

N° d'ordre :

N° de série :

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Kasdi Merbah-Ouargla
Faculté des Mathématiques et des Sciences de la Matière
Département de Chimie



Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de :

Master Académique

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie appliquée

Thème :

**ÉTUDE DE RÉACTIVITÉ DE COBALT VIS À VIS UN
COMPOSÉ DITHIOLIQUE EN ABSENCE ET EN
PRÉSENCE DE SEL DE ZN EN MILIEU ORGANIQUE
(PYRIDINE, DMF, ACÉTONITRILE)**

Présenté par :

DEHANE Amor

Soutenu publiquement le ... Mai 2015

Devant le jury composé de :

Dr. A. LOUNAS	Président	UKMO
Pr. M.SAIDI	Examineur	UKMO
Dr. M.HADJADJ	Rapporteur	UKMO

Année universitaire 2014/2015

Remerciement

Avant de commencer la présentation de ce travail, je profite de l'occasion pour remercier toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce projet de fin d'études.

*Je tiens à exprimer mes vifs remerciements pour mon grand et respectueux Professeur, Monsieur **M.HADJADJ**, d'avoir accepté de m'encadrer pour mon projet de fin d'études, ainsi que pour son soutien, ses remarques pertinentes et son encouragement.*

*Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance et toutes mes pensées de gratitude à Monsieur **M.BELALEM**, qui m'a accompagné de près durant tout ce travail, pour sa disponibilité, pour la confiance qu'il a su m'accorder et les conseils précieux qu'il m'a prodigués tout au long de la réalisation de ce projet. Mes remerciements vont aussi à ma prof **M.DAKHMOUCHE** pour son soutien et ses remarques pendant toute la période du stage.*

*Mes vifs remerciements s'adressent à ma prof **O.SMARA**, qu'elle a me soutenu lors mes étude et mon travail*

*J'adresse ma profonde gratitude à Monsieur **S.ATTIA**, Chef de département de Chimie.*

Mes remerciements vont aussi à tous mes professeurs, enseignants et toutes les personnes qui m'ont soutenus jusqu'au bout, et qui n'ont pas cessé de me donner des conseils très importants en signe de reconnaissance.

Dédicaces

Que ce travail témoigne de mes respects :

A mes parents :

Grâce à leurs tendres encouragements et leurs grands sacrifices, ils ont pu créer le climat affectueux et propice à la poursuite de mes études.

Aucune dédicace ne pourrait exprimer mon respect, ma considération et mes profonds sentiments envers eux.

Je prie le bon Dieu de les bénir, de veiller sur eux, en espérant qu'ils seront toujours fiers de moi.

A mes sœurs et à mes deux frères.

Ils vont trouver ici l'expression de mes sentiments de respect et de reconnaissance pour le soutien qu'ils n'ont cessé de me porter.

A tous mes professeurs :

Leur générosité et leur soutien m'oblige de leur s témoigner mon profond respect et ma loyale considération.

A tous mes amis et mes collègues :

Ils vont trouver ici le témoignage d'une fidélité et d'une amitié infinie.

DEHANE Amor

Notations et abréviations

DTT : dithiolique

DMF : diméthylformamide

ECS : électrode au calomel saturé

MeCN : acétonitrile

Pyr: pyridine

Co: cobalt

SOMMAIRE

Introduction générale	1
PARTIE ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	
CHAPITRE GENERALITE SUR LES DITHIOLE-THIONES	
I.1.Introduction	2
I.2. Synthèse	3
I. 2.1. A partir des composés possédants un cycle 1,2-dithiole	3
I.2.2. A partir des hydrocarbures saturés avec le soufre	4
I.2.3. A partir des composés aromatiques	4
I.3. Propriétés	6
I.4. Réactions	7
I.4.1. Formation des complexes avec les métaux	7
I.4.2. Réduction	7
I.4.3. Oxydation	7
I.5. Utilisations et propriétés pharmacologiques	9
CHAPITR II TECHNIQUES ELECTROCHIMIQUE	
II.1.Techniques voltammétriques utilisées	10
II.2.La voltampérométrie cyclique	11
a- Principe	11
b- Mécanisme de la méthode	12
c- Critères des processus réversible, irréversible et quasi-réversible.	14
-Cas d'un système rapide (réversible)	14
- Cas d'un système lent (irréversible)	14
- Cas d'un système quasi-rapide (quasi-réversible)	15
d- Transfert et transport de matière	16
e- Composants des techniques voltampérométriques	16
II-3- La voltampérométrie en mode hydrodynamique	17
a- Expression du courant	18
Chapitre III : ETUDE LA COMPLEXATION ELECTROCHIMIQUE D E METAUX PAR DES COMPOSES ORGANIQUES	
III.1. Quelques exemples dans la littérature	20
III.1.1.Etude voltamétrique de la formation de complexe Cobalt-cyclodextrin	20
a-Comportement électrochimique de sels de cobalt en milieu DMF	20
b-Comportement électrochimique d'un sel de cobalt en présence de cyclodextrin	21

native ou méthylé.	
III.1. 2-Etude la réactivité de cobalt(I) obtenu par électroreduction du cobalt(II) vis-à-vis des halogénures aromatiques dans différentes conditions en présence ou non d'un second sel métallique.	22
III.2-Complexation de Cu(II) et Ni(II) par thiosemicarbazone.	23
III.3-Interaction entre le Cysteine et les ions de cadmium(II).	24
Conclusion	25
PARTIE EXPERIMENTALE	
I. Instrumentation	26
I.1. Cellules électrochimiques	26
I.2. Electrodes utilisées	27
I.3. Appareillage électronique	28
II. produits chimiques utilisé	29
III. MODE OPERATOIRE	30
RESULTATS ET DISCUSSION	
I. Etude comportement électrochimique de cobalt en milieu DMF, DMF/pyridine (9/1) et acétonitrile/pyridine (9/1)	32
II. Etude comportement électrochimique de cobalt en présence Zn^{2+} en milieu DMF	35
III. Etude comportement électrochimique de DTT ($C_{17}H_{11}NOS_4$) en milieu DMF, DMF/pyridine (9/1) et acétonitrile/pyridine (9/1)	36
III.1. Evolution des voltammogrammes en fonction de la vitesse de balayage	39
IV. La réactivité de cobalt sur la DTT en milieu DMF , DMF/pyridine (9/1) et acétonitrile/pyridine (9/1)	40
IV.1. Comportement de DTT en présence de Co en milieu DMF	40
IV.2. Réponse électrochimique de DTT en présence de Co en milieu DMF/pyridine	43
IV.3. Réponse électrochimique de DTT en présence de Co en milieu MeCN/pyridine	44
V. La réactivité de cobalt sur la DTT en en presene de Zn et en milieu DMF, DMF/pyridine (9/1) et acétonitrile/pyridine (9/1)	46
V.1) En milieu DMF	46
V.2. en milieu DMF/pyridine (9/1) et MeCN/pyridine (9/1) présence de Zn^{2+}	47
Conclusion	49
Référence bibliographique	50

PARTIE
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

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

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

Dans ce travail nous avons étudié l'interaction entre un composé dithiolique et un métal (cobalt) par la méthode électrochimique dans différents milieux (DMF, DMF/Pyr et MeCN/pyr) en la présence et absence d'autres sels métalliques ($ZnCl_2$) et j'ai choisi la technique voltamétrie cyclique pour tout le travail.

Pour avoir réalisé ce travail nous avons procédé aux étapes suivantes :

Une étude bibliographique consiste en trois chapitres, dans le premier chapitre est une généralité sur les dithiole-thiones (synthèse, propriétés...), le deuxième chapitre c'est une étude électrochimique et le troisième c'est une étude de la complexation électrochimique de métaux par des composés organiques.

Dans la deuxième partie est concernée la partie expérimentale ou en appliquant la technique voltamétrie cyclique en laboratoire de électrochimie durant l'étude.

Est la dernière partie c'est étudié les résultats expérimentaux obtenus.

CHAPITRE I
GENERALITE SUR LES DITHIOLE-
THIONES

I.1.INTRODUCTION

Les 1,2-dithiole-3-thiones (dithiolethiones) sont des hétérocycles sulfurés dont la structure générale est présentée sur la figure I.1.

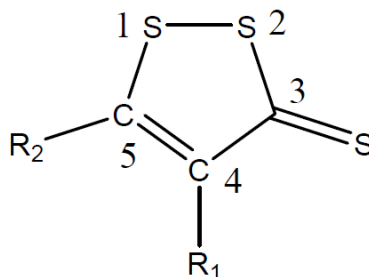


Figure.I.1: Formule générale des 1,2-dithiole-3-thiones.

La première synthèse de cette famille de composé a été réalisée en 1884 par A.G. Barbaglia, chimiste italien. Il a isolé et purifié une substance de formule $C_5H_6S_3$ obtenue par une réaction entre le soufre et l'isovaléraldéhyde (3-méthylbutanal)⁽¹⁾. Barbaglia n'a pas déterminé sa structure, mais il a mesuré son point de fusion et a donné la méthode de synthèse, il a stipulé que cette substance serait le 4,5-diméthyl-3*H*-1,2-dithiole-3-thione (figure I.2).

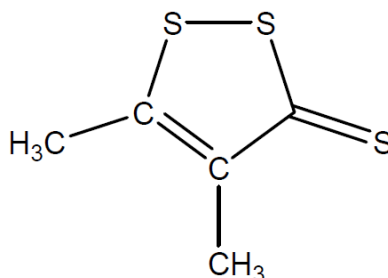


Figure.I.2: 4,5-diméthyl-3*H*-1,2-dithiole-3-thione.

Le 5-(4-méthoxyphényl)-3*H*-1,2-dithiole-3-thione (ADT, composé 1; figure I.3) et de 4-méthyl-5-pyrazinyle-3*H*-1,2-dithiole-3-thione (Oltipraz, composé 2; figure I.3) ont été testés en matière d'efficacité thérapeutique chez l'homme. ADT est utilisé comme stimulant de la salive⁽²⁾ et oltipraz a été utilisé dans le traitement de la schistosomiase⁽³⁾.

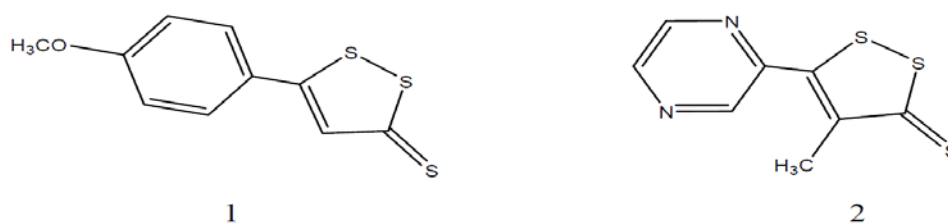


Figure I.3: Dérivés de 1,2-dithiole-3-thione : (1) ADT ; (2) Oltipraz.

De nombreuses études sur les dithiolethiones ont été réalisées depuis lors. Les deux composés, oltipraz et ADT ont fait l'objet de plusieurs essais de chimioprévention chez l'homme, de nombreux nouveaux analogues ont été synthétisés et évalués, et de nouveaux mécanismes de chimioprévention de dithiolethiones ont été identifiés.

I.2. SYNTHÈSE

I. 2.1. A partir des composés possédants un cycle 1,2-dithiole

Les 1,2-dithiole-3-thiones sont, souvent, préparés à partir d'une réaction de l'ion 1,2-dithiolylium avec le soufre élémentaire. La réaction entre du soufre élémentaire avec les sels 1,2-dithiolylium dans la pyridine a été utilisée dans la synthèse de différentes dérivées de 1,2-dithiole-3-thione.

Les sels 3-chloro-1,2-dithiolylium réagissent avec le soufre pour donner les 1,2-dithiole-3-thiones, cette réaction s'effectue en présence des bases telles que : l'ammoniac, le méthyl- et diméthylamine, la pipéridine et la morpholine ⁽⁴⁾.

Les fluoborates de 3-éthylthio-1,2-dithiolylium réagissent avec le soufre en donnant les 5-éthylthio-1,2-dithiole-3-thiones (schéma I.1) ⁽⁵⁾.

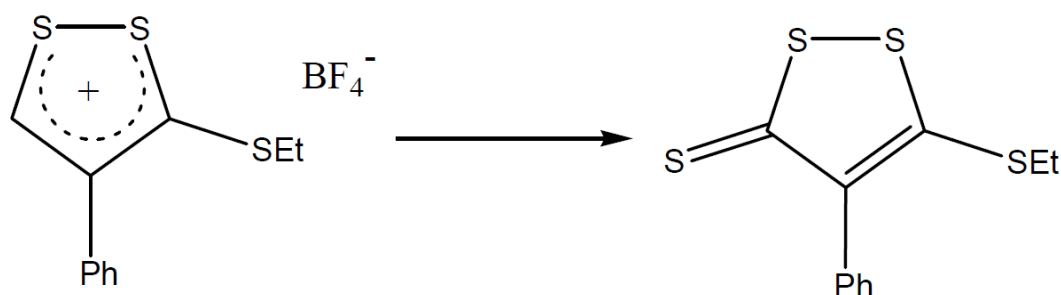


Schéma I.1

Dans un mélange eau-pyridine, les dérivés de sel 3-éthoxy-1,2-dithiolylium réagissent avec le soufre en donnant un mélange de 1,2-dithiole-3-thione et de 1,2-dithiole-3-one (schéma I.2) ⁽⁵⁾.

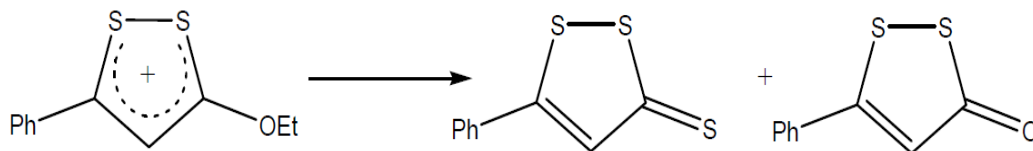


Schéma I.2

Les 5-(2-N,N-diméthylaminovinyl)-1,2-dithiole-3-thiones ont été préparés à partir des sels de 3-méthylthio-1,2-dithiolylium et de N,N-diméthylthioformamide (schéma I.3) ⁽⁶⁾.

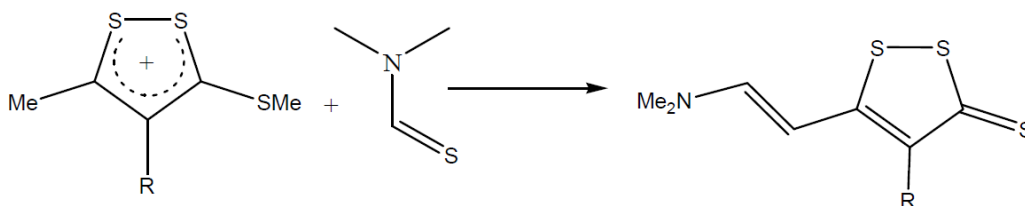


Schéma I.3

I.2.2. A partir des hydrocarbures saturés avec le soufre

En 1941, Friedmann avait traité la paraffine avec le soufre à 250°C, cette réaction conduit à la formation des 1,2-dithiole-3-thiones. Le 2,2,4-triméthylpentane donne le 4-néopentyl-1,2-dithiole-3-thione, ce dernier est également préparé à partir de diisobutylène (schéma I.4) ⁽⁷⁾.

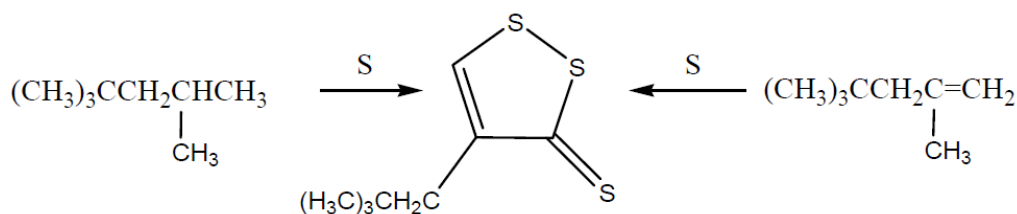


Schéma I.4

I.2.3. A partir des composés aromatiques

Le 1,2-benzodithiolethione et le 1,3-benzodithiolethione (figure I.4) sont obtenus à partir d'une réaction entre le disulfure de carbone et l'anhydride phtalique à 700°C.

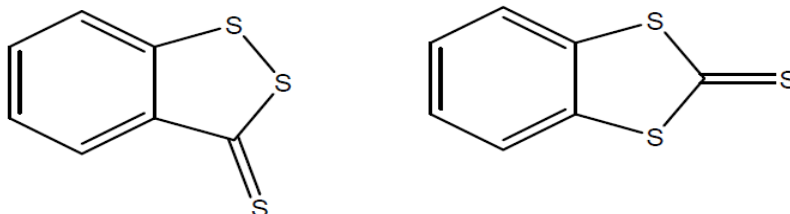
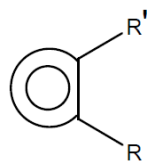


Figure I.4: 1,2-benzodithiolethione et 1,3-benzodithiolethione.

