 et 1200mV/ECS sur une électrode de Carbone vitreux, v=100mV/s.
#### III-8-Comportement électrochimique du ferrocène en l'éthanol:

### III-8-1- La voltammétrie cyclique du ferrocène sur l'électrode carbone vitreux (Cv) :

Le voltammogramme du ferrocène dans un milieu aqueux à l'éthanol en présence de  $H_2SO_4$  enregistré dans une gamme de tension allant de 0 jusqu' a 800 mV/ECS à une vitesse de balayage égal à 100 mV/s, montre un pic anodique à 400 mV/ECS et un pic cathodique à 311 mV/ESC. Ces deux pics attribués au pic d'oxydation est de réduction du couple redox  $Cp_2Fe^{+3}/Cp_2 Fe^{+2}$ .(figure III-35 A)

Après l'étude du comportement électrochimique du ferrocène sur une électrode de carbone vitreux, nous avons procédé à l'enregistrement des voltammogrammes à différentes vitesses de balayage . (figure III-35 B)



**Figure III-35 :** Les voltammogrammes de ferrocène  $(10^{-3}M)$ , et (V=25, 50, 75, 100, 150) dans un milieu aqueux dans l'éthanol en présence de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enregistré enter 0 et 800 MV/ECS ,V =100 mV/s sur une électrode de CV

Le balayage successif (5 balayages) enregistré dans l'intervalle de potentiel (0- 800 mV/s), donne toujours le même voltammogramme, donc le ferrocène construit un système stable. (figure III-36)



Figure III-36: Evolution des voltammogramme du ferrocène enregistré entre 0 et 800 mV/ES, V=100 mV/s en fonction du nombre du balayage sur une électrode de CV.

Les paramètres électrochimiques du ferrocène sur l'électrode carbone vitreux (Cv) à différentes vitesses de balayage sont résumés dans le tableau III-22 :

Tableau III-22 : Paramètres électrochimiques du ferrocène dans un milieu aqueux à l'éthanol en présence de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à différentes vitesses de balayage (électrode Cv) :

Vitesse de balayage	Epa (mV)	Epc (mV)	E <sub>1/2</sub> (mV)	ΔEp (mV)	ipa (µA/cm2)	ipc (µA/cm2)	ipa/ipc
25	400	316	358	84	20,58	-19,02	1,08
50	399	315	357	84	24,75	-24,73	1,00
75	399	312	355.5	87	28,94	-28,44	1,01
100	400	311	355.5	89	32,84	-31,97	1,02
150	401	312	356.5	89	38,59	-37,87	1,019

Pour la détermination du mécanisme réactionnel au nivaux de l'électrode, nous avons étudié la variation de l'intensité du courant en fonction de la vitesse de balayage, les résultats obtenus sont enregistrés dans le tableau III-23 :

Tableau III-23: Variation de l'intensité de courant en fonction de vitesse du ferrocène dans un milieuaqueux à l'éthanol en présence de H2SO4 (électrode Cv) :

V (mV/s)	V <sup>1/2</sup> (mV/s)	ipa (µA/cm2)	ipc (µA/cm2)
25	5	20,58	-19,02
50	7,07	24,75	-24,73
75	8,66	28,94	-28,44
100	10	32,84	-31,97
150	12,24	38,59	-37,87

Le tracé de la fonction ip = f ( $v^{1/2}$ ) montre une variation linéaire, donc la réaction électrochimique est contrôlée par la diffusion. (figure III-37)



**Figure III-37** : Représentation graphique de la fonction :  $ip = (V^{1/2})$  du ferrocène dans un milieu aqueux à l'éthanol en présence de  $H_2SO_4$  sur une électrode de Cv.

#### III-8-2-la voltammétrie cyclique du ferrocène sur l'électrode en platine(Pt)

Le voltammogramme du ferrocène dans un milieu aqueux à l'éthanol en présence de  $H_2SO_4$  enregistré dans une gamme de tension allant de 0 jusqu' a 800 mV/ECS à une vitesse de balayage égal à 100 mV/s, montre un pic anodique à 369 mV/ECS et un pic cathodique à 299 mV/ESC.Ces deux pics attribués au pic d'oxydation est de réduction du couple redox  $Cp_2Fe^{+3}/Cp_2 Fe^{+2}$ .(figure III-38 B)

Nous avons procédé à l'enregistrement des voltammogrammes à différentes vitesses de balayage du ferrocène sur une électrode platine. (figure III-38 B)



**Figure III-38:** Les voltammogrammes de ferrocène  $(10^{-3}M)$ , et (V=25, 50, 75, 100,150) dans un milieu aqueux dans l'éthanol en présence de  $H_2SO_4$  enregistré enter 0 et 800 MV/ECS ,V=100 mV/s sur une électrode de Pt.

