

République algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université Mentouri - Constantine
Faculté des Sciences Exactes
Département de Chimie

N° d'ordre :.....

Série :.....

MEMOIRE DE MAGISTER

Option : *Chimie d'analyse, synthèse et environnement.*

Présenté Par

M^r : BOUCHEMA ADLENE

ETUDE ELECTROCHIMIQUE DES DERIVES DE LA NITROPYRIDINE

Soutenu le 04/11/2008 devant le jury composé de :

A.HOUAM

Professeur à l'Université Mentouri de Constantine

Président

C.MOUATS

Professeur à l'Université Mentouri de Constantine

Rapporteur

ALI KHOUDJA

Professeur à l'Université Mentouri de Constantine

Examineur

Dédicace

Ce mémoire est dédié à :

Mon très cher papa SALAH

Je voulais qu'il soit là pour me féliciter !!!

Ma très cher mère TOURKIA

Parce qu'elle est plus que ma mère

Mon oncle TAYEB

Mon grand père KHELLAF

*Mes frères et soeurs FAIZA, CHIHAB, AMEL,
KHALIL, MAHDI, LOUBNA
FADI*

*Mes cousins HAMOUDI et ABD EL MALEK ainsi
que leurs familles*

*Mes cousines et ma tante KHADRA ainsi que
leurs familles*

Et tous ceux qui me sont chers.

REMERCIEMENT

Tout d'abord je tiens à exprimer mes profonds remerciements à monsieur C .MOAUTS professeur à l'université Mentouri Constantine pour l'aide compétente qu'il m'a apportée, pour avoir motivé mon goût d'étudier la l'électrochimie organique pour m'avoir fait l'honneur d'examiner ce mémoire en qualité de rapporteur.

J'exprime aussi ma gratitude à monsieur A.HOUAM professeur à l'université Mentouri de Constantine pour l'intérêt qu'il a témoigné pour ce travaille en acceptant de présider ce jury.

A Mr ALI KHOUDJA professeur à l'université Mentouri de Constantine, pour avoir accepter de faire partie des membres de ce jury.

Cette thèse n'aurait pas pu s'écrire sans l'appui moral, de mes amis collègues *A.BENSEGUENI, H. HAMZA, B. RAOUF, T. BILAL, T. REZAK, A. AHMED, B.FARES, R. BENSOUICI et K. DJAMIL* qui m'ont toujours encouragé.

Un spécial remerciement pour, Mr DOUADI professeur à l'université de SETIF et son étudiant DJAMEL DAOUD, ainsi que mes amis du quartier BAB EL KANTARA.

Une pensée émue pour *M.CHAGUER, T.BENMECHRI, N.BOUCHEKRI, M.ZATER, H.BOUGUERIA, N.BENAROUS, S.FAREH, N.BOUDRAA* et tous les membres de notre grand laboratoire.

Enfin, je tiens à réservé un grand merci pour les travailleurs de NAFTAL Centre de Formation El Khroub, à leurs tête le directeur des centres de formation Mr HAMZA, M^{me} BENNACER et tout le personnel du département Ingénierie de formation, BADAOUI et tout le personnel du Département Administration et Finance. Et spécialement LYES, BRAHIM, SAMY, YAZID, KAMEL, ZOUBIR, MOUNIR, MAMDOUH, KHALED, YAKOUB, NACER, AZEDDINE, BOULAHIA.

Je les remercie tous et souhaite que la lecture qui s'offre à leur curiosité leur procure la satisfaction qu'ils espéraient.

TABLE DES MATIERES

Introduction Générale.....	1
Chapitre I : Techniques électrochimiques	
Polarographie	
<u>Introduction.....</u>	
1- Présentation générale.....	3
1-1 Origine et perspectives	3
1-1-1 Performances de la méthode.....	3
1-2 Électrode à gouttes de mercure.....	4
1-2-1 Description de l'EGMC	4
1-2-2 Caractéristiques géométriques de l'EGMC.....	6
1-2-3 Durée de vie de la goutte	7
2- Principe du tracé des polarogrammes	8
2-1 Application du potentiel et appareillage	8
2.2 Domaine d'électroactivité	9
3- Loi de diffusion et mécanismes réactionnels.....	10
3-1 Conditions d'établissement du régime diffusionnel	10
3-2 Diffusion linéaire	11
3-3 Diffusion sphérique	12
3-4 Diffusion dans le cas de l'électrode à gouttes de mercure	12
4- Mécanismes cinétiques	13
4-1 Mécanisme C-E.....	13
4-2 Mécanisme E-C.....	14
4-3 Mécanisme E-C-E	15

4-4	Autres mécanismes	15
4-4-1	Mécanisme de dimérisation	15
4-4-2	Mécanisme de dismutation.....	16
	Références :.....	17
 Voltampérommetrie		
	Introduction	18
	1- Phénomènes couplés au transfert électronique	21
	2- Caractéristiques courant-potential à une électrode solide	22
2.1	Principe de la production des réactions électrochimiques.....	22
2.2	Analyse du transfert électronique simple : loi de Butler-Volmer...	24
2.3	Transfert électronique simple et intervention du transport de matière	26
2.3.1	Régime de diffusion naturelle pure.....	28
2.3.2	Étude des réactions chimiques couplées au transfert de charge en régime de diffusion pure	30
2.3.2.1	Cas d'une réaction chimique consécutive à un échange électronique rapide (ErC).....	30
2.3.2.2	Cas d'un système ErCr.....	30
2.3.2.3	Cas d'un système ErCi.....	32
2.3.2.4	Cas d'une réaction chimique irréversible consécutive à un change électronique Quasi rapide (EqCi).....	34
2.3.2.5	Cas d'une réaction chimique réversible précédant l'échange électronique rapide (CrEr).....	35
2.3.2.6	Cas d'un double transfert électronique avec étape chimique intermédiaire (ECE).....	36
	Référence	39

Chapitre II

Bibliographie/synthèse organique

Introduction.....	40
Recherché bibliographique partie organique	41
Références	44
Application de la RMN à la détermination des structures.....	45
Infra Rouge.....	45
Protocole à suivre pour l'Interprétation des spectres Infra rouge.....	45
Point de fusion.....	45
Synthèse des produits dérivés de la nitropyridine.....	46
Introduction.....	46
I- Préparation des esters α,β -insaturés 3a-b.....	47
I.1. Préparation du sel de phosphonium.....	47
I.2. Préparation du phosphorane stabilisé (ylure de phosphore).....	48
I.3. Préparation des esters α,β -insaturés "Réaction de Wittig"	49
II- Nitration des dérivés de la pyridine.....	52
III-Spectroscopie des produits nitrés.....	54
Référence.....	56

Chapitre III

Etude Electrochimique des dérivés de la nitropyridine

Voltamperométrie	57
1-Description.....	57
2-Composantes de la cellule électrochimique.....	58
3-La solution électrochimique.....	58

4-Solvants.....	58
5-L' électrolyte support.....	58
References.....	62
6-Réduction de 3-nitropyrdine-4carboxaldehyde.....	63
7-Oxidation de 3-nitropyrdine-4-carboxaldehyde.....	66
8-Réduction du (2E)-4'-(pyridin-4-yl) acrylate de méthyle: 4a.....	67
9-Réduction du (2E)-3-(Nitropyridin-4'-yl) acrylate d'éthyle: 4b.....	70
Conclusion.....	
Polarographie.....	
10-(2E)-4'-(pyridin-4-yl) acrylate de méthyle: <u>4a</u>	73
11-(2E)-3-(Nitropyridin-4'-yl) acrylate d'éthyle: <u>4b</u>	76
Conclusion.....	79
Résumé	80

Introduction générale

Ce que nous appelons électrochimie organique aujourd'hui a été développé par l'école Chéque (Czech) de polarographie, ses éléments ont montrés que les réactions à la surface d'une électrode de plusieurs composés organiques sont associées à des réactions chimiques qui apparaissent en solution. Néanmoins la polarographie était connue particulièrement pour sa capacité de détecter les intermédiaires à courte durée de vie dans les différentes réactions qui se passent à la surface d'une électrode.

Pendant la période de découverte du développement du processus BAIZER, l'électrohydrodimerisation de l'acrylonitrile, la voltammétrie cyclique avait émergé comme un outil important dans l'investigation qualitative et quantitative pour les mécanismes des réactions sur l'électrode. Plusieurs chercheurs ont contribué au traitement théorique des mécanismes en traitant les réactions chimiques du 1^{er} et 2^{ème} ordre, les résultats ont été largement utilisés dans l'élucidation des mécanismes réactionnels, en incluant la dimérisation réductive électrolytique

Les réactions de clivage, incluant plusieurs radical- anions et cations sont des exemples où l'électrochimie a jouée un rôle très important, ces réactions se réalisent en deux étapes : formation de l'espèce réactive suivi par clivage.(1)

Les réactions électrochimiques et les mécanismes en électrochimie organique

L'impact de l'électrochimie organique sur la chimie organique synthétique a une grande histoire qui a commencé avec la réaction de KOLBE, dans les débuts des années 1900 les méthodes électrochimiques des transformations oxydatives et réductive des groupements fonctionnels était activement persuadé,

Les processus électrochimiques utilisent l'électron comme réactif et évitent les oxydant ou les réducteurs chimiques. Dans une cellule électrochimique chaque étape d'oxydation sur l'anode doit être accompagnée par une réduction sur la cathode.

Durant une oxydation, tout ce qui évolue sur la surface de l'électrode est en effet une consommation du réactif. La réaction cathodique peut être contrôlée pour donner le produit désiré.

Durant le processus de, réduction cette consommation du réactif est produite sur la surface de la cathode, il peut être l'Oxygène de l'atmosphère.

La première espèce réactive à générer est soit un ion radical délocalisé ou un radical formé par clivage de la liaison σ , les deux avec un ion. Le premier radical formé peut être converti plus tard à des ions par transfert électronique. Ainsi l'électrochimie organique nécessite une étude des réactions des radicaux et des ions intermédiaires. Le transfert électronique sur la surface de l'électrode est une réaction où l'intermédiaire subit une réaction chimique dans la solution.

Les deux méthodes (polarographie et voltampérométrie cyclique) sont utilisées dans notre travail pour pouvoir déterminer des intermédiaires dans la réduction de quelques dérivés de nitropyridine.(2)

Nous commençons notre mémoire par le chapitre Techniques électrochimiques où la polarographie et la voltampérométrie cyclique sont les deux techniques détaillées ;

incluent dans ce chapitre les lois de diffusion et les mécanismes réactionnels ainsi que principe de la production des réactions électrochimiques, le régime de diffusion pure (régime de notre suivi dans notre travail) à été principalement détaillé.

Le deuxième chapitre concerne la synthèse organique des produits de départ et les produits nitrés ou cherchés ainsi que leurs spectres IR et RMN sans oublier la recherche bibliographique.

Dans le troisième chapitre nous présentons l'étude électrochimique des dérivés de la nitropyridine ; les résultats la voltampérommétrie cyclique des produits nitrés réalisée au niveau du laboratoire d'électrochimie de l'université de Sétif en milieu qui n'est totalement déshydraté, ainsi que leurs polarographie réalisé à l'université de Rennes.

References:

- (1) Dennis H.Evans, abs . 752, 205th meeting, 2004 the Electrochemical society, Inc.
- (2) Introduction du livre « Electrochemical reactions and mechanisms in organic chemistry

Chapitre I

POLAROGRAPHIE

Introduction :

Le terme polarographie est réservé à l'étude par voie électrochimique des réductions et des oxydations d'espèces en solution au moyen d'une électrode à gouttes de mercure. Les méthodes similaires utilisant une électrode solide sont regroupées sous le vocable voltampérométrie (ou voltammétrie), et la distinction n'est liée qu'à la nature de l'électrode, car la méthodologie est identique.

Si l'électrode à gouttes de mercure s'est à ce point différenciée des autres électrodes conductrices solides, c'est qu'elle jouit de propriétés bien particulières parmi lesquelles on relèvera que le mercure est liquide à température ordinaire, qu'il forme aisément un certain nombre d'amalgames avec les métaux et qu'il permet des réductions à des potentiels très négatifs par rapport à une électrode de référence usuelle comme celle au calomel saturée en KCl, réductions qui sont impossibles à réaliser sur platine ou carbone vitreux. Cette étendue des potentiels d'exploration est naturellement influencée par le pH, l'électrolyte support ou le solvant, qui peuvent la limiter, mais un autre avantage important du mercure réside dans le fait qu'à chaque goutte correspond une nouvelle électrode, identique à la précédente au point de vue géométrique, mais ne gardant pas mémoire du phénomène électrochimique ayant affecté les gouttes antérieures.

1- Présentation générale

1-1 Origine et perspectives :

Le champ d'application de la polarographie a d'abord été celui de la chimie des solutions aqueuses de cations métalliques parfois complexés. Rapidement, il est apparu que de nombreuses molécules organiques étaient électroréductibles, telles que les sucres, certains aldéhydes, les composés nitrés, etc., non seulement dans l'eau mais aussi dans un grand nombre de solvants dont les plus utilisés sont le diméthylformamide, l'acétonitrile, le diméthylsulfoxyde, etc., Tandis que d'autres, comme l'acide fluorhydrique anhydre ou l'ammoniac liquide restent d'un emploi délicat.

1-1-1 Performances de la méthode :

L'évaluation des performances d'une méthode se fait en considérant la précision et la reproductibilité des mesures, le pouvoir séparateur, la sélectivité et la limite de détection.

Précision :

La technique polarographique est très précise aux faibles (10^{-6} M) et aux fortes concentrations (5×10^{-3} M), sous réserve que certaines précautions soient prises.

L'influence de la température se manifeste par une variation de 1 à 2 % de la valeur de l'intensité par degré.

Pour que le potentiel de l'électrode de référence soit lui-même constant, il est recommandé d'employer des électrodes ayant l'élément de référence immergé dans la solution analysée. L'ensemble formé par la cellule et les accessoires peut être considéré comme isotherme après dix minutes vers 25°C. Si la température d'étude est plus élevée, le temps peut être long et il faut s'assurer que le barbotage d'azote destiné à éliminer l'oxygène n'apporte pas de variations appréciables du volume de la solution et de la température. En règle générale, l'azote est préalablement saturé en solvant dans un flacon laveur placé en amont de la cellule.

La précision de la polarographie classique est alors meilleure que 0,5 %, pour un capillaire de bonne qualité. En effet, si l'on se reporte à l'équation d'Ilkovic .

L'erreur la plus importante qui peut être commise provient de la précision avec laquelle on mesure le courant au plateau et le courant de base (qui est ensuite soustrait sur les enregistrements).

Pouvoir séparateur :

Une vague est parfaitement définie par son potentiel de demi-vague, le courant au pied de la vague et le courant au plateau. Si une seconde vague suit la première, le courant de base de la seconde est le plateau de la première en vertu de l'additivité des courants. On voit donc que la séparation des vagues va être essentiellement gouvernée par l'aptitude que l'on aura à observer ce plateau intermédiaire

1-2 Électrode à gouttes de mercure :

Il est fréquent de distinguer l'Électrode à Goutte de Mercure Croissante et l'électrode à goutte de mercure pendante. Pour simplifier l'écriture, on notera EGMC la première et EGMP la seconde. En effet, si dans les deux cas la nature de l'électrode est la même, l'utilisation est différente. L'EGMC est seule employée en polarographie

classique, alors que l'EGMP sert aux études en polarographie à balayage linéaire et en analyse par redissolution (1).

1-2-1 *Description de l'EGMC :*

L'EGMC est réalisée à partir d'un tube capillaire de verre, de faible diamètre interne (10^{-5} à 10^{-4} m) et dont la longueur varie en règle générale de 5 à 20 cm. Le tube capillaire est prolongé par un tuyau souple et un réservoir de dimensions suffisantes pour que l'écoulement du mercure au cours de l'expérience n'en affecte pas le niveau (figure 1). Le réservoir peut être balayé par l'azote pour éviter que le mercure ne s'oxyde à l'air, mais la volatilité non négligeable du mercure fait souvent préférer une mise à l'air, qui se traduit par une lente oxydation en surface non nuisible à court terme (jusqu'à un mois environ).

La hauteur usuelle de la colonne de mercure est comprise entre 30 et 70 cm, comptée à partir du sommet du capillaire

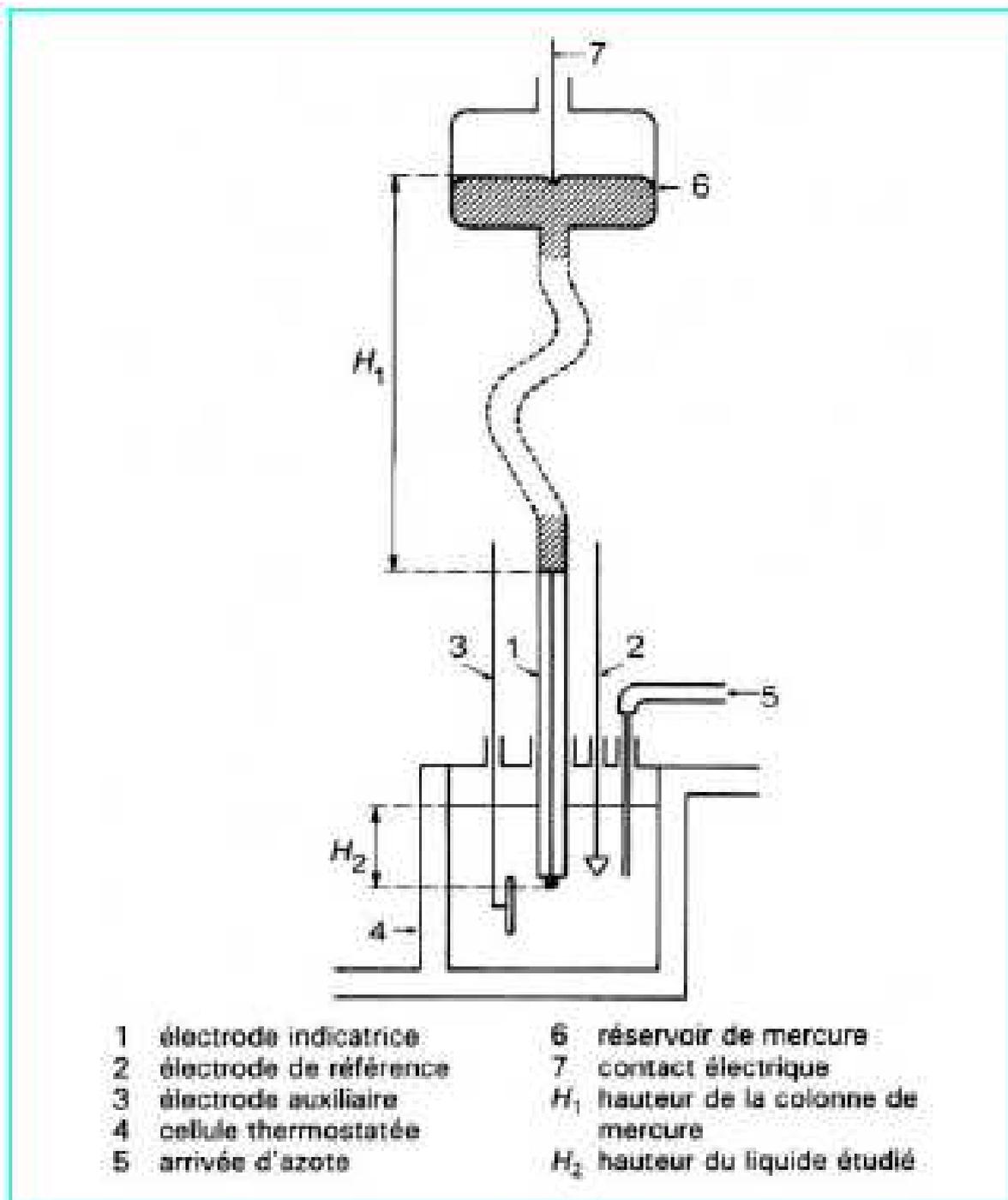


Figure 1 – Schéma conventionnel d'une cellule polarographique

1-2-2 Caractéristiques géométriques de l'EGMC

Le calcul de la durée de vie de la goutte de mercure issue d'un tube capillaire en partie immergé dans un liquide peut être fait au moyen de l'équation de Poiseuille

(2), On rappelle que :

$$Q_v = \frac{\pi \Delta p r_c^4}{8 \ell \eta} \quad (1)$$

Avec :

l longueur de tube

Δp Différence de pression entre le sommet et la base du tube capillaire,

Q_v Débit-volume

r_0 Rayon interne du capillaire

η Viscosité dynamique.

Dans le cas du système d'unités CGS, η s'exprime en poise (P), et dans celui du système SI en pascal · seconde (Pa · s).

Si H_1 et ρ_1 sont respectivement la hauteur de la colonne et la masse volumique du mercure, H_2 et ρ_2 celles du liquide étudié, comme indiqué sur la figure 1, la différence de pression est :

$$\Delta p = (H_1 \rho_1 - H_2 \rho_2) g \quad (2).$$

Avec g accélération de la pesanteur.

Le volume V de la goutte en fonction du temps t s'exprime selon :

$$V = \frac{4}{3} \pi r_0^3 = Q_v t \quad (3)$$

Avec r_0 rayon de la goutte.

Il est d'usage en polarographie d'utiliser le débit-masse Q_m , défini selon

$$Q_m = Q_v \rho_1$$

Cela vient du fait que Q_m s'estime aisément par simple pesée (donc avec précision) d'une quantité écoulee sur une période donnée.

Comme, en électrochimie, les courants sont toujours proportionnels à la surface A de l'électrode, celle-ci est calculée en assimilant la goutte à une sphère :

$$A = 4 \pi \left(\frac{3 Q_m t}{4 \pi \rho_1} \right)^{2/3}$$

(4)

Numériquement, il vient :

$$A = 0,8515 (Q_m t)^{2/3}$$

En polarographie classique, la vitesse de croissance de la goutte joue un grand rôle et peut être représentée par la dérivée dA/dt de la surface A .

1-2-3 *Durée de vie de la goutte :*

On constate en utilisant l'EGMC dans différents milieux que la durée de vie de la goutte peut être très variable. Cela a été reconnu depuis très longtemps et a fait l'objet de nombreuses études.

Trois facteurs sont particulièrement influents : le solvant, la présence d'agents tensioactifs et le potentiel appliqué. Cependant, lorsque ces éléments sont fixés, la chute de la goutte apparaît très régulière, car l'arrachement se produit lorsque la masse de celle-ci est égale aux forces de rétentions, qui sont directement proportionnelles aux tensions superficielles mercure-verre et mercure-solvant.

2- Principe du tracé des polarogrammes :

En polarographie classique, le potentiel est imposé et le courant mesuré en relation directe avec lui. Cela conduit à des courbes dites *intensité-potentiel*, qui ont reçu le nom de *polarogrammes*.

2-1 *Application du potentiel et appareillage :*

Le potentiel appliqué à l'électrode indicatrice E_{ind} est fourni par un potentiostat conçu pour le désormais classique montage à trois électrodes, dont un schéma est donné sur la figure 3.

La description du fonctionnement d'un tel potentiostat est simple (3). Le courant ne circule qu'entre les électrodes indicatrice et auxiliaire.

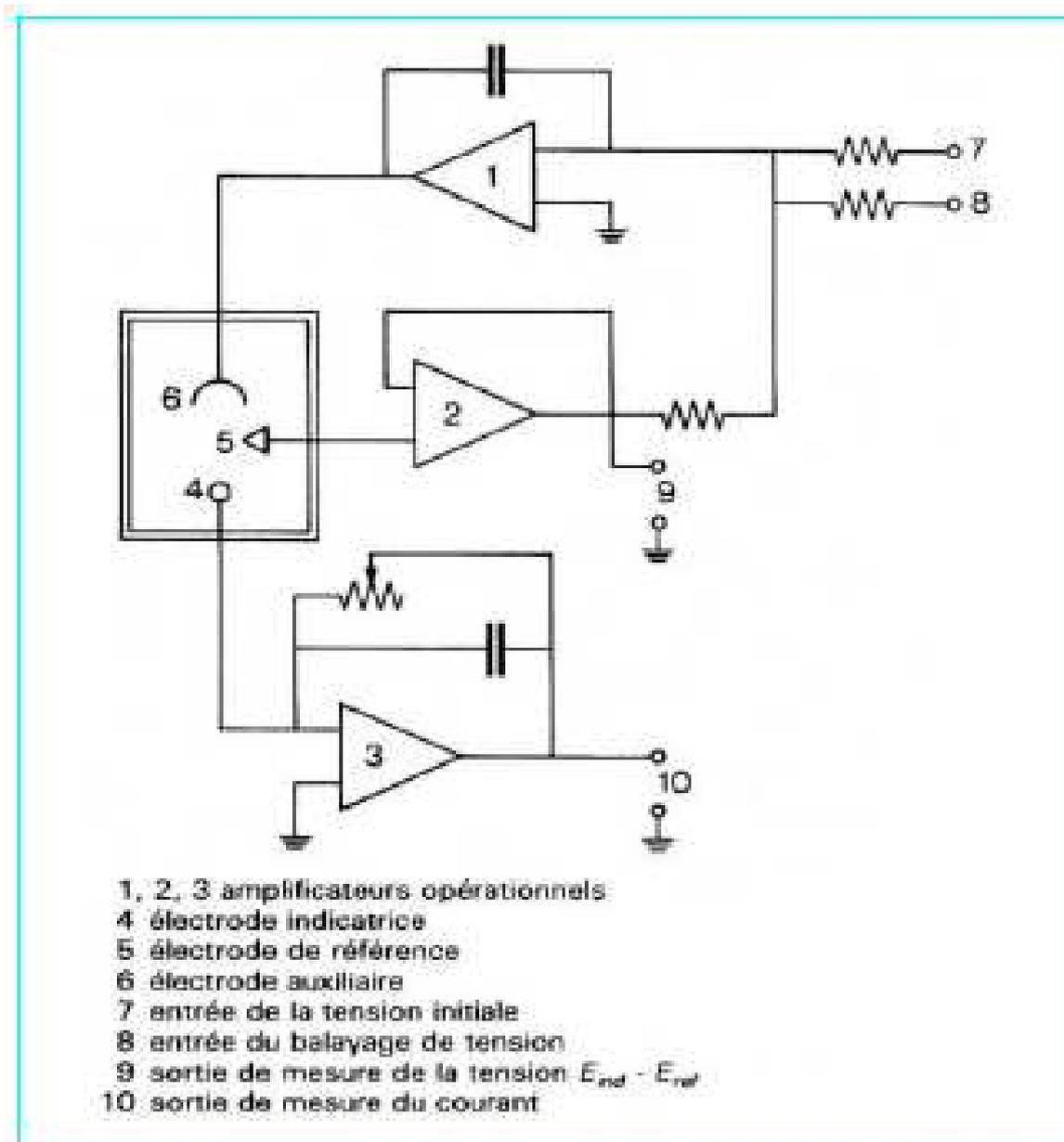
La tension appliquée entre les électrodes indicatrice et de référence est de :

$$E_{ind} - E_{ref} = E_i \pm V t$$

Avec E_{ref} potentiel de l'électrode de référence,

V vitesse de balayage des potentiels.