Les réactions de sulfuration des composés aromatiques 1,2-disubstitués (figure I.5) conduisent à la formation des 1,2-dithiole-3-thiones où le noyau de dithiole est fusionné avec le noyau aromatique (schéma I.5) ⁽⁸⁾.



R = OH, SH, Cl, Br, I

R' = Me, CH₂Cl, COOH, COCl, CHO, COOR, CH₂NH₂

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

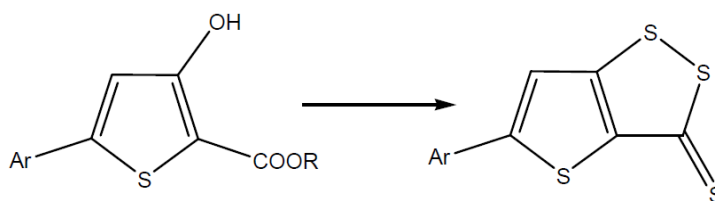


Schéma I.5

Le composé (A) présenté ci-dessous réagit avec le soufre dans le diméthylformamide pour donner un composé polycyclique présenté dans le schéma I.6 ⁽⁹⁾.

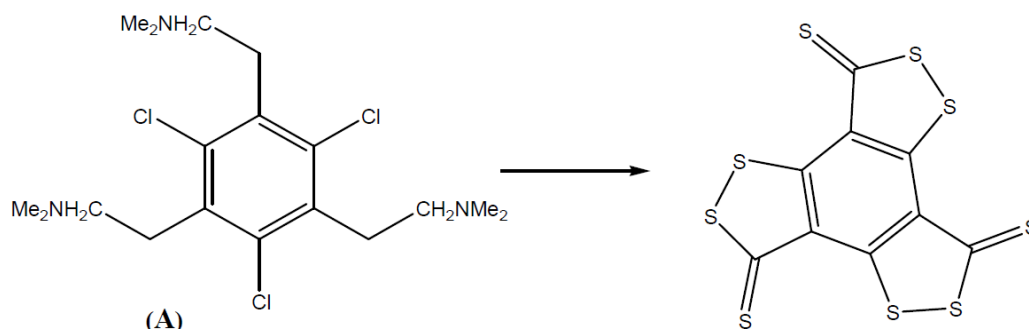


Schéma I.6

I.3. Propriétés

Les 1,2-dithiole-3-thiones sont généralement inodores et possèdent un goût amer.

Les petits dérivés alkylés de 1,2-dithiole-3-thione ont une odeur caractéristique.

La configuration électronique des 1,2-dithiole-3-thiones inhabituelle se traduit par un nombre de ces propriétés physiques. Par conséquent, ils sont tous de couleur, variant généralement du jaune au rouge. Les 1,2-dithiole-3-thiones absorbent dans les domaines UV et visible. Les spectres UV de plusieurs dérivés de 1,2-thiole-3-thione ont été rapportés. Challenger et son équipe rapporte les valeurs de λ_{max} de 1,2-dithiole-3-thione dans le cyclohexane vers 230, 254, 336 et 415 nm ⁽⁷⁾.

Spindt, Steevens, Baldwin, Landis et Hamilton ont montré que les substituants alkyles provoquent un faible déplacement des bandes d'absorption. Tandis que, Luttringhaus et Cleve montrent des déplacements importants avec les substituants aryles ⁽⁷⁾.

Les spectres RMN ¹³C des 1,2-dithiole-3-thiones présentent des déplacements chimiques vers 216.7, 140.2 et 155.1 ppm pour les carbones C3 et C4 et C5 respectivement ⁽¹⁰⁾.

Mecke et Luttringhaus déterminent les spectres infrarouges de certain nombre de dithiolethiones. Les spectres IR présentent le caractère aromatique du cycle de ces molécules ⁽⁷⁾.

Les 1,2-dithiole-3-thiones possèdent des points de fusion souvent élevés. Ces composés sont insolubles dans l'eau et solubles dans certains solvants organiques usuels comme le chloroforme. Tandis que, les 1,2-dithiole-3-thiones sont solubles dans les acides minéraux, dans ces conditions, ces composés présentent une grande stabilité résulte de la formation des sels stables dont la charge positive se répartie dans le cycle (figure I.6).

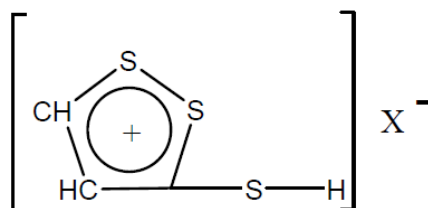


Figure I.6: Forme générale des sels de 1,2-dithiole-3-thiones.

Les 1,2-dithiole-3-thiones forment des complexes instables avec les halogènes; lorsque sont mélangés avec les halogènes dans le benzène. Challenger et son équipe ont prouvé que l'halogène ne s'additionne pas sur la double liaison carbone-carbone. Le traitement du produit obtenu par l'addition du brome sur 1,2-thiole-3-thiones avec de l'eau régénère le composé original ⁽⁷⁾.

I.4. Réactions

I.4.1. Formation des complexes avec les métaux

La synthèse des complexes métalliques de 1,2-dithiole-3-thione est connue depuis longtemps. Les complexes de mercure (II) sont souvent utilisés dans la purification des 1,2-dithiole-3-thiones ⁽¹¹⁾. La structure habituelle de ces complexes est MX_2L_2 dont M étant un métal, X est un halogène et L est un 1,2-dithiole-3-thione. Les complexes $[\text{CuXL}_2]_2$ se trouvent sous forme des dimères métalliques (figure I.7).

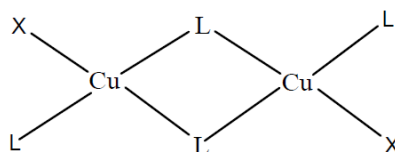


Figure I.7: Structure des complexes bimétalliques des 1,2-dithiole-3-thiones.

I.4.2. Réduction

Les dérivés de 1,2-dithiole-3-thione peuvent être réduits par le triéthylsilane ; cette réaction consiste à effectuer une addition du silane sur le groupe thiocarbonyle. L'addition d'une autre molécule de triéthylsilane provoque l'ouverture de cycle (schéma I.7) ⁽¹²⁾.

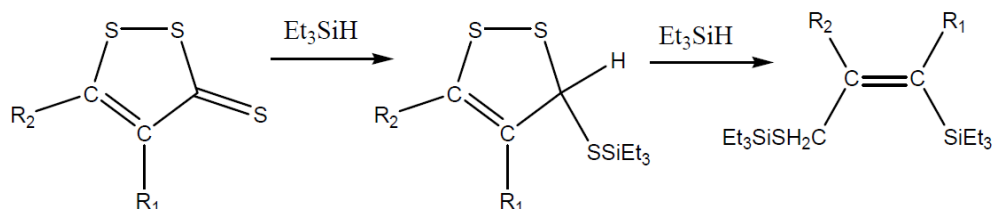


Schéma I.7

Les 1,2-dithiole-3-thiones peuvent être réduits par le sulfure de sodium avec l'ouverture du cycle ⁽¹³⁾.

I.4.3. Oxydation

L'oxydation des 1,2-dithiole-3-thiones par l'acide peracétique a été utilisée dans la préparation des sels de 1,2-dithiolylium [14]. Cette réaction conduit à la réduction du système hétérocyclique et l'atome de soufre exocyclique est oxydé en ion sulfate. Les peracides sont également utilisés dans l'oxydation des 1,2-dithiole-3-thiones ⁽¹⁵⁾.

Les études effectuées sur l'oxydation des 1,2-dithiole-3-thiones montrent que la formation des sels est possible lorsque le système cyclique ne porte pas des substituants électroattracteurs forts et ne fusionne pas avec un cycle aromatique. Dans d'autres cas, l'oxydation donne la formation du 1,2-dithiol-3-one (figure I.8) ⁽¹⁶⁾.

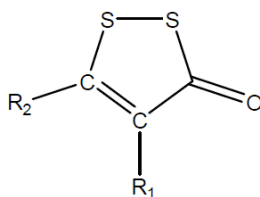


Figure I.8: Formule générale des 1,2-dithiol-3-ones.

I.5. Utilisations et propriétés pharmacologiques

Plusieurs utilisations industrielles et pharmaceutiques ont été reconnues pour ces composés. Certains dérivés de 1,2-dithiole-3-thione substitués par un phényle peuvent être utilisés comme indicateurs colorés pour certains métaux comme : le cuivre, le mercure, platine et palladium ⁽⁷⁾. Les dérivés aryle de 1,2-dithiole-3-thione utilisés comme ingrédient dans les lubrifiants dans les hautes pressions. Fields a breveté l'utilisation des 4-p-alkylphényl-1,2-dithiole-3-thiones comme des inhibiteurs de la corrosion dans les huiles lubrifiantes ⁽⁷⁾.

Plusieurs dérivés de 1,2-dithiole-3-thione sont utilisés dans le domaine pharmaceutique. Le 1,2-dithiole-3-thione (D3T) est connu pour renforcer la détoxification des carcinogènes environnementaux et susciter d'autres effets protecteurs en induisant les enzymes antioxydantes de la phase II ⁽¹⁷⁾. Trithioanéthole a été utilisé dans le traitement de l'insuffisance salivaire (siccité de la bouche) ⁽¹⁸⁾.

Certains dérivés de 1,2-dithiole-3-thiones ont été utilisés contre divers champignons [19,20]. Les 1,2-dithiole-3-thiones possèdent un effet remarquable sur *Schistosoma monsoni* (bilharziose) ⁽²¹⁾.

CHAPITRE II
TECHNIQUES ELECTROCHIMIQUE

CHAPITRE II TECHNIQUES ELECTROCHIMIQUE

II.1. TECHNIQUES VOLTAMMETRIQUES UTILISEES

La voltammétrie est une méthode d'électroanalyse basée sur la mesure du flux de courant résultant de réduction ou d'oxydation des espèces présentes en solution ⁽²²⁾. Les différentes techniques voltamétriques découlent des innovations portant sur la façon dont le signal $E=f(t)$ est imposé et le signal $I = f(E)$ est mesuré qui ont été développées dans le but de maximiser le rapport I_f/I_c afin d'augmenter la sensibilité. I_f est le courant faradique associé aux processus d'oxydoréduction, I_c est le courant capacitif lié à l'existence de la double couche électrique. Soit $I = I_f + I_c$ (contribution faradique et capacitive à l'interface électrode/solution).

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

II.2. La voltampérométrie cyclique

a- Principe

La voltampérométrie cyclique consiste à appliquer un balayage de potentiel de E_i à E_λ suivi d'un balayage retour vers le potentiel initial E_i à vitesse v constante afin de décrire un cycle de potentiel (E_λ est le potentiel d'inversion). C'est un balayage triangulaire du potentiel en fonction du temps qui est caractérisée par la vitesse de balayage $v = dE/dt$ (figure II.2).

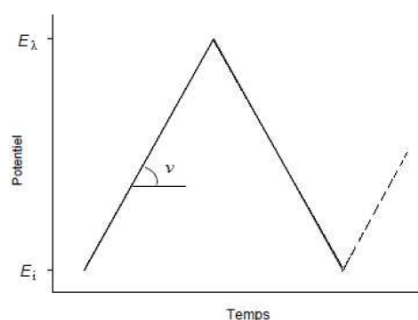


Figure.II.1: Programmation du potentiel au cours du temps en voltampérométrie cyclique

Cette technique consiste à mesurer le courant d'une électrode de travail en fonction d'une différence de potentiel variable imposée entre cette électrode et une électrode de référence. Ce potentiel varie de façon linéaire entre deux valeurs limites E_i (potentiel initial) et E_λ (potentiel final), choisies par l'expérimentateur. Avec une vitesse de balayage ν , nous avons dans le cas de l'oxydation, $E(t) = E_i + \nu t$ (balayage aller) et $E(t) = E_i - \nu t$ (balayage retour) ; le potentiel étant balayé dans le sens inverse pour la réduction ⁽²³⁾.

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

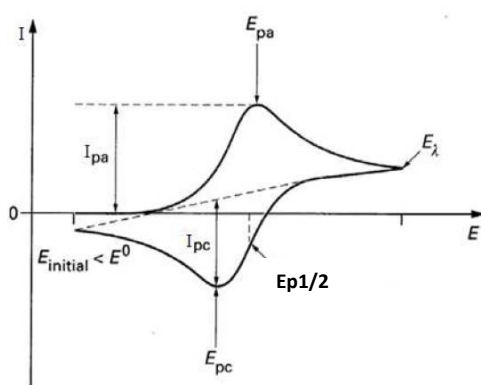


Figure.II.2: Voltampérogramme cyclique entre E_i et E_λ d'un système rapide

I_{pa} : courant anodique ;

I_{pc} : courant cathodique ;

E_{pa} : potentiel d'oxydation anodique ;

E_{pc} : potentiel de réduction cathodique.

$E_{p1/2}$: Le potentiel à mi-hauteur du pic cathodique

b- Mécanisme de la méthode

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

Quant au balayage retour, il traduit la réduction de l'espèce Ox en Red avec $I < 0$, c'est le courant cathodique (I_{pc}). Au départ, seule l'espèce Red est en solution, le potentiel initial est choisi pour qu'aucune conversion électrochimique n'ait lieu. Lorsque le potentiel augmente, l'équation de Nernst impose l'augmentation de la concentration en espèce Ox et on observe donc une augmentation du courant anodique au fur et à mesure que la conversion Red \rightarrow Ox se fait. Le courant augmente jusqu'à ce que le potentiel devienne suffisamment positif pour que la concentration en Red soit négligeable à la surface de l'électrode. A ce moment, l'intensité diminue car la concentration en Red est uniquement maintenue par la diffusion depuis la solution.

L'observation d'un maximum trouve son origine dans l'établissement d'une couche de diffusion pénétrant ensuite dans le volume de la solution. En effet, arrivée à une valeur de potentiel E_p , pour laquelle le transfert de masse est maximal, l'intensité du courant évolue selon $t^{-1/2}$ car le transfert de masse ne parvient plus à compenser la consommation de substance électroactive à la surface de l'électrode. Cette méthode permet d'observer des phénomènes électrochimiques transitoires.

Toutefois, la forme générale des voltampérogrammes peut être discutée afin d'en extraire les processus électrochimiques mis en jeu durant le balayage en potentiel. En effet, lors du balayage aller ($E_i < E(t) < E_\lambda$), des réactions électrochimiques vont se produire. Elles vont développer des courants faradiques qui seront symbolisés par l'apparition de pics en courant sur le voltampérogramme. On va ainsi former une certaine quantité de produit au voisinage de l'électrode. Lors du balayage retour ($E_\lambda < E(t) < E_i$), il va y avoir inversion du sens des réactions électrochimiques. Ainsi, il est possible de reformer le réactif initial si celui-ci n'a pas subi de réactions chimiques irréversibles couplées au processus électrochimique. Cela va s'exprimer par l'apparition ou non de pics durant l'inversion du sens de balayage. On peut ainsi identifier les processus mis en jeu. Par ailleurs, le contrôle de la vitesse de balayage en potentiel nous permet de caractériser la cinétique du système. En effet, si le système est lent, aucun pic n'apparaîtra pour des balayages plus rapides que sa cinétique. Par contre, dans

un système rapide composé d'étapes successives, celles-ci pourront être séparées par un balayage plus rapide que leur cinétique.

L'allure et la forme du voltampérogramme cyclique dépendent, donc, de la nature et de la rapidité du système électrochimique considéré. Dans le cas d'un système rapide Ox/Red, la loi simplifiée de Nernst suffit à expliquer les différents phénomènes. Dans le cas d'un système lent, au lieu de la relation de Nernst, pour prendre en compte les vitesses réactionnelles à la surface des électrodes, on utilise la relation de Butler-Volmer ^(24, 25).

Les expressions mathématiques du courant et du potentiel du pic ont été développées initialement pour un balayage aller par Randels et Sevcik ⁽²⁶⁾ pour des systèmes rapides et par Delahay pour des systèmes lents ⁽²⁷⁾. Les travaux de Nicholson et Shain ont permis la mise au point des relations décrivant les courbes expérimentales des balayages cycliques ⁽²⁸⁾.

Il existe, donc, des critères permettant de différencier ces différents systèmes en voltampérométrie cyclique ^(29, 30).

c- Critères des processus réversible, irréversible et quasi-réversible.

-Cas d'un système rapide (réversible)

Un système rapide est défini comme étant un système dans lequel le processus de transfert de charge entre l'électrode et les espèces électroactives est beaucoup plus rapide que le processus de transport des espèces du sein de la solution vers la surface de l'électrode. La figure 5 présente le profil du voltampérogramme cyclique obtenu

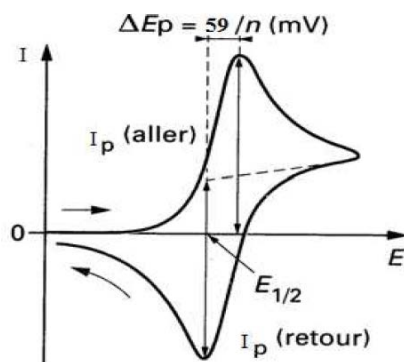


Figure.II.3: Profil d'un voltampérogramme cyclique pour un système rapide

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

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

$E_p - E_{p/2} = 59/n$ (mV à 25 °C) ;

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

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

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

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

avec C : concentration de l'espèce électroactive en solution (mol.cm⁻³) ; A : surface de l'électrode (cm²) ; D : coefficient de diffusion (cm² s⁻¹) et ν : V.s⁻¹.