Le balayage successif (5 balayages) enregistré dans l'intervalle de potentiel (0- 800 mV/s), donne toujours le même voltammogramme, donc le ferrocène construit un système stable. (figure III-39)



Figure III-39: Evolution des voltammogramme du ferrocène Enregistré entre 0 et 800 mV/ES, V=100 mV/s en fonction du nombre du balayage sur une électrode de Pt.

Les paramètres électrochimiques du ferrocène sur l'électrode en platine (Pt) à différentes vitesses de balayage sont résumés dans le tableau III-24 :

Tableau III-24: Paramètres électrochimiques du ferrocène dans un milieu aqueux à l'éthanol en présence de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à différentes vitesses de balayage (électrode Pt) :

Vitesse de balayage	Epa (mV)	Epc(mV)	E <sub>1/2</sub> (mV)	ΔEp (mV)	ipa (µA/cm2)	ipc (µA/cm2)	ipa/ipc
25	363	299	331	64	8,61	-7,19	1,19
50	364	301	332.5	63	11,81	-9,98	1,18
75	365	299	332	66	14,11	-11,99	1,17
100	369	299	334	70	15,79	-13,39	1,18
150	369	299	334	70	18,27	-15,6	1,17

Pour la détermination du mécanisme réactionnel au nivaux de l'électrode, nous avons étudié la variation de l'intensité du courant en fonction de la vitesse de balayage, les résultats obtenus sont enregistrés dans le tableau III-25 :

Tableau III-25: Variation de l'intensité de courant en fonction de vitesse du ferrocène dans un milieuaqueux à l'éthanol en présence de H2SO4 (électrode Pt) :

V (mV/s)	V <sup>1/2</sup> (mV/s)	ipa (µA/cm2)	Ipc (µA/cm2)
25	5	8,61	-7,19
50	7,07	11,81	-9,98
75	8,66	14,11	-11,99
100	10	15,79	-13,39
150	12,24	18,27	-15,6

Le tracé de la fonction ip=f  $(v^{1/2})$  montre une variation linéaire, donc la réaction électrochimique est contrôlée par la diffusion. (figure III-40)



**Figure III-40:** Représentation graphique de la fonction  $:ip = (V^{1/2})$  du ferrocène dans un milieu aqueux à l'éthanol en présence de  $H_2SO_4$  sur une électrode de PT

#### III-8-3-électrode tournante :

Les paramètres électrochimiques du ferrocène à différentes vitesses de rotation d'électrode tournante les électrodes (Cv) et (Pt) sont enregistrés dans le tableau III-26 :

Tableau III-26 : Paramètres électrochimiques de électrode tournante du ferrocène dans un milieu aqueux à l'éthanol en présence de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> les électrodes (CV) et (Pt) :

V (t/min)	1000	1200	1400	1600	1800	2000
$E^{\frac{1}{2}}(mv)(I)$	342	342	343	341	340	339
$E^{\frac{1}{2}}(mv)(J)$	351	351	352	351	350	350
il (µA/cm <sup>2</sup> )(I)	82.47	88.16	93 .61	98.09	102.71	107.05
il (µA/cm <sup>2</sup> )(J)	40.67	42.91	45.01	46.89	48.61	50.23



Figure III-41: Polarogrammme du ferrocène, (I) ; sur l'électrode de carbone vitreux (J) ; sur électrode de platine , (vitesse de rotation 1000.1200,1400, 1600, 1800 ,2000 t/min), vitesse de balayage V= 100 mv.s<sup>-1</sup>



Figure III-42: La diffusion du courant en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation pour le carbone vitreux et des électrodes de platine du ferrocène

- L'électrode tournante le courant de diffusion limite s'évolue de façon linière avec la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode de travail, ce qui confirme la rapidité de système.
- De plus le potentiel de demi-vague est presque indépendant de la vitesse de rotation de l'électrode de travail, ce qui implique que le couple ferricinium/ferrocène de ferrocène produit alors un système réversible.