Le signe **+ ou -** indique que le balayage peut se faire dans les sens anodique ($v > 0$) ou cathodique ($v < 0$) à partir d'un potentiel initial E_i négatif ou positif. En polarographie, le cas le plus général est celui d'un balayage des potentiels vers les valeurs progressivement plus négatives.



2.2 Domaine d'électroactivité :

Le domaine d'électroactivité est, par définition, la zone de potentiel dans laquelle l'électrode en présence du solvant et de l'électrolyte support seulement ne donne aucun courant, quel que soit le potentiel appliqué pris dans cette zone. Dans la réalité, il y a toujours un faible courant résiduel. En fait, dans les conditions polarographiques, les limites observées sont un peu plus anodiques d'environ 0,1 V si les concentrations en ions halogénure sont inférieures à $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. En règle générale, on adopte la valeur approximative du potentiel qui correspond à l'oxydation ou à la réduction du solvant, ou de l'électrode. La précision sur ces potentiels est, en fait, de peu d'importance.

La limitation de l'électrode à gouttes de mercure est beaucoup plus intéressante du côté cathodique. En effet, en milieu neutre ou basique et avec un électrolyte support convenablement choisi (Li^+ , K^+ , cation tétraalkylammonium R_4N^+ , etc.), l'électrode peut explorer les potentiels négatifs jusqu'à environ $-2,1 \text{ V/ECS}$, en milieu aqueux. Pour les solvants organiques, il est possible d'atteindre des valeurs encore plus négatives, ainsi que l'indique le Tableau 1.

Solvant	Électrode de référence (1)	Électrolyte support (2)	Limite (V/électrode de référence)
Eau	ECS	KCl	- 2,1
Eau	ECS	PTBA	- 2,7
Méthanol	ECS	PTBA	- 2,5
Acide acétique	ECS	PTEA	- 1,7
Acétonitrile	Ag/AgCl	LiClO_4	- 3,5
Diméthylformamide	ECS	PTEA	- 3,3
Diméthylsulfoxyde	ECS	PTEA	- 2,8
Nitrométhane	ECS	LiClO_4	- 1,2
Tétrahydrofurane	Ag/AgCl	LiClO_4	- 3,6
Chlorure de méthylène	ECS	PTBA	- 1,7

(1) ECS : électrode au calomel, saturée en KCl.
(2) PTBA : perchlorate de tétrabutylammonium.
PTEA : perchlorate de tétraéthylammonium.

Tableau 1 – Limites cathodiques d'utilisation de certains solvants avec l'électrode à Gouttes de mercure. *D'après* (4)

3- Loi de diffusion et mécanismes réactionnels :

L'étude de la totalité des polarogrammes se révèle nécessaire quand la recherche mécanisme réactionnel s'impose, tandis que la simple mesure du courant limite suffit pour l'analyse. La géométrie particulière de l'EGMC a posé quelques problèmes de calcul lors de la mise en équation des courants mesurés, et les solutions les plus rigoureuses tiennent compte de l'expansion de la goutte et de sa sphéricité. Dans ce qui suit, l'adsorption est supposée absente

3-1 Conditions d'établissement du régime diffusionnel :

Mise à part la faible convection due à la chute régulière des gouttes de mercure, il est admis que, après un temps d'environ 2 s (5), l'EGMC est en expansion dans une solution au repos. Si un électrolyte support convenable est mis en concentration très supérieure à celle du soluté électroactif à étudier, le courant de migration est assuré presque exclusivement par les ions de l'électrolyte support.

Le soluté ne parvient à la surface de l'électrode que par diffusion, c'est-à-dire sous l'action du gradient de concentration, et le flux $J(x, t)$ de l'espèce s'écrit selon la première loi de Fick :

$$J(x, t) = D \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \quad (6)$$

Avec

D coefficient de diffusion du soluté,

$C(x, t)$ concentration du soluté à la distance x de l'électrode et au temps t .

Le courant est donné par la relation générale :

$$I = n F A J(0, t) \quad (7)$$

Qui indique qu'il est proportionnel à n (nombre d'électrons échangés), à F (constante de Faraday = $9,648\ 456 \times 10^4 \text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$), à A (surface de l'électrode) et à $J(0,t)$ (flux calculé pour $x=0$).

3-2 Diffusion linéaire :

Pour une électrode plane immergée dans une solution conductrice sur une face seulement, la variation de la concentration se traduit simplement par la seconde loi de Fick :

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} \quad (8)$$

La diffusion est dite linéaire et semi-infinie dans ce cas parce que le soluté diffuse selon une direction orthogonale au plan de l'électrode depuis le sein de la solution.

3-3 Diffusion sphérique :

Pour une électrode sphérique de surface constante, la diffusion des espèces électroactives se fait radialement. La distance caractéristique est le rayon d'une sphère imaginaire au sein de la solution telle que $r > r_0$, r_0 étant le rayon de l'électrode. Le flux $J(r,t)$ est alors calculé à partir de l'équation :

$$\frac{\partial C(r, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(r, t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C(r, t)}{\partial r} \quad (9)$$

3-4 Diffusion dans le cas de l'électrode à gouttes de mercure :

Le cas de l'EGMC est plus complexe que les deux précédents, car la surface est variable et l'expansion de la goutte modifie le régime diffusionnel. En effet, il y a progression au sein de la solution, donc vers des zones où la concentration en espèces électroactives est plus élevée qu'elle ne l'aurait été à temps constant, pour une électrode stationnaire. L'établissement de l'équation exprimant la variation de la concentration avec la distance et avec le temps est plus complexe à établir. Il faut en effet tenir compte de l'expansion et de la sphéricité de la goutte. La première expression, proposée par Ilkovic [54] [55] et par Mac Gillavry et Rideal [56], tient compte de l'expansion et s'écrit :

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} + \frac{2x}{3t} \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \quad (10)$$

Dans cette expression, x est la distance comptée à partir de la surface de l'électrode.

Pour tenir également compte de la sphéricité de l'électrode, Koutecky (7) et Matsuda et Ayabe (8) ont établi l'équation générale suivante :

$$\frac{\partial C(r, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(r, t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C(r, t)}{\partial r} - \frac{a^3}{3r^2} \frac{\partial C(r, t)}{\partial r} \quad (11)$$

Avec:

$$a^3 = 3Q_m / 4 \pi \rho_1$$

Équation d'Ilkovic:

Le grand mérite d'ILKOVIC fut de reprendre le problème au moyen de l'équation (10) pour proposer comme solution l'équation qui porte désormais son nom (9) :

$$i_{lim} = \left(\frac{7}{3}\right)^{1/2} n F A C_{Ox}^0 \left(\frac{D_{Ox}}{\pi t}\right)^{1/2} \quad (12)$$

Le facteur $(7/3)^{1/2}$ traduit l'accroissement du courant provoqué par l'expansion de l'électrode au sein de la solution.

En remplaçant A par son expression en fonction du temps, équation (4), et en effectuant le calcul de la constante numérique avec la valeur de la constante de

Faraday, on obtient :

$$i_{lim} = 7,08 \times 10^4 n Q_m^{2/3} t^{1/6} D_{Ox}^{1/2} C_{Ox}^0 \quad (13)$$

4 Mécanismes cinétiques:

Dans de nombreux cas, le transfert électronique n'est pas la seule étape intervenant dans la transformation de l'espèce Ox en l'espèce Red, comme on vient de le voir pour les systèmes rapides (réversibles) et lents (irréversibles). Les diverses étapes qui peuvent être dénombrées sont notées par la lettre C si elles sont de nature chimique et par la lettre E s'il y a transfert électronique. Ainsi trouve-t-on désormais une nomenclature concise représentant le mécanisme global : C-E ; E-C ; E-C-E, par exemple.

4-1 Mécanisme C-E:

Le mécanisme C-E peut être représenté par le schéma réactionnel suivant :



Avec A forme non électroactive en équilibre avec une forme Électroactive Ox,

K constante d'équilibre définie par :

$$K = K_1/K_2 \quad (15)$$

En général, on distingue deux cas extrêmes dans le comportement des systèmes présentant un mécanisme C-E.

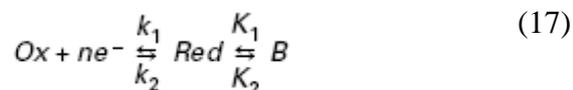
Le premier cas est celui pour lequel la constante K est faible ($< 10^{-3}$) et où K1 est aussi faible ($K_1 K < 2 \times 10^{-4}$). La transformation de l'espèce A en espèce Ox est alors extrêmement lente et apparaît comme négligeable à l'échelle du temps de la mesure polarographique. Il s'ensuit que le courant n'est alors gouverné que par la concentration initiale en espèce Ox et peut être très faible (de l'ordre de 5 à 20 % de la valeur maximale qu'il aurait eu en l'absence de réaction chimique préalable).

Le second cas est celui pour lequel K est faible ($< 10^{-3}$), mais K1 grand (> 1). Le courant est contrôlé par la vitesse de transformation de l'espèce A en espèce Ox et son ordre de grandeur dépend de celui de K1. Le cas limite est celui pour lequel, K1 étant très grand, la vague polarographique n'est plus influencée par la cinétique de conversion de A en Ox, et le mécanisme C-E est alors assimilable à un mécanisme E pur gouverné par k1 et k2, qui sont les paramètres du seul transfert électronique. Le polarogramme observé est en tout point similaire à celui d'un système simple, excepté une notable diminution de l'intensité. Le courant limite mesuré au plateau de la vague dépend alors de K et K1 selon :

$$i_{lim} = nFA C_{Ox}^0 D_{Ox}^{1/2} (K K_1)^{1/2} \quad (16)$$

4-2 Mécanisme E-C:

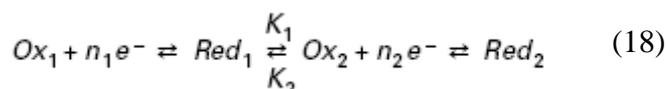
Le mécanisme E-C est décrit par le schéma :



En réalité, le schéma n'est pas aussi simple, car Red ne se transforme pas spontanément en B, mais plutôt sous l'action d'un autre réactif ; c'est le cas du proton sur les radicaux anions lors de l'étude de substances organiques. Toutefois, l'excès du réactif annexe permet de se replacer dans les conditions décrites par l'équation réactionnelle (17).

4-3 Mécanisme E-C-E:

Le mécanisme E-C-E est représenté par le schéma :

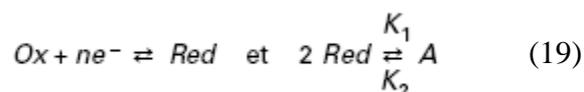


Mathématiquement, le mécanisme E-C-E se révèle très complexe. On rapportera seulement dans cet article les résultats essentiels. D'un point de vue qualitatif, le mécanisme E-C-E se traduit par deux vagues dont la séparation dépend de l'écart existant entre les deux potentiels de demi-vague $(E_{1/2})_1$ et $(E_{1/2})_2$. Cependant, le fait qu'une vague polarographique soit déformée ne permet pas de diagnostiquer un mécanisme E-C-E de façon simple.

4-4 Autres mécanismes:

4-4-1 Mécanisme de dimérisation:

Le schéma réactionnel de la dimérisation est :



Pour qu'il y ait une notable influence du processus de dimérisation, il faut que K_1 soit assez élevé. D'abord résolu par Hanus en reprenant le concept de la couche

réactionnelle, le problème l'a été de façon exacte par Hanus et Koutecky (10) en tenant compte de l'expansion de la goutte. Il est également supposé que la dimérisation est rapide (K_1 grand) et irréversible. La solution proposée est à nouveau présentée sous forme d'un rapport entre le courant observé i dim et le courant de diffusion pure i_{lim} :

(20)

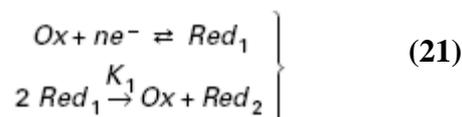
Avec

$$b^0 = \left[\frac{D_{Red}}{D_{Ox}} K_1 C_{Ox}^0 t \right]^{1/2} \left[\exp \frac{nF}{RT} (E - E_0) \right]^{3/2}$$

Pour un tel mécanisme, on constate que, si la concentration est accrue et que le temps de vie de goutte t est allongé, le potentiel de demi-vague se déplace vers les potentiels moins cathodiques, si le transfert de charge est rapide (réversible).

4-4-2 Mécanisme de dismutation:

Le mécanisme de dismutation est représenté par le schéma suivant :



Ce mécanisme s'observe surtout avec les radicaux libres formés en électrochimie organique [11], auquel cas la constante K_1 est élevée, car la stabilité des radicaux est faible. On signalera le terme anglais disproportionation relatif à ce mécanisme, car il diffère très nettement du terme français dismutation.

La solution exacte du problème relative aux courants moyens est due à Koutecky et Koryta [12] et s'écrit :

$$\frac{\bar{i}_{dis}}{i_{lim}} = F(a^0) \quad (22)$$

avec \bar{i}_{dis} courant moyen de dismutation.

et avec a^0 tel que $a^0 = 2 C_{Ox}^0 K_1 t$

L'équation (22) montre que, plus la constante K_1 est grande, plus le rapport est supérieur à 1, ce qui s'explique par le fait que la concentration apparente de l'espèce Ox est supérieure à celle qu'elle aurait été en l'absence de dismutation.

Références :

- (1) *Voltampérométrie* [P 2 125] [P 2 126] [P 2 127] [P 2 128], 2005, technique d'ingénieurs.
- (2) *Viscosité* [R 2 350] du traité Mesures et Contrôle, technique d'ingénieurs.
- (3) SMITH (D.E.). – *AC Polarography and related techniques: theory and practice* (Polarographie à tension alternative et techniques couplées : théorie et pratique). [18], vol. 1, p. 1-155, bibl. (287 réf.).
GUIBAULT (G.G.) et HARRIS (L.G.). – *Instrumental analysis manual. Modern experiments for the laboratory* (Manuel d'analyse instrumentale. Expériences modernes au laboratoire). P. 162-6, M. Dekker (1970).
SCHWARZ (W.M.) et SHAIN (I.). – *Generalised circuits for electroanalytical instrumentation* (Circuits généraux pour l'instrumentation électrochimique). *Anal. Chem. (USA)*, 35, p. 1770 (1963).
- (4) BAIZER (M.M.). – *Organic electrochemistry* (Électrochimie organique). M. Dekker Inc. (1973).
- (5) HEYROVSKY (J.) et KUTA (J.). – *Principles of polarography* Academic Press (1966).
- (6) ILKOVIC (D.). – *Sur la valeur des courants de diffusion observés dans l'électrolyse à l'aide de l'électrode à goutte de mercure. Étude polarographique.* *J. Chim. Phys. (F)*, 35, p. 129 (1938).
ILKOVIC (D.) et HEYROVSKY (J.). – *Polarographic studies with the dropping mercury electrode. II : The absolute determination of reduction and depolarisation potentials* (Études polarographiques avec l'électrode à goutte de mercure. II : La détermination absolue des potentiels de réduction et de dépolarisation). *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 7, p. 198 (1965).
- (7) KOUTECKY (J.). – *Über die Kinetik der Elektrodenvorgänge. VIII : Theorie langsamer Elektrodenreaktionen in der Polarographie und polarographisches Verhalten eines Systems, bei welchem der Depolarisator durch eine schnelle chemische Reaktion aus einem elektroinaktiven Stoff entsteht* (La cinétique des processus d'électrode. VIII : La théorie des réactions lentes en polarographie et le comportement d'un système dans lequel le dépolarisant est engendré à la suite d'une réaction chimique rapide et à partir d'un corps électroactif). *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 18, p. 597 (1953) ; *Chem. Listy (CS)*, 47, p. 323 (1953).
- (8) MATSUDA (H.) et AYABE (Y.). – *Theoretical analysis of polarographic waves. I : Reduction of simple metal ions* (Analyse théorique des vagues polarographiques. I : Réduction des ions métalliques simples). *Bull. Chem. Soc.*

- Japan, 28, p. 422 (1955).
- (9) ILKOVIC (D.). – *Sur la valeur des courants de diffusion observés dans l'électrolyse à l'aide de l'électrode à goutte de mercure. Étude polarographique.* *J. Chim. Phys.* (F), 35, p. 129 (1938).
- (10) KOUTECKY (J.). – *Correction for spherical diffusion to the Ilkovic equation* (Correction de l'équation d'Ilkovic pour la diffusion sphérique). *Czechoslov. J. Phys.*, 2, p. 50 (1953).
- HANUS (V.) et KOUTECKY (J.). – *Zwei Beispiele schneller, in den Depolarisations-Vorgang an der Tropfelektrode eingeschalteter, bimolekularen Reaktionen* (Deux exemples de réactions bimoléculaires rapides intervenant dans Le processus de dépolarisation à l'électrode à goutte). *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 20, p. 124 (1955).
- (11) CAUQUIS (G.) et PARKER (V.D.). – *Methods for the elucidation of organic electrochemical reactions* (Méthodes d'élucidation des réactions électrochimiques organiques). [23], chapitre II, p. 93-154, bibl. (110 réf.).
- (12) KOUTECKY (J.) et KORYTA (J.). – *Einfluss der durch Dismutation hervorgerufenen Regeneration des Depolarisators auf die polarographische Ströme. II : Experimentelles Studium der Dismutation des Uran (V) Ions* [Influence de la réaction de dismutation provoquant la régénération du dépolarisant sur les courants polarographiques. II : Étude expérimentale de la dismutation des ions uranium (V)]. *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 20, p. 423 (1955)

VOLTAMPEROMETRIE

Introduction :

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 la relation entre le courant et le potentiel d'électrode se traduit par l'obtention de figures appelées voltampérogrammes. Elle est l'objet de la voltampérométrie.

Le principe général de la voltampérométrie est donc l'obtention d'une réponse (le courant) du système étudié à l'excitation (le potentiel) responsable de la réaction électrochimique désirée.

Cette opération est réalisée en effectuant une exploration par imposition et variation progressive du potentiel d'électrode (balayage de potentiel).

Pour pouvoir imposer le potentiel d'électrode, le faire varier et produire ainsi des réactions électrochimiques, il faut opérer dans une cellule d'électrolyse comportant trois électrodes auxquelles un circuit extérieur se trouve connecté.

Le potentiel de l'électrode principale où doivent avoir lieu les réactions que l'on désire produire, électrode dite indicatrice (ou encore, électrode de travail) peut être contrôlé avec l'aide d'une électrode de référence. L'électrolyse se manifeste alors par la circulation d'un courant électrique, dont l'intensité peut être mesurée sur le circuit extérieur, à l'aide de la troisième électrode dite contre-électrode.

Celle des deux électrodes qui est traversée par le courant dans le sens correspondant à un processus de réduction est désignée par le terme de cathode.

L'autre électrode, traversée par le courant dans le sens qui correspond à un processus d'oxydation, est désignée par le terme d'anode. Une inversion du sens du courant dans le circuit (au cours de la variation du potentiel) intervertit les rôles des deux électrodes.

Pour imposer à l'électrode indicatrice un potentiel bien contrôlé, on utilise un appareil électronique d'asservissement appelé potentiostat, aux bornes duquel les trois électrodes sont connectées. Cet appareil fournit automatiquement la tension électrique entre l'électrode indicatrice et la contre-électrode, nécessaire pour que la tension entre l'électrode indicatrice et l'électrode de référence soit maintenue égale à une valeur de consigne affichée à l'appareil. Pour décrire un voltampérogramme, on effectue alors un balayage de potentiel en modifiant progressivement la tension de consigne contrôlée par le potentiostat, au moyen d'un système de pilotage automatique.

La mesure automatique du courant peut aussi être effectuée et portée en fonction du potentiel, point par point.

L'automatisation complète du tracé permet l'enregistrement du voltampérogramme.

Outre cet aspect essentiel lié à la procédure expérimentale de détermination des voltampérogrammes, il est important de considérer les différents dispositifs d'électrode indicatrice. Nous limiterons notre étude ici aux **électrodes indicatrices solides**.

Les voltampérogrammes obtenus en l'absence de toute convection, c'est-à-dire en régime de diffusion naturelle pure (dispositif d'électrode indicatrice immobile, ainsi que la solution électrolytique), sont de morphologie différente de celle des précédents et correspondent ainsi à une autre forme de voltampérométrie. Ces voltampérogrammes ont pour caractéristique principale de dépendre de la vitesse de balayage de potentiel, laquelle peut être rendue très élevée. Par ailleurs, la réalisation de balayage « *aller* » et retour donne naissance à des voltampérogrammes présentant un tracé différent au retour et à l'aller. La méthode correspondant à cette procédure est la voltampérométrie cyclique.

Pour une même réaction, la forme de la réponse voltampérométrique dépend d'un facteur essentiel qui est le régime de transport diffusionnel des espèces électroactives en solution. Il y a ainsi plusieurs méthodes voltampérométriques qui se distinguent entre elles par des modalités différentes sur le plan instrumental.

En général, il est nécessaire de considérer trois modes de transport de matière :

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 : électrode tournante).

Dans le cas général, l'investigation des processus électrochimiques à l'électrode est effectuée en présence d'un très large excès d'électrolyte support dans le but de minimiser l'effet de la migration des espèces électroactives en solution.

De ce fait, deux types de comportement sont à considérer :

La diffusion naturelle pure (cas où l'électrode et la solution sont immobiles) et

La diffusion convective stationnaire assurée, dans le cas d'une électrode solide disque plan, par la rotation de celle-ci à vitesse constante.

Avec un dispositif d'électrode indicatrice permettant d'opérer en **régime de diffusion convective stationnaire** (dispositif d'électrode indicatrice tournante), la méthode est dénommée **voltampérométrie en régime stationnaire** ou **voltampérométrie hydrodynamique**. L'obtention de la diffusion stationnaire impose la réalisation d'un balayage de potentiel relativement lent. Les voltampérogrammes obtenus en l'absence de toute convection, c'est-à-dire en **régime de diffusion naturelle pure** (dispositif d'électrode indicatrice immobile, ainsi que la solution électrolytique), sont de morphologie différente de celle des précédents et correspondent ainsi à une autre forme de voltampérométrie. Ces voltampérogrammes ont pour caractéristique principale de dépendre de la vitesse de balayage de potentiel, laquelle peut être rendue très élevée. Par ailleurs, la réalisation de balayage aller et retour donne naissance à des voltampérogrammes présentant un tracé différent au retour et à l'aller. La méthode correspondant à cette procédure est la **voltampérométrie cyclique**.(1)

Sachant que la voltampérométrie en régime de diffusion convective stationnaire est très bien adaptée à l'étude thermodynamique des réactions en solution, et en particulier à l'étude des effets de pH et de la complexation, et que la voltampérométrie en régime de diffusion pure, et en particulier la voltampérométrie cyclique, sont les mieux adaptées à la mise en évidence d'intermédiaires réactionnels ; ce chapitre va étudier le régime de diffusion naturelle pure. On va commencer par les Phénomènes couplés au transfert électronique après on présente les Caractéristiques courant-potentiel à une électrode solide en traitant, d'une part, la cinétique du transfert de charge simple, et d'autre part l'intervention du transport de la matière en régime de diffusion naturelle pure.

Références :

(1)Techniques ingénieurs ; Voltampérométrie sur électrode solide.

Fethi BEDIQUI ; Ingénieur ENSCP (École Nationale Supérieure de Chimie de Paris), Docteur en Sciences, Directeur de Recherche au CNRS.

1-Phénomènes couplés au transfert électronique

Il est d'usage de classer les réactions chimiques couplées au transfert de charge comme il est indiqué dans le tableau A.

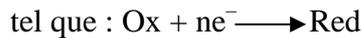
L'indice **r**, **q**, **i**, (transfert électronique, **r** : rapide (ou réversible) ; **q** : quasi rapide et **i** : lent (ou irréversible)). Les réactions chimiques couplées peuvent être réversibles (**r**) ou irréversibles (**i**).

Tableau A – Classification des quelques combinaisons de réactions chimiques couplées aux réactions de transfert de charge			
	Transfert électronique	Réaction chimique couplée	Symbole
I	réversible (ou rapide) $Ox + ne^- \rightleftharpoons Red$		E_r
II	irréversible (ou lent) $Ox + ne^- \rightarrow Red$		E_i
III	réversible (ou rapide) $Ox + ne^- \rightleftharpoons Red$	antécédente réversible $Y \rightleftharpoons Ox$	$C_r E_r$
IV	irréversible (ou lent) $Ox + ne^- \rightarrow Red$	k_f/k_b	$C_i E_i$
V	réversible (ou rapide) $Ox + ne^- \rightleftharpoons Red$	consécutives irréversible $Red \rightarrow A$	$E_r C_i$
VI	irréversible (ou lent) $Ox + ne^- \rightarrow Red$	k	$E_i C_i$
VII	réversible (ou rapide) $Ox + ne^- \rightleftharpoons Red$	catalytique $Red + X \rightarrow Ox$	CATA
VIII	irréversible (ou lent) $Ox + ne^- \rightarrow Red$		
IX	réversible (ou rapide) $Ox + ne^- \rightleftharpoons Red$	consécutives réversible $Red \rightleftharpoons A$	$E_r C_r$
X	irréversible (ou lent) $Ox + ne^- \rightarrow Red$	k_f/k_b	$E_i C_r$

2- Caractéristiques courant-potentiel à une électrode solide

2.1 *Principe de la production des réactions électrochimiques :*

Considérons une solution contenant le couple oxydo-réducteur Ox/Red



Le potentiel E de la solution est alors défini et calculable par la loi de Nernst :

$$E = E_0^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \quad (1)$$

Avec E_0^0 constante appelée potentiel normal vrai (thermodynamique) caractéristique du système électrochimique considéré,

F constante de Faraday,

n nombre d'électrons,

R constante des gaz parfaits,

T température absolue,

a_{Ox} et a_{Red} activités des espèces **Ox** et **Red** en solution.