- Cas d'un système lent (irréversible)

Lorsque la vitesse de transfert de charge devient plus faible comparée à la vitesse de transfert de matière, le système est dit irréversible. Le courant reste proportionnel à la concentration et à la racine carrée de la vitesse de balayage, mais il est plus faible en raison de la teneur de la cinétique du transfert électronique. Cette cinétique est exprimée par le coefficient de transfert (α) et apparaît dans l'équation régissant l'intensité du pic I_p . La figure.II.5. présente le profil du voltampérogramme cyclique obtenu

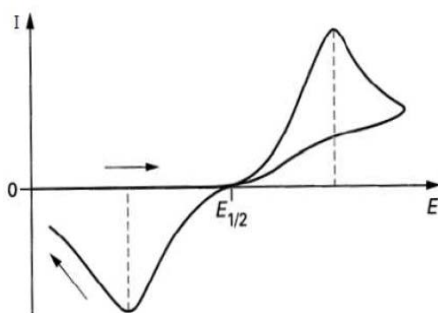


Figure.II.4: Profil d'un voltampérogramme cyclique pour un système lent

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

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

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

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

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

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

- Cas d'un système quasi-rapide (quasi-réversible)

L'étude de ce type de système a été réalisée par H. Matsuda et Y. Ayabe ⁽²⁵⁾ qui ont qualifié de quasi-réversibles les réactions correspondant à un transfert de charge lent et pour lequel, cependant, la réaction inverse doit être prise en considération. Pour une telle réaction, l'intensité du courant n'est plus strictement linéaire vis-à-vis de la racine carrée de la vitesse de balayage. La figure.II.6 présente le profil du voltampérogramme cyclique obtenu

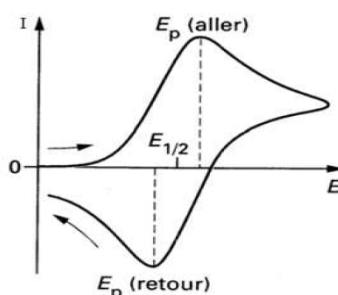


Figure.II.5 : Profil d'un voltampérogramme cyclique pour un système quasi-rapide

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

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

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

I_p conserve la même expression que dans le processus irréversible ⁽³¹⁾.

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

d- Transfert et transport de matière

Que ce soit dans la matière solide ou la matière liquide, il est nécessaire pour étudier le transport et le transfert de matière de considérer les 3 modes suivants :

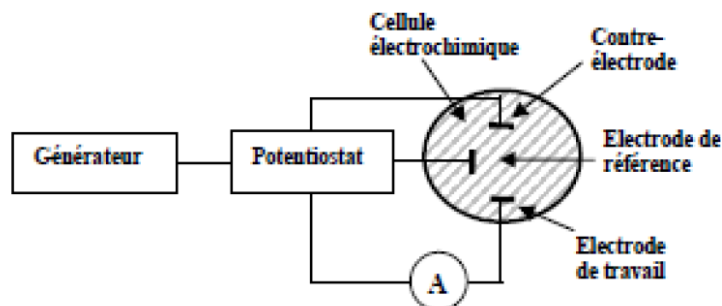
- * la diffusion : c'est le mouvement des espèces électroactives provoqué par un gradient de concentration créé à la suite d'oxydoréduction des espèces à la surface de l'électrode ;
- * la migration : c'est le mouvement des espèces chargées provoqué par un gradient de potentiel appliqué à l'électrode ;
- * la convection : c'est le mouvement des espèces en solution provoqué par des forces mécaniques (exemple : agitation de la solution).

e- Composants des techniques voltampérométriques

En général, on utilise des solutions contenant outre les espèces électroactives, un sel d'électrolyte support totalement dissocié permettant de saturer la solution afin de ce placer en régime de diffusion pure. Dans ces conditions le tracé d'un voltampérogramme est de quelques millisecondes à quelques minutes. Afin d'éliminer, quand il est nécessaire, l'oxygène dissous, le mode opératoire généralement utilisé est de faire barboter un gaz inerte pendant quelques minutes⁽³²⁾.

La figure.II.7. Donne le schéma de base d'un montage expérimentale couramment utilisé dans toutes expériences électrochimiques. Les unités de base d'un tel montage (analyseur voltampérométrique) sont :

- * Une cellule basée sur un système à trois électrodes immergées dans la solution à analyser. Les trois électrodes sont:
 - * une électrode de travail sur laquelle on examine les différents processus électrochimiques à explorer.
 - * une électrode de référence dont le potentiel est constant et connu, ce qui permet ainsi de contrôler le potentiel à l'électrode de travail.
 - * une électrode auxiliaire appelée aussi contre-électrode qui permet de mesurer le courant circulant dans la cellule électrochimique.
- * Un circuit électronique extérieur (potentiostat), auquel sont reliées les trois électrodes, permet l'application précise des fonctions potentielles et la mesure du courant résultant.



FigureII.6: Schéma du dispositif expérimental pour les mesures à potentiel contrôlé.

II-3- La voltampérométrie en mode hydrodynamique

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

En mode voltampérométrie hydrodynamique, l'électrode est en rotation à vitesse constante autour de son axe longitudinal. Ainsi, la couche de diffusion conserve une épaisseur constante au cours du temps, et les espèces s'y déplacent uniquement par le phénomène de diffusion. La figure 9 représente les lignes d'écoulement de la solution au voisinage de l'électrode tournante qui établit un régime de convection. Ainsi, le liquide qui arrive au voisinage de l'électrode est expulsé du centre vers la périphérie. Ceci produit une aspiration de l'écoulement perpendiculaire à la surface de l'électrode et dirigé vers le centre de celle-ci. A l'intérieur de la couche de diffusion, on admet qu'aucun mouvement de convection ne se produit et que le transfert de masse s'effectue uniquement par diffusion ⁽³³⁾.

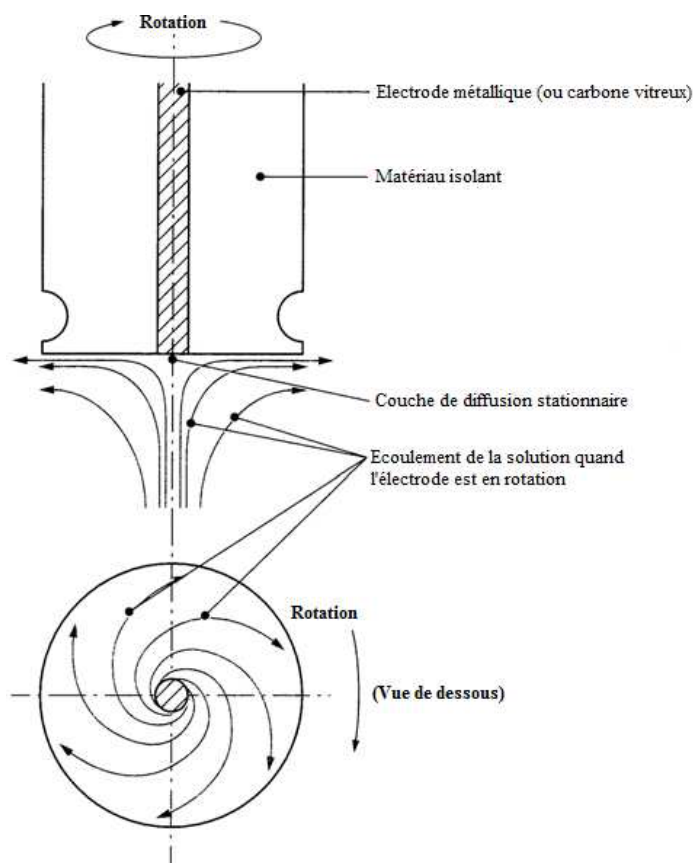


Figure. II.7 : Schéma de principe et de fonctionnement d'une électrode tournante

a- Expression du courant

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

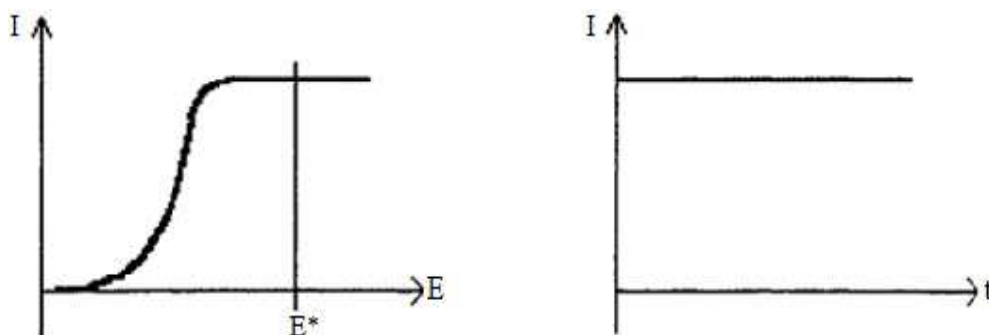


Figure.II.8: Représentation des courbes théoriques pour un régime de diffusion plane stationnaire

En se plaçant au potentiel E^* , le courant ne varie pas en fonction du temps (Figure 9) et suit l'équation de Levich (équation 1) :

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

Où n est le nombre d'électrons échangés, F le faraday, A la surface de l'électrode, D et C_0 le coefficient de diffusion et la concentration de l'espèce électroactive respectivement, ω la vitesse de rotation de l'électrode et γ la viscosité cinématique ⁽³⁴⁾.

CHAPITRE III

**ETUDE LA COMPLEXATION
ELECTROCHIMIQUE DE METAUX
PAR DES COMPOSES ORGANIQUES**

CHAPITRE III : ETUDE LA COMPLEXATION ELECTROCHIMIQUE D E METAUX PAR DES COMPOSES ORGANIQUES

III.1. Quelques exemples dans la littérature

III.1.1. Etude voltamétrique de la formation de complexe Cobalt-cyclodextrin⁽³⁵⁾

a-Comportement électrochimique de sels de cobalt en milieu DMF

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

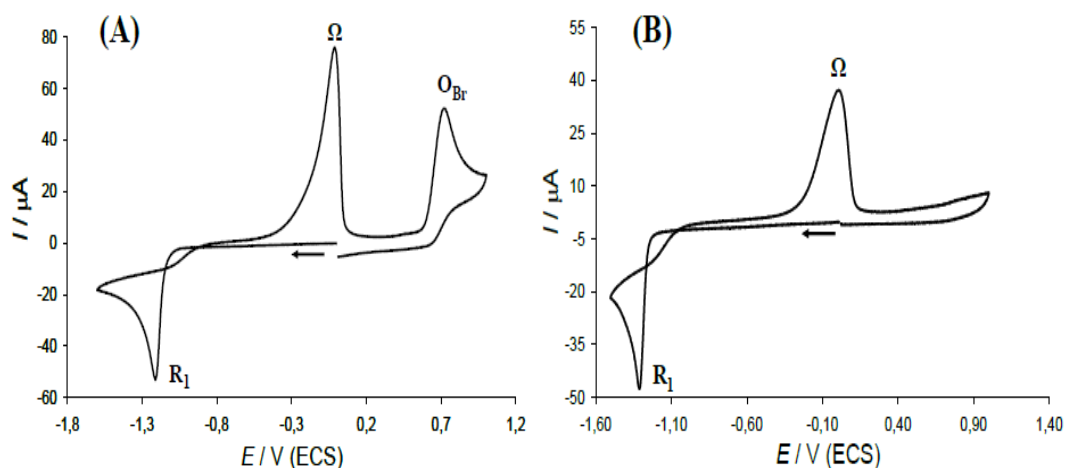


Figure.III.1: Voltammogramme des solutions préparées à partir de CoBr₂ (A) et Co(BF₄)₂ (B) (2 mmol.L⁻¹) en milieu DMF + NBu₄BF₄ (0,1 mol.L⁻¹) à une électrode de carbone vitreux (Ø = 3mm) à v = 100 mV.s⁻¹

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

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

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

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

On note pour CoBr_2 une vague supplémentaire liée à l'oxydation des bromures libres résultant de la mise en solution de CoBr_2 .

b-Comportement électrochimique d'un sel de cobalt en présence de cyclodextrin native ou méthylé. [35]

-Caractérisation de l'influence des cyclodextrin sur les propriétés redox du cobalt. Les voltamogrammes cycliques de solution $\text{Co}(\text{BF}_4)_2$ en milieu DMF, en ajoutant des quantités croissantes de RAMEB, Bcyclodextrin native et Bcyclodextrin perméthylé.

Voltamogramme $\text{Co}(\text{BF}_4)_2$ (2mmol/l) en milieu DMF+N Bu_4BF_4 (0,1mol/l) à une électrode de carbone vitreux($\varnothing=3\text{mm}$) à $v=100\text{mv}$ en absence et en présence de 5 à 15 équivalent de ces cyclodextrins.

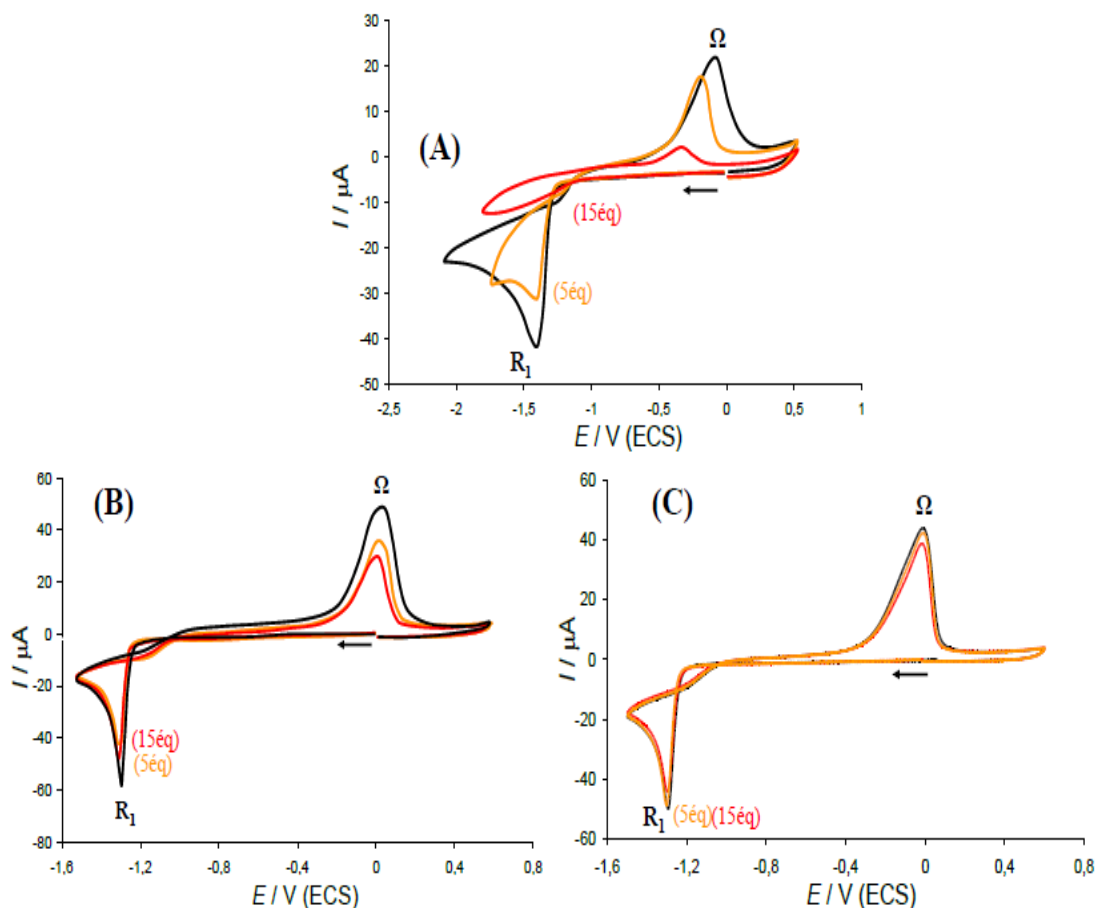


Figure.III.2 : Voltamogramme de solutions préparées à partir de $\text{Co}(\text{BF}_4)_2$ (2 mmol.L⁻¹) en milieu DMF + NBu_4BF_4 (0,1 mol.L⁻¹) à une électrode de carbone vitreux ($\varnothing = 3$ mm) à $v = 100$ mV.s⁻¹, en absence (trait noir) et présence de 5 et 15 équivalents de RAMEB (A), de cyclodextrine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

III.1. 2-Etude la réactivité de cobalt(I) obtenu par électroreduction du cobalt(II) vis-à-vis des halogénures aromatiques dans différentes conditions en présence ou non d'un second sel métallique.