### III-9-Comportement électrochimique de 1-(ferrocényl)éthanol:

# III-9-1-La voltammétrie cyclique avec l'électrode carbone vitreux (Cv).

Le voltammogramme de 1-(ferrocényl)éthanol dans un milieu aqueux à l'éthanol en présence de  $H_2SO_4$  enregistré dans le domaine de potentiel 0- 600 mV /ECS à une vitesse de balayage égal à 100 mV/s, montre un pic anodique à 409 mV/ECS et ce pic attribué au pic d'oxydation du couple redox de ferrocène  $Cp_2Fe^{+3}/Cp_2 Fe^{+2}$ , et un pic cathodique observé à 329 mV/ECS et ce pic premier pic attribué au pic de la réduction du couple redox de ferrocène  $Cp_2Fe^{+3}/Cp_2 Fe^{+2}$ , et un pic cathodique observé à ferrocène  $Cp_2Fe^{+3}/Cp_2 Fe^{+2}$ . (figure III-43 A)

Après l'étude du comportement électrochimique de 1-(ferrocényl)éthanol sur une électrode de carbone vitreux, nous avons procédé à l'enregistrement des voltammogrammes à différentes vitesses de balayage . (figure III-43 B)



**Figure III-43:** Les voltammogrammes de1-(ferrocényl)éthanol ( $10^{-3}M$ ), et (V=25, 50, 75, 100,150) dans un milieu aqueux dans l'éthanol en présence de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enregistré enter 0 et 800 MV/ECS V=100 mV/s sur une électrode de CV.

Le balayage successif (5 balayages) enregistré dans l'intervalle de potentiel (0- 600 mV/s), donne toujours le même voltammogramme, donc le ferrocène construit un système stable. (figure III-44)



 Figure III-44 : Evolution des voltammogramme de 1-(ferrocényl)éthanol enregistré entre 0 et 600 mV/ECS ,V =100 mV/s, sur une électrode de CV en fonction du nombre du balayage.

Les paramètres électrochimiques du 1-(ferrocényl)éthanol sur l'électrode carbone vitreux (Cv) à différentes vitesses de balayage sont résumés dans le tableau III-27 :

Tableau III-27 : Paramètres électrochimiques de 1-(ferrocényl)éthanol dans un milieu aqueux à l'éthanolen présence de H2SO4 à différentes vitesses de balayage (électrode Cv) :

Vitesse de balayage	Epa (mV)	Epc (mV)	E <sub>1/2</sub> (mV)	ΔEp (mV)	ipa (µA/cm2)	ipc (µA/cm2)	ipa/ipc
25	412	330	371	82	14,51	-14,49	1,00
50	413	332	372.5	81	19,95	-19,81	1,00
75	411	331	371	80	23,86	-23,45	1,02
100	409	329	369	80	26,96	-26,9	1,00
150	411	329	370	82	32,53	-31,93	1,04

Pour la détermination du mécanisme réactionnel au nivaux de l'électrode, nous avons étudié la variation de l'intensité du courant en fonction de la vitesse de balayage, les résultats obtenus sont enregistrés dans le tableau III-28 :

Tableau III-28: Variation de l'intensité de courant en fonction de vitesse du 1-(ferrocényl)éthanol dans un milieu aqueux à l'éthanol en présence de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (électrode Cv) :

V (mV/s)	V <sup>1/2</sup> (mV/s)	Ipa (µA/cm2)	ipc (µA/cm2)
25	5	14,51	-14,49
50	7,07	19,95	-19,81
75	8,66	23,86	-23,45
100	10	26,96	-26,9
150	12,24	32,53	-31,93

Le tracé de la fonction ip= f ( $v^{1/2}$ ) montre une variation linéaire, donc la réaction électrochimique est contrôlée par la diffusion. (figure III-45)



**Figure III-45:** Représentation graphique de la fonction :  $ip = (v^{1/2})$  de 1-(ferrocényl)éthanol dans un milieu aqueux à l'éthanol en présence de  $H_2SO_4$  sur une électrode de CV.

#### III-9-2-la voltammétrie cyclique de 1-(ferrocényl)éthanol sur l'électrode platine (Pt) :

Le voltammogramme de 1-(ferrocényl)éthanol dans un milieu aqueux à l'éthanol en présence de  $H_2SO_4$  enregistré dans le domaine de potentiel 0- 600 mV/ECS à une vitesse de balayage égal à 100 mV/s, montre un pic anodique à 415 mV/ECS et ce pic attribué au pic d'oxydation du couple redox de ferrocène  $Cp_2Fe^{+3}/Cp_2 Fe^{+2}$ , et un pic cathodique observé à 345 mV/ECS et ce pic premier pic attribué au pic de la réduction du couple redox de ferrocène  $Cp_2Fe^{+3}/Cp_2 Fe^{+2}$ , et un pic cathodique observé à 645 mV/ECS et ce pic premier pic attribué au pic de la réduction du couple redox de ferrocène  $Cp_2Fe^{+3}/Cp_2 Fe^{+2}$ .