Soit à 25°C , avec E en volts :

$$E = E_0^0 + \frac{0,058}{n} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \quad (2)$$

En fonction des concentrations ça s'écrit :

$$E = E_0^0 + \frac{0,058}{n} \lg \frac{c_{\text{Ox}}^{\text{sol}}}{c_{\text{Red}}^{\text{sol}}} \quad (3)$$

Avec et les $c_{\text{Ox}}^{\text{sol}}$ et $c_{\text{Red}}^{\text{sol}}$ concentrations des espèces Ox et Red en solution.

Lorsqu'une électrode solide constituée d'un conducteur métallique inattaquable est plongée dans la solution contenant le couple Ox/Red, celle-ci prend le potentiel d'équilibre précédemment calculé que nous notons :

$$E_{\text{eq}} = E_0^0 + \frac{0,058}{n} \lg \frac{c_{\text{Ox}}^{\text{sol}}}{c_{\text{Red}}^{\text{sol}}} \quad (4)$$

Ce potentiel peut être déterminé expérimentalement en mesurant la différence de potentiel ΔE entre cette électrode et une électrode de référence, c'est-à-dire une électrode dont le potentiel est constant et indépendant du milieu dans lequel elle est plongée

(Soit $E_{\text{réf}}$ sa valeur) : $\Delta E = E_{\text{eq}} - E_{\text{réf}}$.

La production d'une réaction électrochimique nécessite la réalisation de conditions rendant le potentiel d'électrode différent du potentiel d'équilibre, c'est-à-dire l'établissement d'un **surpotentiel** (ou **surtension**) d'électrode $\eta = E - E_{\text{eq}} \neq 0$.

Cela provoque une évolution du système oxydoréducteur (plus ou moins rapide) tendant au rétablissement d'un nouvel état d'équilibre.

L'imposition de $E \neq E_{\text{eq}}$ oblige la composition de la solution à se modifier au contact de l'électrode. On définit alors les concentrations respectives de Ox et Red à la surface de l'électrode (à l'endroit où a lieu la réaction électrochimique).

Ainsi :

- si $\eta > 0$, la solution dans laquelle baigne l'électrode va tendre à prendre le potentiel E imposé et le rapport des concentrations des espèces Ox et Red au contact de l'électrode va augmenter puisque une partie du réducteur passe à l'état oxydé par la réaction d'oxydation $\text{Red} \rightarrow \text{Ox} + ne^-$; cela se réalise par le transfert d'électrons dans le sens solution \rightarrow électrode, qui est alors appelée **anode** (figure 1)
- si $\eta < 0$, la solution dans laquelle baigne l'électrode va tendre à prendre le potentiel E imposé et le rapport des concentrations des espèces Ox et Red au contact de l'électrode va diminuer, puisque une partie de l'oxydant va se réduire selon $\text{Ox} + ne^- \rightarrow \text{Red}$; les électrons sont apportés par l'électrode (vers la solution), Alors appelée **cathode**.

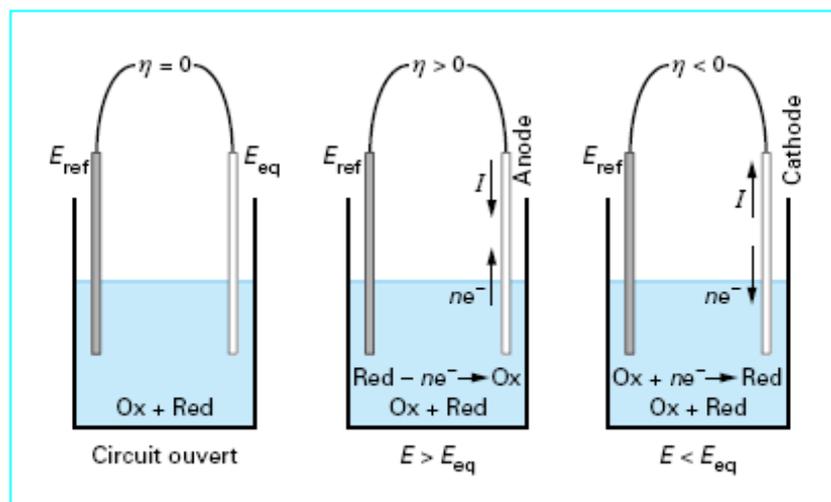


Figure 1 – Sens du courant suivant la valeur de la différence de potentiel appliquée à l'électrode indicatrice

En résumé, lorsque l'on porte à un potentiel $E \neq E_{eq}$ quelconque une électrode plongeant dans une solution contenant un couple oxydoréducteur, elle est traversée par un courant dont le sens dépend de la valeur du potentiel imposé (par rapport à E_{ref}). Ainsi, le potentiel d'électrode E , ou plus exactement le surpotentiel h apparaît comme étant le facteur de production des réactions électrochimiques.

Si nous considérons le cas d'un système simple $Ox + ne^- \rightleftharpoons Red$ dont l'oxydant et le réducteur ne diffèrent que par n électrons et sont tous les deux solubles dans le milieu considéré, et sachant que le transfert des électrons se fait nécessairement lorsque l'espèce Ox ou Red est au voisinage de l'électrode, la réaction électrochimique globale se décompose alors comme indiqué sur la figure 2.

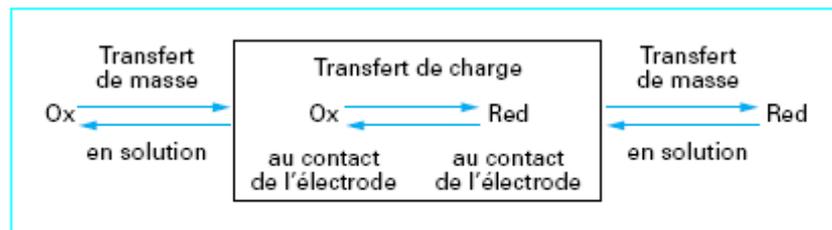


Figure 2 – Décomposition des différentes étapes de la réaction électrochimique

Pour établir la relation entre le courant I , le potentiel E et les concentrations de Ox et Red (c_{Ox}^{sol} et c_{Red}^{sol}) en solution, nous analysons successivement les paramètres qui régissent le transfert électronique (de charge) et le transport de masse.

2.2 Analyse du transfert électronique simple : loi de Butler-Volmer

La production d'une réaction électrochimique obéit à une loi quantitative, dite **loi de Faraday** reliant les nombres de moles N_{Ox} ou N_{Red} des substances Ox et Red électroactives transformées (produites ou consommées) à une électrode à la charge électrique totale Q ayant été transférée à travers l'interface électrode-solution.

Cette loi s'exprime, dans le cas d'un système $Ox + ne^- \rightleftharpoons Red$, par :

$$N_{Ox} = N_{Red} = \frac{Q}{nF} \quad (5)$$

Avec F constante de Faraday (= $96\,484,56 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Le transfert d'électron se produit entre l'oxydant (ou le réducteur) présent à l'électrode et l'électrode.

Le courant électrique I qui traverse l'interface électrochimique traduit à chacune des deux électrodes la vitesse v du processus électrochimique. L'expression classique de la vitesse de transfert de charge considérée du premier ordre vis-à-vis du réducteur (pour la réaction d'oxydation) et vis-à-vis de l'oxydant (pour la réaction de réduction) peut s'écrire de la façon suivante :

$$\frac{I}{nFA} = \frac{j}{nF} = k_a c_{\text{Red}}^* - k_c c_{\text{Ox}}^* \quad (6)$$

Avec

A (cm ²)	Aire de l'électrode,
I (A)	Intensité du courant d'électrode,
j (A · cm ⁻²)	densité de courant = $\frac{I}{A}$
t (s)	temps,
k_a et k_c (cm · s ⁻¹)	constantes de vitesse caractéristiques du processus d'oxydation et de réduction, respectivement.

Remarque :

Le signe adopté est tel que $I > 0$ correspond à l'oxydation et $I < 0$ correspond à la réduction. On distingue ainsi les deux sens possibles du transfert électronique.

Pour pouvoir comparer des effets électrochimiques produits à des électrodes dont les aires A sont différentes on considère la densité de courant de $j = \frac{I}{A}$ l'électrode

Relation de Butler-Volmer.

$$j = j^0 \left[\left(\frac{c_{\text{Red}}^*}{c_{\text{Red}}^{\text{sol}}} \exp\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta\right) - \frac{c_{\text{Ox}}^*}{c_{\text{Ox}}^{\text{sol}}} \exp\left(\frac{-\alpha nF}{RT} \eta\right) \right) \right] \quad (7)$$

Lorsque la surtension η appliquée au système électrochimique est relativement élevée ($\eta > 70/n$ mV), la relation entre j et η prend alors la forme suivante:

$$\lg j_a = \lg j^0 + \frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta \quad (8)$$

Avec j_a densité de courant d'oxydation,

$$\lg(-j_c) = \lg j^0 - \frac{\alpha nF}{RT} \eta \quad (9)$$

Avec j_c densité de courant de réduction.

La variation de $\lg(j) = f(\eta)$ est linéaire c'est la **relation de Tafel**.

2.3 Transfert électronique simple et intervention du transport de matière :

Lois de Fick

Pour qu'une réaction électrochimique, localisée à la surface de contact entre l'électrolyte et l'électrode, puisse se poursuivre il faut que la substance électroactive mise en jeu continue à être présente à cette surface.

Cette condition implique que l'espèce Ox ou Red (dissoute en solution) arrive à la surface de l'électrode par transport au sein de l'électrolyte. Il nous faut connaître donc le **flux f** de substance (nombre de moles arrivant à l'électrode et en partant, par unité de temps) sachant que les flux de Ox et de Red sont opposés puisque l'un se transforme en l'autre (ou inversement).

En général, il est nécessaire de considérer trois modes de transport de matière :

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 : électrode tournante).

1^{ère} équation de Fick : elle permet d'effectuer le bilan de matière à un plan parallèle à la surface de l'électrode et situé à une distance x de celle-ci (figure 4)

$$\phi = -D \text{grad } c = -D \frac{\partial c(x)}{\partial x} \quad (10)$$

Avec **D (cm² · s⁻¹)** coefficient de diffusion de l'espèce électroactive,

Φ (mol · cm⁻² · s⁻¹) flux de l'espèce électroactive à la concentration c en solution

Seconde équation de Fick : elle permet de déterminer la variation de la concentration de l'espèce considérée dans l'espace et dans le temps (figure 6) :

$$\frac{\partial c(x)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (11)$$

La résolution de la seconde équation de Fick est opérée en utilisant la transformation de Laplace.

Tableau 1 – Équations de diffusion modifiées et conditions aux limites pour différents types de réactions chimiques couplées au transfert de charge en voltampérométrie			
Cas (cf. tableau A)	Réactions	Équations de diffusion	Conditions initiales générales et conditions aux limites semi-infinies (pour $t = 0$ et x infini)
$C_r E_r$	$Y \rightleftharpoons Ox$ $K = k_f/k_b$ $Ox + ne^- \rightleftharpoons Red$	$\frac{\partial c_Y}{\partial t} = D_Y \frac{\partial^2 c_Y}{\partial x^2} - k_f c_Y + k_b c_{Ox}$ $\frac{\partial c_{Ox}}{\partial t} = D_{Ox} \frac{\partial^2 c_{Ox}}{\partial x^2} + k_f c_Y - k_b c_{Ox}$ $\frac{\partial c_{Red}}{\partial t} = D_{Red} \frac{\partial^2 c_{Red}}{\partial x^2}$	$\frac{c_{Ox}(0, \infty)}{c_Y(0, \infty)} = K$ $c_{Ox}(0, \infty) + c_Y(0, \infty) = c_Y^{sol}$ $c_{Red}^{sol} = 0$ $D_{Ox} \left(\frac{\partial c_{Ox}}{\partial x} \right)_{x=0} = -D_{Red} \left(\frac{\partial c_{Red}}{\partial x} \right)_{x=0}$ $D_Y \left(\frac{\partial c_Y}{\partial x} \right)_{x=0} = 0$
$C_r E_i$	$Y \rightleftharpoons Ox$ $K = k_f/k_b$ $Ox + ne^- \rightarrow Red$	(comme ci-dessus)	(comme ci-dessus)
$E_r C_r$	$Ox + ne^- \rightleftharpoons Red$ $Red \rightleftharpoons A$ $K = k_f/k_b$	$\frac{\partial c_{Ox}}{\partial t} = D_{Ox} \frac{\partial^2 c_{Ox}}{\partial x^2}$ $\frac{\partial c_{Red}}{\partial t} = D_{Red} \frac{\partial^2 c_{Red}}{\partial x^2} - k_f c_{Red} + k_b c_A$ $\frac{\partial c_A}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} + k_f c_{Red} - k_b c_A$	$c_{Ox}(0, \infty) = c_{Ox}^{sol}$ $c_{Red}^{sol} = c_A^{sol} = 0$ $D_{Ox} \left(\frac{\partial c_{Ox}}{\partial x} \right)_{x=0} = -D_{Red} \left(\frac{\partial c_{Red}}{\partial x} \right)_{x=0}$ $D_A \left(\frac{\partial c_A}{\partial x} \right)_{x=0} = 0$
$E_r C_i$	$Ox + ne^- \rightleftharpoons Red$ $Red \rightarrow A$ k	(comme ci-dessus avec $k_b = 0$) (l'équation de c_A n'est pas nécessaire)	(comme ci-dessus)

2.3.1 Régime de diffusion naturelle pure

Rappelons que dans le cas d'une solution immobile et en présence d'électrolyte support, la diffusion naturelle pure est le seul phénomène de transport de matière à prendre en compte. Dans ce cas, l'application d'une surtension conduit à un régime dit de diffusion pure où l'épaisseur de la couche de diffusion augmente au cours du temps. Les profils de la concentration à l'électrode (et donc celui de la densité de courant j) à un potentiel fixe sont fonction du temps t . Ils traduisent les solutions $c = f(x, t)$ de la seconde équation de Fick.

Finalement, par intégration de cette relation, la densité de courant d'électrolyse se trouve donc reliée à la concentration à la surface de l'électrode de chacune des espèces dissoutes participant à la réaction électrochimique, par les formules :

$$c_{\text{Red}}^* = c_{\text{Red}}^{\text{sol}} - \frac{1}{nF(\pi D_{\text{Red}})^{1/2}} \int_0^t \frac{j(\tau)}{(t-\tau)^{1/2}} d\tau \quad (12)$$

Dans le cas où Red est présent seul en solution

$$c_{\text{Ox}}^* = c_{\text{Ox}}^{\text{sol}} - \frac{1}{nF(\pi D_{\text{Ox}})^{1/2}} \int_0^t \frac{j(\tau)}{(t-\tau)^{1/2}} d\tau \quad (13)$$

Dans le cas où Ox est présent seul en solution.

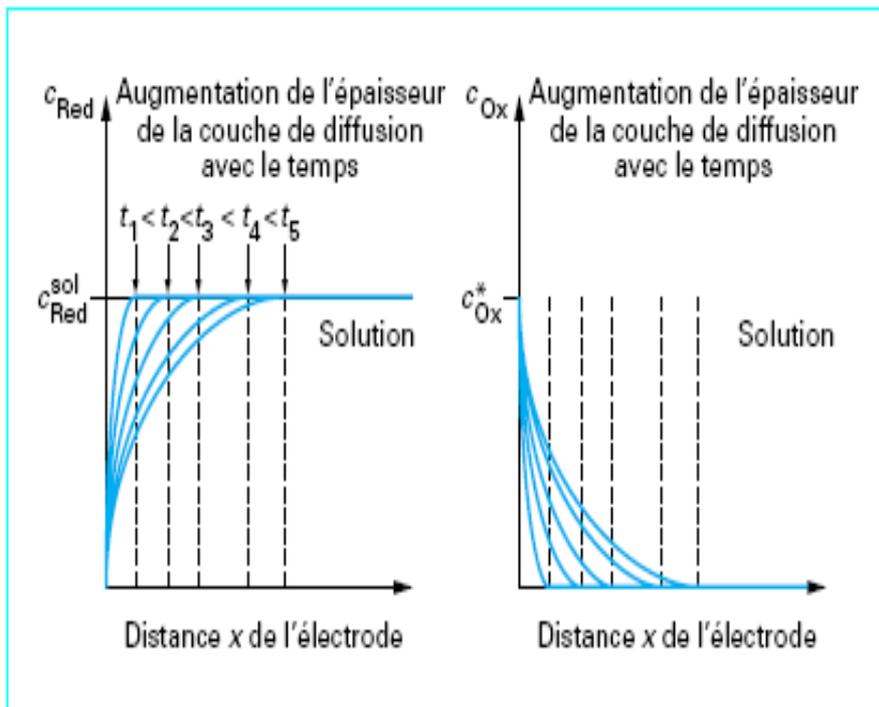


Figure 3: Profil des concentrations des espèces Red et Ox au cours de la réaction Red - ne^- \longrightarrow Ox (où Red est présent seul en solution) en fonction de la distance x de l'électrode, à un potentiel où Red est consommé par une électrolyse en régime de diffusion naturelle pure

La variation du courant au cours du temps dépend ainsi de celle de la différence de concentration $c^{\text{sol}} - c^*$, ou réciproquement. La concentration c^{sol} est une caractéristique analytique de la solution loin de l'électrode, la concentration c^* est caractéristique de l'état de la solution au contact de l'électrode. Si l'on connaît la variation de $c^{\text{sol}} - c^*$, on peut expliciter $j = f(t)$.

La figure 7 montre le profil de concentration des espèces Red et Ox au cours de la réaction $\text{Red} - ne^- \longrightarrow \text{Ox}$ (ou Red est présent seul en solution) en fonction de la distance x de l'électrode, à un potentiel où la substance est consommée par une électrolyse en régime de diffusion pure.

Lorsque la surtension η est suffisamment élevée $(c_{\text{Red}}^* = 0)$, $j = f(t)$ s'exprime de manière simple selon la relation dite de **Cottrell**

$$j_a(t) = \frac{nFD_{\text{Red}}c_{\text{Red}}^{\text{sol}}}{(\pi D_{\text{Red}}t)^{1/2}} \quad (14)$$

La figure 4 représente la variation en fonction du temps du courant de diffusion pure à une électrode disque plan fixe à potentiel E constant, selon cette équation.

Remarque : la relation de **Cottrell** comprend le terme $(\pi D t)^{1/2}$, qui a les dimensions d'une longueur : c'est l'épaisseur d de la couche de diffusion qui croît avec le temps.

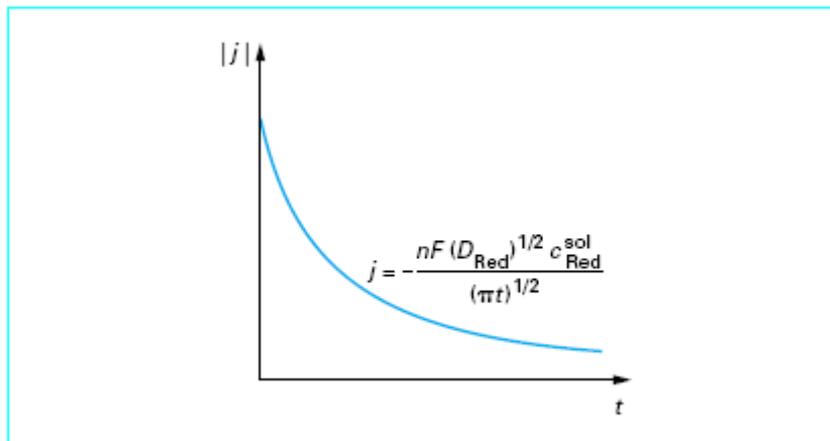


Figure4 - Variation au cours du temps du courant de diffusion pure à une microélectrode disque-plan fixe à potentiel E constant, au cours de la réaction $\text{Red} - ne^- \rightleftharpoons \text{Ox}$ (où Red est présent seul en solution)

2.3.2 Étude des réactions chimiques couplées au transfert de charge en régime de diffusion pure :

Dans le cas général, les réactions chimiques couplées aux transferts électroniques à une électrode disque-plan (en régime de diffusion pure) par voltampérométrie cyclique peuvent avoir pour effet :
-de modifier les hauteurs de pics voltampérogrammes (et de faire apparaître éventuellement des dédoublements).

-de modifier la position et la forme des courbes voltampérométriques (symétrie des pics, absence de pic retour, variation du rapport du courant de pic anodique/courant de pic cathodique, etc.).

Le paramètre expérimental qui permet de prendre en compte ces réactions est la vitesse de balayage de potentiel.

2.3.2.1. Cas d'une réaction chimique consécutive à un échange électronique rapide (ErC)

Soit la réaction de transfert de charge rapide :



Caractérisée par E^0 et suivie par la réaction chimique :



Caractérisée par la constante d'équilibre $K = k_f / k_b = c_A / c_{\text{Red}}$ (avec $k = k_f + k_b$) si la réaction est réversible ou $k = k_f$, si la réaction est irréversible, avec Ox seul présent en solution et A non électroactif.

Les paramètres adimensionnels qui permettent la comparaison des vitesses de diffusion et de la réaction chimique sont :

$$\lambda = \frac{k_f + k_b}{\nu} \left(\frac{RT}{nF} \right) \quad (15)$$

Ou :

$$\lambda = \frac{k_f}{\nu} \left(\frac{RT}{nF} \right) \quad (16)$$

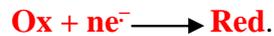
(Si la réaction chimique est irréversible). Ces paramètres adimensionnels traduisent l'importance de la vitesse de la réaction chimique par rapport à la vitesse de balayage du potentiel.

2.3.2.2 Cas d'un système ErCr

L'ensemble des données cinétiques peut être exploité, dans le cas où la réaction chimique est réversible, sous la forme du même diagramme de zone établie dans le cas du régime de diffusion stationnaire (figure 5), en faisant intervenir $\lg K$ et $\lg \lambda$. Rappelons que

Pour une valeur de K donnée, la variation expérimentale de φ' induit celle de λ , qui est proportionnelle à la somme des constantes de vitesse de la réaction chimique. C'est ainsi que l'on peut expérimentalement accéder à l'analyse cinétique de l'étape chimique couplée au transfert de charge.

*Si $K \ll 1$, la réaction chimique n'a pas lieu et on observe globalement



Le système est rapide et contrôlé par la diffusion pure. On se trouve alors dans la zone de diffusion ordinaire **DO**.

L'allure et la position du voltampérogramme cyclique sont inchangées par rapport à celles d'une simple réaction de transfert de charge rapide.

* Si $K \gg 1$, deux cas sont à distinguer :

$\lambda \ll 1$. La réaction chimique a lieu mais elle est trop lente par rapport à la vitesse de balayage du potentiel pour être mise en évidence.

La zone représentative du diagramme est la zone **DO (diffusion ordinaire)**. On observe globalement $\text{Ox} + n\text{e}^- \longrightarrow \text{Red}$. Le système est rapide et contrôlé par la diffusion pure.

$\lambda \gg 1$, deux cas sont possibles :

1er cas : $\frac{K}{\sqrt{\lambda}} \ll 1$. Cela signifie que la réaction chimique est rapide par rapport à la vitesse de balayage de potentiel. On observe globalement $\text{Ox} + n\text{e}^- \longrightarrow \text{A}$ avec en volts :

$$E'^0 = E^0 + \frac{0,058}{n} \lg K$$

et :

$$E_{pc} = E'^0 - 0,028/n$$

Le système apparaît rapide mais sans le pic retour (car A n'est pas électroactif). Le processus est contrôlé par la diffusion et la zone représentative du diagramme est la zone **DE (diffusion extraordinaire)**.

2e cas : $\frac{K}{\sqrt{\lambda}} \gg 1$. Le système est sous l'influence de la réaction chimique. Le potentiel de pic **E_p** se déplace en fonction de la vitesse de balayage du potentiel selon la relation (en volts) :

$$j_a = \frac{nFD_{\text{Red}}}{\delta} (c_{\text{Red}}^{\text{sol}} - c_{\text{Red}}^*) \quad (17)$$

Le processus est contrôlé par la vitesse de la réaction chimique et la zone du diagramme concernée est celle de (**cinétique pure**) **CP**.

Cette variation expérimentale permet le calcul des constantes cinétiques k_b et k_f de la réaction chimique couplée.

2.3.2.3 Cas d'un système ErCi

Le traitement de ce cas est différent du précédent. On ne considère cette fois-ci que la constante $k = k_f$, et le paramètre adimensionnel λ correspondant.

Dans le cas où λ est très petit (vitesse de balayage de potentiel élevée et/ou réaction chimique très lente), l'équation de la courbe $j = f(E)$ est la même que celle d'un système rapide simple (en l'absence de toute complication chimique).

Pour des valeurs de λ élevées, supérieures à 5 (faible vitesse de balayage de potentiel et/ou réaction chimique couplée rapide), le processus global est contrôlé par la cinétique de la réaction chimique.

L'allure de la courbe voltampérométrique est celle d'un système rapide mais sans le pic retour (car A n'est pas électroactif), et le potentiel de pic (en V) varie en fonction de l selon :

$$E_p = E^0 - 0,78 \frac{RT}{nF} + \frac{RT}{2nF} \ln \lambda \quad (18)$$

L'évolution de la variation de E_p en fonction de λ est représentée sur la figure 5. C'est cette variation expérimentale qui permet le calcul de la constante cinétique k de la réaction chimique couplée.

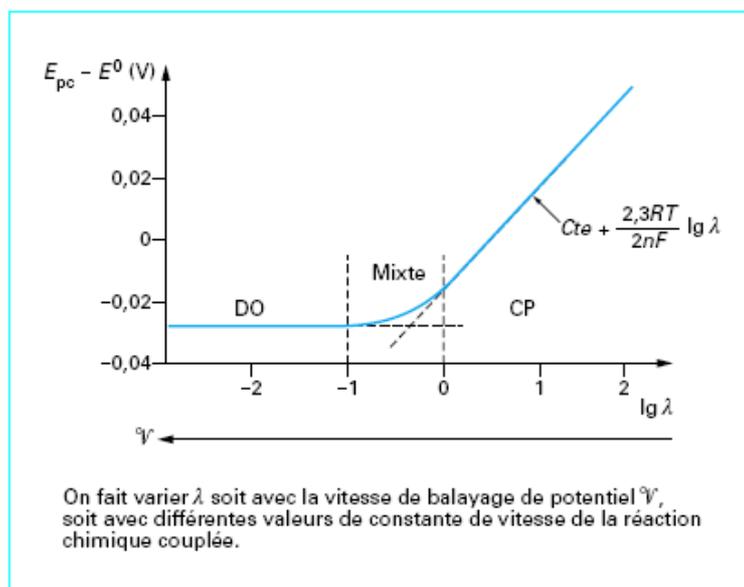


Figure5 - Évolution du potentiel de pic cathodique en fonction de λ en régime de diffusion pure pour un système ErCi¹

L'évolution de l'allure générale des voltampérogrammes cycliques pour un système ErCi en fonction du paramètre λ est représentée sur la figure 6. À une vitesse de balayage de potentiel

donnée, cette figure montre l'évolution des voltampérogrammes cycliques selon la cinétique de l'étape chimique couplée au transfert de charge (puisque le paramètre λ est proportionnel à la constante de vitesse).