Dans le milieu DMF ou acetonitrile la réduction d'un sel de cobalt(II) de type CoBr_2 ou $\text{Co}(\text{BF}_4)_2$ conduit à du cobalt(I) réactif envers les halogénures d'aryle. Cette réactivité conduit à des composés organométalliques arylcobalt(III)⁽³⁶⁾.

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

Les réactivités du cobalt(I) et des composés arylcobalt(II) ont été étudiées en présence de sel de fer et manganèse. Dans l'acetonitrile la présence d'ions de fer permet de stabiliser le cobalt(I) et de faciliter la réduction des composés arylcobalt(II) favorisant la synthèse de biaryle. Les ions de manganèse ont un fort pouvoir stabilisant vis à vis du cobalt(I)⁽³⁶⁾

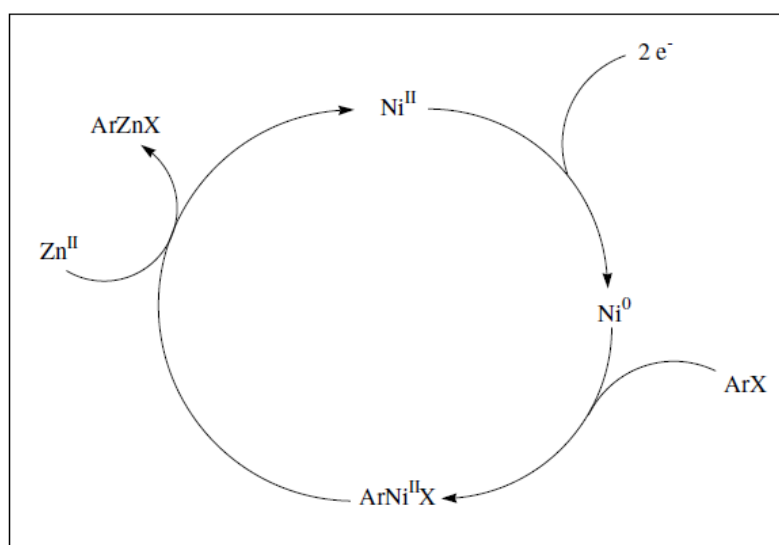


Schéma.III.1 : Mécanisme proposé pour l'électrosynthèse des organozinciques par les complexes de nickel en présence de bipyridine en milieu diméthylformamide.

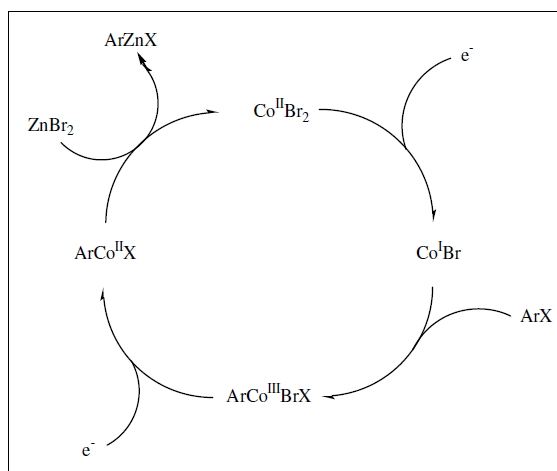


Schéma.III.2 : Mécanisme proposé pour l'électrosynthèse des composés arylzinciques en milieu DMF/pyridine et MeCN/pyridine (v/v=9/1)

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

Tout d'abord on note l'importance des thiols dans l'intoxication des ions métalliques. La complexation sert à piéger les ions métalliques d'un milieu et diminuer leur effet de toxication.

-Comportement électrochimique :

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

Ligand en présence du Cu(II).

Le polarogramme du 5.10-6M dans B-R buffer (PH8) en absence a un pic à -0,106v. Le pic est attribuable à la réduction duCu(II) à Cu(0) .

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

Ligand en présence du Ni(II).

En absence de thiosemicarbazone un pic à -1,08v dans 0,04M B-R buffer (PH6). En ajoutant une quantité croissante de Ni(II) un pic apparait à-0,77v et l'intensité du courant augment linéairement avec la concentration du Ni(II).

Cette étude polarographique prouve l'interaction électrochimique entre Cu(II) et Ni(II) avec le thiosemicarbazone⁽³⁷⁾.

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

Utilisation de DVP. L'interaction entre le cysteine et le cadmium(II) se traduit par le changement de signal la concentration joue un rôle. Un nouveau signal apparait lorsqu'il y a mélange entre le cysteine et le cadmium(II)⁽³⁸⁾.

CONCLUSION

Conclusion :

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

La complexation sert à piéger les métaux.

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

PARTIE EXPERIMENTALE

I. INSTRUMENTATION :

I.1. Cellules électrochimiques

Les études par voltamétrie cyclique et réalise dans une cellule électrochimique simple en verre pouvant recevoir trois électrodes, ayant une contenance d'environ 25 ml (photo 1 et 2).



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

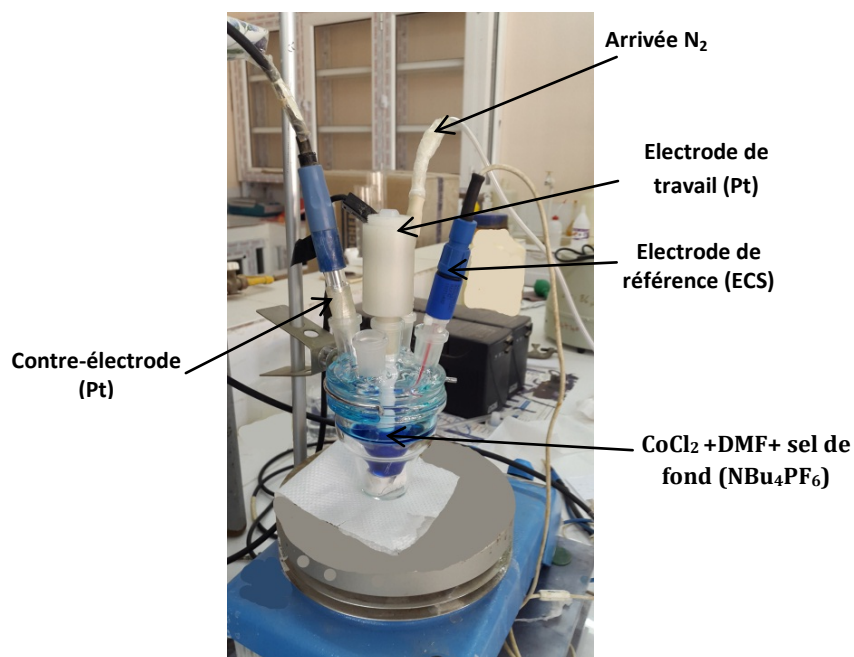


Photo 2): cellule de voltamétrie cyclique à 3 électrodes (après montage)

I.2. Electrodes utilisées :

Electrode de travail : elle est constituée d'un fil de platine de 2mm de diamètre (photo 3 et 4).

Electrode de référence : c'est une électrode au calomel saturé (ECS) (Radiometre analytical S.A) (photo3)

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

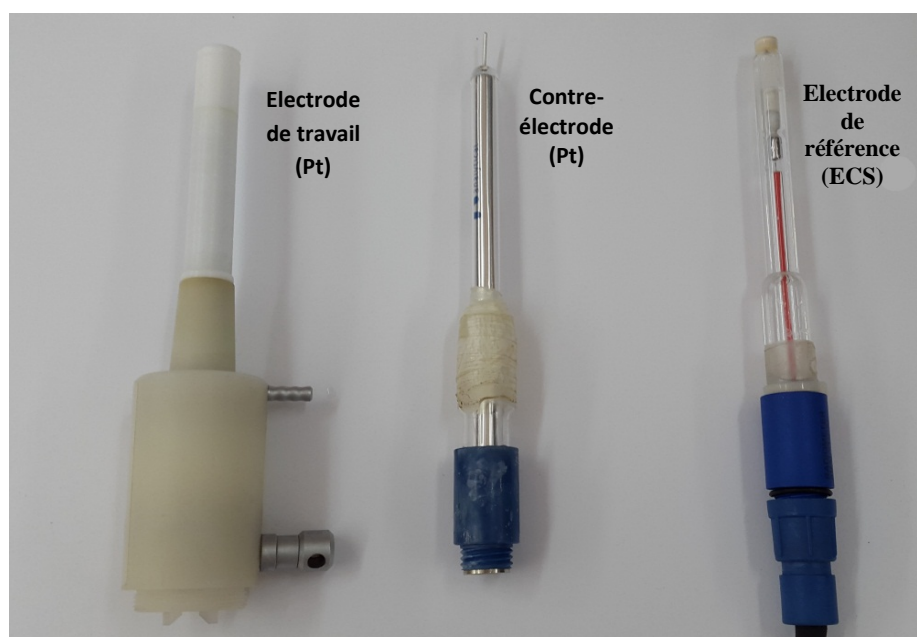


Photo 3): les trois Electrodes utilisées dans le travail

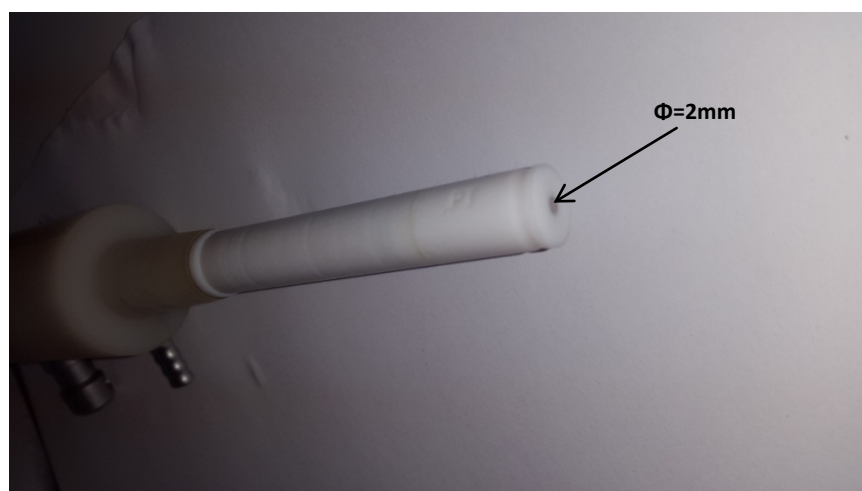


Photo 4): Electrode de travail Pt ($\Phi=2\text{mm}$)

I.3. Appareillage électronique :

Est constitué des appareils suivants :

-Un **potentiostat VoltaLab 40** (PGZ301) fabriquant par (Radiometer Analytical)

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

-**PC REUSYS :**

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

- **Une bouteille de gaz N_2 : utilise pour le barbotage.**

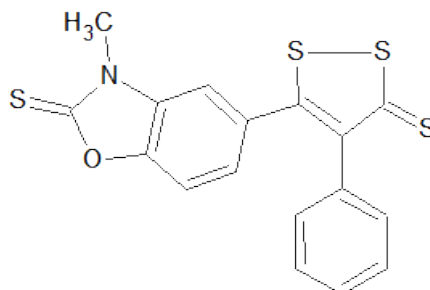


Photo 5) Equipements électrochimie utilise dans le travail

II. PRODUITS CHIMIQUES UTILISE :

1. Produit étudié :

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



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

2. Solution utilisé :

-**N,N-Dimethylformamide** (DMF) (C_3H_7NO) : ($\geq 99\%$) (fabriquant par Laboratoire **SIGMA-ALDRICH** utilisé tels quel) : c'est liquide incolore est miscible à l'eau et à la majorité des liquides organiques. C'est un solvant aprotique polaire à haut point de fusion/ébullition utilisé couramment pour les réactions chimiques. Le DMF est un amide dérivé de l'acide formique et de la diméthylamine.

-**Acétonitril** : (fabriquant par Laboratoire **PROLABO** utilisé tels quel) l'**acétonitrile**, ou **cyanure de méthyle**, est un composé chimique de formule CH_3CN . Ce liquide incolore, d'odeur sucrée, est le nitrile organique le plus simple, et très souvent utilisé en tant que solvant.

Pyridine : (fabriquant par Laboratoire **PROLABO** utilisé tels quel) La **pyridine** ou azine, de formule brute C_5H_5N , est un composé hétérocyclique simple et fondamental qui se rapproche de la structure du benzène où un des groupements CH est remplacé par un atome d'azote. Elle existe sous la forme d'un liquide limpide, légèrement jaunâtre ayant une odeur désagréable et pénétrante (aigre, putride et évoquant le poisson). Elle est très utilisée en chimie de coordination comme ligand

3. Sel de métaux :

-Chlorure de cobalt ($\text{CoCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ $M=237.83\text{g/mol}$) : fabriquant par Laboratoire **MERCK** utilise tel que

-Chlorure de Zinc (ZnCl_2 , $M=136.29\text{g/mol}$) : fabriquant par Laboratoire **Biochem Chemopharma** utilise après sèche.

-Sel de fond (NBu_4PF_6 , $M= 387,43 \text{ g/mol}$)

III. MODE OPERATOIRE

1. Voltamétrie cyclique :

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

Puis, les substances électroactives à analyser sont introduites dans la cellule. En général, CoCl_2 a une concentration de 0.1 mmol.L^{-1}

Le DTT ($\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{NOS}_4$) étudié et l'espèce ZnCl_2 , est ajouté à des concentrations variables selon les études.

2. Enregistré les voltammogrammes :

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

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

Après chaque enregistrement d'un voltammogramme en fait un nettoyage à tous électrodes.

Tous les voltammogrammes sont interprétés dans la partie (résultats et discussion).

Remarque

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

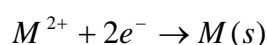
RESULTATS ET DISCUSSION

I. Etude comportement électrochimique de cobalt en milieu DMF, DMF/pyridine (9/1) et acétonitrile/pyridine (9/1):

Une étude voltamétrie cyclique, réalisée sur une électrode de platine de 2mm de diamètre à une vitesse de balayage de $100\text{mv}\cdot\text{s}^{-1}$ dans des différents milieux (DMF, DMF/Pyr (9/1) et MeCN/Pyr (9/1)) contenant NBu_4PF_6 à 0.1M comme sel de fond.

La méthode consiste à enregistrer les voltammogrammes des solutions des cations métalliques en régime de diffusion sur une électrode stationnaire avant l'addition du composé dithiolique. Afin de couvrir le domaine des potentiels disponibles en milieu organique (DMF, DMF/Pyr et MeCN/Pyr), nous avons étudié les sels des métaux ; le cobalt, le zinc, le fer. Les voltammogrammes ont été enregistrés avec un balayage des potentiels s'effectuant d'abord vers négatives puis inversion pour dissoudre les métaux électrodéposés sur l'électrode.

Les figures (1) montrent l'électroactivité des métaux (**Co**) dans des solutions dégazées sur une électrode de platine (Pt). Les métaux présentaient un comportement électrochimique analogue. Sur une électrode stationnaire, les voltammogrammes comportaient une vague de réduction suivie d'un pic de redissolution anodique lors du balayage retour. Lors des balayages cathodiques des potentiels, l'électrodéposition du **Co** débute à E_c . Lors des balayages cathodiques, l'électrode de platine se recouvre de métal. Lors de balayage retours, Co^{2+} se réduit facilement sur cette surface de métal. Il en résulte un croisement des courants cathodiques caractéristique d'un phénomène de nucléation. Ce croisement des tracés aller et retour correspond au fait à la formation de germes cristallins du métal **Co** sur l'électrode utilisée. Le métal déposé lors du balayage cathodique est oxydé lors du balayage anodique. Cette oxydation se manifeste par la présence d'un pic de dissolution caractérisé par un décroissement du courant jusqu'à son annulation lorsque le métal électrodéposé disparaît totalement. Il est nécessaire d'effectuer plusieurs cycles afin d'avoir la reproductibilité des voltammogrammes. Ces voltammogrammes correspondent aux réactions suivantes :



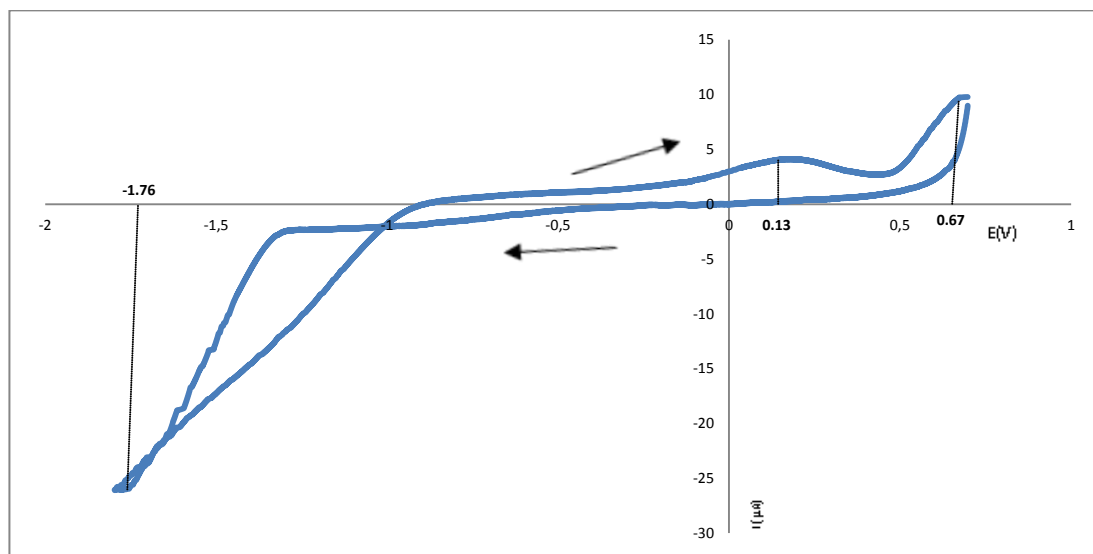
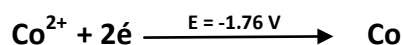


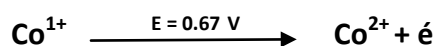
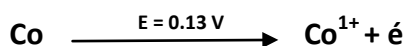
Fig 1 : voltammogramme de Co^{2+} (0.1mmol.L^{-1}) en milieu DMF + NBu_4PF_6 à 0.1M une électrode de platine ($\varnothing = 2\text{mm}$) à $v=100\text{mv.s}^{-1}$

D'après la voltammogramme les réactions se déroule comme suite :

1- Réduction de cobalt:



2- Oxydation de cobalt : se déroule en deux étapes



Il faut noter que la **pyridine** est nécessaire pour stabiliser le Co^{1+} issu de la réduction du Co^{2+} (article été publié^(39,36)). Le pyridine s'associe au Co^{2+} pour conduire à la formation de composés de type $\text{CoCl}_2(\text{pyr})_x$.

