

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

جامعة محمد البشير الابراهيمي- برج بوعريريج

UNIVERSITE MOHAMED EL BACHIR EL IBRAHIMI – BORDJ
BOUARRERIDJ



Faculté des Sciences et de la Technologie
Département des Sciences de la Matière

Mémoire Présenté en vue de l'Obtention du Diplôme de Master

Filière : Chimie
Spécialité : Chimie analytique

Intitulé

**Etude et caractérisation d'un ligand de type
Calix [4] arène et leur complexe de Cu**

Présenté Par :

Righi Chahinez

Rebai Ines

Le : /06/2022

Jury de soutenance :

Président :	S.Tabti	MCA	Université-MEBEI-BBA
Encadreur :	M.R. Khelladi	Pr	Université-MEBEI-BBA
Co-Encadreur :	L.Tabti	Dr	Université-FA-Sétif 1
Examineur :	F.Tennah	MCB	Université-MEBEI-BBA

Année Universitaire : 2021/2022

Remerciements

Ce travail de mémoire a été effectué au Laboratoire de Chimie analytique, Faculté des Sciences et Technologies, Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi de Bordj Bou Arreridj.

Soyons reconnaissants aux personnes qui nous donnent du bonheur ; elles sont les charmantes jardinières par qui nos âmes sont fleuries. *Marcel Proust*

Avant tout, nous tenant à remercier "Allah" tout puissant de nous avoir donné la Volonté, la santé et la patience durant nos années d'études et surtout pendant la Réalisation de ce mémoire.

En premier lieu, nous tenant à exprimer nos plus vifs remerciements à Mr le Professeur **Mohamed Redha Khelladi et Madame** pour son encadrement, sa patience, sa gentillesse et ses conseils qui ont contribué à alimenter notre réflexion, et pour nous avoir accompagnées avec une grande attention tout au long de ce travail, nous avons eu le plaisir de travailler sous votre direction.

Nous tenant également à remercier notre Co-encadreur Mme **Tabti Lila**

Nous sommes très honorées que Madame **Tabti Salima** a accepté d'examiner notre travail. Merci du fond du cœur, merci encore une fois Madame pour nous avoir accueillies dans votre laboratoire, aide pour l'accomplissement de ce travail, pour votre humanité extrême, gentillesse, disponibilité, écoute et patience.

Nos vifs remerciements s'adressent également à Monsieur **Tennah Farid** d'avoir accepté de juger ce travail. C'est un grand honneur de pouvoir le compter parmi les membres de notre jury.

Nous désirons remercier tous les enseignants, qui nous ont fourni les outils nécessaires à la réussite de nos études ainsi qu'aux responsables et au personnel de l'université.

Nous tenant à remercier enfin toutes les personnes qui, d'une quelconque manière, nous ont apporté leur amitié, leur attention, leurs encouragements, leur appui et leur assistance pour que nous puissions mener à terme ce travail.

MERCI

Dédicaces

Avec l'expression de ma reconnaissance, je dédie ce modeste travail à ceux qui, quels que soient les termes embrassés, je n'arriverais jamais à leur exprimer mon amour sincère

À mon très cher père

A l'homme de ma vie, mon exemple éternel, mon soutien moral et source de joie et de bonheur, tu as toujours été à mes côtés pour me soutenir et m'encourager que travail, que dieu te garde, à toi mon papa

Abdelkarim

A la femme qui a souffert sans me laisser souffrir, quoi que je fasse ou je dise, je ne saurai point te remercier comme il se doit, toi la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de Mon cœur, ma vie et mon bonheur, Maman que j'adore

Louiza

'À mon cher grand père Ali et grand-mère, mes oncles, mes tantes, ma belle-mère et bon père qui je vous souhaite une bonne santé ''

À mon mari, mon amour ma vie Abdellah Chakhchoukh pour son amour ses encouragements et ses sacrifices son affection et la confiance qu'il m'accordé

Mes sœurs Faiza, Manel, Hiba et Douaa , que dieu les protège et leurs offre la chance et le bonheur