Nous avons procédé à l'enregistrement des voltammogrammes à différentes vitesses de balayage de 1-(ferrocényl)éthanol sur une électrode platine. (figure III-46 B)



**Figure III-46:** Les voltammogrammes de1-(ferrocényl) éthanol ( $10^{-3}M$ ), et (V=25, 50, 75,100,150) dans un milieu aqueux dans l'éthanol en présence de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enregistré enter 0 et 800 MV/ECS ,V=100 mV/s sur une électrode de Pt.

Le balayage successif (5 balayages) enregistré dans l'intervalle de potentiel (0- 600 mV/s), donne toujours le même voltammogramme, donc le ferrocène construit un système stable. (figure III-47)



**Figure III-47** : Evolution des voltammogrammes de 1-(ferrocényl)éthanol enregistré entre 0 et 600 mV/ECS ,V=100 mV/s, sur une électrode de Pt en fonction du nombre du balayage.

Les paramètres électrochimiques du 1-(ferrocényl)éthanol sur l'électrode platine(Pt) à différentes vitesses de balayage sont résumés dans le tableau III-29 :

Tableau III-29: Paramètres électrochimiques de 1-(ferrocényl)éthanol dans un milieu aqueux à l'éthanolen présence de H2SO4 à différentes vitesses de balayage (électrode Pt) :

Vitesse de balayage	Epa (mV)	Epc (mV)	ΔEp (mV)	E <sub>1/2</sub> (mV)	ipa (µA/cm²)	ipc (µA/cm <sup>2</sup> )	ipa/ipc
25	414	345	69	379.5	5,98	-5,97	1,001
50	416	346	70	380	8,47	-8,45	1,002
75	417	346	71	381.5	10,47	-10,43	1,003
100	415	345	70	380	12,29	-12,18	1,009
150	417	347	70	382	15,38	-15,31	1,004

Pour la détermination du mécanisme réactionnel au nivaux de l'électrode, nous avons étudié la variation de l'intensité du courant en fonction de la vitesse de balayage, les résultats obtenus sont enregistrés dans le tableau III-30 :

Tableau III-30: Variation de l'intensité de courant en fonction de vitesse du 1-(ferrocényl)éthanol dans un milieu aqueux à l'éthanol en présence de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (électrode Pt) :

V (mV/s)	V <sup>1/2</sup> (mV/s)	ipa (µA/cm2)	ipc (µA/cm2)
25	5	5,98	-5,97
50	7,07	8,47	-8,45
75	8,66	10,47	-10,43
100	10	12,29	-12,18
150	12,24	15,38	-15,31

Le tracé de la fonction ip = f ( $v^{1/2}$ ) montre une variation linéaire, donc la réaction électrochimique est contrôlée par la diffusion. (figure III-48)



**Figure III-48 :** Représentation graphique de la fonction :  $ip = (V^{1/2})$  de 1-(ferrocényl)éthanol dans un milieu aqueux à l'éthanol en présence de  $H_2SO_4$  sur une électrode de Pt.

#### III-9-3-électrode tournante :

Les paramètres électrochimiques de 1-(ferrocényl) éthanol à différentes vitesses de rotation d'électrode tournante les électrodes (CV) et (Pt) sont enregistrés dans le tableau III-31 :

Tableau III-31 : Paramètres électrochimiques de électrode tournante de 1-(ferrocényl)éthanol dans unmilieu aqueux à l'éthanol en présence de H2SO4 les électrodes (CV) et (Pt) :

V (t/min)	1200	1400	1600	1800	2000
$E^{\frac{1}{2}}(mv)(K)$	385	386	387	389	391
$E^{\frac{1}{2}}(mv)(L)$	380	382	384	386	387
il (µA/cm <sup>2</sup> )(K)	79.09	74.37	79.41	84 .17	88.28
il $(\mu A/cm^2)(L)$	32.16	34.37	36.31	38.14	40.11



**Figure III-49:** Polarogrammme du 1-(ferrocényl)éthanol),(**K**) ; sur l'électrode de carbone vitreux (**L**) ; sur électrode de platine (Pt ), (vitesse de rotation 1200,1400, 1600, 1800,2000 t/min), vitesse de balayage  $v = 100 \text{ mv.s}^{-1}$ 



Figure III-50: La diffusion du courant en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation pour le carbone vitreux et des électrodes de platine du1-(ferrocényl)éthanol

- L'électrode tournante le courant de diffusion limite s'évolue de façon linière avec la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode de travail, ce qui confirme la rapidité de système.
- De plus le potentiel de demi-vague est presque indépendant de la vitesse de rotation de l'électrode de travail, ce qui implique que le couple ferricinium/ferrocène de 1-(ferrocényl)éthanol produit alors un système réversible.