Les voltammogrammes fig (2 et 3) obtenu confirme le comportement de cobalt en milieu (DMF/Pyr ou MeCN/Pyr) .

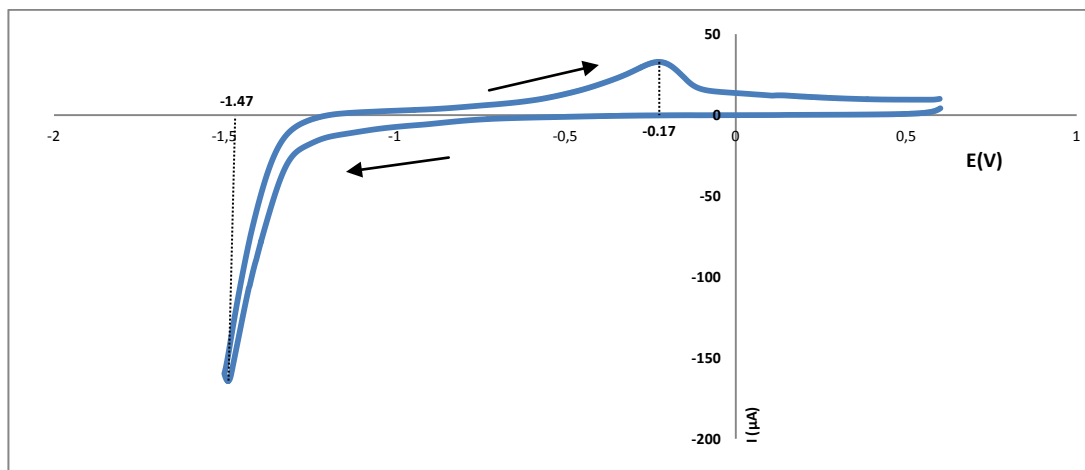


Fig 2 : voltammogramme de Co^{2+} (0.1mmol.L^{-1}) en milieu DMF/pyridine + NBu_4PF_6 à 0.1M une électrode de platine ($\varnothing = 2\text{mm}$) à $v=100\text{mv.s}^{-1}$

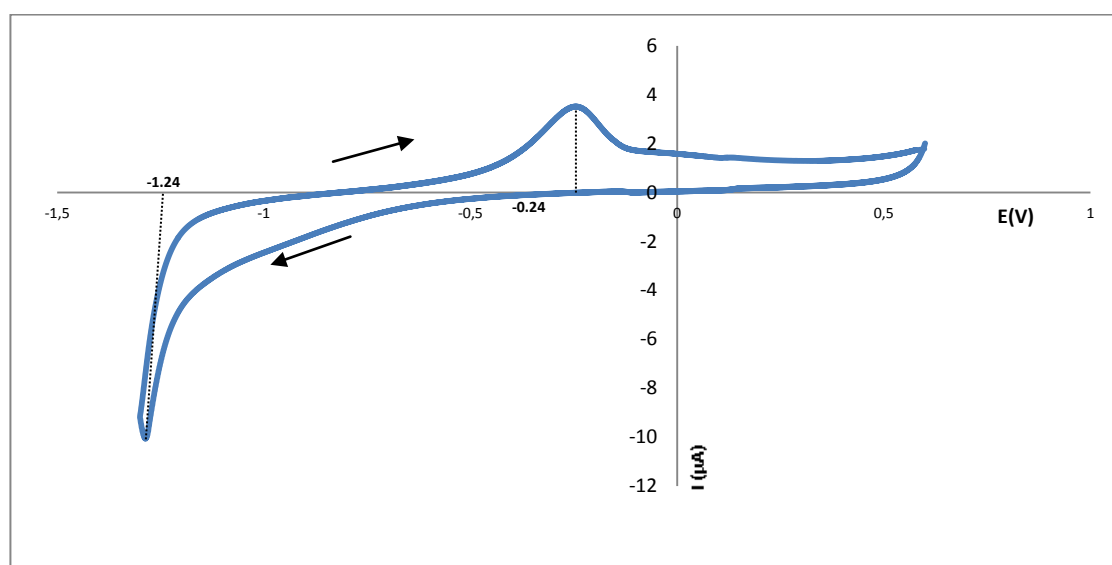
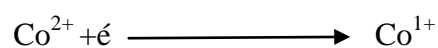


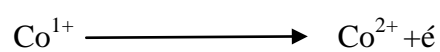
Fig 3 : voltammogramme de Co^{2+} (0.1mmol.L^{-1}) en milieu acetonitrile/pyridine + NBu_4PF_6 à 0.1M une électrode de platine ($\varnothing = 2\text{mm}$) à $v=100\text{mv.s}^{-1}$

Le Cobalt subit une réduction à E_{Red} puis une oxydation à E_{Ox} suivant les étapes :

1-Réduction de Cobalt à E_{Red}



2-Oxydation de Cobalt à E_{Ox}



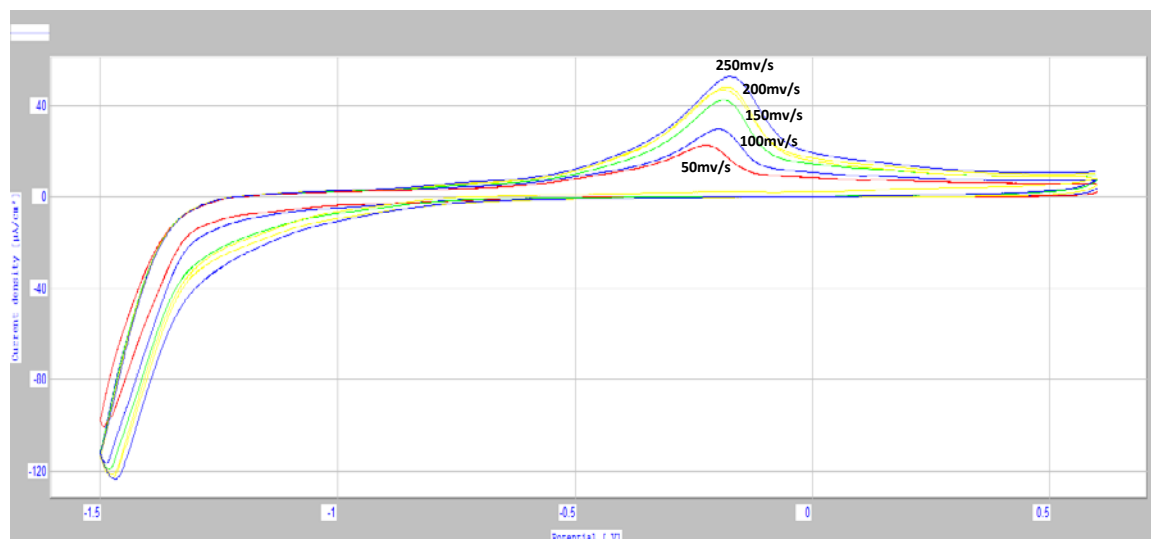


Fig 4 : voltammogramme de Co^{2+} (0.1mmol.L^{-1}) en milieu DMF/pyridine + NBu_4PF_6 à 0.1M une électrode de platine ($\varnothing = 2\text{mm}$) à différentes vitesse

On remarque que l'augmentation de la vitesse de balayage est suivie par une augmentation des pics d'oxydation et de réduction

II. Etude comportement électrochimique de cobalt en présence Zn^{2+} en milieu DMF :

Le résultat obtenu représenté dans les voltammogrammes suivant :

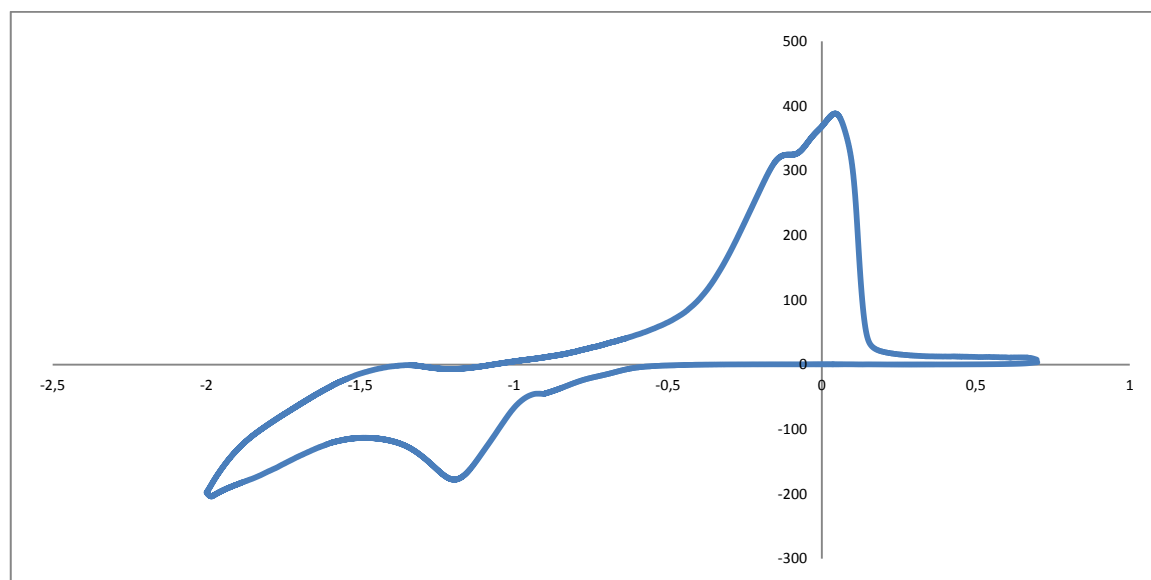


Fig 5 : voltammogramme de CoCl_2 (0.1mmol.L^{-1}) + ZnCl_2 (0.1mmol.L^{-1}) + NBu_4PF_6 à 0.1M en milieu DMF avec une électrode de platine ($\varnothing = 2\text{mm}$) à $v=100\text{mV.s}^{-1}$

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

Cette observation est à rapprocher de celle faite par Libus³⁸ qui a montré qu'en milieu DMF ou acetonitrile le zinc(II) agissait comme un acide de Lewis vis-à-vis du chlorure de cobalt. Ce phénomène peut être traduit par l'équation (schéma 1) :

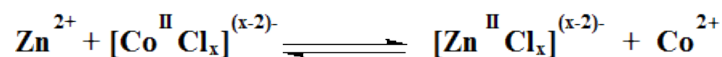


Schéma 1

III. Etude comportement électrochimique de DTT ($C_{17}H_{11}NOS_4$) en milieu DMF, DMF/pyridine (9/1) et acétonitrile/pyridine (9/1):

Le résultat obtenu montre du vague de réduction et d'oxydation de la DTT (fig6)

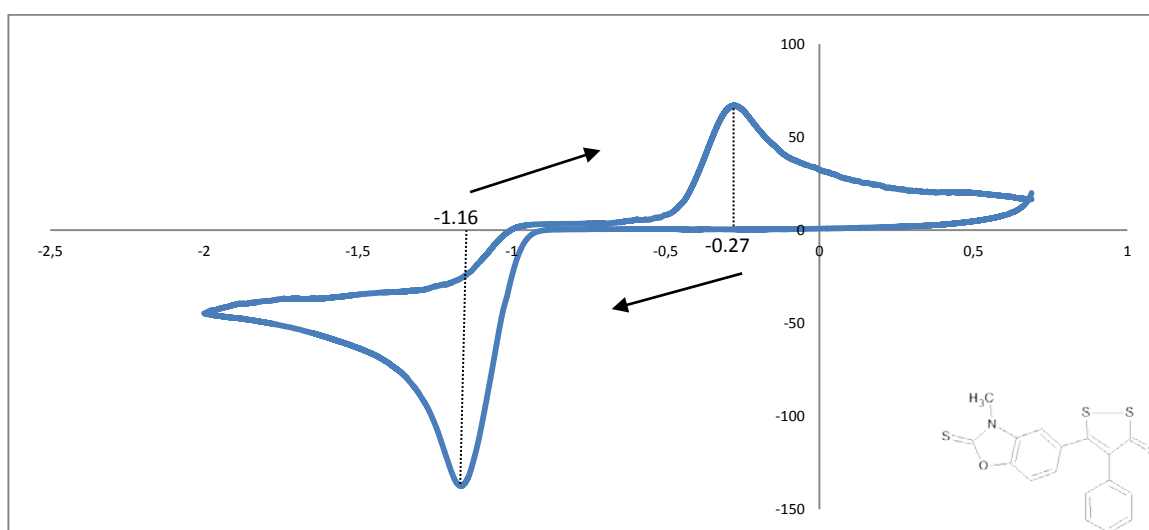


Fig 6 : voltammogramme de DTT (0.25mmol.L^{-1}) en milieu DMF + NBu_4PF_6 à 0.1M une électrode de platine ($\varnothing = 2\text{mm}$) à $v=100\text{mv.s}^{-1}$

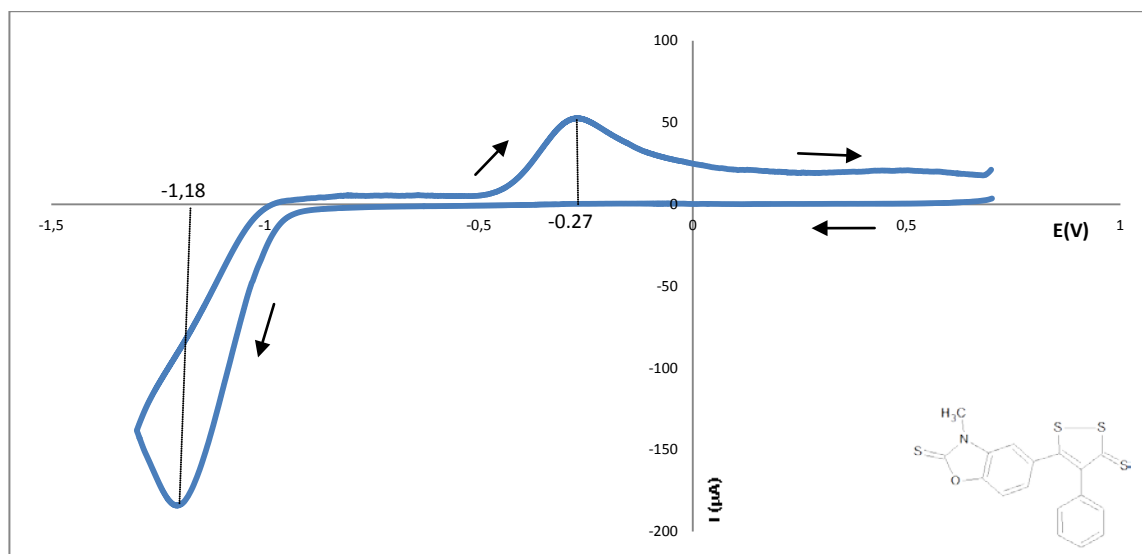


Fig 7 : voltammogramme de DTT (0.25mmol.L⁻¹) en milieu DMF/pyridine (9/1) + NBu₄PF₆ à 0.1M une électrode de platine (Ø = 2mm) à v=100mv.s⁻¹

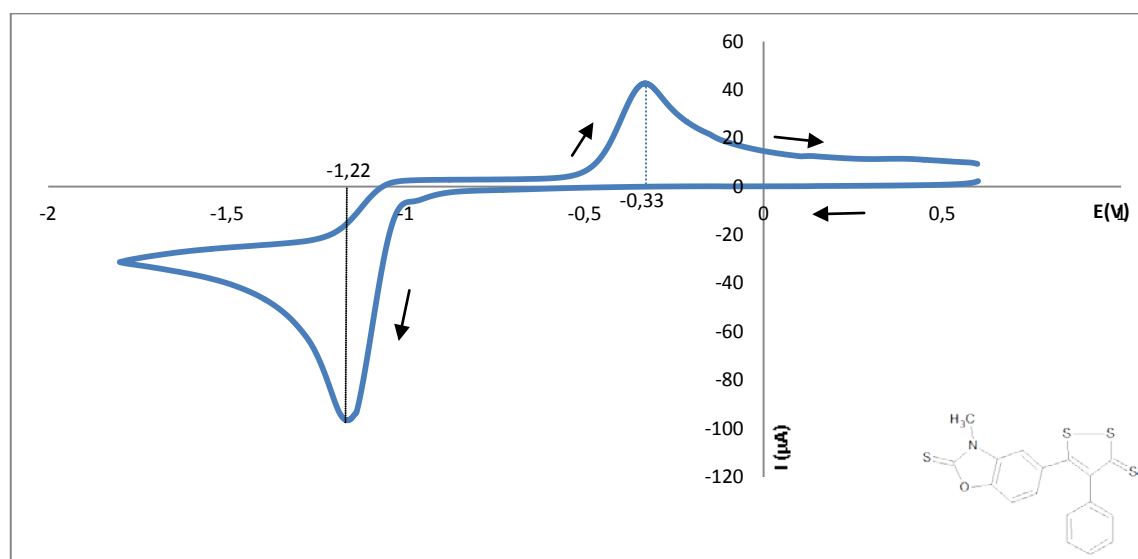


Fig 8 : voltammogramme de DTT (0.1mmol.L⁻¹) en milieu acétonitrile/pyridine + NBu₄PF₆ à 0.1M une électrode de platine (Ø = 2mm) à v=100mv.s⁻¹

L'ensemble des résultats des travaux relative au comportement cathodique de dérivés dithioliques (schéma 2) substituées en position 4 et / ou 5, confirme qu'on milieu aprotique sur une électrode de platine que le comportement cathodique conduit à un transfert entre mono et biélectronique, selon la compétition entre la réaction chimique de dimérisation et d'ouverture de chaîne (coupure de la liaison S-S).