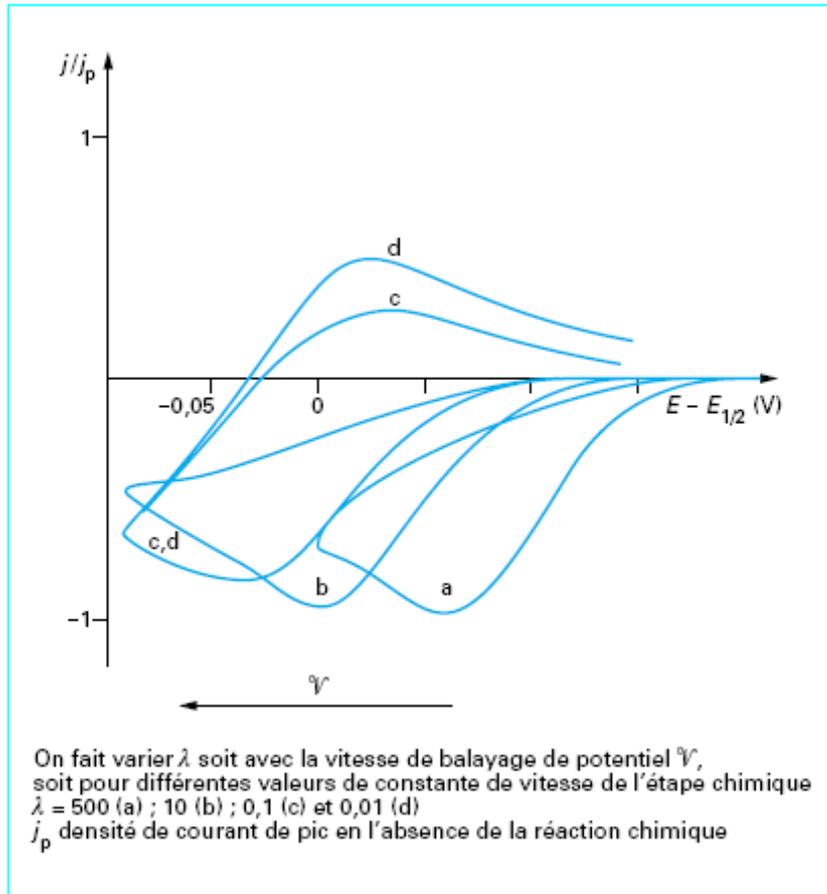
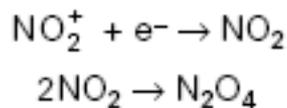


Figure 6 - allure des voltampérogrammes normalisés pour un système ErCi pour différentes valeurs de λ

Exemple : la figure 7 montre NO_2^+ l'évolution de la réversibilité du voltampérogramme cyclique de la réduction de l'ion dans l'acétonitrile en fonction de la vitesse de balayage du potentiel [5]. L'absence du pic de réoxydation lors du balayage retour à la vitesse de 0,1 V/s atteste de l'existence d'une réaction chimique couplée au transfert de charge selon le mécanisme ErCi suivant :



La restauration du pic de réoxydation à des vitesses de balayage de potentiel plus élevées (ici de l'ordre de 7 V/s) permet de calculer la cinétique de la réaction chimique couplée (réaction de dimérisation)

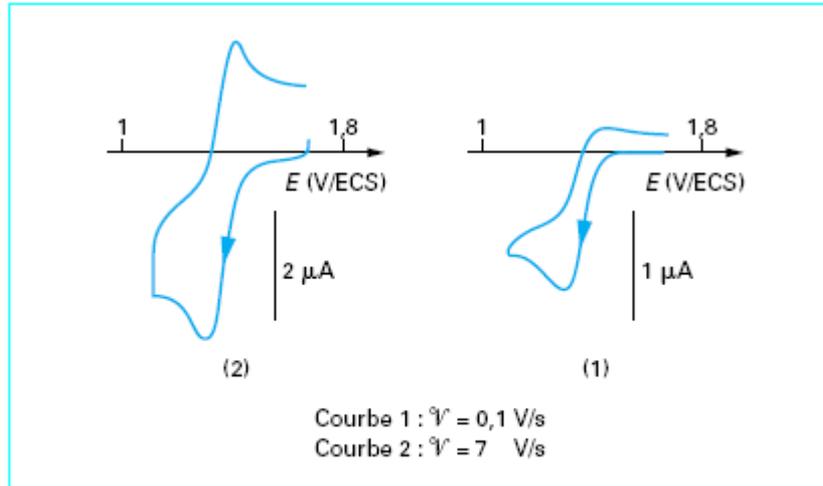


Figure 7 -Évolution du voltampéromètre cyclique de la réduction de l'ion NO_2^+ dans l'acétonitrile, en fonction de potentiel v^2

2.3.2.4 Cas d'une réaction chimique irréversible consécutive à un échange électronique Quasi rapide (EqCi)

Dans le cas où le transfert électronique n'est pas rapide mais quasi rapide (la réaction chimique étant toujours irréversible et consécutive au transfert de charge), l'intervention de la vitesse de transfert électronique k^0 se fait par l'intermédiaire des deux paramètres adimensionnels :

$$\Lambda = \frac{k^0}{(Dv)^{1/2}} \left(\frac{RT}{nF} \right)^{1/2} \quad (19)$$

Et

$$\lambda = \frac{k}{v} \left(\frac{RT}{nF} \right) \quad (20)$$

Selon les abaques $\lg \lambda = f(\lg \Lambda)$ représentés sur la figure 12 sous la forme d'un nouveau diagramme de zone [6]. On ne distinguera que les deux zones significatives de diffusion et de cinétique pures que l'on peut exploiter de la manière suivante.

* $\lambda < 0,1$. La réaction chimique est trop lente (ou la vitesse de balayage est très élevée). Il n'y a pas de modification des courbes voltampérométriques (par rapport au même système en l'absence de la réaction chimique) et le processus est contrôlé par le transfert électronique. Pour des valeurs $\Lambda > 10$, le transfert électronique est rapide, le processus est alors contrôlé par la diffusion pure (zone de **diffusion pure**).

* $\lambda > 5$ et $A > 10$. Le transfert électronique est rapide et la réaction chimique contrôle la vitesse du processus (contrôle cinétique). Le potentiel de pic E_p varie alors en fonction de la vitesse de balayage du potentiel selon $\left| \frac{\partial E_p}{\partial v} \right| = \frac{29}{n} \text{mV}$.
La zone concernée du diagramme est celle de **cinétique pure**.

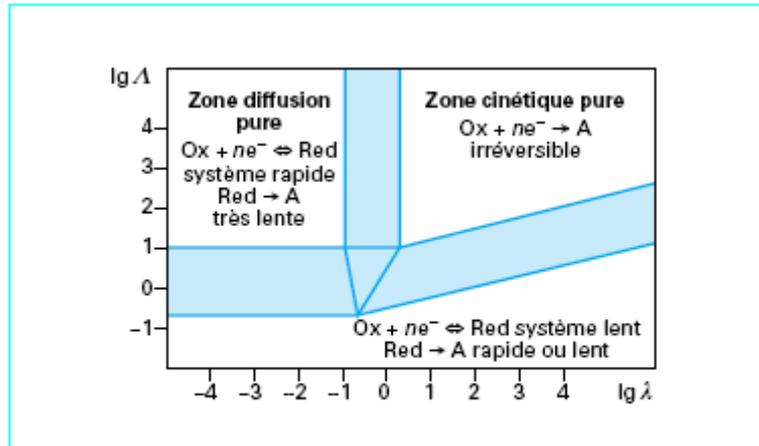
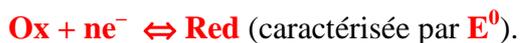


Figure8 -diagramme de zone cinétique pour un système EqCi selon les valeurs de paramètres λ^3

2.3.2.5 Cas d'une réaction chimique réversible précédant l'échange électronique rapide (CrEr)

Soit le système composé de la réaction chimique : $Y \rightleftharpoons Ox$ (caractérisée par sa constante d'équilibre $K = k_f / k_b$) suivie par la **réaction** de transfert de charge rapide



Avec **Y** non électroactif, seule espèce initialement présente en solution.

Un tel cas est généralement rencontré dans l'étude de la réduction électrochimique d'acides organiques faibles. L'allure des voltampérogrammes cycliques obtenus en faisant varier la vitesse de balayage est représentée sur la figure 9.

Bases théoriques des caractéristiques courant-potentiel à une électrode solide :

en traitant, d'une part la cinétique du transfert de charge simple, et d'autre part l'intervention du transport de la matière en régime de diffusion convective stationnaire et en régime de diffusion naturelle pure.

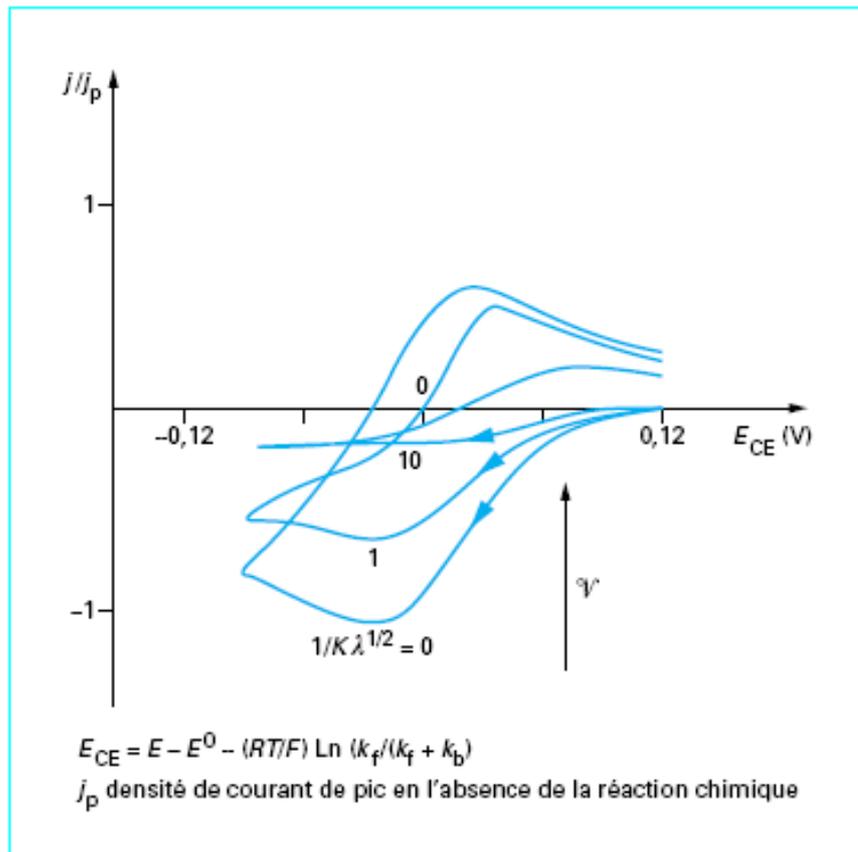
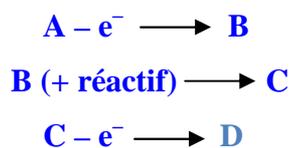


Figure9 -Allure des voltampérommes cycliques normalisés pour un mécanisme CrEr selon la cinétique de la réaction chimique¹.

2.3.2.6 Cas d'un double transfert électronique avec étape chimique intermédiaire (ECE)

Soit la réaction d'oxydation $A - 2 e^- \longrightarrow D$ se déroulant selon le processus :



Avec B et C des intermédiaires réactionnels instables thermodynamiquement (Donc $E_1^0 \ll E_2^0$).

Selon les vitesses relatives des trois étapes, ce mécanisme **ECE** peut donner lieu à de nombreuses variantes correspondant à des comportements voltampérométriques différents.

Considérons seulement le cas où les deux transferts électroniques sont rapides et l'étape chimique intermédiaire relativement lente et irréversible.

Au premier balayage « *aller* » (sens **E** croissant), le voltampérogramme ne présente qu'un seul pic, anodique, quelle que soit la valeur de la vitesse de balayage de potentiel (figure **10**). Mais selon la valeur du paramètre adimensionnel λ (qui rappelons-le est proportionnel au rapport de la constante **k** de la vitesse de la réaction chimique sur la vitesse de balayage de potentiel), le produit d'oxydation subsistant près de l'électrode au moment du balayage « *retour* » est soit :

- **1er cas** : l'intermédiaire **B** si la réaction $\text{B} \longrightarrow \text{C}$ est suffisamment lente et le balayage de potentiel est rapide (valeur de l petite) ;
- **2e cas** : le produit terminal **D** dans le cas opposé d'une étape chimique suffisamment rapide et d'un balayage de potentiel lent (valeur de λ élevée) ;
- **3e cas** : un mélange des deux produits dans le cas intermédiaire.

Le pic « aller » correspond à un nombre n d'électrons transférés par molécule de **A** qui passe de $n = 1$ pour le 1^{er} cas à $n = 2$ pour le 2^{ème} cas.

Au balayage « retour », le voltampérogramme se présente différemment selon la valeur de λ . Dans le 1er cas (figure **10a**), on observe le pic retour (cathodique) correspondant à la réduction de l'intermédiaire **B**. L'ensemble du voltampérogramme présente alors les deux pics « aller » et « retour » correspondant au couple monoélectronique A/B. Dans le 2e cas (figure **10b**),

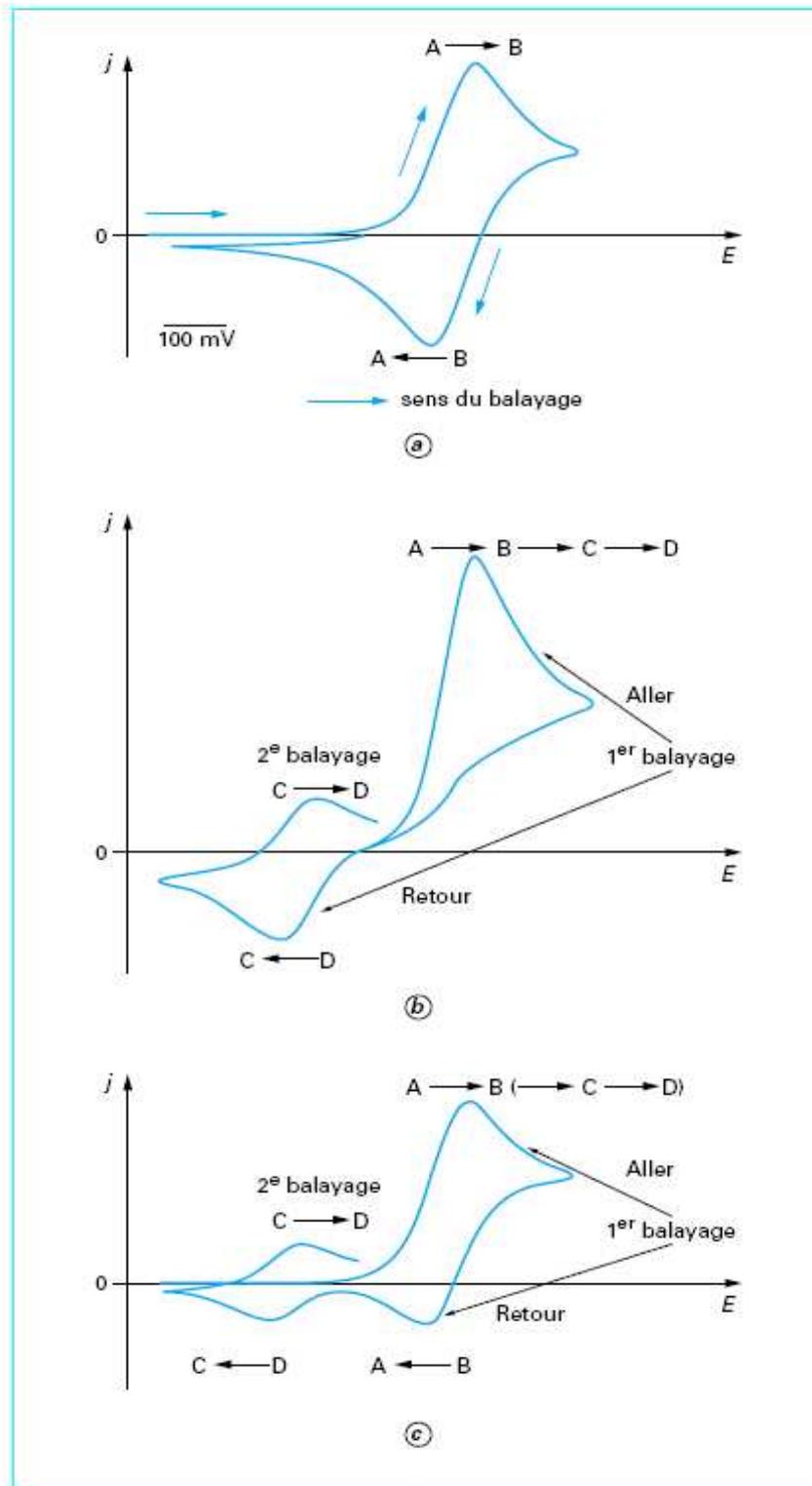


Figure10 - Voltampérogrammes cycliques correspondant à un mécanisme ECE⁴

Le pic retour correspondant à la réduction de **D** selon $D + e^- \longrightarrow C$, puisque la réaction chimique associée est supposée irréversible. Un second balayage dans le sens E croissant effectué sans délai après le premier cycle de potentiel fait dans ce cas apparaître un nouveau pic anodique, correspondant à la réaction $C - e^- \longrightarrow D$. Dans le cas intermédiaire (figure 10c), deux pics cathodiques apparaissent au balayage retour, correspondant, dans l'ordre des potentiels décroissants, aux réactions : $B + e^- \longrightarrow A$ et $D + e^- \longrightarrow C$. La seconde réaction permet d'observer le pic anodique relatif à la réoxydation $C - e^- \longrightarrow D$ au second balayage aller, avant le pic relatif à la réoxydation $A - e^- \longrightarrow B$. Ainsi les valeurs de I intermédiaires (de l'ordre de l'unité) donnent

La possibilité d'observer sur le voltampérogramme cyclique les deux paires de pics conjugués relatifs aux couples monoélectroniques **A/B** et **C/D** impliqués dans le processus global biélectronique **A/D**. La valeur de la constante de vitesse k de l'étape chimique intermédiaire peut être obtenue par la mesure du rapport des courants de pic aller et retour correspondant au système **A/B**.

Référence :

¹. ANDRIEUX (C.P.) et SAVÉANT (J.M.). – Electrochemical reactions. Dans investigations of rates

- and mechanisms of reactions, BERNASCONI (C.F.) ed, volume 6, 4/E, Part 2. John Wiley & Sons Ltd, 1986, p. 305.
- ² LEE (K.Y.), AMATORE (C.) et KOCHI (J.K.). – Electro-transfer kinetics and ternary equilibria of the $\text{NO}_2^+/\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ system by transient electrochemistry. *J. Phys. Chem.* 95, 1991, p. 1285.
 - ³ NADJO (L.) et SAVÉANT (J.M.). – Linear sweep voltammetry : kinetic control by charge transfer and/or secondary chemical reaction -I. Formal kinetics. *J. Electroanal. Chem.* 48, 1973, p. 113.
 - ⁴ BARD (A.J.) et FAULKNER (L.R.). – Electrochemical methods. John Wiley & Sons, Inc. 1980.

Chapitre II

Synthèse organique

Introduction

La pyridine et ses dérivés sont parmi les hétérocycles les plus importants, se dissout dans l'eau avec un point d'ébullition de 115 °C et une odeur indésirable ; en plus c'est un excellent solvant polaire, son ($pK_a = 5.23$) et peut être un donneur de ligand dans les complexes métalliques.

La majorité des pyridines sont stables de point de vue thermique et photochimique.

La pyridine est un prototype du manque d'électron des hétérocycles à six membres.

Le remplacement de CH par N dans le Benzène mène à de considérables changements dans des réactions typiques : les pyridines sont de plus en plus susceptibles à des attaques Nucléophiles et moins susceptibles à des substitutions électrophiles que le Benzène.

Quand le cycle à Nitrogène est protoné, l'attaque électrophile sur le carbone est moins favorable.

Le squelette de la pyridine est incorporé dans un large rang de produits des produits naturels, pharmaceutiques, teintures et autres produits commerciaux (1, 2,3,4)

Le cycle pyridine joue un rôle clé dans plusieurs processus biologiques ; les plus importants sont :

Oxydation/Réduction du coenzyme nicotinamide (NADP), Pyridoxine (vitamine B₆) est un autre important coenzyme.

La Nicotine, alcaloïde connu pour sa haute toxicité est le composant le plus actif dans le tabac.

L'ISONIAZIDE est l'agent le plus antituberculeux

EPIBATIDINE isolé du frog sud américain est promu comme un agent analgésique

DAVICIL est un fongicide et le Nemertelline est un neurotoxine des algues marines.

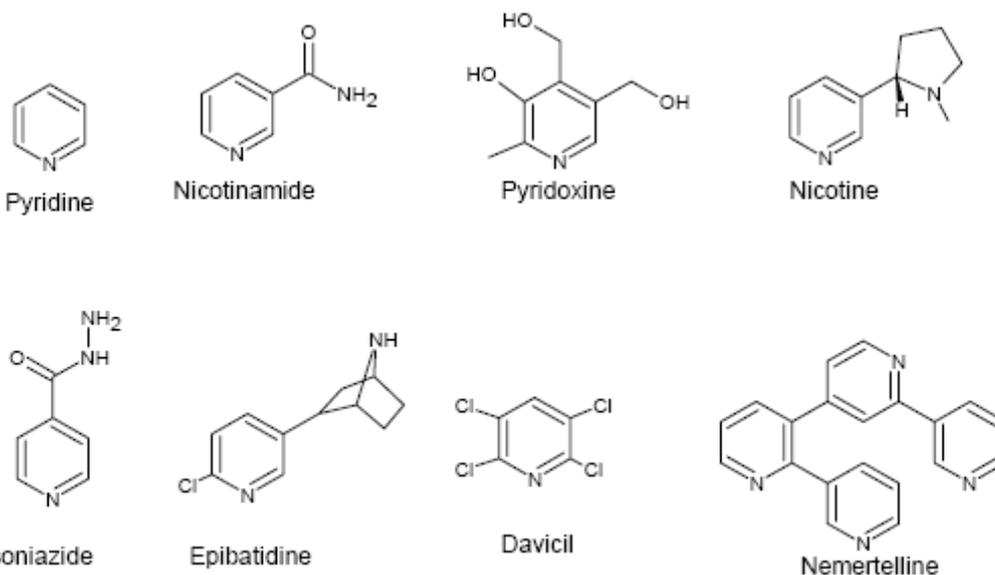


Figure Exemple des plus importantes dérivées de la pyridine.



Recherché bibliographique partie organique

Les recherches bibliographiques sur le sujet de nitration nous ont emmenés à un travail de groupe réalisé au Department of Chemistry, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norway Par l'équipe de J M BAKKE

Ce travail présente une méthode de nitration des dérivées de la nitropyridine et qui a eu le privilège d'être adopté par l'IUPAC comme la méthode standard de nitration des dérivées de la nitropyridine ; elle traite la pyridine avec le dinitrogène pentoxyde N_2O_5 dissout dans l' SO_2 liquide à $-11^\circ C$ puis purification du mélange dans l'eau, le tableau montre les bons rendements obtenus sur plusieurs dérivées de la nitropyridine.

L'utilisation de cette méthode était impossible de part du manque de matériel pour produire ou conserver le N_2O_5 ($-11^\circ C$).

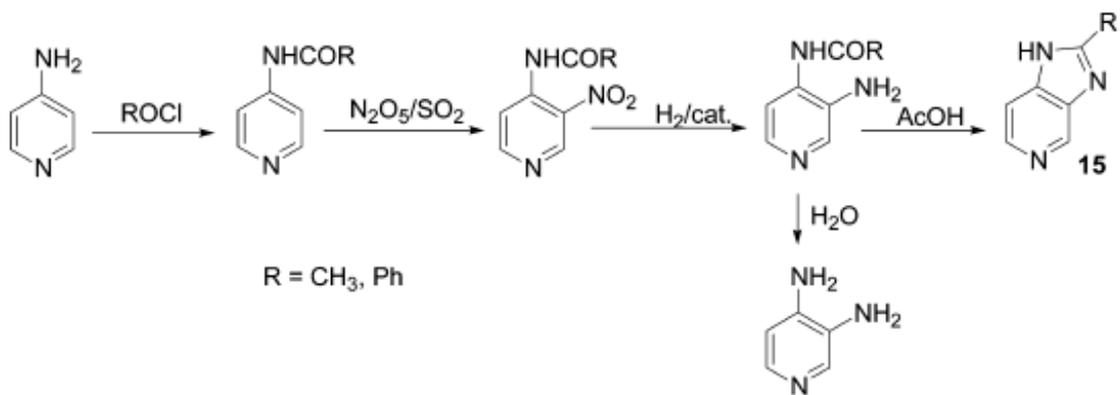
Donc on a eu recours à une autre méthode de nitration réalisé par N. N. Smolyar, et son groupe (5) qu'on va expliquer dans la partie synthèse organique.

Le travail de Mr J M BAKKE et son groupe étaient de grande part la source de mon plan de travail ; commençant par la nitration des dérivés de la nitropyridine jusqu'au cyclisation en s'inspirant des mécanisme réactionnels proposés.

En fait leur but est de trouver une méthode plus facile et qui donne un bon rendement concernant la nitration de la pyridine et de la pyridine substituée ainsi que la production par cyclisation de quelques produits d'intérêts biologiques en jouant sur la fonction nitro par sa réduction sur H_2/cat , ainsi ils ont réussi à obtenir les β -nitropyridine difficile à produire avant.