# III-10-1 Résultat des paramètres électrochimiques des ferrocène et

## 1(ferrocényl)éthanol dans un milieu aqueux à l'éthanol en présence de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> :

Les paramètres électrochimiques du ferrocène et 1-(ferrocényl)éthanol avec l'électrode (Cv) et (Pt) à différentes vitesses de balayage sont résumés dans le tableau III-32 :

Tableau III-32: comparaison entre les paramètres électrochimiques de ferrocène et1-(ferrocényl)éthanol dans un milieu aqueux à l'éthanol en présence de H2SO4 :

		Vitesse de balayage	Epa (mV)	Epc (mV)	E <sub>1/2</sub> (mV)	ΔEp (mV)	ipa (µA/cm <sup>2</sup> )	ipc (µA/cm <sup>2</sup> )	ipa/ipc
	ua	25	400	316	358	84	20,58	-19,02	1,08
	de	50	399	315	357	84	24,75	-24,73	1,00
Je	C Q	75	399	312	355.5	87	28,94	-28,44	1,01
e	lec	100	400	311	355.5	89	32,84	-31,97	1,02
00	é	150	401	312	356.5	89	38,59	-37,87	1,019
Ŭ		25	363	299	331	64	8,61	-7,19	1,19
ē	рde	50	364	301	332.5	63	11,81	-9,98	1,18
<b>H</b>	n P	75	365	299	332	66	14,11	-11,99	1,17
	éle e	100	369	299	334	70	15,79	-13,39	1,18
		150	369	299	334	70	18,27	-15,6	1,17
I	en	25	412	330	371	82	14,51	-14,49	1,00
<b>n</b> o	de	50	413	332	372.5	81	19,95	-19,81	1,00
tha	cv C	75	411	331	371	80	23,86	-23,45	1,02
)él	lec	100	409	329	369	80	26,96	-26,9	1,00
lýr	Ģ	150	411	329	370	82	32,53	-31,93	1,04
cél	r L	25	414	345	379.5	69	5,98	-5,97	1,001
ro	e e	50	416	346	380	70	8,47	-8,45	1,002
fer	trod PT	75	417	346	381.5	71	10,47	-10,43	1,003
1-(	leci	100	415	345	380	70	12,29	-12,18	1,009
	é	150	417	347	382	70	15,38	-15,31	1,004

#### Interprétation des résultats :

L'étude des caractéristiques électrochimiques du ferrocène et leurs drivés ferrocèniques, nous permet de conclus que :

Le rapport ipc/iPa est égale à l'unité cela signifie que le ferrocène construit un système réversiblede se fait le ferrocène est produit un système rapide et réversible même après l'introduction du groupement alcool et on remarque aussi que l'introduction de ce dernier augmente le potentiel d'oxydation.

- La différence entre le potentiel anodique et cathodique (Epa-Epc) est varie entre 63 mV/ECS et 89 mV/ESC donc le système de ferrocène et leurs dérivés est Nernstian.
- > La réaction à l électrode est contrôlée par la diffusion.
- > Le balayage successifcela indique que le système électrochimiquement stable .
- Le courant Ipa change avec le changement de la vitesse et le type d'électrode, tendis que le courant Ipa a l'électrode en (CV) fort que l'électrode en (Pt) jusqu' a truble (3x) ce qui montre que l'électrode en (CV) mieux que l'électrode en (Pt) pour le passage de courant.
- A l'électrode tournante le courant de diffusion limite s'évolue de façon linière avec la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode de travail, ce qui confirme la rapidité de système. de plus le potentiel de demi-vague est presque indépendant de la vitesse de rotation de l'électrode de travail, ce qui implique que le couple ferricinium/ferrocène de dérivé étudié produit alors un système réversible.