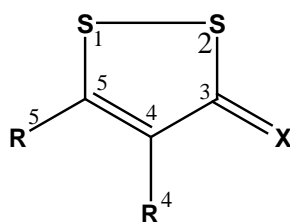


Schéma 2

Les résultats expérimentaux sont bien décrit par le (schéma 3) montre les différentes étapes de réduction de notre composé dithiolique.

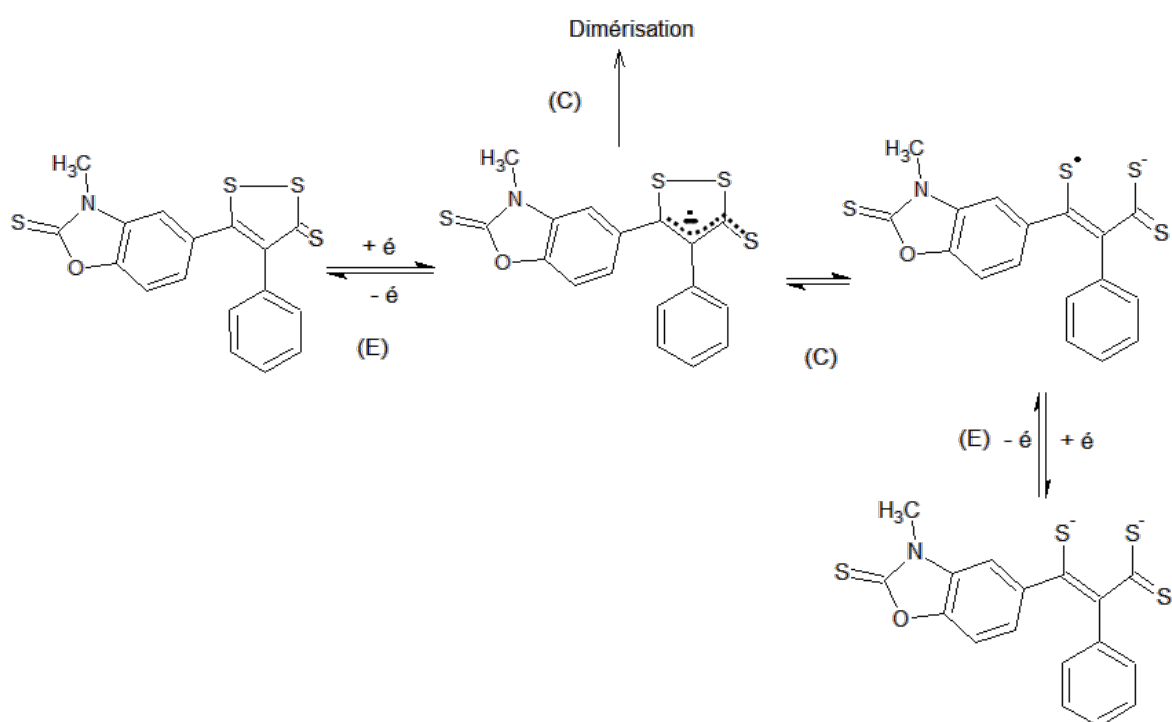


Schéma 3

Selon ce qui a été formulée dans le mécanisme de la réduction de dithiolique que le transfert de deux électrons au même potentiel implique un mécanisme ECE au cours duquel une étape chimique (C) rend possible le transfert d'un second électron (E). L'étape chimique est nécessaire au transfert du deuxième électron. Cette étape est réversible de sorte que l'oxydation de l'espèce reconduit au composé dithiolique initial schéma 4

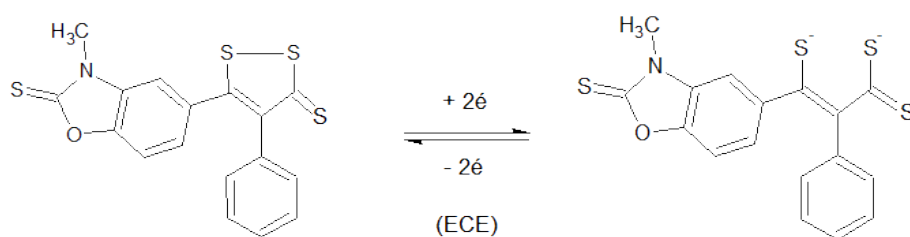


Schéma 4

III.1. Evolution des voltammogrammes en fonction de la vitesse de balayage :

L'étude en fonction de la vitesse de balayage (V) est particulièrement intéressante puisque V est le paramètre électrochimique que nous pouvons facilement faire varier expérimentalement. L'évolution des voltammogrammes obtenus pour différentes vitesses de balayage en présence de 3-méthyl-5-(4-phenyl-3-thioxo-3H-1,2-dithiol-5-yl)-1,3-benzoxazole-2(3H)-thione à ($0,25 \cdot 10^{-3}$ M) L'augmentation de la vitesse de balayage V s'accompagne d'un élargissement des pics et d'un décalage des potentiels de pic fig(9).

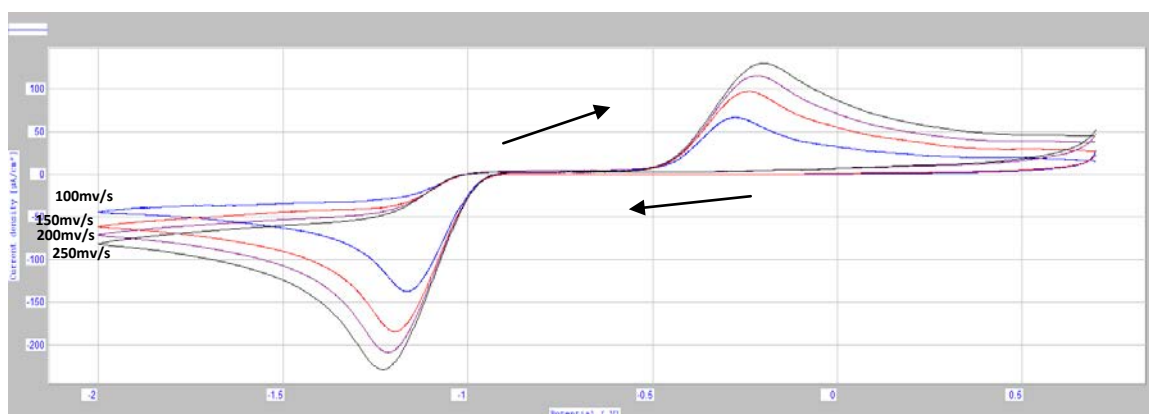


Fig 9 : voltammogrammes de DTT ($0.25\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) en milieu DMF + NBu_4PF_6 à 0.1M une électrode de platine ($\varnothing = 2\text{mm}$) à différentes vitesses balayage

L'évolution de paramètre caractéristique de voltammogramme (I_p) en fonction de la vitesse de balayage permet de distinguer le comportement redox au niveau d'électrode. La fig(10) représente la variation du courant de pic de réduction avec la vitesse de balayage. Le tracé de l'intensité de pic en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage donne une variation linéaire qui passe à peu près par l'origine et de pente proportionnelle au coefficient

de diffusion de l'espèce réduit. Le mécanisme de réduction de 3-methyl-5-(4-phenyl-3-thioxo-3H-1,2-dithiol-5-yl)-1,3-benzoxazole-2(3H)-thione est bien régi par la diffusion.

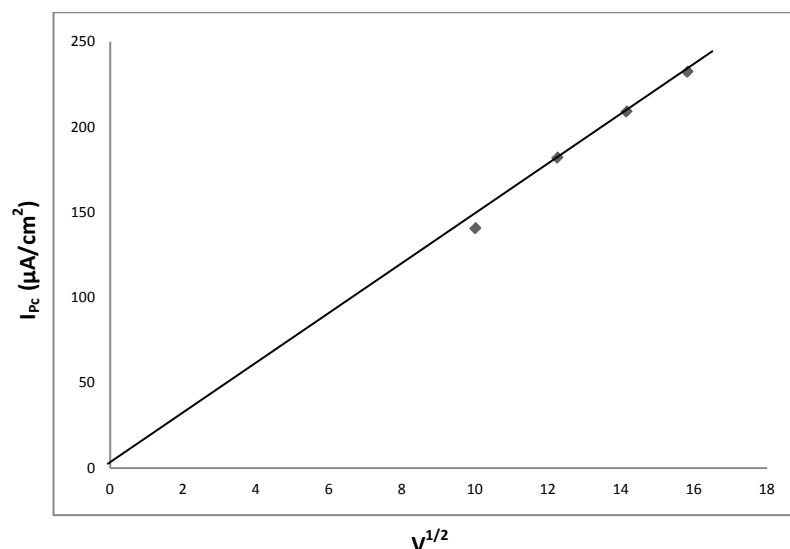


Fig (10) : Evolution de l'intensité de pic de réduction de DTT en fonction de la racine carrée de vitesse de balayage.

IV. La réactivité de cobalt sur la DTT en milieu DMF , DMF/pyridine (9/1) et acétonitrile/pyridine (9/1):

IV.1. Comportement de DTT en présence de Co en milieu DMF :

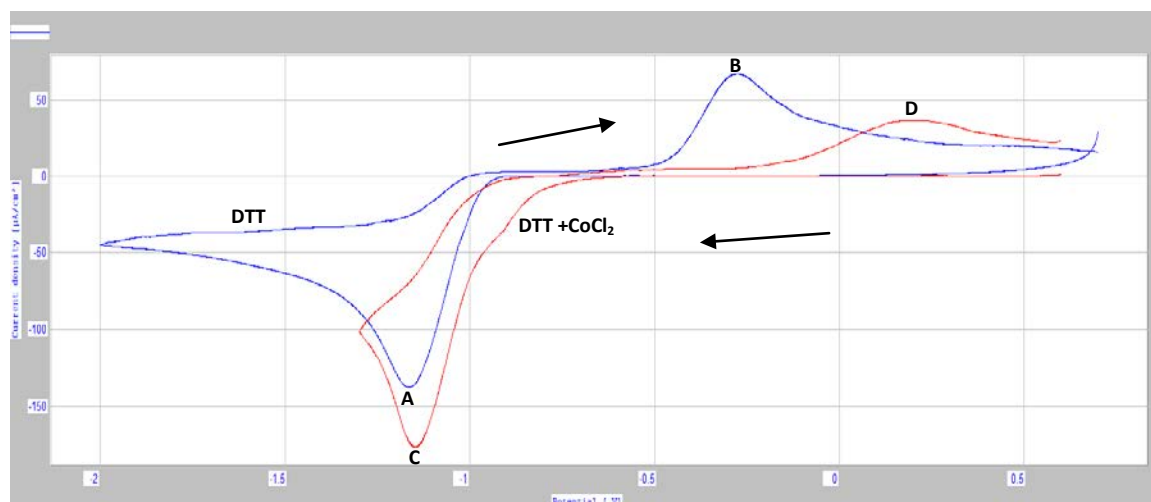


Fig 11 : voltammogramme $CoCl_2$ ($0.1mmol.L^{-1}$) + DTT ($0.25mmol.L^{-1}$) + NBu_4PF_6 à $0.1M$ en milieu DMF avec une électrode de platine ($\varnothing = 2mm$) à $v=100mv.s^{-1}$

Remarque :

- 1) Déplacement de la vague de réduction (A) à $E_{Red} = -1.17 V$ vers la position (C) à $E_{Red} = -0.14 V$.
- 2) Disparition de la vague oxydation (B) à $E_{Ox} = -0.27 V$ avec apparition de nouvelle vague de oxydation (D) $E_{Ox} = 0.22 V$.

Lors de l'addition de Co on observe, une augmentation du courant cathodique de dithiole étudié. Cette remarque nous permet de préciser le mécanisme ECE de la réduction à deux électrons des dithioles en présence de certains ions métalliques. Après le premier transfert électronique, les ions interviennent sur l'atome de soufre, ce qui entraîne une ouverture du cycle dithiolique et permet le transfert du second électron. Cette constatation vient à l'appui du mécanisme proposé (schéma 5).

En effet, selon le (schéma 5) la complexation de quelques dithiolethiones est possible dans la mesure où la réaction de coupure de la liaison S-S du cycle dithiolique est favorisée par rapport à la réaction de dimérisation, ce mène à la formation d'un dianion.

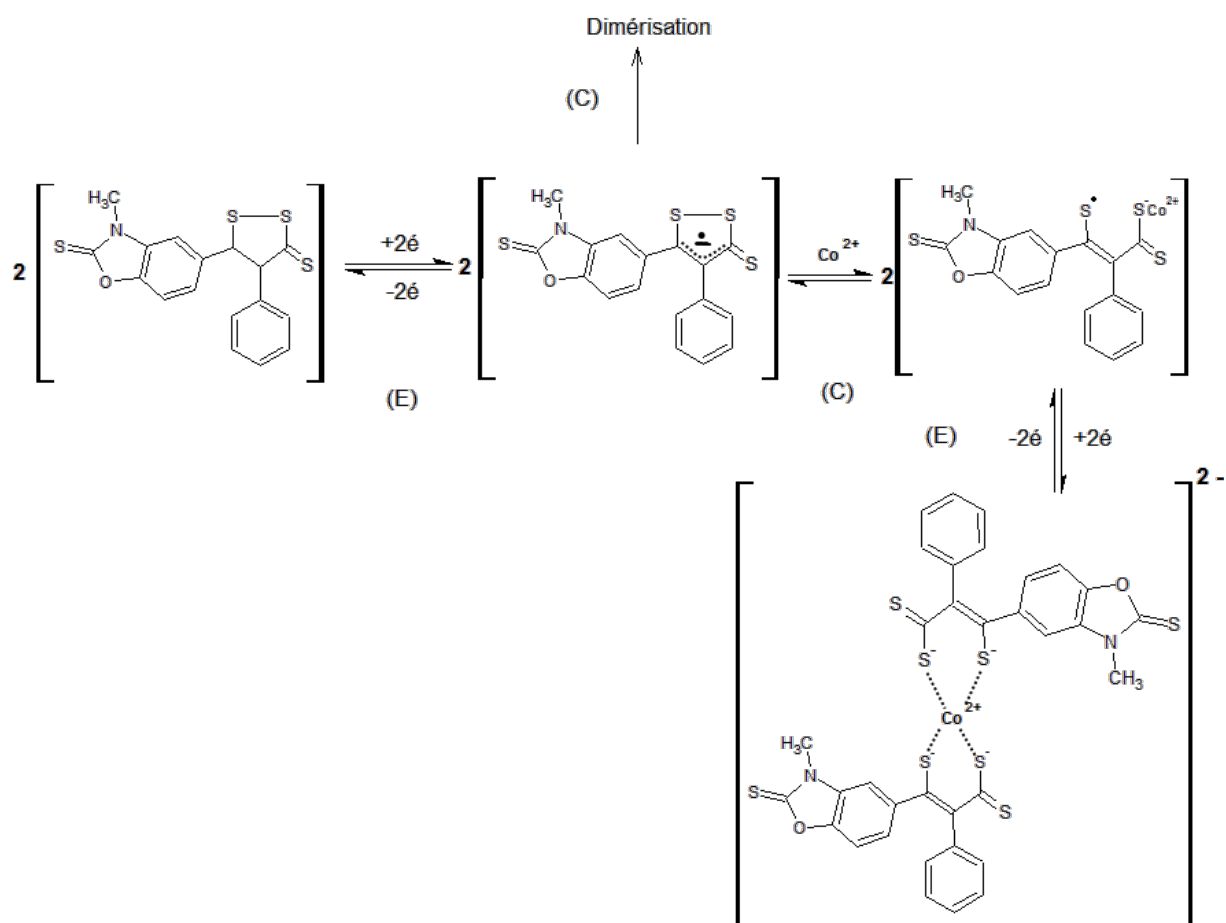


Schéma 5

L'augmentation de concentration de cobalt il apparaisse une vague de réduction (A') $E_{\text{Red}} = -0.93 \text{ V}$ et d'oxydation (B') $E_{\text{Red}} = 0.09 \text{ V}$ avec augmentation de la vague (C') Fig().