A ma adorable, ma moitié, mon binôme Ines pour son soutien morale, sa patience et sa compréhension tout au long de ce projet

A mon professeur Mohamed Redha Khelladi et Tabti Salima merci pour votre aide, un remerciement particulier et sincère pour tous vos efforts fournis

A mes amies Hadjer , Tayma, Chorok ,Rania, Imen, Linda, Narimène, Sara ,Hanifa, Khawla, Amina , Anfel, Naima, Ferial , Mona, chaima

Et à la fin, je me remercie pour mon travail et ma diligence, et je souhaite le succès de dieu dans Ma vie

Righi Chahinez

Dédicaces

Avec l'expression de ma reconnaissance, je dédie ce modeste travail à ceux qui, quels que soient les termes embrassés, je n'arriverais jamais à leur exprimer mon amour sincère

*A l'homme de ma vie, mon exemple éternel, mon soutien moral et source de joie et de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir, que dieu te garde, à toi mon papa **Boualem***

*A la précieuse offre du dieu, la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de Mon cœur, ma vie et mon bonheur, celle qu'a m'encouragé et pour votre patience qui m'a toujours donné de la force pour continuer et prospérer dans la vie; maman que j'adore **Saida***

Trouvez ici, cher papa et chère mama, Le fruit de tant de dévouements et de sacrifices ainsi que l'expression de ma gratitude et de mon profond amour. Puisse Allah vous accorder santé, bonheur, prospérité et longue vie Afin que je puisse un jour combler de joie vos vieux jours.

*A mes adorables frères **Chaker** et **Midou**, qui savent toujours comment me procurer la joie et le bonheur, qui n'ont pas cessé de m'encourager et soutenir tout au long de mes études. Que dieu les protège et leur offre la chance et le bonheur*

*A ceux qui m'ont quitté dans la vie mais toujours dans mon cœur ; ma tante **Rachida** et mes grands-parents qu'Allah ait pitié de vous et vous accorde le paradis*

*A mes oncles **Achour, Mohamed, Aissa, Ahmed** et **Abd El Hakim** et leurs familles*

*A mes tendres tantes **Nouara** et **Fatima El Zohra***

*A mes cousins **Zizou, Tarek, Hichem, Dahmène, Adel, Hamoudi, Rabeh, Salah** et **Oussama***

*A mes cousines **Loubna, Salsabil, Meriem, Mimi, Ahlem, Assia, Ibtihel** et **Touta***

*A ma adorable, ma moitié, mon binôme **Chahinez** pour son soutien morale, sa patience et sa compréhension tout au long de ce projet*

*A Mes amis, pour les souvenirs et les bons moments qu'on a vécu ensemble, à qui je souhaite beaucoup de réussite et succès; **Narimène, Malak, Aida, Tayma, Hadjer, Lilia, Imen, Rania, Lynda, Hanifa, Naima, Anfel***

*A mon professeur **Mohamed Redha Khelladi** et **Tabti Salima** merci pour votre aide, un remerciement particulier et sincère pour tous vos efforts fournis*

*Et à la fin, je **me** remercie pour mon travail et ma diligence, et je souhaite le succès de dieu dans ma vie*