Après le tableau III-32 nous avous remarque :

- Les différences de potentiels mesurées sur une électrode de carbone vitreux sont presque égaux a ceux mesurées sur une électrode de platine pour les deux composés étudiés.
- L'intensité du courant du pic ( ip ) change avec la vitesse de balayage et la nature du métal de l'électrode de travail, ip est plus grande sur l'électrode de carbone vitreux que sur l'électrode de platine pour les composés étudiés
- On remarque que le composé 1-(ferrocényl)éthanola un potentiel d'oxydation plus élevé que celui du ferrocène

III-10-2 La Comparaison entre les paramètres électrochimiques de 1(ferrocényl)éthanol dans un milieu aqueux à l'éthanol en présence de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et 1 -(ferrocényl)éthanol dans un milieu organique à le DMF en présence de KClo<sub>4</sub> :

La Comparaison entre les paramètres électrochimiques de 1-(ferrocényl)éthanol dans un milieu aqueux à l'éthanol en présence de  $H_2SO_4$  et1 -(ferrocényl)éthanol dans un milieu organique à le DMF en présence de KClo<sub>4</sub> avec différentes type des électrodes (Cv) et (Pt) à différentes vitesses de balayage sont résumés dans le tableau III-33 :

Tableau III-33: les paramètres électrochimiques de 1-(ferrocényl)éthanol dans un milieu aqueux à l'éthanol en présence de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et1 -(ferrocényl)éthanol dans un milieu organique à le DMF en présence de KClo<sub>4</sub> :

		Vitesse de balayage	Epa (mV)	Epc (mV)	E <sub>1/2</sub> (mV)	ΔEp (mV)	ipa (µA/cm <sup>2</sup> )	ipc (µA/cm <sup>2</sup> )	ipa/ipc
I	ua	25	412	330	371	82	14,51	-14,49	1,00
nu	de	50	413	332	372.5	81	19,95	-19,81	1,00
tha	ς τ	75	411	331	371	80	23,86	-23,45	1,02
l)é( IX)	leci	100	409	329	369	80	26,96	-26,9	1,00
nyl	é,	150	411	329	370	82	32,53	-31,93	1,04
cé Mq1	-	25	414	345	379.5	69	5,98	-5,97	1,001
LO (	ode T	50	416	346	380	70	8,47	-8,45	1,002
fer	n P	75	417	346	381.5	71	10,47	-10,43	1,003
<b>1</b> -(	éle	100	415	345	380	70	12,29	-12,18	1,009
		150	417	347	382	70	15,38	-15,31	1,004
	ua	25	445	372.7	408.85	72.3	13.19	-13.35	0.99
lou	je e	50	448.5	370.5	409.5	78	18.14	-18.52	0.98
) hai	5 to	100	455	373	410.5	82	24.41	-25.10	0.97
)ét] ue	leci	150	455.5	374.5	415	81	28.32	-29.35	0.96
nyl) niq	é,	200	460	375	417.5	85	30.87	-32.34	0.95
cé.	2	25	439	375	407	64	5.24	-5.34	0.98
01.0	e e	50	441	373	407	68	7.23	-7.48	0.97
(fer )	trod PT	100	447	368	47.5	79	9.58	-10.01	0.96
<b>-</b>	leci	150	451.5	370.5	411	81	11.14	-11.62	0.96
	é	200	455	370	412.5	85	12.06	-12.62	0.96

### Interprétation du résultat :

\*On remarque que le potentiel de demi-vague  $E_{1/2}$ du 1-(ferrocényl)éthanol on milieu organique est relativement supérieur à  $E_{1/2}$  du même composée dans le milieu aqueux en outre la vitesse de balayage et le type des électrodes n'ont aucun effet sur la valeur de potentiel dans les deux milieux donc le potentiel est indépendant vis-à-vis de la vitesse et le type d'électrode .

\*L'introduction du groupement hydroxyéthyl dans le ferrocèneaugmente le potentiel d'oxydationdans le milieu aqueux, par contre dans le milieu organique, l'introduction du groupement hydroxyéthyl dans diminue le potentiel d'oxydation.

\*L'intensité du courant dans les deux milieux (aqueux, organique) :

1-est proportionnelle à la vitesse balayage sur les deux électrodes (Cv, Pt).

2- est meilleur sur l'électrode de (Cv) que sur l'électrode (Pt).

\*Dans le milieu aqueux l'intensité du courant est supérieur à celle dans le milieu organique ce qui signifie une bonne conductivité dans le milieu aqueux par apport au milieu organique.

\*Sur l'électrode tournante le courant de diffusion limite ( $i_{lim}$ ) change avec la vitesse de balayage et la nature du métal de l'électrode de travail,  $i_{lim}$  est plus grande sur l'électrode de carbone vitreux que sur l'électrode de platine pour les deux milieux. Dans un milieu aqueux  $i_{lim}$  est supérieur à celle du milieu organique.

\*Le potentiel de demi-vague  $E_{1/2}$  du 1-(ferrocényl)éthanol on milieu organique est relativement supérieur à  $E_{1/2}$ dans le milieu aqueux.