Exemple :

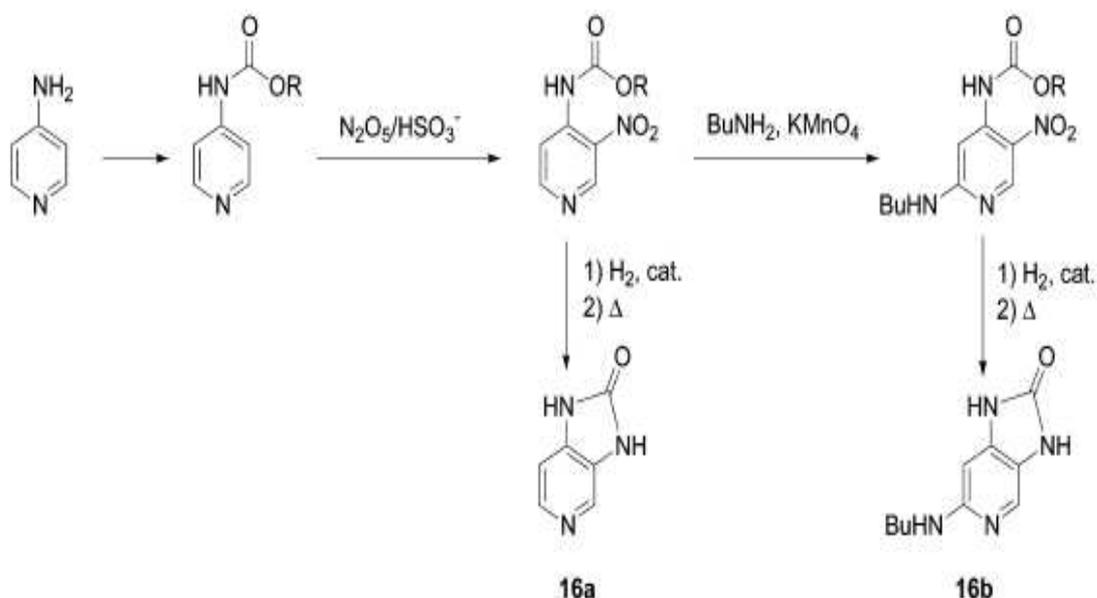
La synthèse de imidazo [4, 5-*c*] pyridine system, commence par la disponibilité du 4-aminopyridine dans une première approche, puis le faire réagir avec $ROCl$, ensuite nitration au niveau de la position 3, après on réduit une fois avec H_2/cat puis on le met dans $AcOH$, pour obtenir 2-substituted imidazo [4, 5-*c*] pyridine (15, Schéma 8)



Scheme 8

Encore si on commence par le groupement amino protégé par alkyl carbamates.

1,3-dihydro-2H-imidazo [4, 5-c] pyridin-2-ones est formé (16, Schéma 9).



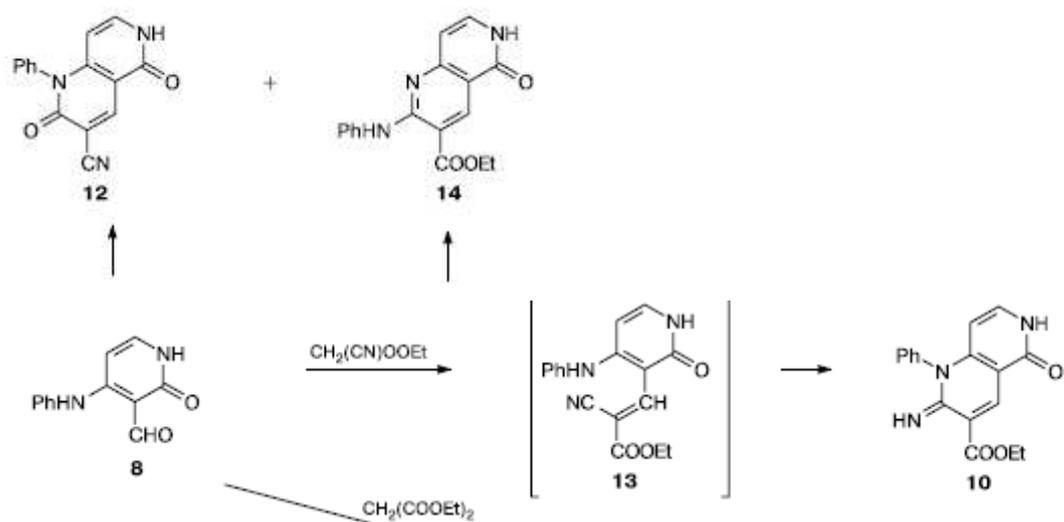
Scheme 9

Ce que nous voulons retenir pour notre sujet c'est la réduction de NO₂ par H₂/cat et c'est ici que va intervenir l'électroreduction.

Un autre article 2006 réalisé au State Research Center of Antibiotics Moscow, Russian Federation montre l'intérêt des composés contenant 4-aminopyridine ou 4-aminopyridone à cause de leur potentiel biologique (psycotropique inclus, nopal ou antiépileptique) (7-8)

L'utilisation de ces produits conduits aux composés naphthyridine substitués qui ont de différentes activités biologiques (diurétique, composés herbicide). (9)

Exemple :



On observe la présence d'un atome de Nitrogène dans le deuxième cycle (14) et (12)
 Et c'est le composé 14 qu'on peut lui appliquer le principe de cyclisation par la l'électroreduction
 du NO_2 à la différence du composé 12.
 (14 et 12 se trouvent dans le schéma).

Références

1. A. R. Katritzky and A. F. Pozharskii, *Handbook of Heterocyclic Chemistry* 2nd ed., Pergamon, Oxford, 2000.
2. J. A. Joule and K. Mills, *Heterocyclic Chemistry*, Blackwell Science, Oxford, 2000.
3. T. L. Gilchrist, *Heterocyclic Chemistry*, Longman, Essex, 1997.
4. G. R. Newkome and W. W. Paudler, *Contemporary Heterocyclic Chemistry*, Wiley, New York, 1995.
- 5- Russian Journal of Organic Chemistry, 2007, Vol. 43, No. 3, pp. 417–421. ©
2- Pure Appl. Chem., Vol. 75, No. 10, pp. 1403–1415, 2003
6. M. I. Rodriguez_Franco, M. I. Fernandez_Bachiller, C. Perez,B.Hernandez_ Ledezma, and B. Bartolome, *J. Med. Chem.*, 2006, 49, 459.
7. P. Munor_Ruiz, L. Rubio, E. Garcio_Palomero, I. Dorronsoro, M. Del Monte_Millan, L. Valezuela, P. Usan, C. de Austria, M. Bartolini, V. Adrisano, A. Bidon_Chanal, M. Orozco, F. J. Ligue, M. Medina, and A. Martinez, *J. Med Chem.*, 2005, 48, 7223.
8. Germ. Pat. DE 19835918A1, 2000; *Chem. Abstr.*, 2000, 132, p137285.
- 9-Russ.Chem.Bull., Int.Ed., Vol. 55, No. 8, August, 2006.

Application de la RMN à la détermination des structures

La résonance magnétique nucléaire haute résolution est un outil exceptionnel pour déterminer la structure d'une molécule naturelle ou synthétique. Grâce à la diversité des paramètres mesurables, elle permet d'aborder l'ensemble des problèmes posés par l'examen d'une molécule en solution. L'originalité de la RMN par rapport aux autres techniques spectroscopiques réside dans le fait d'apporter une information précise et individuelle sur la très grande majorité des atomes constitutifs de la molécule, de fournir la possibilité d'identifier les connexions entre atomes des diverses entités, squelette, groupes fonctionnels et finalement de permettre de les situer dans l'espace les uns par rapport aux autres.

L'appareil utilisé est :

Spectromètre à transformée de Fourier DP 250 (250 MHz pour le ^1H , 62.9 MHz pour le ^{13}C) du département de Chimie de l'université Mentouri-Constantine.

Infra Rouge

Protocole à suivre pour l'Interprétation des spectres Infra rouge :

« Les composés nitrés devraient changés de nomenclature, et la meilleure méthode spectroscopique pour déterminer la fonction NO_2 est l'infrarouge ; cette fonction est caractérisée par deux bandes NO_2 intenses vers $1600\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ et $1390\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$.

Pour la fonction ester ; le groupe $\text{C}=\text{O}$ génère une bande intense dans la région entre 1820 et 1660 cm^{-1} . Cette bande est souvent la plus intense du spectre et de largeur moyenne. Elle est généralement très évidente!

Un lien $\text{C}-\text{O}$ est-il présent? Recherchez une bande intense vers $1300\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$. Des bandes moyennes à fortes intensités dans la région de 1650 à 1450 cm^{-1} indiquent souvent la présence d'un cycle aromatique. La présence de bandes CH à la gauche de 3000 cm^{-1} ($=\text{C}-\text{H}$) confirme la présence d'une ou plusieurs insaturations.» [3]

Spectromètre Shimadzu F IR-8201 PC de l'université Mentouri-Constantine. Les composés solides sont greffés sur des pastilles en KBr. Les fréquences d'absorption sont données en cm^{-1} .

Point de fusion

Les points de fusion ont été déterminés à l'aide d'un banc Köfler et d'un appareil pour point de fusion à capillaire « Fine Control Electrothermal Capillary » et « Electrothermal Digital Melting Points Apparatus IA 9200 » et n'ont pas été corrigés.

Synthèse des produits dérivés de la nitropyridine:

Introduction :

La synthèse organique s'impose du point de vue qualité des produits synthétisés (point de fusion ainsi que l'identification par spectroscopie IR et RMN).

Le choix a été porté sur les produits suivants : le 4-pyridinecarboxaldehyde **1** et la 4-aminopyridine **2**.

Pour le premier produit **1**, on a décidé de le transformer en ester α,β -insaturé **3a-b** (R_1 = méthyl ou éthyl) pour arriver à des produits à forte résonance de la double liaison, puis on les a nitré (schéma réactionnel ci-dessous). Nous avons effectué également la nitration sur les produits de départ **1** et **2**, on a obtenu 03 produits nitrés:

1. des esters α,β -insaturés (R = pyridine, R_1 = méthyl ou éthyl) nitré **4a-b**.
2. Pyridine-4-carboxaldehyde nitré **5**.
3. 4-aminopyridine nitré **6**. (Non *utilisé dans la partie électrochimique*).

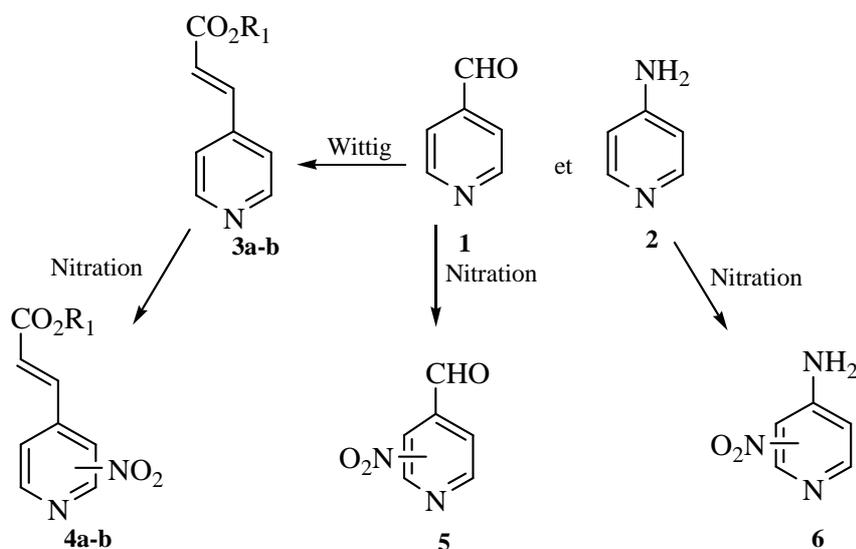
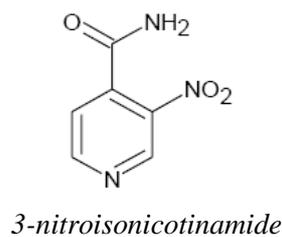
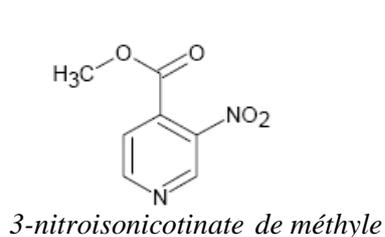


Schéma réactionnel général

Concernant la nitration, on a préféré une position voisine à la position 4 pour les produits de départ comme par exemples : [1]



Dans l'idée de formé un hétérocycle contenant le cycle pyridine *avoisinant* un autre dont se trouve un azote, exemples :



1,3-dihydro-2H-imidazo[4,5-c]pyridin-2-one

imidazo[4,5-c]pyridines¹

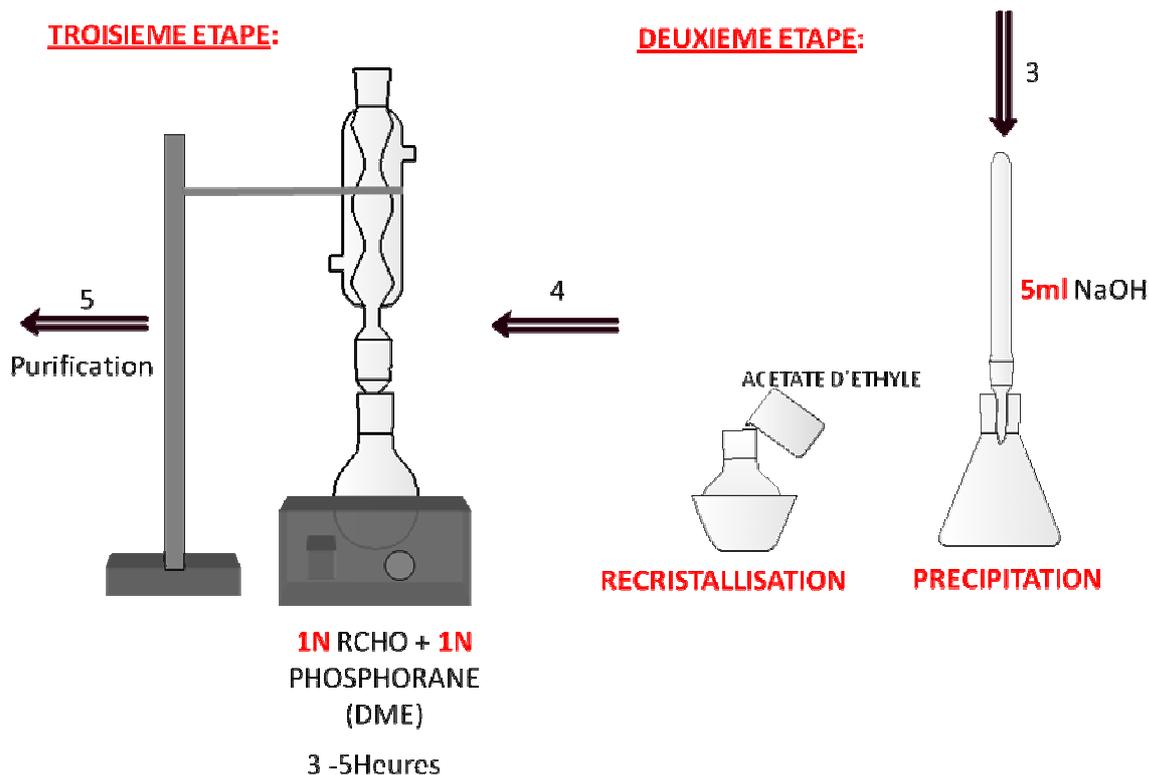
La méthode de nitration est une substitution électrophile aromatique, elle est l'une des plus importantes classes de réactions de substitution aromatiques, elle prend place avec grande difficulté et sous des conditions sévères [1], à cause du déficit en électron qui caractérise le cycle pyridine.

Le choix a été porté sur une méthode inspirée du travail de N. N. Smolyar [2] et son groupe sous le titre "*Nitration of 1,3-Dihydro-2H-imidazo[4,5-b]pyridin-2-one Derivatives*". Le principe est de faire introduire la fonction nitro (avec plusieurs méthodes dont on a choisi deux) sur un cycle de pyridine dont deux positions sont occupées en utilisant l'acide nitrique dans l'acide sulfurique sous des conditions de température variables, le rendement était bon pour l'ester α,β -insaturé nitré **4a** (R₁= méthyl). Encourageant dans le composé **4b** (R₁= éthyl). Faible dans le produit **5**.

I. Préparation des esters α,β -insaturés 3a-b.

I.1. Préparation du sel de phosphonium :

Dans un ballon de 500mL, on additionne sur 0.025 mol (2 éq.) de la triphénylphosphine (M_m= 262.29g/mol) dissoute dans 30 ml de toluène anhydre,mol (1 éq.) de bromoacétate d'éthyle ou de méthyle (BrCH₂CO₂Et, M_m= 167.01g/mol). On Laisse sous agitation



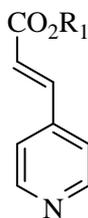
Mêmes modes opératoires pour le deuxième produit en remplaçant le bromoacétate d'éthyle par le bromoacétate de méthyle.

I.3. Préparation des esters α,β -insaturés "Réaction de Wittig"

On porte à reflux le pyridine-4-carboxaldehyde (1 éq) et le phosphorane (1.1 éq.) à reflux de DME anhydre pendant 3 à 5 heures. Purifier sur colonne de chromatographie.

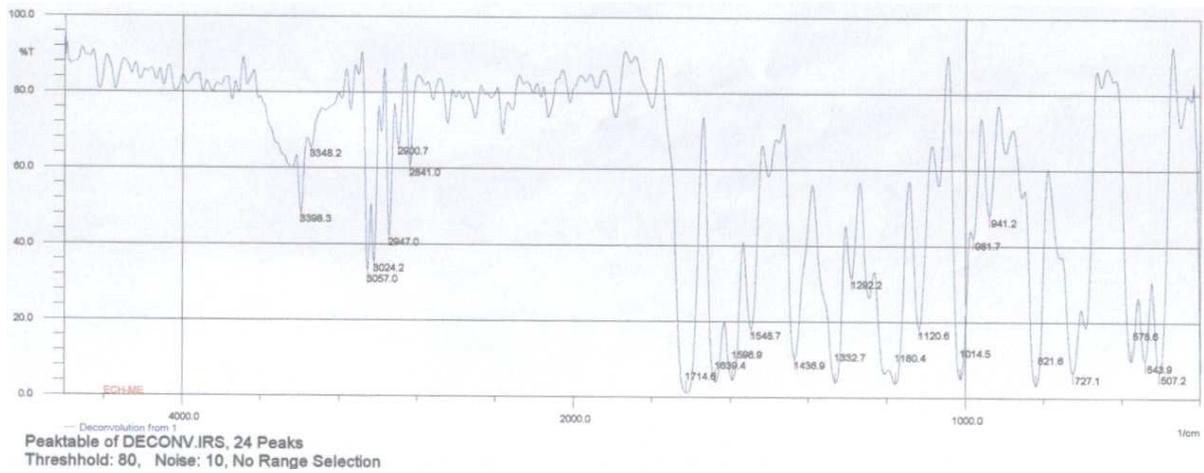


Où R = pyridinyl, $\text{R}_1 = \text{Me}$, Et.



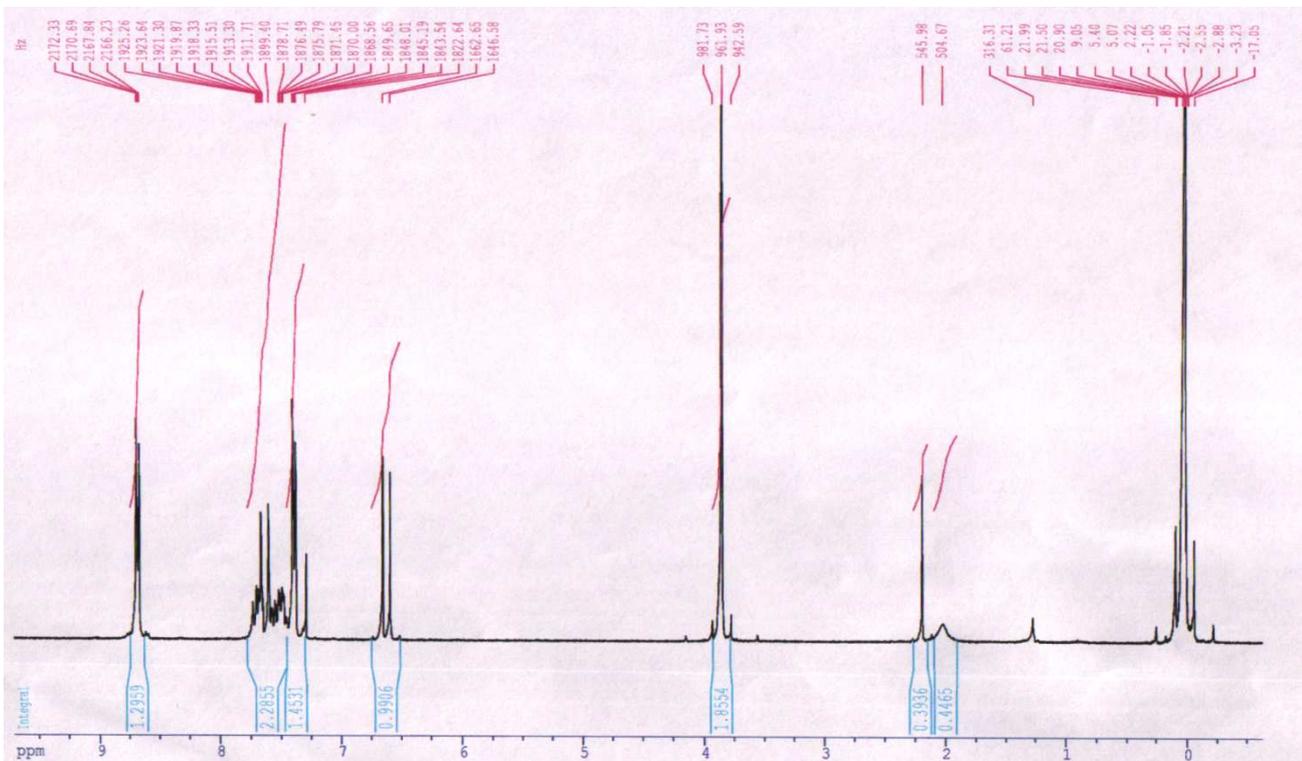
3a: $\text{R}_1 = \text{Me}$, 3b: $\text{R}_1 = \text{Et}$

- (2E)-4'-(pyridin-4-yl) acrylate de méthyle: **3a**



Les bandes caractéristiques en spectroscopie Infra-rouge:

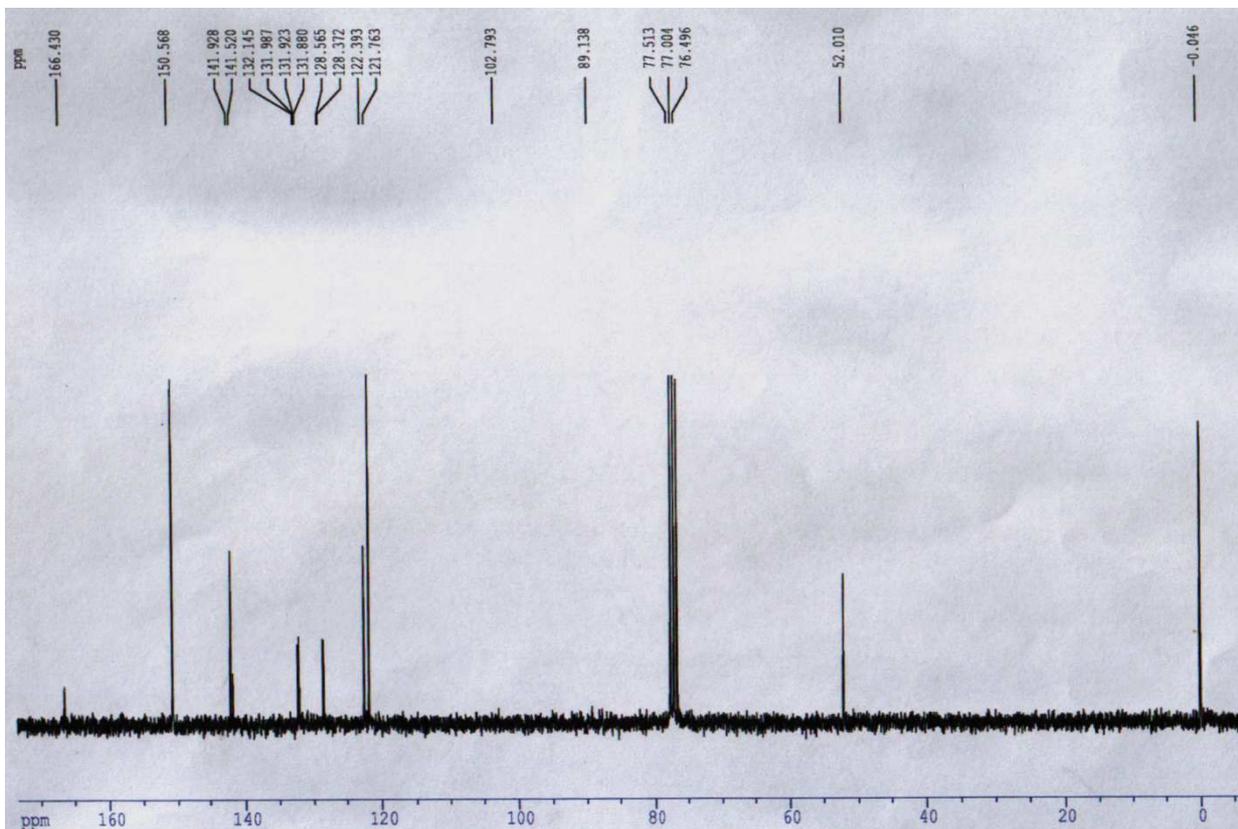
- C=O intense à 1714 cm^{-1}
- Cycle aromatique intense à 1631 cm^{-1}
- C-O intense à 1015 cm^{-1} (élongation)
- C=C- intense à 1437, 1549 et à 1596 cm^{-1}
- =C-H moyen à 3024, 3057, 2947 et à 3396 cm^{-1}



Solvant : CDCl₃

RMN H⁺ : 8,75(d, 2H) ; 7,70(d, 1H, J=16hz) ; 7,32(d, J= 16hz, 2H) ; 6,62(d, J=16hz, 1H);
3,9(1, J= , 3H)

J= 16hz, notre produit est *trans*.