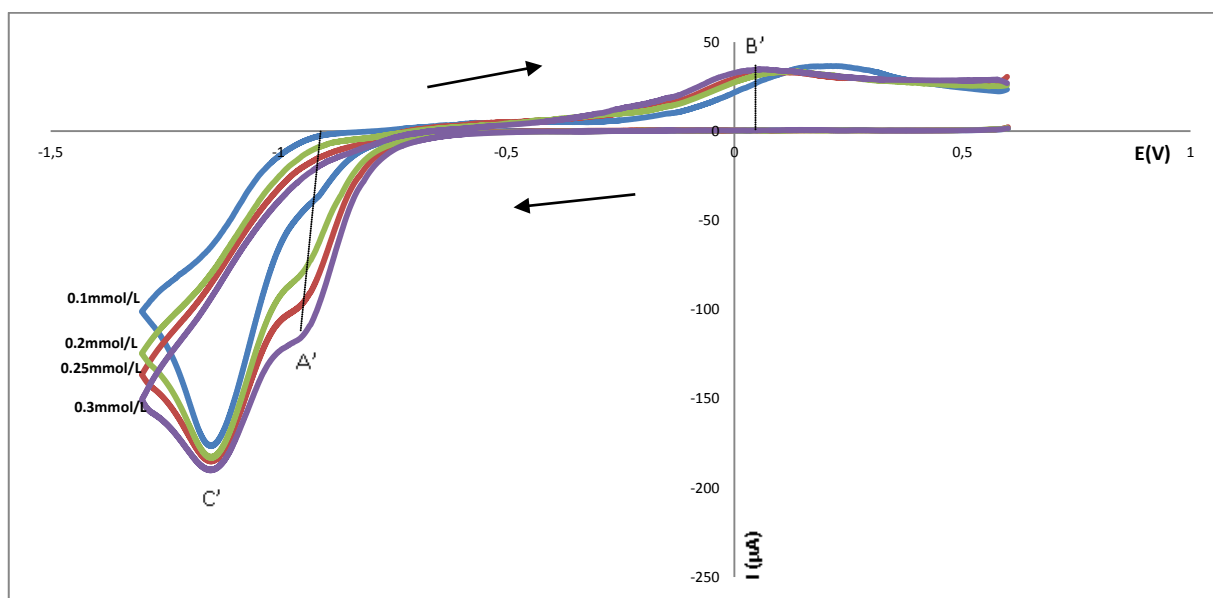


Fig 12 : voltamogramme DTT (0.25 mmol.L^{-1}) à différentes concentration $\text{Co}^{2+} + \text{NBu}_4\text{PF}_6$ à 0.1 M en milieu DMF avec une électrode de platine ($\varnothing = 2 \text{ mm}$) à $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$

La vague (A') correspond à la réduction de Co^{2+} vers Co^{1+} ce que explique la apparition de vague (B') selon la réaction suivant :

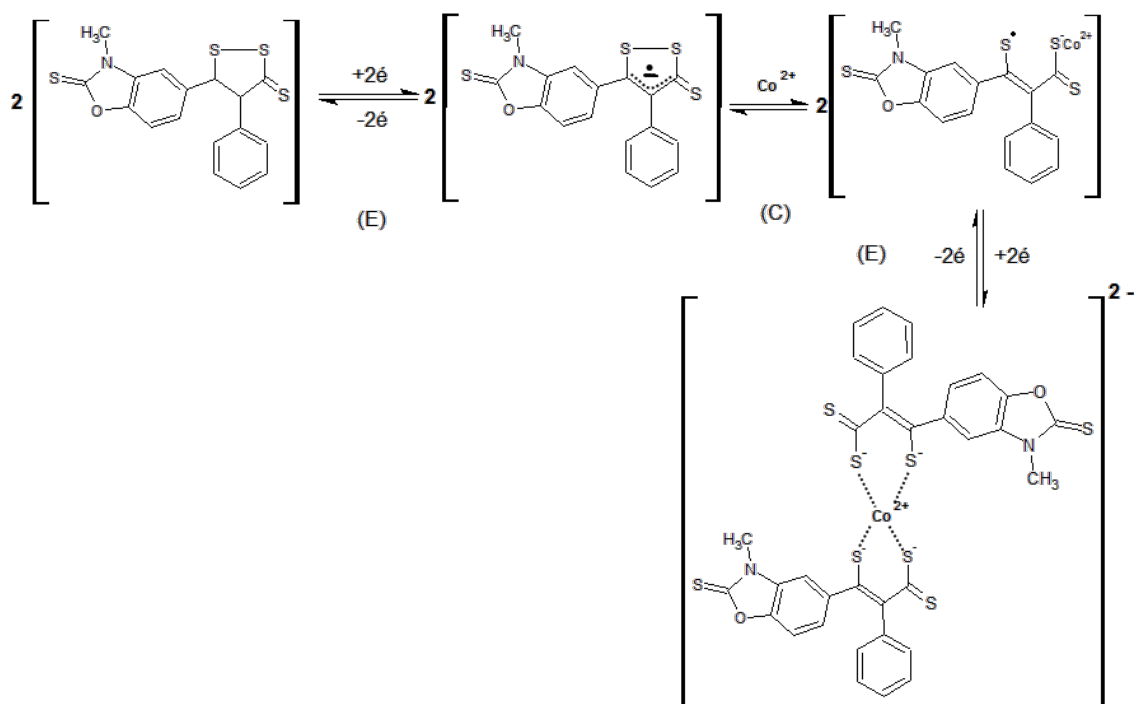
- La réduction de cobalt (A') :



- L'oxydation de cobalt (B') :



L'augmentation de Concentration de cobalt favorise la coupure de liaison (S-S) ce que implique l'interaction de deuxième électron donc le réaction sera sur une seul sens (ECE), le mécanisme propose sera (Schéma 6) :



IV.2. Réponse électrochimique de DTT en présence de Co en milieu DMF/pyridine :

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

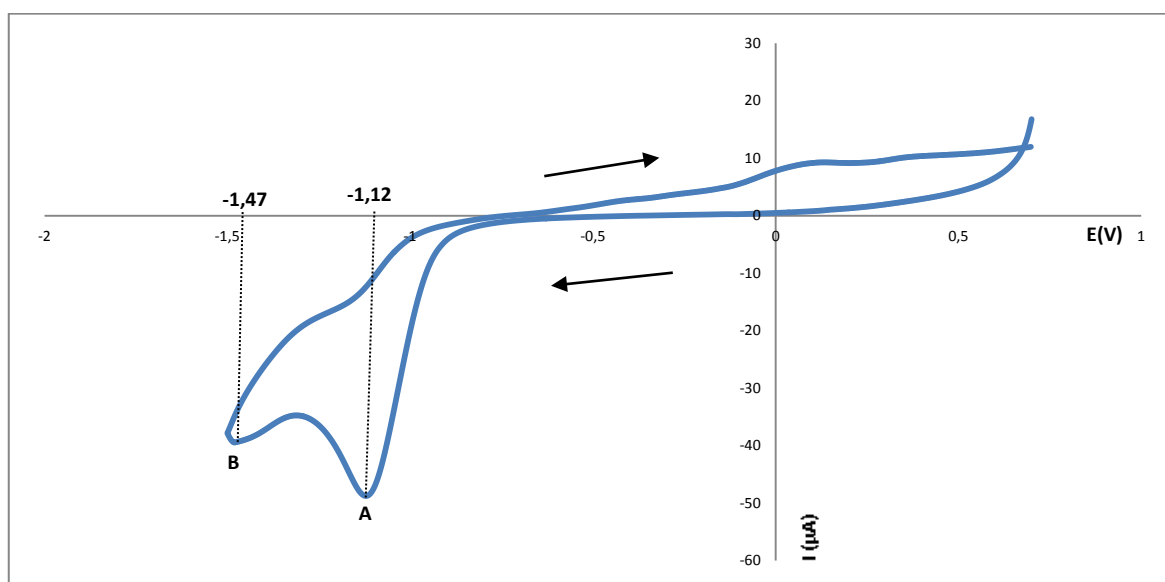


Fig 13 : voltammogramme CoCl_2 (0.1 mmol.L^{-1}) + DTT (0.1 mmol.L^{-1}) + NBu_4PF_6 à 0.1 M en milieu DMF/pyridine avec une électrode de platine ($\varnothing = 2 \text{ mm}$) à $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$

Remarque :

On observe la présence de deux vagues de réduction (A) $E_{\text{red}} = -1.12 \text{ V}$ et (B) $E_{\text{red}} = -1.47 \text{ V}$.

- 1- La vague (B) elle est identique à la pic de réduction de cobalt ($E_{\text{red}} = -1.47 \text{ V}$ trouvé dans la Fig(2)) qui correspond à la réduction de Co(II) à Co(I).
- 2- La vague (A) correspond au mécanisme de réduction proposé dans le (schéma 6) en présence de Co(II) qui n'est pas encore réduit.
- 3-

IV.3. Réponse électrochimique de DTT en présence de Co en milieu MeCN/pyridine :

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

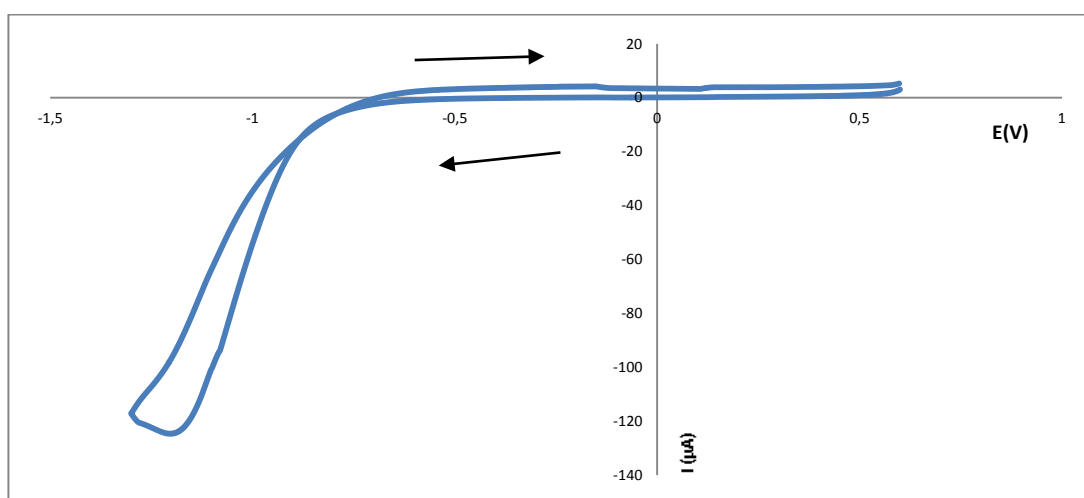


Fig 14 : voltammogramme Co^{2+} (0.1 mmol.L^{-1}) + DTT (0.1 mmol.L^{-1}) + NBu_4PF_6 à 0.1 M en milieu acétonitrile/pyridine avec une électrode de platine ($\varnothing = 2 \text{ mm}$) à $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$

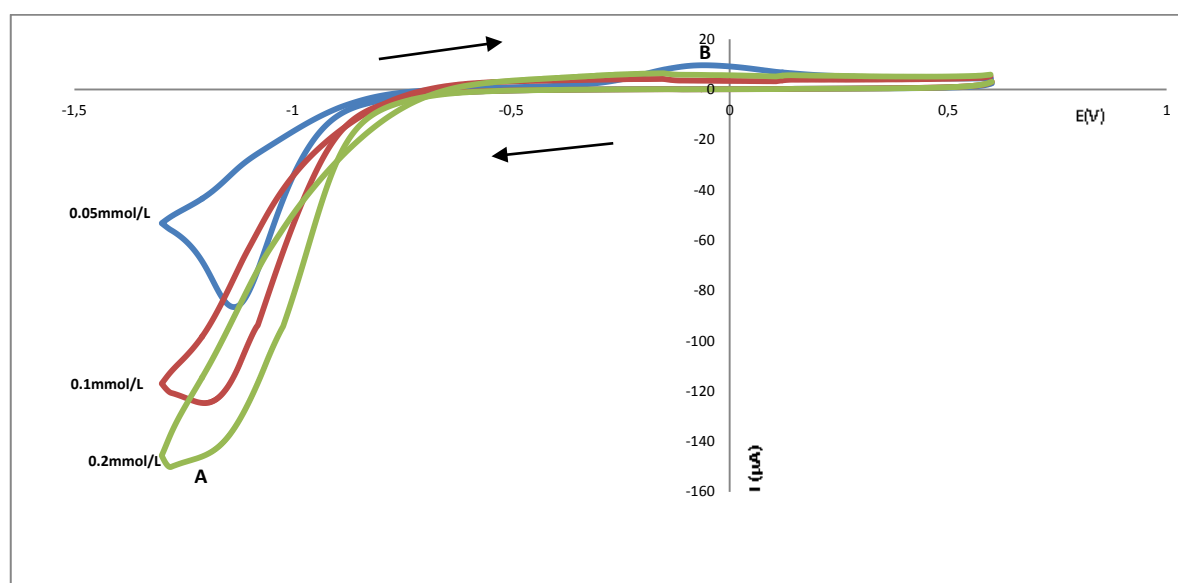


Fig 15 : voltammogramme DTT (0.25 mmol.L^{-1}) à différentes concentrations CoCl_2 + NBu_4PF_6 à 0.1 M en milieu acétonitrile/pyridine avec une électrode de platine ($\varnothing = 2 \text{ mm}$) à $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$

L'addition de quantité croissante de CoCl_2 entraîne une augmentation importante est progressive de l'intensité de pic de réduction de composé dithiolique ainsi qu'une diminution de l'intensité de pic oxydation de DTT.