# Conclusion générale

#### **CONCLUSION GENERALE**

A partir de cette étude, consacré à l'étude comportement électrochimique de quatre couples de produits ferrocèniques : ferrocène / ferrocénium, 1-hydroxyéthylferrocène / ferrocénium, metanitrophenylferrocène/ ferrocénium et orthonitrophenylferrocène/ ferrocénium, l'étude démontre, que pour chaque dérivé, la réduction sur des électrodes de platine et de carbone vitreux, se fait selon un processus réversible et monoélectronique.

L'intensité du courant du pic ( ip ) change avec la vitesse de balayage et la nature du métal de l' électrode de travail, ip est plus grande sur l'électrode de carbone vitreux que sur l'électrode de platine pour les quatre composés étudiés

Le tracé de l'intensité du courant en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage donne, dans chaque cas, une ligne droite, ce qui indique que la réaction électrochimique est contrôlée par processus de diffusion.

La différence entre le potentiel anodique et cathodique (Epa-Epc) varie entre 60 mV/ECS et 88 mV/ESC donc le système de ferrocène et ses dérivés est Nernstian.

Pour l'électrode tournante, le tracé de l'intensité du courant limite en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation, dans chaque cas, une ligne droite, ce qui indique que la réaction électrochimique est contrôlée par processus de diffusion.

Le ferrocène peut être considéré comme une référence interne dans l'étude comportement électrochimique des autres dérivés ferrocèniques.

On remarque que l'introduction du groupement nitrophényl sur le ferrocène augmente le potentiel d'oxydation tandis que l'introduction du groupement hydroxyéthyl le diminue dans le milieu organique.

Le courant du pic ( ip) est presque identique avec les deux type d'électrodes(Cv et Pt) pour les deux composées metanitrophénylferrocène et orthonitrophénylferrocène cela indique que l'emplacement du groupement nitro sur le phényl n'a pas un grand effet.

Le potentiel de demie vague  $(E_{1/2})$  de1-(ferrocényl)éthanol est inférieure à celui du ferrocène, cela est expliqué par l'effet des groupements hydroxyéthyl introduit dans la molécule de ferrocène.

Le potentiel de demi-vague E1/2 du 1-(ferrocényl)éthanol on milieu organique est relativement supérieur à E1/2 du même composée dans le milieu aqueux.

L'introduction du groupement hydroxyéthyl dans le ferrocène augmente le potentiel d'oxydation dans le milieu aqueux, par contre dans le milieu organique l'introduction du groupement hydroxyéthyl dans le ferrocène diminue le potentiel d'oxydation.

# **RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

[1]-G. Wilkinson. J. Organomet. Chem., 100 :273,1975, a) W. C. Zeise, Pogg. Ann., (1827), 9, 632, b) T. J. Kealy et P. L. Pauson, Nature, (1951), 168, 1039.

[2]- R. Dagani, « Fifty Years of Ferrocene Chemistry », dans Chemical and Engineering News, vol. 79, no 49, 3 December 2001, p. 37–38

[3]- T. J. Kealy, P. L. Pauson, « A New Type of Organo-Iron Compound », dans Nature, vol. 168, 1951, p. 1039

[4]- G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, « The Structure of Iron Bis-Cyclopentadienyl », dans *Journal of the* American *Chemical Society*, vol. 74, 1952, p. 2125–2126

[5]- E. O. Fischer, W. Pfab, « Zur Kristallstruktur der Di-Cyclopentadienyl-Verbindungen des zweiwertigen Eisens, Kobalts und Nickels », dans Z. Naturforsch. B, vol. 7, 1952, p. 377–379

[6]- P. Molina, A. Ta´rraga, D. Curiel, et M.D. Vel, Journal of Organometallic

Chemistry, 258, 637,(2001).

[7]- A. A. Simenel, Y. V. Kuzmenko, E. A. Morozova, M. M. Ilyin, I. F. Gun'ko, L.V. Snegur, Journal of Organometallic Chemistry, **688**, 138, (2003).

[8]- A. N. Nesmeyanov, V. A. Sazonova and V. N. Drozd, Dokl. Akad. Nauk SSSR, (1959), 126, 1004.

**[9]-** T. Leigh, J. Chem. Soc., (1964), 3294.

[10]- T. J. Kealy et P. L. Pauson, Nature, (1951), 168, 1039.

[11]-P.L. Pauson, Quart. Revs. (London), (1955), 9, 391.

[12]- G.F. Cordes., Fr. Pat, 1,341, 880 [C. A. (1954), 60, 6873].