Solvant : CDCl₃

RMN C¹³ : 09 carbon

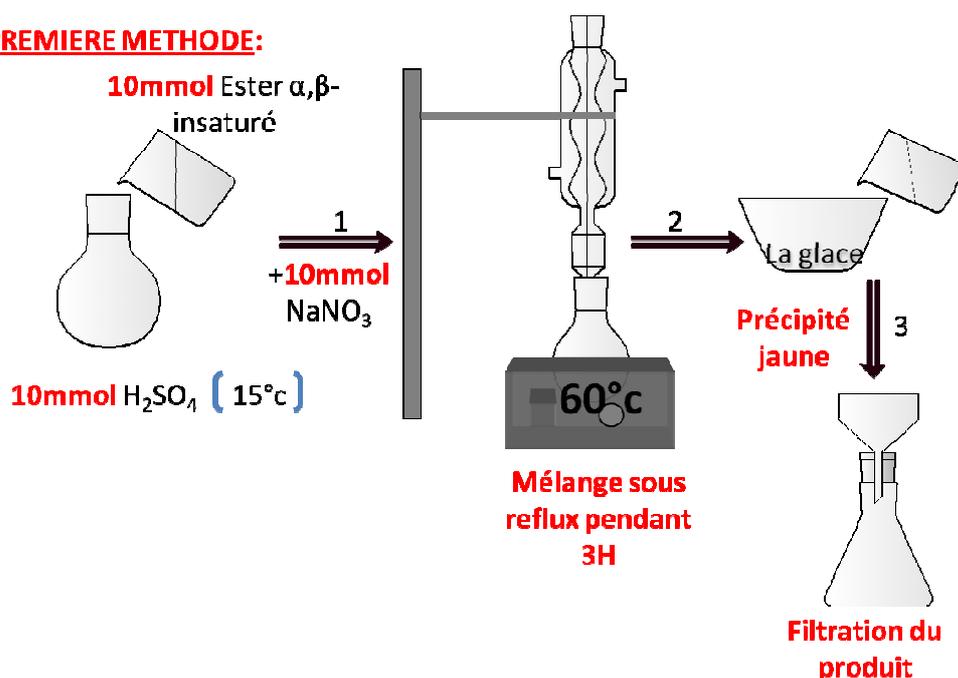
166.4, 150.6, 141.9, 131.9, 128.5, 122.4, 121.7, 52, -0.04

II. Nitration des dérivés de la pyridine:

Méthode A:

Une solution de 10mmol du composé **3a** (ou **3b**) dans 10mmol de l'acide Sulfurique concentré coulé à 15°C, on ajoute 15 mmol du nitrate de potassium sous reflux. Le mélange sera chauffé à 60°C sous reflux pendant 3 heures à cette température. Le mélange est versé dans l'eau la glace et on obtient un précipité jaune qui sera filtré puis lavé avec de l'eau froide. [2]

PREMIERE METHODE:



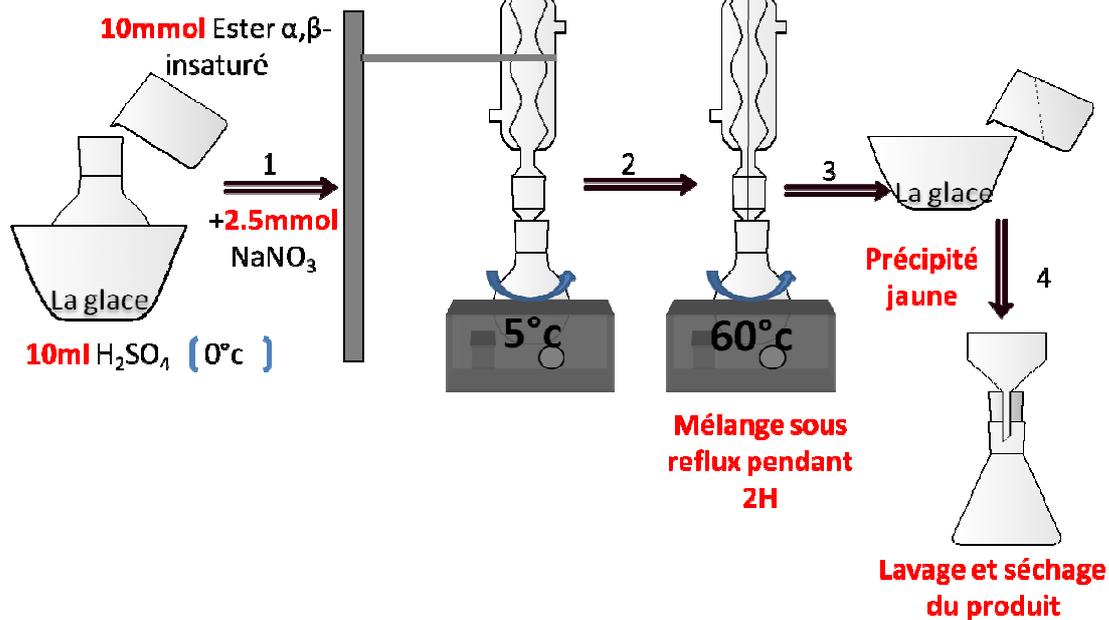
Méthode B:

Une solution de 10mmol des esters α,β -insaturés **3a** (ou **3b**) dans 10ml de l'acide sulfurique coulé à 0°C, on ajoute 2.5mmol de l'acide nitrique ($d = 1.5 \text{ g/cm}^3$) en portions sous agitation en maintenant la température au dessous de 5°C, puis le mélange est porté à 60°C sous agitation pendant 2h à cette température.

Le mélange est purifié à dans la glace et donne un précipité jaune filtré par la suite, lavé avec de l'eau et séché.

Remarque: Le même mode opératoire a été appliqué pour les deux autres produits (pyridine-4-carboxaldehyde et 4-aminopyridine). (2)

DEUXIEME METHODE:

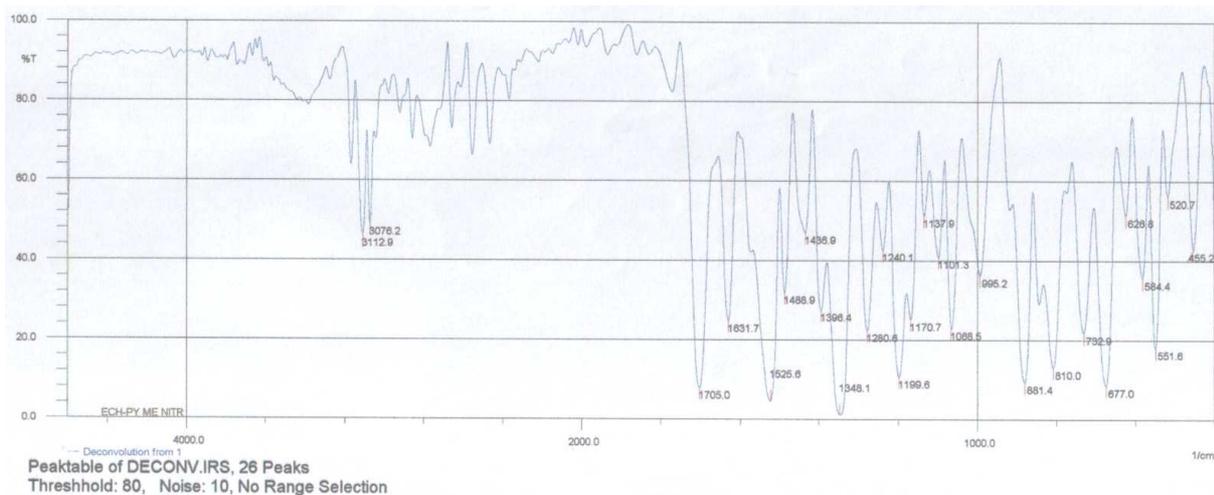
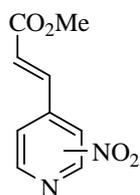


Les rendements et les points de fusion sont récapitulés dans le tableau suivant :

Produits à nitré	poids après nitration (g)	Rend (%)	Point de fusion($^\circ\text{C}$)
ester α,β -insaturé R = pyridine, R1= Me	0.375	44.37	240
ester α,β -insaturé R = pyridine, R1= ET	0.147	86	210
pyridine-4- carboxaldehyde	0.85	78	262-264

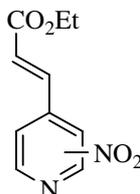
III-Spectroscopie des produits nitrés

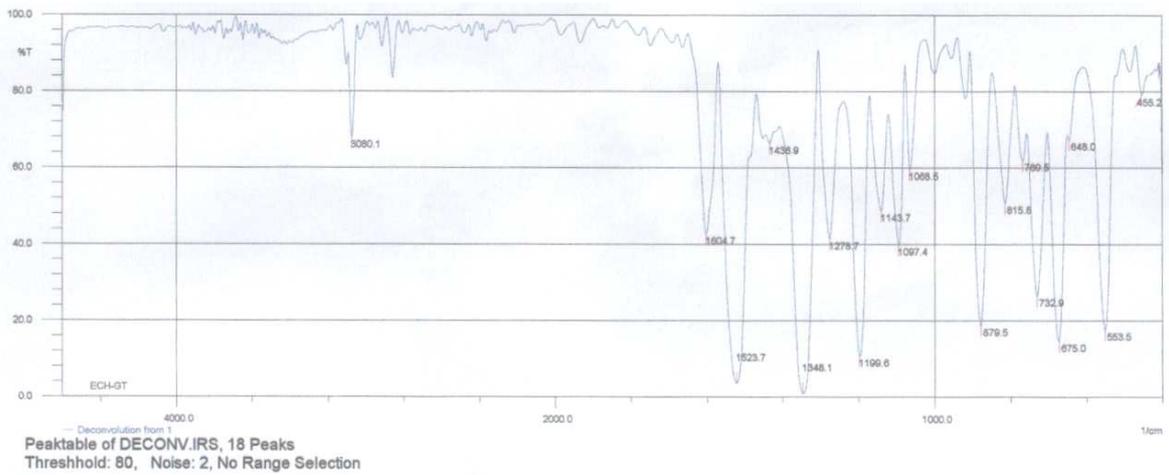
- (2E)-3-(Nitropyridin-4'-yl) acrylate de méthyle: **4a**



- N-O intense à 1348 cm⁻¹ (élongation symétrique).
- intense à 1524 cm⁻¹
- C=O intense à 1705 cm⁻¹
- C-O intense à 1199.6 cm⁻¹ (élongation)
- =C-H 3113 cm⁻¹
- 3076 cm⁻¹

- (2E)-3-(Nitropyridin-4'-yl) acrylate d'éthyle: **4b**





N-O intense à 1348 cm^{-1} (élongation symétrique).

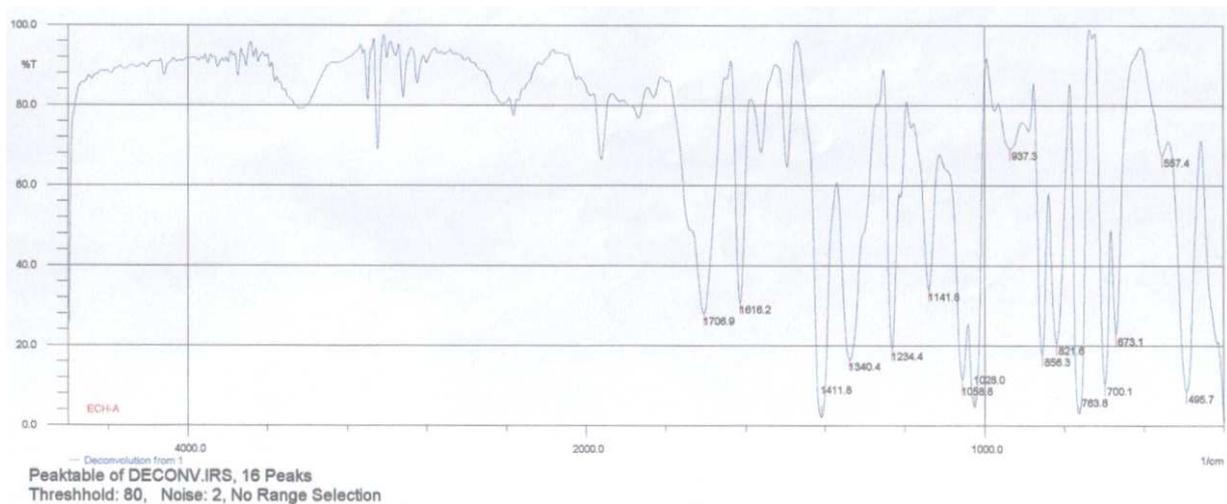
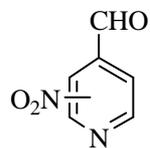
intense à 1524 cm^{-1}

Double liaison faible à 3080 cm^{-1}

C=O moyenne à 1605 cm^{-1}

C-O intense à 1200 cm^{-1} (élongation)

- *Nitropyridine-4-carboxaldéhyde*: 5



N-O	intense à 1340.4 cm^{-1} (élongation symétrique).
	intense à 1411.8 cm^{-1}
C=O	1706.9 cm^{-1}
C-O	1028 cm^{-1}
Cycle aromatique	1616.2 cm^{-1}

Remarque :

La recherche bibliographique à montrée que le solvant adéquat pour l'RMN de nos composés nitrés est le DMSO ; et par manque de ce solvant on a préféré laisser la fonction NO₂ sur le noyau pyridine.

Référence :

- (1). E. F. V. Scriven and G. Jones. In *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Vol. 2, A. J. Boulton and A. McKillop (Eds.), Pergamon, Oxford (1984); D. L. Commins, S. P. Joseph, G. Jones. In *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*, Vol. 5, A. McKillop (Ed.), Pergamon, Oxford (1996).
- (2). N.N. Smolyar, Kh.Ya. Lopatinskaya, A.B. Vasilechko, D.A. Lomov, Yu.M. Yutilov, 2007, published in *Zhurnal Organicheskoi Khimii*, 2007, Vol. 43, No. 3, pp. 418–422.
- (3) Seyhan Ege, dans «*Organic Chemistry : Structure and Reactivity*», 4ième Édition, Houghton Mifflin

Chapitre III

Electrochimie

VOLTAMPEROMETRIE

1-Description :

La réalisation de la voltampérométrie cyclique s'est faite au niveau du laboratoire d'électrochimie

de l'université de SETIF, sur un voltalab sous les références suivantes :

VOLTAMASTER 2

IMT101 ELECTROCHEMICAL INTERFACE

DEA 302 DIGITAL ELECTROCHEMICAL ANALYSER

Les résultats obtenus sont présentés sur un écran puis seront transmis à l'aide d'une disquette dont chaque réaction effectuée est définie par 04 fichiers : **AA0, A00, ESS et LFD.**

Le fichier **AA0** contient les points enregistrés de l'intensité **I**, le potentiel **E** et le temps **t**

Le fichier **A00** donne les différentes conditions de départ et de fin de la réaction

Exemple : fichier **A00**

VM2/PAR	
Element 1 : cyclic voltammetry	
Time resolution (s)	0.02
Initial value (mV)	0
Intermediate value 1 (mV)	-1700
Intermediate value 2 (mV)	-1700
Final value (mV)	0
Scanning rate (mV/s)	100
Measurement points	1701
Repeat	1
Mode	Absolute
Acquisition mode	Programmed
Maximum current range	±2 mA
Minimum current range	±2 mA
Current gain	8
Potential range (mV)	±2000
Open circuit at end	Yes
Display data	I(E)
Save results	E,I,t
Start measurement	Yes

Block start	Yes
Block end	Yes
Repeat block	1

ESS et **LFD** sont des fichiers secondaires.

2-Composantes de la cellule électrochimique :

La cellule électrochimique contient trois électrodes :

Electrode de Travail : **CARBON VITREUX**

Electrode de Référence : **ECS**

Electrode Auxiliaire : **PLATINE**

Ouverture pour le barbotage de N₂

3-La solution électrochimique :

La solution électrochimique contient l'électrolyte support **10⁻¹ M**, le produit à analyser **2 à 5.10⁻³ M**, dans un volume de **30 ml** de solvant.

4-Solvants :

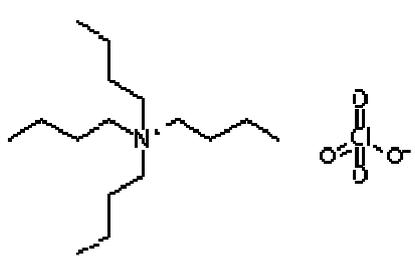
Les solvants utilisés étaient : le **DMF** et l'**Acétonitrile**.

5-L'électrolyte support :

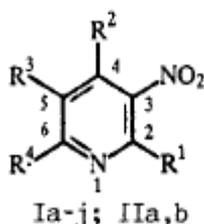
La recherche bibliographique nous a montré que le meilleur électrolyte support pour les dérivées de la nitropyridine est le TBAP (**TetraButylAmmonium Perchlorate**) et c'est ce qui a été vérifié par la suite. (1)

Autre électrolyte fiable était le LiClO₄ avec presque les mêmes résultats ; sauf que pour ce dernier la solubilité dans le DMF n'était pas instantanée, il a fallu une agitation pour arriver à sa dissolution totale dans le solvant.

Voici une fiche technique du **TBAP** électrolyte support utilisé dans la voltampérométrie Cyclique.

Tetrabutylammonium perchlorate (TBAP)	
Formule chimique	$C_{16}H_{36}ClO_4$
masse moléculaire (g/mol)	342
Formule détaillée	
Formule moléculaire	$(CH_3CH_2CH_2CH_2)_4N(ClO_4)$
Point de fusion °C	211-215
Solubilité /AcetoNitrile (g/ml)	0.1
Apparence	Clair
Couleur	Fraîchement coloré (colorless).
Application	Electrolyte support

Les travaux traitants l'électro-réduction des dérivées de la nitropyridine montrent des résultats avoisinants les nôtres. Un travail réalisé au *Latvian Institute of Organic Synthesis* montre que les potentiels des produits Ia-j s'allongent sur un intervalle de **-0.9** jusqu'à **-1.2 V**.(2)..



Ia-d: R¹ = H; R³ = COOCH₃; R⁴ = CH₃; Ia R² = C₆H₄OCH₃-o; Ib R² = C₆H₅; Ic R² = C₆H₄Br-p;
 Id R² = C₆H₄NO₂-m; I e-h R² = H; R³ = COOCH₃; R⁴ = CH₃; Ie R¹ = C₆H₄OCH₃-o; If R¹ = C₆H₅;
 Ig R¹ = C₆H₄Br-p; Ih R¹ = C₆H₄NO₂-m; I i, j R² = C₆H₅; R³ = COOC₂H₅; R⁴ = CH₃; Ii R¹ = CH₃;
 Ij R¹ = H. IIa,b R² = R⁴ = H; R³ = NO₂; IIa R¹ = C₆H₅; IIb R¹ = C₆H₄Br-p.

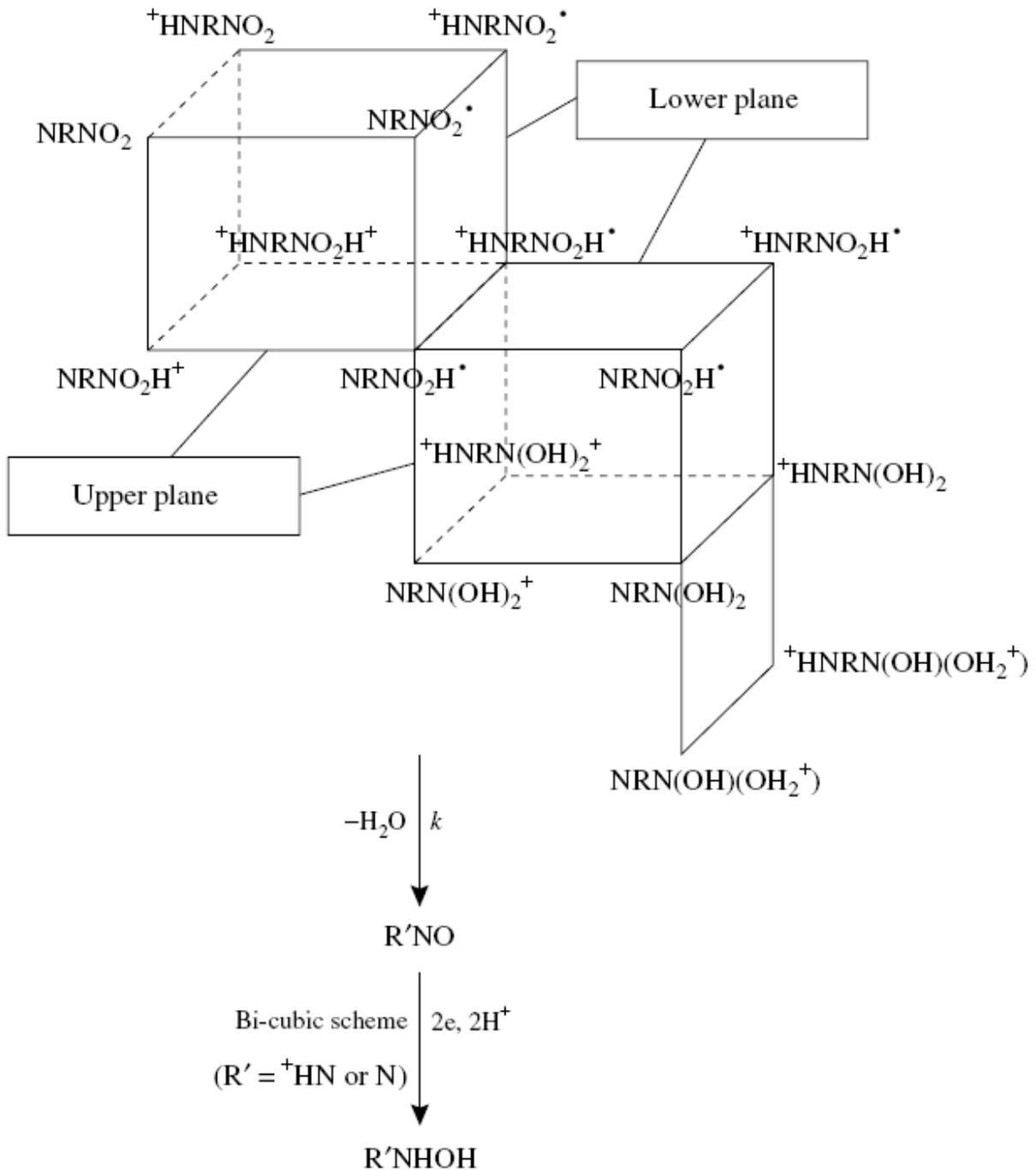
Ainsi la réduction d'un dérivé de la nitropyridine en hydroxylamine ne suivra pas le schéma de réduction des dérivées des nitroaromatiques comme le cas sur le benzène ; elle est par contre plus difficile et plus complexe, elle se résume dans un schéma appelé **Bi-cubique** qui explique le chemin de réduction.(3)

La protonation des composés et intermédiaires situés sur le plan arrière (**lower plane**) du système ***Bi-cubique*** se fait sur l'atome Nitrogène du cycle pyridine, ceux sur le plan devant (**upper plane**) du système ***Bi-cubique*** ont plus de probabilité d'avoir une réduction avec un mécanisme **ECEC** qui mène à un intermédiaire neutre **N,N-dihydroxy [ArN(OH)₂]**

Ce dernier va perdre une molécule d'eau pour devenir un composé **nitroso**, puis par une réduction à (2e⁻, 2H⁺) elle devient **arylhdroxylamine**.(4)

On va donc généraliser le mécanisme ECEC pour produire les composés nitroso dérivés des composés

5, 4a, 4b.



Bi-cubic mechanism for reduction of nitropyridines

Le plan arrière (lower plane) est le chemin à suivre pour décrire les différents mécanismes. Ce choix a été établi pour expliquer la présence du proton H^+ .

References:

(1) Norma A. Maciás-Ruvalcaba, Dennis H. Evans *

Department of Chemistry, University of Arizona, Tucson, AZ 85721, USA

Received 5 October 2006; received in revised form 19 November 2006; accepted 4 December 2006

Available online 16 January 2007

(2) Ya. Stradyn', R. Gavars, L. Baumanė, B. Vigante, and G. Duburs 8, pp. 1079-1087, August, 1993

(3) E. Laviron, R. Meunier-Prest, A. Vallat, L. Roullier and R. Lacasse, *J. Electroanal. Chem.*, **341**, 227 (1992).

(4). R. Lacasse and R. Meunier-Prest, *J. Electroanal. Chem.*, **359**, 223 (1993).

(5) E. Laviron, R. Meunier-Prest, A. Vallat, L. Roullier and R. Lacasse, *J. Electroanal. Chem.*, **341**, 227 (1992).

6-Reduction de 3-nitropyrdine-4carboxaldehyde (5)

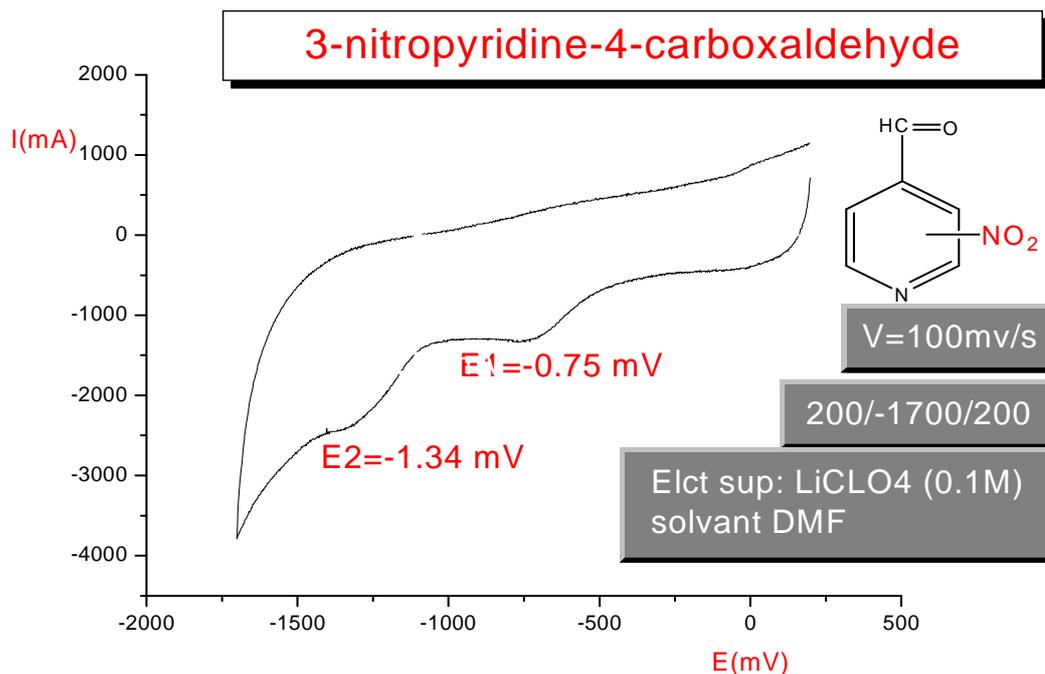


Figure -1-

La vitesse de balayage est **100mV/s**

Le domaine de balayage 200mV \longrightarrow 1700mV \longrightarrow 200mV

En remarque l'existence de deux pics pour les potentiels **E1 = -0.75 mV** et **E2 = -1.34 mV**, conduisant au dérivé **nitroso**, suivant un mécanisme **ECEC**.