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

La réaction entre le Co(I) formée à la réduction et le composé DTT est donnée selon la (schema7) proposé suivant :

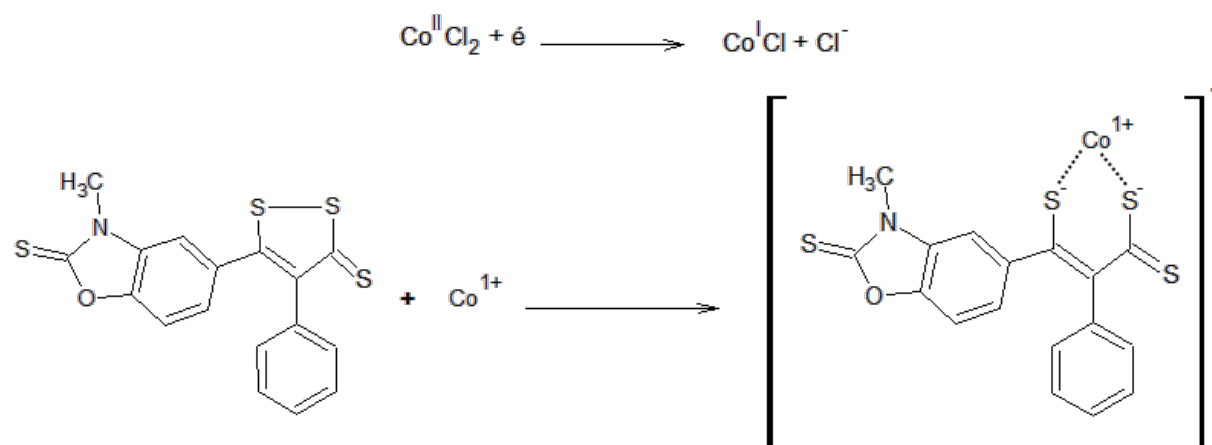


Schéma 7

V. La réactivité de cobalt sur la DTT en en presene de Zn et en milieu DMF , DMF/pyridine (9/1) et acétonitrile/pyridine (9/1):

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

V.1. En milieu DMF :

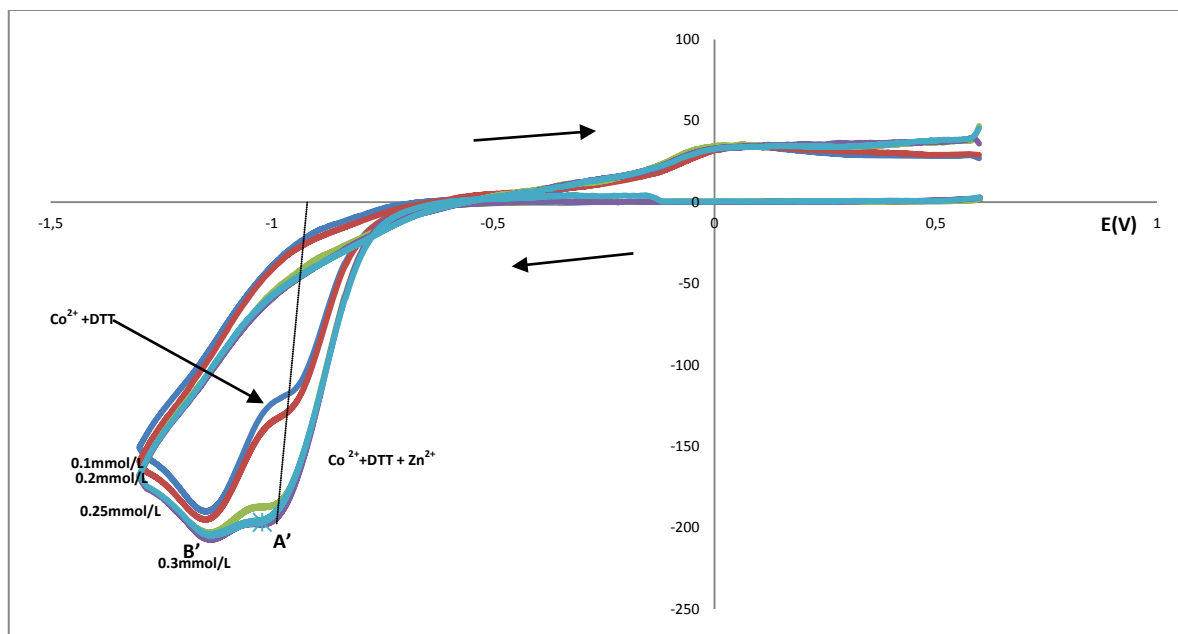


Fig 16 : voltammogramme DTT (0.25mmol.L^{-1}) + Co^{2+} (0.3mmol/L) à différentes concentration de $\text{Zn}^{2+} + \text{NBu}_4\text{PF}_6$ à 0.1M en milieu DMF avec une électrode de platine ($\varnothing = 2\text{mm}$) à $v=100\text{mv.s}^{-1}$

L'ajout de quantités croissantes de chlorure de zinc entraîne une augmentation importante est progressive de l'intensité de vague (A') de réduction Co(II) en Co(I) de façon catalytique ce que convient à la rapprocher de celle fait par **Libus**, selon la réaction suivante (schéma 8) :

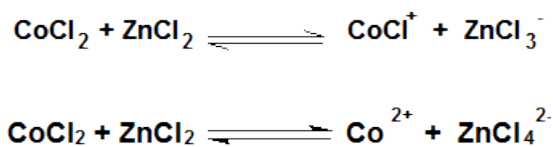


Schéma 8

V.2. en milieu DMF/pyridine (9/1) et MeCN/pyridine (9/1) présence de Zn^{2+} :

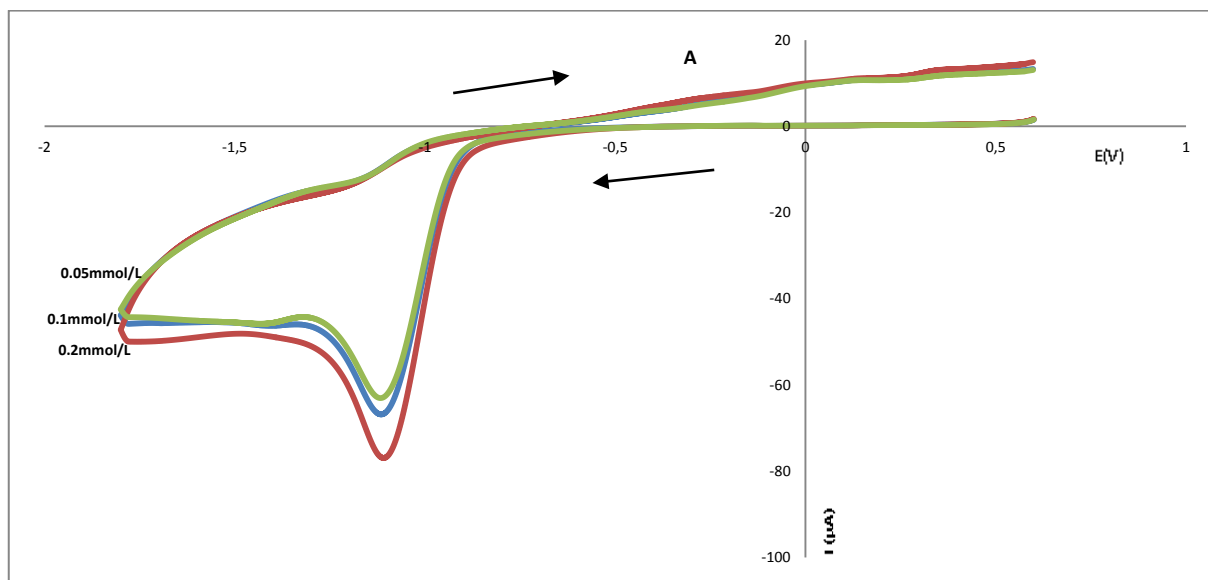


Fig 17 : voltamogramme DTT (0.1mmol.L^{-1}) + Co^{2+} (0.1mmol/L) à différentes concentration de Zn^{2+} + NBu_4PF_6 à 0.1M en milieu DMF /pyridine (9/1) avec une électrode de platine ($\varnothing = 2\text{mm}$) à $v=100\text{mv.s}^{-1}$

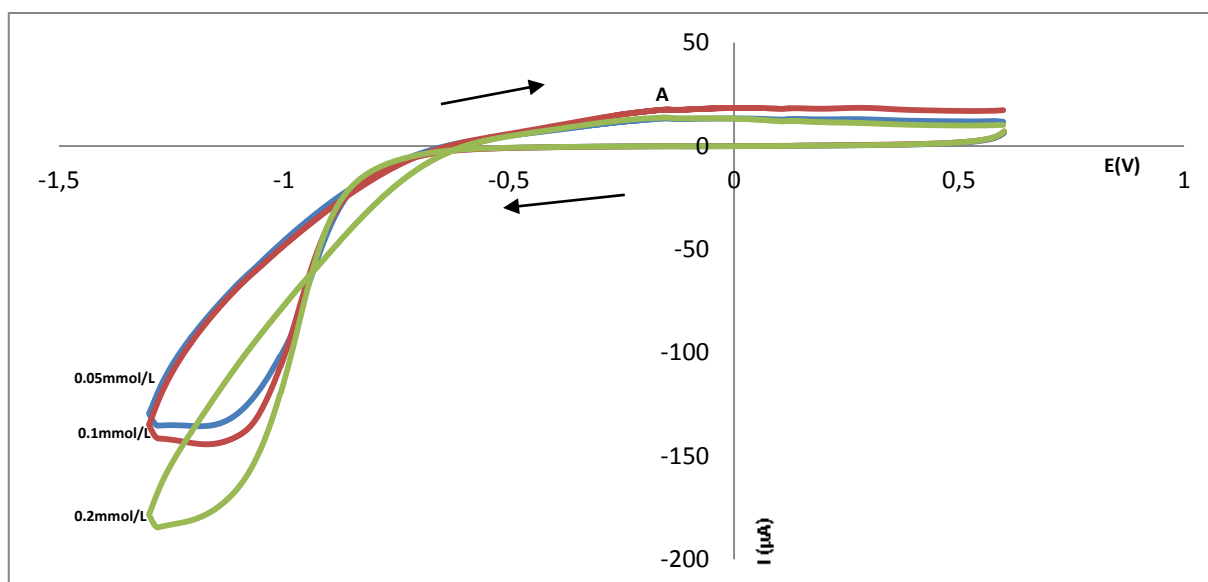


Fig 18 : voltamogramme DTT (0.1mmol.L^{-1}) + Co^{2+} (0.1mmol/L) à différentes concentration de Zn^{2+} + NBu_4PF_6 à 0.1M en milieu acétonitrile/pyridine (9/1) avec une électrode de platine ($\varnothing = 2\text{mm}$) à $v=100\text{mv.s}^{-1}$

Dans le cas d'absence de chlorure de zinc seule une partie de cobalt(II) sous forme CoCl^+ ou Co^{2+} serait réduite. En présence de ZnCl_2 cette proportion de cobalt(II) augmenterait du fait des deux équilibres (schéma 8) voir la page 46. En définitif, en milieu DMF/Pyr et MeCN/Pyr stabiliserait le Co(I) et en plus il augmenterait la quantité de complexe formée.

CONCLUSION

Conclusion :

L'objet de travail était d'étude du comportement électrochimie d'un composé dithiolique dans les milieux DMF, DMF/pyridine et acetonitrile/pyridine et de la réactivité du cobalt vis-à-vis d'un dithiolethione en absence et présence d'un second sel métallique nous avons montré qu'en milieu DMF la réduction du DTT en présence de cobalt(II) conduit à la formation d'un complexe $[\text{Co}(\text{DTT})_2]^{2-}$. Ainsi, que la présence de la pyridine dans le milieu réactionnel la réduction de sel de cobalt(II) conduit à du cobalt(I) avec la formation d'un nouveau complexe $[\text{Co}(\text{DTT})]$ ce que observé en MeCN/pyridine, par contre en milieu DMF/pyridine le potentiel de réduction de Co(II) est réduit à potentiel plus négatif que notre DTT ce que explique le comportement et similaire à celle de DMF.

Qui et s'accorde avec les résultats (article été publié³⁹)

L'ajoute de chlorure de zinc dans les trois milieux entraine une augmentation importante de proportion de cobalt(II) ce que convient à la rapprocher de celle fait par **Libus**, suivi par augmenterait la quantité de complexe formée.

REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE

REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE

- (1) Y. Zhang, R. Munday, ((*Mol. Cancer Ther*)), **7, 3470 (2008)**.
- (2) J. B. Epstein, W.E. Decoteau, A. Wilkinso, ((*Oral. Surg. Oral. Med. Oral. Pathol*)), **56,495(1983)**.
- (3) S.S. Ansher, P. Dolan, E. ((*Bueding, Hepatology*)), **3, 932 (1983)**.
- (4) J. Faust, H. Spies, and R. Mayer, ((*Z. Chem*)) ., **7, 275 (1967)**.
- (5) C. Bouillon, J. Vialle, ((*Bull.Soc. Chim. Fr*)), **45601(1968)**.
- (6) C. Metayer, G. Duguay , H. Quiniou, ((*Bull.Soc. Chim*)), *Fr.*, **4576 (1972)**.
- (7) D. S. Breslow, H. Skolnik, ((*The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Multi-Sulfur and Sulfur and Oxygen Five- and Six-Membered Heterocycles, Interscience publishers*)), New York, **347 (1966)**.
- (8) S. Palazzo, L.I. Giannola, ((*Atti Accad. Sci., Lett. Palermo*)), **132. 21 (1971)**.
- (9) J. P. Brown, T. B. Gay, ((*J. Chem. Soc., Perkin Trans*)), **1, 866 (1974)**.
- (10) N. Plavac, I. W. J. Still, M. S. Chauhan, and D. M. McKinnon, *Can.* ((*J. Chern*)), **53, 836 (1975)**.
- (11) A. R. Katritzky, ((*Advences in Heterocyclic Chemistry volume 31, ACADEMIC PRESS*)), New York, **1982**.
- (12) F. Blazy, J. Bonastre, G . Pfister-Gouillouzo, ((*Bull. Soc. Chim. Fr*)), **4247 (1968)**.
- (13) J. Maignan, J. Vialle, ((*Bull. Soc. Chim*)), *Fr.*, **2388 (1973)**.
- (14) E. Klingsberg, ((*Chemy Ind*)), **1568 (1960)**.
- (15) J. L. Charlton, S. M. Loosmore, D. M. McKinnon, ((*Can.J. Chem*)), **52,3021 (1974)**.
- (16) E. Klingsberg. ((*J. Org. Chem*)), **37, 3226 (1972)**.
- (17) A. R. Karuri, Y. Huang, S. Bodreddigari, C. H. Sutter, B. D. Roebuck, Kensler, T. W. Sutter, T.R., ((*J. Pharm. Exp. Therap*)), **317, 61 (2006)**.
- (18) S.R . Bhhring-Kuhlmei,((*Med. Actual*)), **14, 229 (1978)**.
- (19) P. K. Misrd, S. C. Misra, R. M. Mohapatra, A. S. Mittra, ((*J. Indian Cliem. Soc*)), **61, 404 (1979)**.
- (20) J. Ponchet, E. Ventura, G. Berthier, G. Auge, ((*phytiatr. –Phytopharm*)), **14, 133 (1965)**.
- (21) M. Barreau, C. Cotrel, C. Jeanmart, *Ger. Offen. Patent 2,627,211*; ((*Chem. Absrt*)), **(1977)**.
- (22) B.Tremillon, ((*Electrochimie analytique et réactions en solution*)) Tome2 Paris ; Ed. Masson et Cie, **p83 (1993)**

- (23) K. Grosser, ((*Cyclic voltammetry simulation and analysis of reactions mechanisms*)), VCH Publishers (1993)
- (24) W.H. Reinmuth, ((*J. Am. Chem. Soc.*)), **79, 6358 (1957)**
- (25) H. Matsuda, Y. Ayabe, ((*Zeit-Elektrochem.*)), **59, 494 (1955)**
- (26) T. Yamada, T. Osa and T. Matsue, ((*Chem. Lett.*)), 1611 (1987)
- (27) J.Y. Lee and T.C. Tan, ((*J. Electrochem. Soc.*)), **137 1402 (1990)**
- (28) L. M. Abrantes et J. P. Corriera ; ((*J. Surf. Coat. Tech.*)), **107 142 (1998)**
- (29) R.S. Nicholson, ((*Anal. Chem.*)), **37(11), 1351 (1965)**
- (30) F. Bedioui, ((*Voltampérométrie. Théorie et mise en oeuvre expérimentale, technique de l'ingénieur*)), réf : **P2126.**
- (31) J. Wang, ((*Analytical Electrochemistry*)), 2nd Edition, Wiley-VCH (2000)
- (32) R.E. White, J.O.M. Bokris, B.E. Conway, E. Yeager, ((*Comprehensive treatise of electrochemistry*)), Plenum Press, **Vol 8, (1984)**
- (33) Emilie Sibottier, ((*Thèse Doctorat Université Henri Poincaré*)), Nancy- université **230 (2007)**
- (34) A.J. Bar, L.R. Faulkner, ((*Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, 2nd Edition*)), John Wiley and Sons Publishers (2001)
- (35) E. DEUNF, ((*Préparation, Caractérisation et Activation Electrochimique de Nouveaux Complexes Métallo-Cyclodextrines*)), THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE, (2010)
- (36) S. SEKA, ((*THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE*)) PARIS XII, (2004)
- (37) **S. Shivhare , M. Dave Gautam**, ((*Journal of Current Pharmaceutical Research*)) **2011 ;6 (1): 28-32**
- (38) W. Libus, D. Puchalska, T. Szuchnika, ((*J. Phys. Chem.*)), **1968, 72, 2075**
- (39) S. Seka, O. Buriez, J. Périchon, ((*Chem. Eur. J.*)), **2003, 9, 3**

Résumé

La chimie organométallique a connu une très grande importance, si on considère son rôle joué dans différents domaines tel que la chimie, médecine, environnement, catalyse

Dans notre travail, nous avons étudié l'interaction entre un composé dithiolique et un métal par méthode électrochimique dans différents milieux: DMF, DMF/Pyr et acétonitrile/Pyr en présence et en absence d'autre sel de métal ($ZnCl_2$).

La technique choisie est la voltamétrie cyclique.

Nous avons vu l'activation des sels de métaux, et nous allons proposer des mécanismes.

Mots clés : dithiole-thione , cobalt, sels de métaux, voltamétrie cyclique.

ملخص

الكيمياء العضوية المعدنية ذات أهمية كبيرة , فلها دور كبير في مختلف المجالات مثل: الكيمياء , الطب , البيئة , التحفيز ...

في عملنا هذا , قمنا بدراسة تفاعل بين مركب ديثيوليك مع معدن باستخدام الطريقة الكهروكيميائية في مختلف المحاليل العضوية (ثنائي ميثيل الفورماميد , ثنائي ميثيل الفورماميد/بيريدين و اسيتونيتريل/بيريدين) في حالتي وجود و غياب ملح معدني ثاني ($ZnCl_2$).

التقنية المختارة هي الفولتميتري - دوري.

سوف نراقب فاعلية الاملاح المعدنية و سنقترح الالية لكل تفاعل كيميائي.

الكلمات المفتاحية : ديثيول- تيون , كوبالت , املاح معدنية , الفولتميتري - دوري.