[13]- S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine, J. Chem. Soc. (1952), 632. For a description of the chemistry and chronology of these two papers, see G. B. Kauffman, J. Chem. Educ. (1983), 60, 185.

[14]- Fischer and Jira, Z. Naturforsch., J. Am. Chem. Soc., (1953), 77, 3012

[15]- G. Wilkinson, Pauson, and Cotton, J. Am. Chem. Soc., (1954), 76, 1970.

[16]- G. Wilkinson, Organic Syntheses, (1963), Coll. 4, p.473.

[17]- G. Wilkinson, Organic Syntheses, (1956), 36, p.31.

[18]- Wilkinson and Birmingham, J. Am. Chem. Soc., (1954), 76, 4281; Wilkinson and Cotton, Chem.& Ind. (London), (1954), 307; Birmingham, Fischer, and Wilkinson, Naturwiss., (1955), 42, 96; Wilkinson, Cotton, and Birmingham, J. Inorg. Nuclear Chem., (1956), 2, 95; Cotton and Wilkinson, Z.Naturforsch., (1954), 9b, 417; Wilkinson, J. Am. Chem. Soc., (1952), 74, 6146; Wilkinson, J. Am.Chem. Soc., (1952), 74, 6146; Wilkinson, J. Am.Chem. Soc., (1952), 74, 6148; Cotton, Whipple, and Wilkinson, J. Am. Chem. Soc., (1953), 75, 3586; Wilkinson and Birmingham, J. Am. Chem. Soc., (1954), 76, 6210; Pauson and Wilkinson, J. Am.Chem. Soc., (1954), 76, 2024.

[19]- A. Togni, T. Hayashi, ferrocène, Edn VCH: Weinheim., 1995.

[20]- a) V. N. Babin, P. M. Raevskii, K. G. Shitkov, L. V. Snegur, Yu. S. Nekrasov,
Mendeleev Chem. J. 1995, 39, 17. b) L. V. Snegur, A. A. Simenel, Yu. S. Nekrasov, N. B.
Morozova, Z. A. Starikova, S. M. Peregudova, Yu. S. Kuzmenko, V. N. Babin, L. A.
Ostrovskaya, N. V. Bluchterova, M. M. Fomima, J. Organomet. Chem. 2004, 689, 2473. c) L.
V. Snegur, Yu. S. Nekrasov, N. S. Sergeeva, Z. V. Zhilina, V. V Gumenyuk, Z. A. Starikova,
A. A. Simenel, N. B. Morozova, I. K. Sviridova, V. N. Babin, Appl. Organomet. Chem. 2007,
22, 139. (d) Y.-S. Xie, X.-H. Pan, B.-X. Zhao, J.-T. Liu, D.-S. Shin, J.-H. Zhang, L.-W.
Zheng, J. Zhao, J.-Y. Miao, J. Organomet. Chem. 2008, 693, 1367.

[21]- G. D. Broadhead, J. M. Osgerby and P. L. Pauson, J. Chem. Soc., 1958, 650.

[22] -V. Weinmayr, J. Am. Chem. Soc., 1955, 77, 3009.

[23] -P. J. Graham, R. V. Lindsey, G. W. Parshall, M. L. Peterson, and G. M. Whitman, J. Am. Chem. Soc., 1957, 79, 3416.

[24] -A. N. Nesmeyanov, V. A. Sazonova and V. N. Drozd, Dokl. Akad, Nauk SSSR, 1959, 126, 1004.

[25] - Zelnkova, T.N, Pashenko, T.E. Past massy (1978) 5720

[26]- Pannell, K.H.Roezll, J.M, Macromolecules (1988) 21, 276

[27]- Fisther, A.B, Kinney, J.B, Staley, R.H. Zrightion M.S, J.Am, Chem. Soc, (1990) 101,6501

[28]- Pohishachuk, B.O. Volf. LAussr. Pat, (1980), 76386

[29]- R.H.Crabtree-Transition Metal complexes of B ands.Angew chem. Lnt.Ed... engl, (1993), 23,789.

[30]-Fethi BEDIOUI, Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation P 2 126-2.

[**31**]- (TP Volta, 05.06 pdf) www.

[**32**]- A.J.Bard, L.R.Faulkner; Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, 339,(2000).

[53]- M Breitenbach, K. H. Heckner, J. Electroanal. Chem., 1973, 43, 267.

[**34**]-B.TREMILLON – Électrochimie analytique et réactions en solution, tome 2.Ed,.Masson, Paris, 1993.

[35]- Letheby, H., .Alm Chem. Sm., 1862, 1S, 161.