$^+\text{HOHCPYNO}_2$ étant le composé **5** :

E1 affecté au **radical** $^+\text{HOHCPYNO}_2^\bullet$ Résultat de la réduction à 1 e⁻ du $^+\text{HOHCPYNO}_2$:



La présence d'un H⁺ mène à un **radical** $^+\text{HOHCPYNO}_2\text{H}^\bullet$:



La réduction de ce radical à 1 e⁻ mène à un deuxième pic de potentiel **E2** qui est affecté à

La formation du **l'intermédiaire neutre** $\text{OHCPYN}(\text{OH})_2$:



La formation du composé **nitroso** OHCPYNO se fait par la perte d'une molécule d'eau au contact

de la cathode de cet intermédiaire :



La réduction de ce *nitroso* par ($2 e^-$, $2 H^+$) mène à l'*hydroxylamine* suit le mécanisme ECEC :

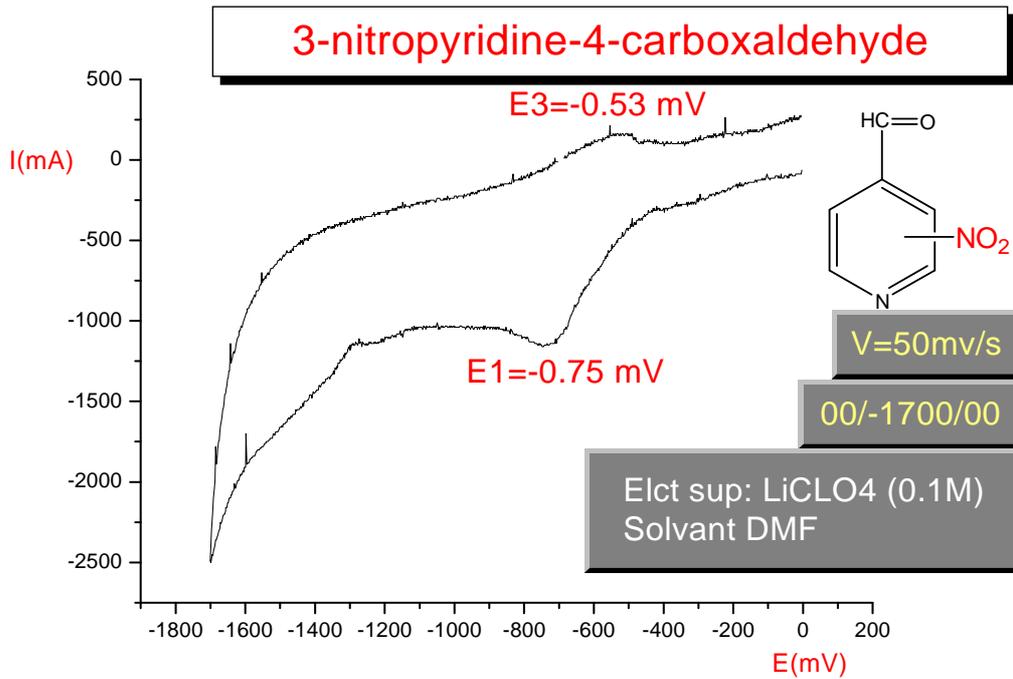


Figure -2-

La vitesse de balayage est **50mv/s**.

Le domaine de balayage 00 \longrightarrow -1700mV \longrightarrow 00.

En diminuant la vitesse de balayage, on remarque que le voltampérogramme prend une autre allure

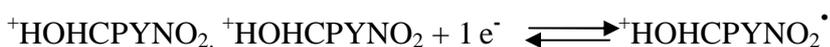
Avec l'apparition du pic **E3 = -0.53 mV** et la disparition du pic E2.

E1 affecté au *radical* OHCPYNO_2^\bullet Résultat de la réduction à $1 e^-$ d' OHCPYNO_2



E2 a disparu a cause de l'apparition d'autres pics voisins très fins.

Si on considère que **E3** dans le sens retour est un pic ; le radical OHCPYNO_2^\bullet est en équilibre avec



La diminution de la vitesse de balayage donne au radical le temps d'évoluer lentement, au balayage

retour nous remarquons l'oxydation du produit évolué.

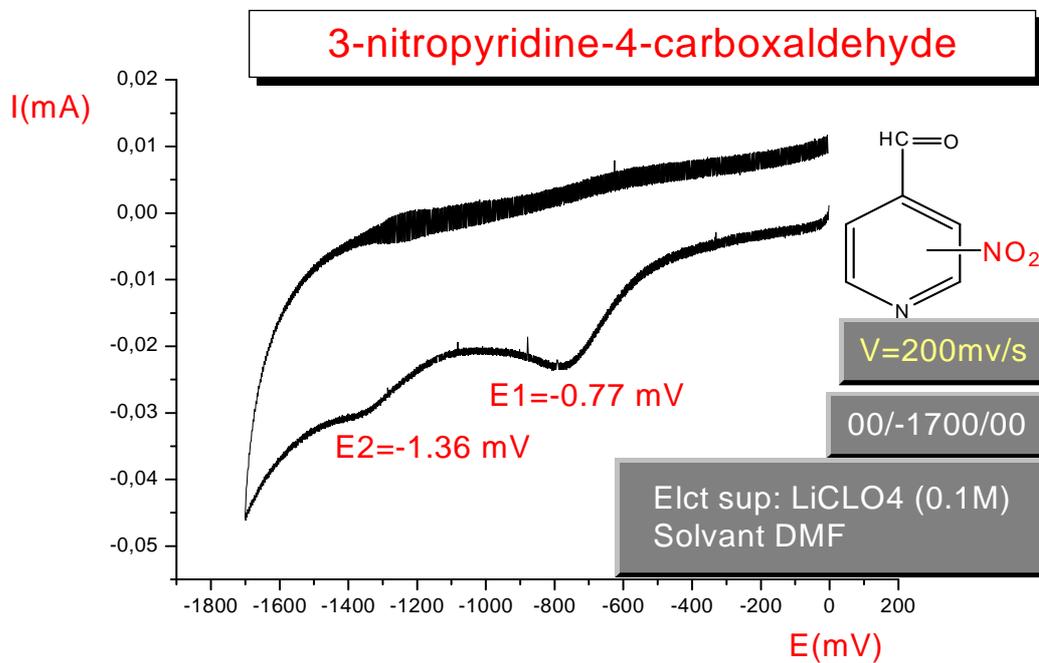


Figure -3-

La vitesse de balayage est **200 mV/s**

Le domaine de balayage 00 → -1700 mV → 00

Deux pics sont enregistrés dans ce voltammo pour les potentiels suivants **E1 = -0.77 mV** et **E2 = -1.34 mV**,

Ici on assiste aux mêmes mécanismes enregistrés (ECEC) sur voltammo à vitesse de balayage **100 mV/s**,

Ce que nous retenons des figure -1-, -2-, -3- ; c'est que le composé 5 ne subit pas d'oxydation,

Donc l'hydroxylamine a évolué pour donner un hétérocycle.

7-Oxydation de 3-nitropyridine-4-carboxaldehyde (5)

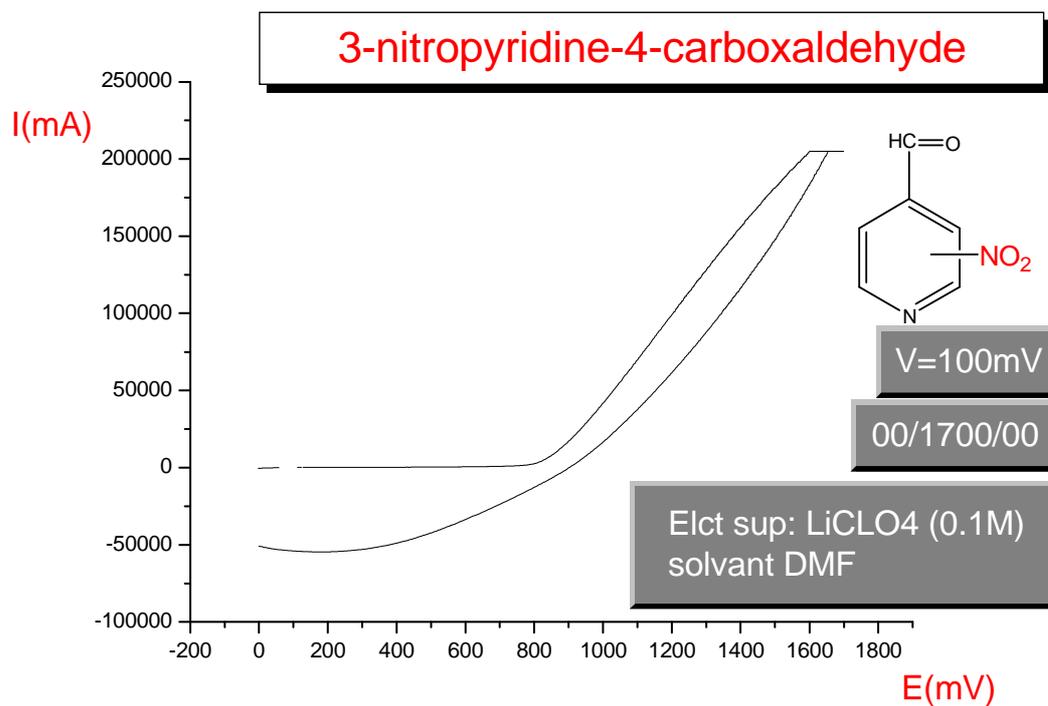


Figure -5-

On remarque que notre composé n'est pas facilement oxydable.

Remarque :

Ce que nous retenons des figure -1-, -2-, -3- ; c'est que le composé 5 ne subit pas d'oxydation,

Donc l'hydroxylamine a évolué pour donner un hétérocycle.

8-Réduction du (2E)-4'-(pyridin-4-yl) acrylate de méthyle: 4a

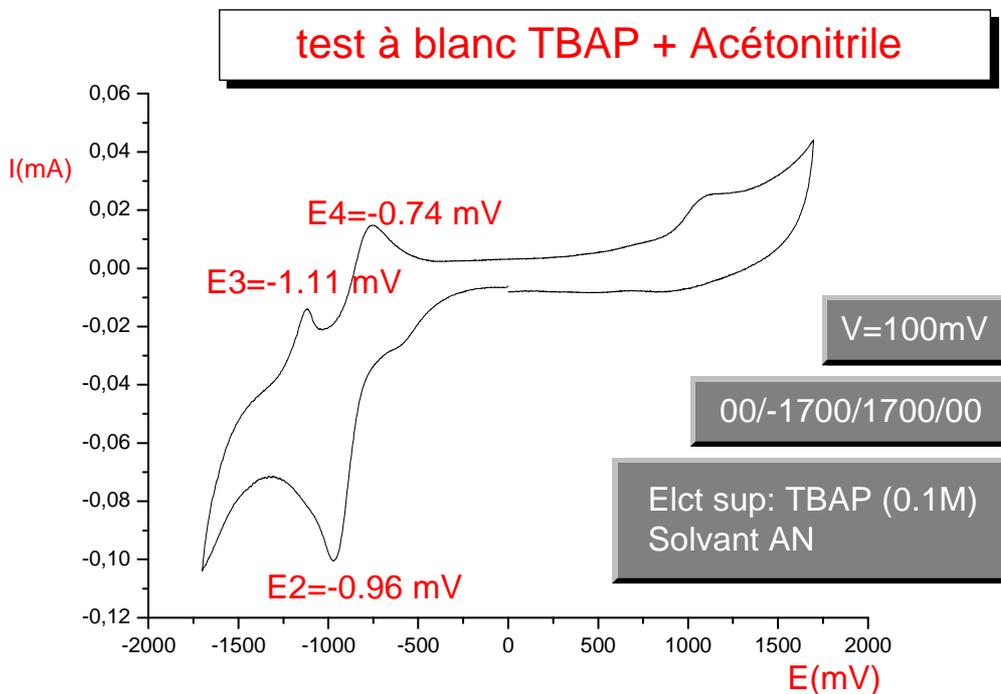


Figure -6-

Le test à blanc nous permet de déterminer les pics du TBAP dissous dans le DMF.

On enregistre 4 pics dans le domaine de balayage 00 \rightarrow -1700mv \leftarrow 1700 mv \rightarrow 00.

($E1 = -0.58 \text{ mV}$, $E2 = -0.96 \text{ mV}$) réduction, ($E3 = -1.11 \text{ mV}$, $E4 = -0.74 \text{ mV}$) oxydation.

C'est potentiels là ne devront pas apparaitre dans les voltampérogramme qui suit.

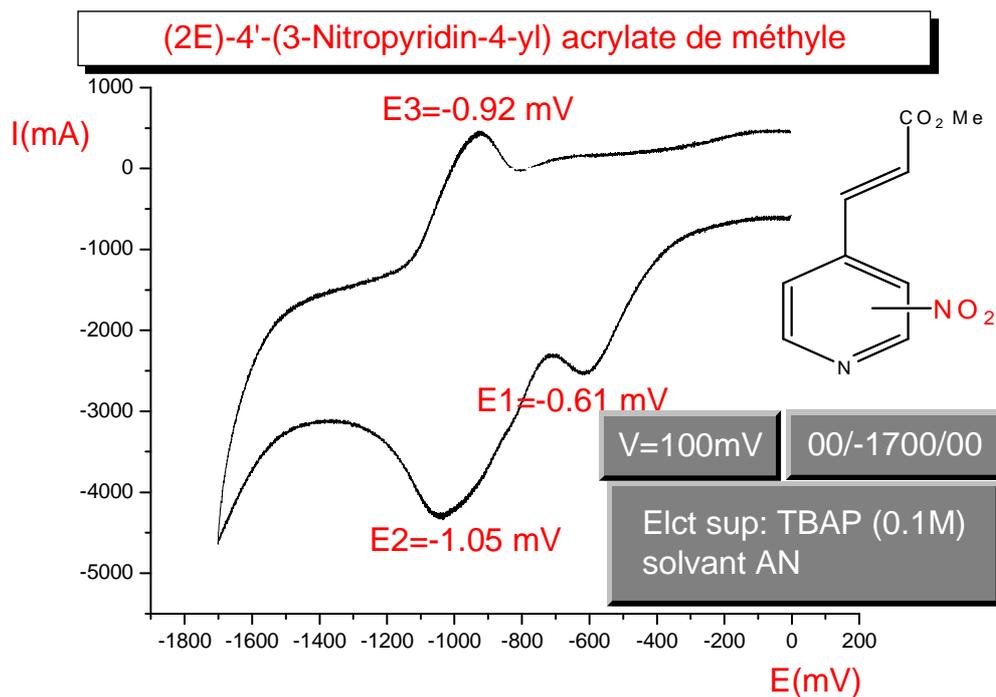


Figure -7- voltampérogramme du composé **4a**

Avec barbotage pour éviter la réduction de l'oxygène présent dans l'air entre -900 jusqu'à -1100

La vitesse de balayage est **100mv/s**.

Le domaine de balayage 00 → -1700mV → 00

03 pics sont enregistrés dans ce voltammo pour les potentiels suivants **E1= -0.61 mV**, **E2 = -**

1.05 mV,

E3 = -0.92 mV..

⁺HMePYNO₂ étant le composé **4a** :

Au premier balayage vers les potentiels cathodiques, il apparait deux pics

Réduction : balayage « aller » mécanisme ECEC

E1 affecté au *radical* OHCPYNO₂[•] Résultat de la réduction à 1 e⁻ du ⁺HMePYNO₂



La présence d'un H⁺ mène à un *radical* OHCPYNO₂H[•],

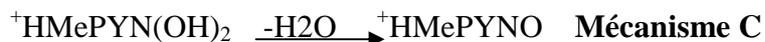


La réduction de ce dernier à 1 e⁻ mène à un deuxième pic de potentiel **E2** qui est affecté à

l'intermédiaire neutre ⁺HMePYN(OH)₂,



Cette intermédiaire se déshydrate en *nitroso* MePYNO au contact de la cathode.



Oxydation : balayage « retour » mécanisme CECE_q (q = quasi rapide).

L'hydrolyse du composé *nitroso* MePYNO donne MePYN(OH)₂



L'oxydation du composé MePYN(OH)₂ à 1 e⁻ mène au radical libre MePYNO₂H[•]



Par déprotonation on il résulte ⁺HMePYNO₂H[•]



Remarque :

L'hydroxylamine du composé 4a peut être stable dans ces conditions ; car le composé nitroso forme

un pic d'oxydation au balayage retour.

le 2^{ème} pic d'oxydation au balayage retour synonyme à l'oxydation du radical ⁺HMePYNO₂[•] a

⁺HMePYNO₂ n'apparaît pas vue que la réaction électrochimique est quasi rapide.

9-Réduction du (2E)-3-(Nitropyridin-4'-yl) acrylate d'éthyle: 4b

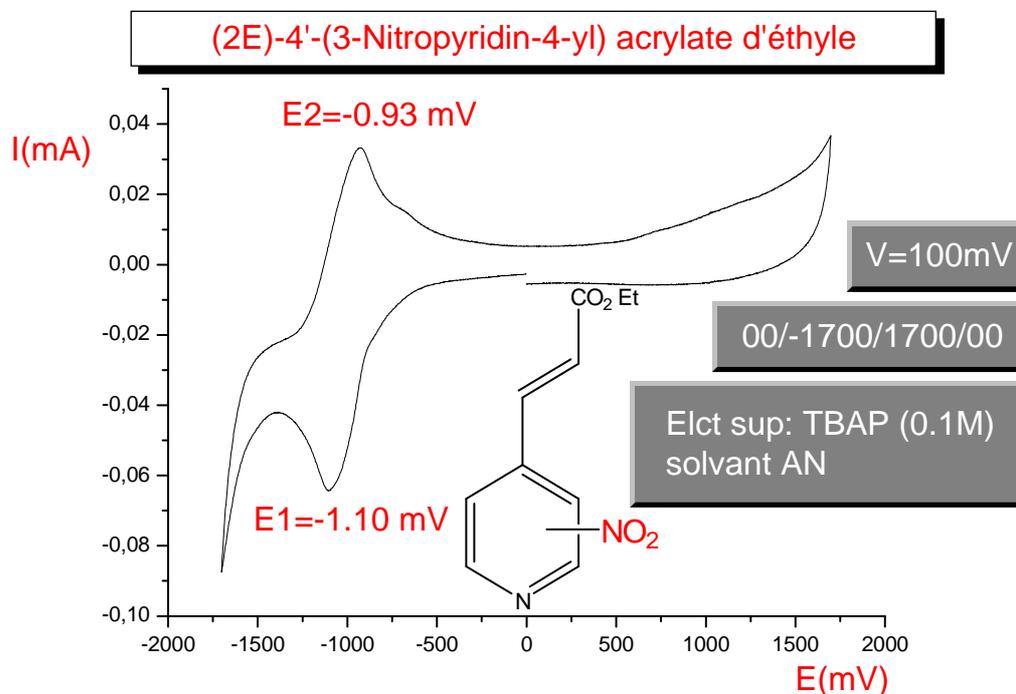


Figure -8- voltampérogramme du composé **4b**

La vitesse de balayage est **100mv/s**.

Le domaine de balayage 00 \longrightarrow -1700mV \longrightarrow 1700 \longrightarrow 00

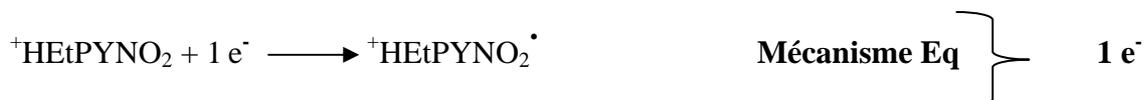
02 pics sont enregistrés dans ce voltammo pour les potentiels suivants **E1= -1.10 mV**, **E2 = -0.93 mV**.

⁺HEtPYNO₂ étant le composé **4b** :

Au premier balayage vers les potentiels cathodiques, il apparait un pic

Réduction: balayage « aller » mécanisme ECEC

E11 affecté au *radical* ⁺H EtPYNO₂[•] Résultat de la réduction à 1 e⁻ du ⁺HEtPYNO₂. *Son pic n'apparait pas à cause de la vitesse appliquée ; il peut être évident lors des vitesses lentes.*



E1 estimé à 3 e⁻ est (+1 e⁻, +2 e⁻)

La présence d'un H⁺ mène à un *radical* ⁺HEtPYNO₂H[•],



La réduction de ce dernier à 1 e⁻ mène à un deuxième pic de potentiel qui est affecté à

l'intermédiaire neutre ⁺HEtPYN(OH)₂,



Cette intermédiaire se déshydrate en *nitroso* EtPYNO au contact de la cathode.



La réduction de ce *nitroso* par (2 e⁻, 2 H⁺) mène à *l'hydroxylamine* suit le mécanisme **ECEC** :



3 e⁻

Oxydation: balayage « retour » mécanisme CECE

L'hydroxyle amine n'est pas stable va s'oxyder à 2 e⁻ en perdant une molécule d'eau pour donner le

composé nitroso.

L'hydrolyse du composé *nitroso* ⁺HEtPYNO donne ⁺HEtPYN(OH)₂



L'oxydation du composé ⁺HEtPYN(OH)₂ à 1 e⁻ mène au radical libre EtPYNO₂H[•]



Par déprotonation on il résulte OHCPYNO₂[•]



3 e⁻

E2 estimé à 3e⁻ (-2 e⁻, -1 e⁻)

E22 affecté au ⁺HEtPYNO₂ résultat de la réduction à 1 e⁻ du *radical* ⁺HEtPYNO₂[•]

Une dernière réduction à 1 e⁻ nous mène au produit de départ.



1 e⁻

Remarque

L'hydroxylamine du composé **4b** est stable dans ces conditions ; car le composé nitroso forme un pic d'oxydation au balayage retour, ainsi que deux pics qui ne sont pas évidents avant **E1** (Réduction) et après **E4** (Oxydation) sont des réactions Electrochimiques quasiment rapide.

Conclusion :

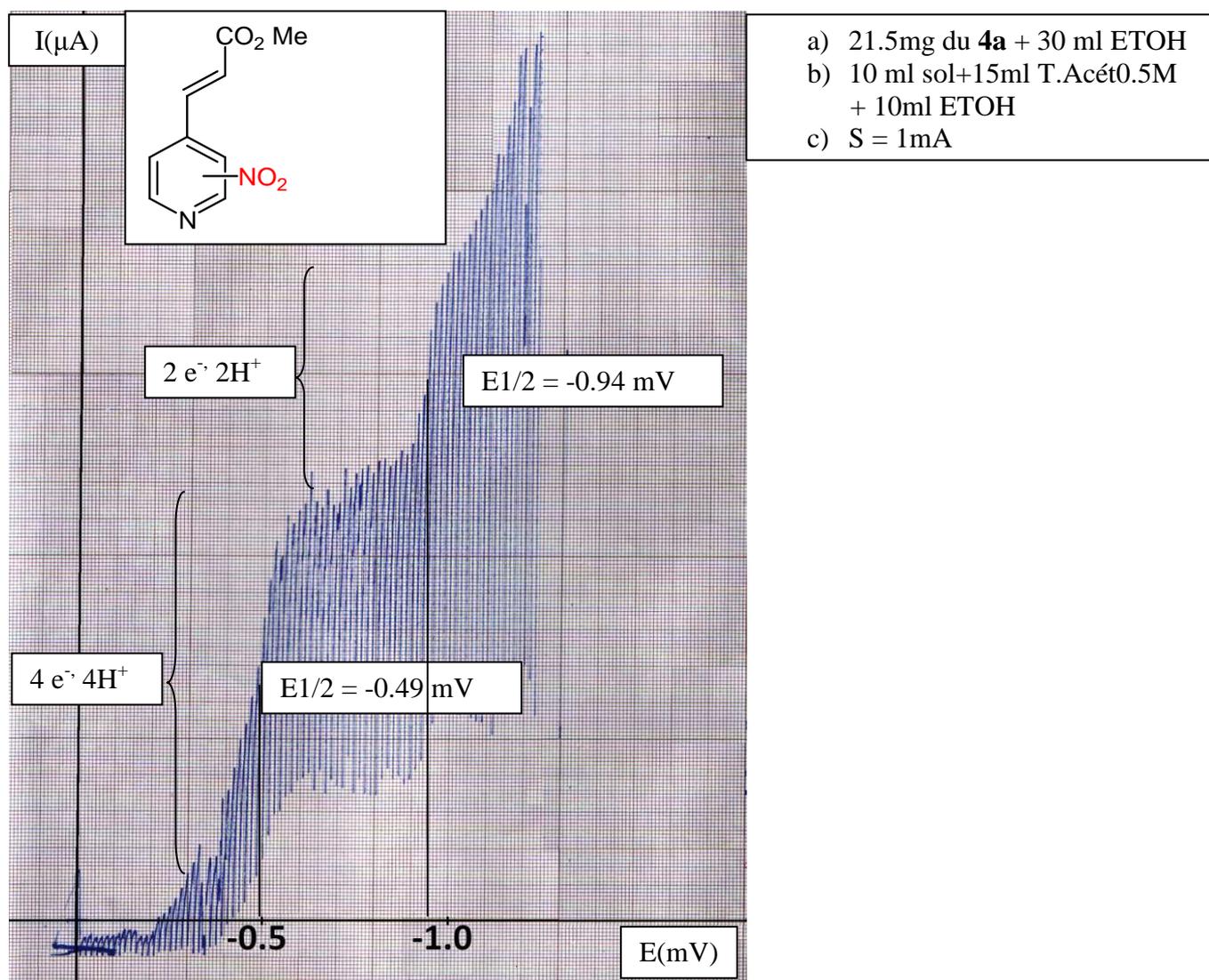
1. Le changement de la vitesse de balayage peut faire apparaître ou disparaître des pics qui peuvent être considérés comme des potentiels de réduction ou d'oxydation. Tel est le cas dans le composé **5** Figure-2- et le composé **4b** Figure -8-.
2. La voltampérométrie cyclique nous a montré que le balayage vers le sens de réduction donne deux pics ; chacune à 1 e⁻, par contre au balayage retour les comportements des 3 composés est différent.
3. La formation du composé hydroxylamine est argumentée par le mécanisme de réduction

Bi-cubique. Des dérivés de la nitropyridine.

4. Dans tout les cas les potentiels sont tributaires du substituant du noyau pyridinique, plus ce substituant est volumineux plus le potentiel de réduction est négatif.
5. Dans le cas du composé 3-nitropyridine-4-carboxaldehyde, nous avons observé l'absence du pic d'oxydation en hydroxylamine, ce qui explique l'évolution rapide de l'hydroxylamine,
6. Le groupement NO₂ du composé **5** situant dans la position 3 du cycle pyridinique est vérifié par l'absence des pics dans le balayage retour (pas d'évolution de l'hydroxylamine).
7. Le groupement NO₂ sur les composés **4a** et **4b** se situ sur la position 2' ou 5' du cycle pyridinique, ceci s'explique par la présence des pics dans le balayage retour (évolution de l'hydroxylamine).

POLAROGRAPHIE

10-(2E)-4'-(pyridin-4-yl) acrylate de méthyle: 4a



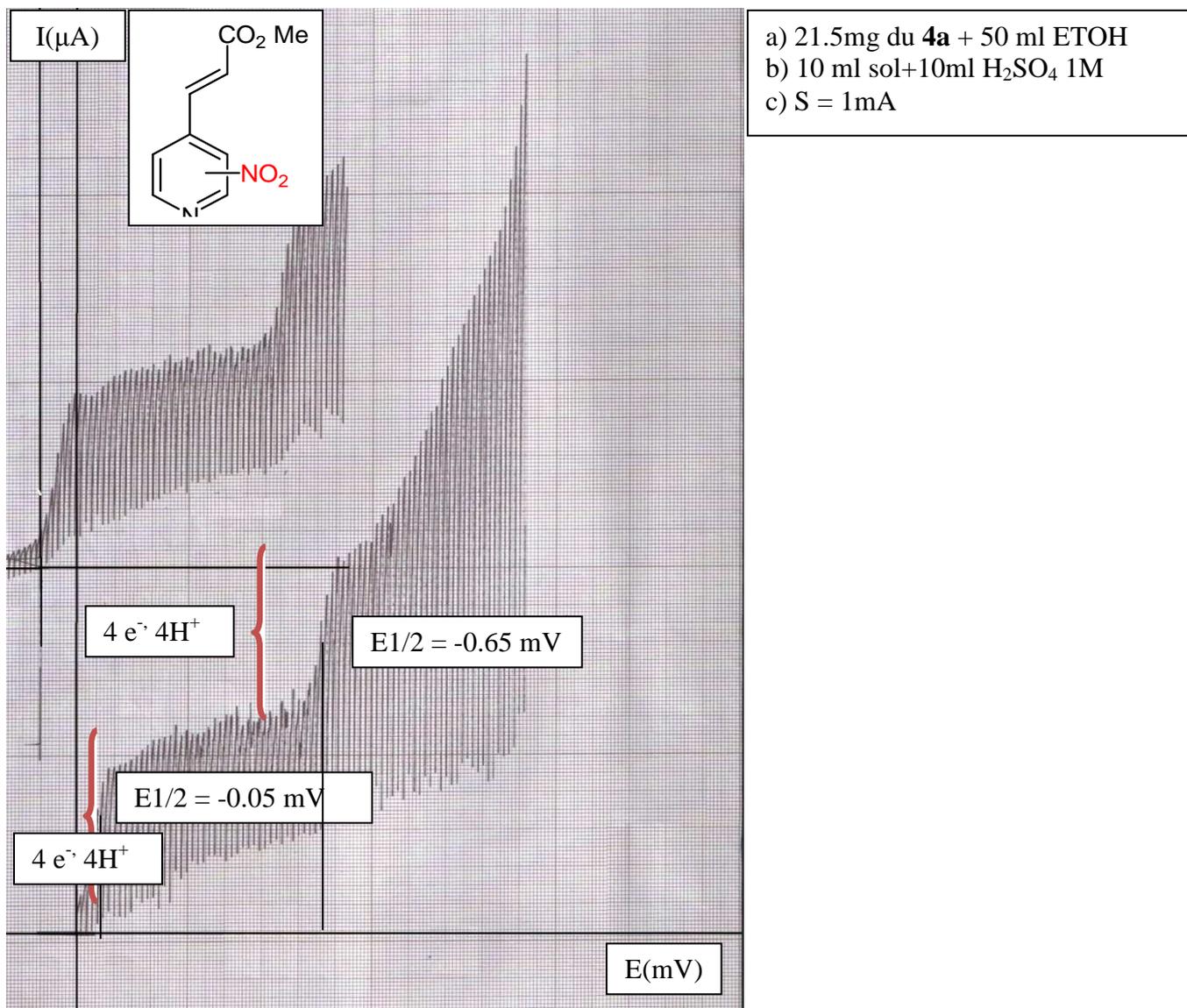
Le composé *(2E)-3-(Nitropyridin-4'-yl) acrylate de méthyle* dans le tampon acétique, présente une première vague à $4 e^-$, $E_{1/2} = -0.49 \text{ mv}$



Suivi d'une deuxième vague à 2 e⁻, E1/2 = -0.94 mv



On assiste ici à la formation du composé aminopyridine du composé 4a



Le composé *(2E)-3-(Nitropyridin-4'-yl) acrylate de méthyle* dans *H2SO4*, présente une première vague à 4 e⁻, E1/2 = -0.05 mv

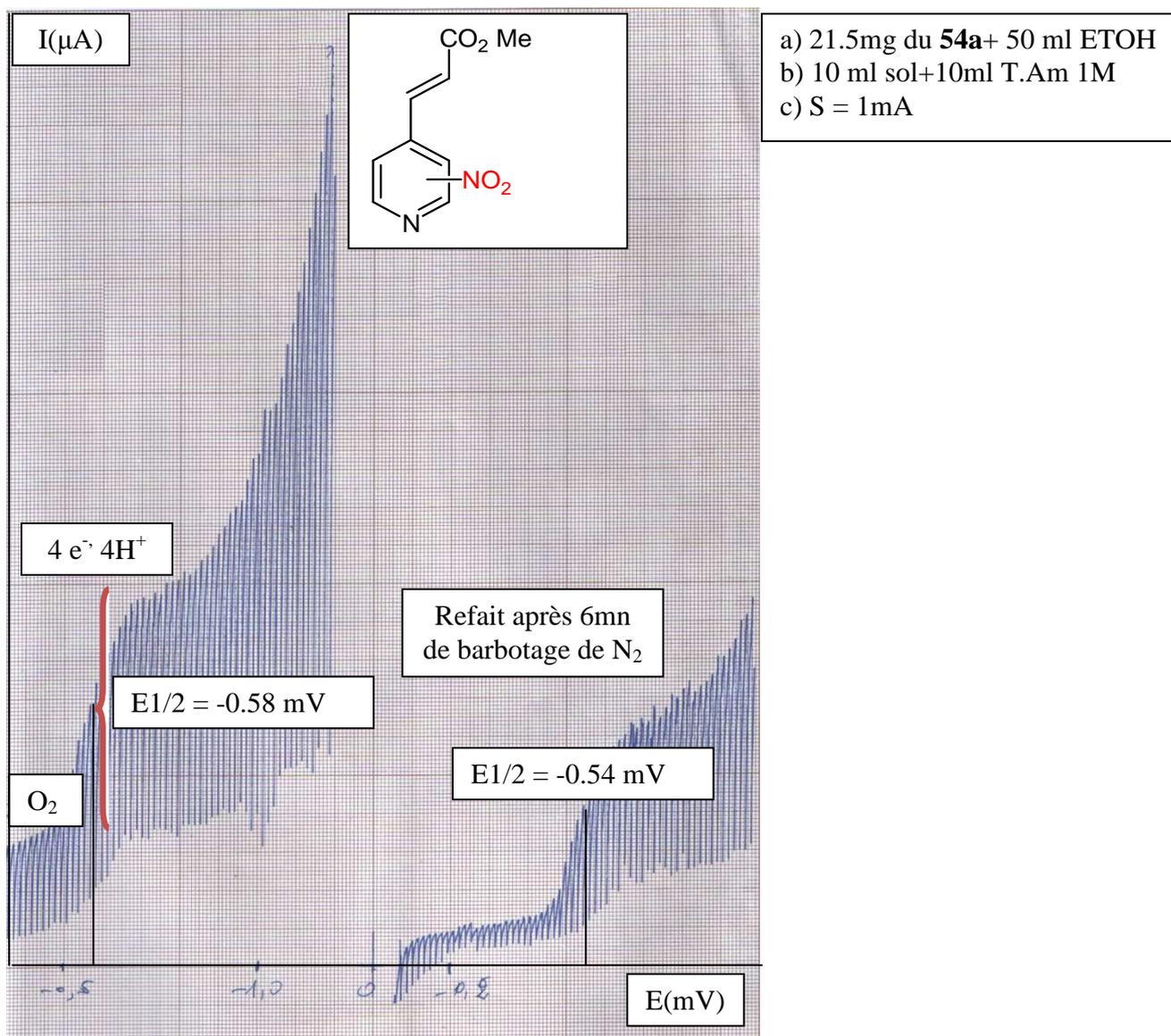
$$\text{MePYNO}_2 \xrightarrow{(4 e^-, 4 H^+)} \text{MePYNHOH} + \text{H}_2\text{O}$$

Suivi d'une deuxième vague à 4 e⁻, E1/2 = -0.65 mv



On assiste ici à la formation du composé aminopyridine du composé 4a

Les deux autres e⁻ vont réduire la fonction cétone en aldehyde.

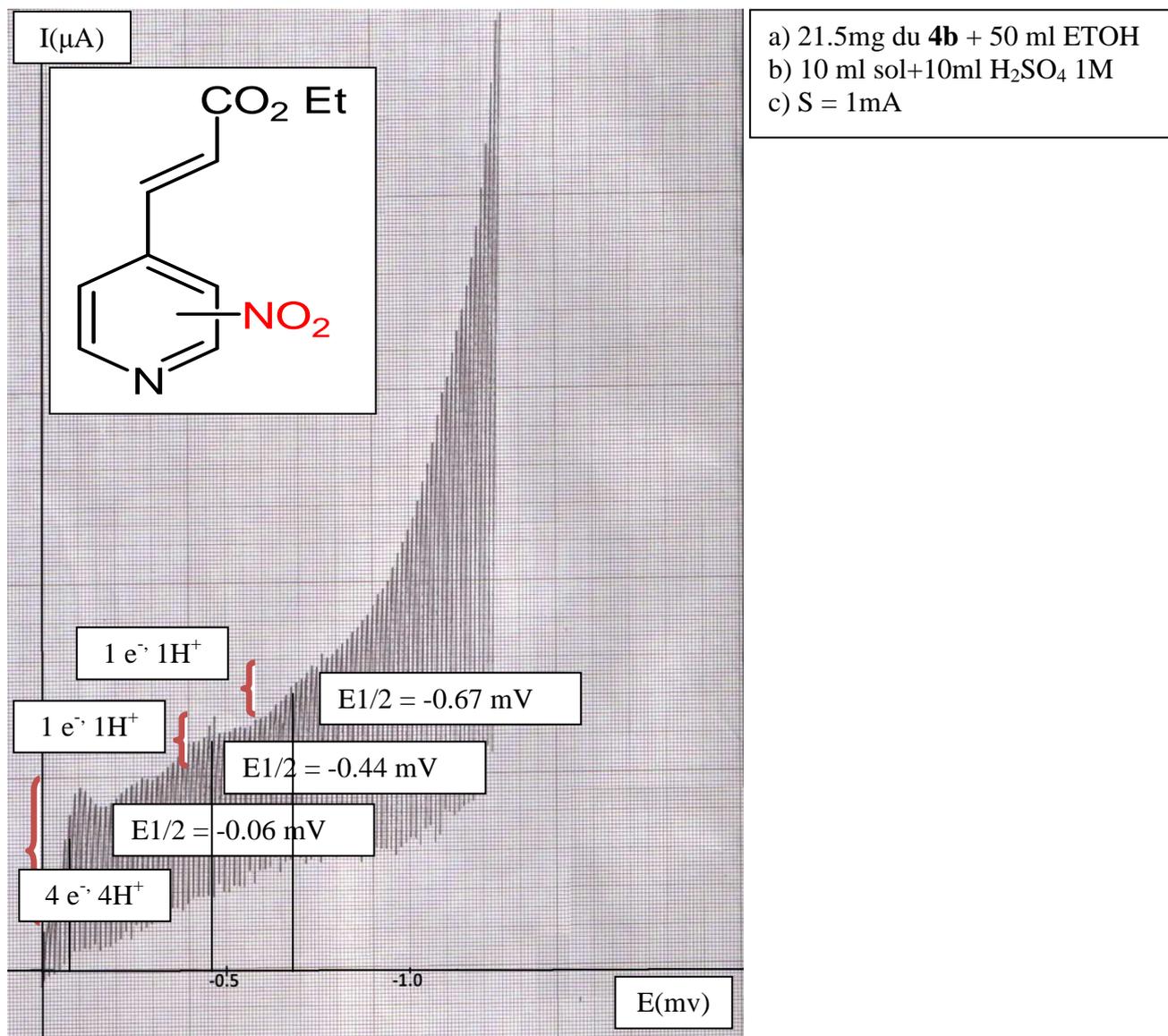


Le composé (2E)-3-(Nitropyridin-4'-yl) acrylate de méthyle dans le tampon ammoniacal, présente une vague à $4 e^-$ $E_{1/2} = -0.58 \text{ mV}$ $MePYNO_2 \xrightarrow{(4 e^-, 4 H^+)} MePYNHOH$

Ici l'hydroxylamine n'est pas stable et il évolue rapidement pour former un hétérocycle

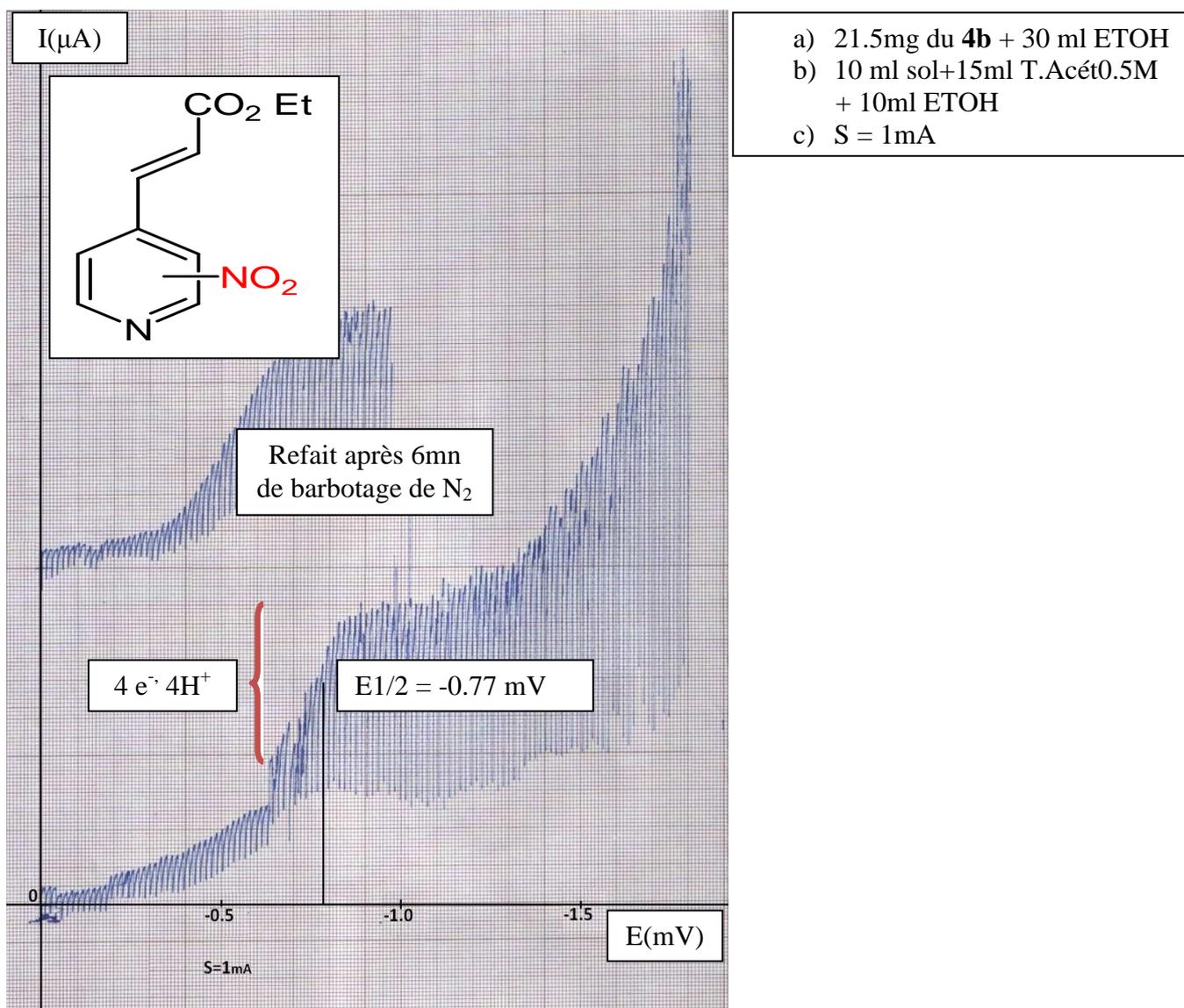
Electrolyte support	$E_{1/2}$ de la 1 ^{ère} vague	$E_{1/2}$ de la 2 ^{ème} vague
Tampon Acétique	-0.49 mV	-0.94 mV
H_2SO_4	-0.05 mV	-0.65 mV
Tampon Ammoniacal	-0.58 mV	--

11-(2E)-3-(Nitropyridin-4'-yl) acrylate d'éthyle: 4b

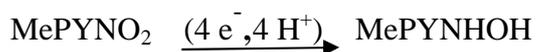


Le composé (2E)-3-(Nitropyridin-4'-yl) acrylate d'éthyle dans le H₂SO₄ présente une première vague à 4 e⁻ E_{1/2} = -0.06 mV MePYNO₂ (4 e⁻, 4 H⁺) MePYNHOH.

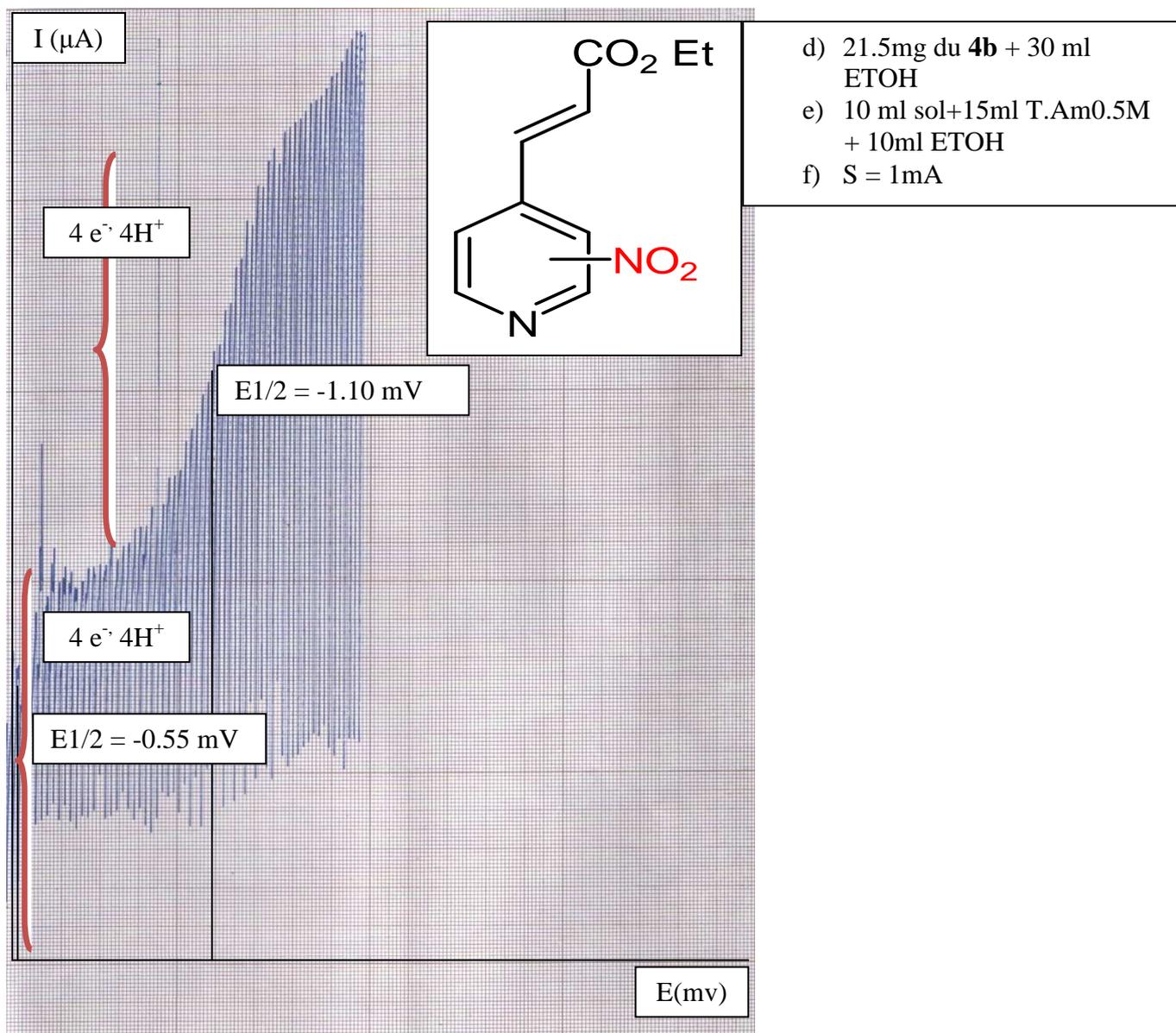
Les deux autres vagues à 1 e⁻ chacune, E_{1/2} = -0.44 mV et E_{1/2} = -0.67mV sont des vagues cinétiques.



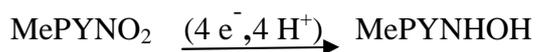
Le composé *(2E)-3-(Nitropyridin-4'-yl) acrylate d'éthyle* dans le tampon acétique, présente une seule vague à 4 e⁻ E_{1/2} = -0.77 mv



Ici l'hydroxylamine n'est pas stable et il évolue rapidement pour former un hétérocycle.



Le composé *(2E)-3-(Nitropyridin-4'-yl) acrylate d'ethyle* dans le *tampon ammoniacal*, présente une première vague à 4 e⁻, E1/2 = -0.55 mV



La deuxième vague à 4 e⁻ E1/2 = **-1.10 mV** peut s'interpréter par le potentiel de réduction du nouveau hétérocycle formé par l'évolution rapide de l'hydroxylamine.

Electrolyte support	E1/2 de la 1 ^{ère} vague	E1/2 de la 2 ^{ème} vague
---------------------	-----------------------------------	-----------------------------------

Tampon Acétique	-0.06 mV	-0.44 et -0.67 mV
H ₂ SO ₄	-0.05 mV	-0.65 mV
Tampon Ammoniacal	-0.55 mV	-1.10mV

Tableau récapitulatif des potentiels de réduction des composés **4b**

Conclusion :

1. Dans le tampon ammoniacal l'hydroxylamine formé à 4 e⁻ évolue très rapidement pour donner un hétérocycle, celui la est réductible à 4 e⁻ lui aussi
2. Dans le composé **4b** nous observons toujours la première vague à 4 e⁻, mais elle est suivie de deux vague cinétique.
3. Pour voir l'évolution de l'hydroxylamine on utilise les mêmes conditions présentées dans **4b** (H₂SO₄), **4a** (tampon Ammoniacal) et **4b** (tampon acétique) pour la polrographie, et **4a** (TBAP + AN) pour la volyampérommetrie cyclique.
4. Pour produire le composé nitroso ou l'hydroxylamine en radical libre on choisi **4b** (H₂SO₄) pour la polrographie, **4a** et **4b** (TBAP + AN) pour la volyampérommetrie cyclique.

Résumé :

Ce travail consiste à étudier le comportement électrochimique des dérivés de nitropyridine dans le milieu organique partiellement anhydre par voltampérométrie et en milieu aqueux par polarographie.

Nous avons montré que les hydroxylamines des dérivés de la nitropyridine étudié peuvent évoluer pour donner des hétérocycles si la position du NO_2 est voisine au substituant du noyau pyridinique, dans le cas contraire on n'observe pas d'évolution de l'hydroxylamine qui reste en solution ou disparaît pour devenir nitroso.

Les potentiels de réduction des composés nitroso des dérivés de la nitropyridine étudiés ont été déterminés selon le milieu et l'électrolyte support utilisé, ceci nous a aidé à faire le choix du domaine d'électronégativité qui est définie selon la masse molaire du substituant des dérivés de la nitropyridine.

L'utilité de la voltampérométrie et de la polarographie ne s'arrête pas dans l'identification des potentiels de réductions, mais s'associe avec l'IR pour déterminer la structure d'un composé même s'il n'y avait pas une spectroscopie RMN.

Resume:

This work consist to studies electrochemical behavior of nitropyridine derivatives in organic medium partially anhydre with cyclic voltammetry and in aqueus medium with polrography

We've show that Hydroxylamine of nitropyridine derivatives studied in this work can evolve to make a new heterocycle if the position of NO_2 is neighbor to the substitute of pyridinic ring, in the contrary case we can't see the evolution of hydroxylamine, which it rest in solution or became nitroso.

The nitroso compounds potentials of reduction of nitropyridine derivatives studied are determined according to the medium or support electrolyte used; now we have a choice to select an electronagativity interval which is defined according to a molar mass of nitropyridine derivatives substitute.

The use of cyclic voltammetry and ploraography can't stop in identification of reduction potentials; but can be added to IR to determine the structure of compounds (without NMR).