Rebai Ines

Sommaire

Remerciement

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction 1

Références bibliographiques..... 3

Chapitre I Etude bibliographique

I.1. Ligand 4

I.1.1. Définition 4

I.1.2. Classification des ligands 4

I.2. Les Calixarènes..... 9

I.2.1. Historique 9

I.2.2. Définition 12

I.2.3. Structure 13

I.2.4. Nomenclature 13

I.2.5. Applications des calixarènes 14

I.2.6. Propriétés complexantes des calixarènes..... 16

I.3. Métaux 18

I.3.1. Définitions 18

I.3.2. Propriétés des métaux 18

I.3.3. Métaux dans la classification périodique des éléments 22

I.3.4. Généralités sur les métaux de transition 24

I.4. Généralités sur les complexes 24

I.4.1. Réactions de complexation..... 24

I.4.2. Structure des complexes 25

I.4.3. Types de complexes..... 26

I.4.4. Les complexes métalliques 26

I.4.5. Propriétés des complexes 27

I.4.6. Applications des complexes.....28

Références32

Chapitre II Etude expérimentale

II.1. Synthèse Et caractérisation des complexes36

II.1.1.Synthèse du complexe Fe - L : (1mol L ; 2 mol Fe)37

II.1.2. Synthèse du complexe Cu-L : (1mol L ; 2 mol Cu)39

II.2. Méthodes thermiques	40
II.3.Méthodes spectrales	42
II.3.1.Spectroscopie d'absorption ultra-violette-visible (UV-Vis)	42
II.3.2. Spectrophotométrie infrarouge IR	45
II.4. Méthode électrochimique	46
II.4.1. Dispositifs expérimentaux	46
II.4.1.1. La cellule électrochimique	46
II.4.1.2. Les électrodes	47
II.4.1.3. Solutions d'électrolyte	47
II.4.1.4. Appareillage	48
II.4.1.5. Mode opératoire	48
II.4.2. Voltampérométrie cyclique	49
Références	53

Chapitre III Résultat et discussion

III.1 Etude spectroscopique de ligand L et son complexe Cu	54
III.1.1. Spectrophotométrie UV-visible	54
III.1.2.Spectroscopie infrarouge	55
III.2.Comprtement électrochimique.....	56
III.2.1.Etude du comportement électrochimique de ligand en milieu organique	56
III.2.1.1. Comportement électrochimique du ligand L.....	57
III.2.1.2. Effet de potentiel	58
III.2.1.3. Effet de nombre de cycle	59
III.2.1.4.Comportement électrochimique du ligand L à différentes vitesse de balayage.....	60
III.2.1.5. Etude cinétique du ligand L	61
III.2.2. Comportement électrochimique de complexe du Cu	65
III.2.2.1. Effet de nombre de cycle	66
III.2.2.2.Comportement électrochimique du Complexe à différentes vitesse de balayage.....	67
III.2.2.3.Etude cinétique du complexe.....	68
III.2.2.4. Effet de température	70
Référence	72
Conclusion	74

Liste d'abréviations

- + CE : Contre électrode
- + Cu : Cuivre.
- + C_2H_3N : Acétone Nitrile
- + $C_4H_6 Cu O_4$: Acétate de cuivre.
- + E : Potentiel de l'électrode indicatrice
- + Epc : Potentiels de pic cathodique.
- + ER: Electrode de référence
- + ET: Electrode de travail
- + Fe : Fer.
- + $FeCl_2$: Chlorure de fer.
- + IR : Spectroscopie Infrarouge.
- + L : 5, 11, 17, 23- tétra-tert-butyl- 25, 26, 27, 28- tétraméthylestercalix [4] arène.
- + N_2 : Diazote
- + R_f : Rapport frontal.
- + TBAP : Tétrabutylammonium perchlorate
- + T_f : Température de fusion.
- + Uv-Vis : Spectroscopie Ultra-violette-visible.
- + Vc : Voltammétrie cyclique
- + V : Vitesse de balayage
- + η : Indice de réfraction.

Liste Des Figures

Introduction

Figure : Origine du terme « calixarène » analogie entre la structure du tétramère cyclique et le vase grec « calixcrater »1

Chapitre I

Figure I.1. Schéma de ligands monodentates.....	5
Figure I.2. Ligands bidentés (Ethylènediamine, Bipyridine, Ortho-phenanthroline, Oxalate ion, Carbonate –ion).....	5
Figure I.3. ligand tridenté la Ter-pyridine.....	5
Figure I.4. Exemple de ligand tétradente.....	6
Figure I.5. Exemple de ligand pentadentés.....	6
Figure I.6. Exemple de ligand hexadentés.....	6
Figure I.7. Exemples de ligands polydentés.....	7
Figure I.8. Complexe d'un ligand chélate.....	7
Figure I.9. Complexe avec un ligand pontant.....	8
Figure I.10. Complexe avec ligand ambidenté.....	8
Figure I.11. Complexe de cobalt(II) avec le 15-couronne-5.....	9
Figure I.12. Produits possibles de la condensation phénol-formaldéhyde a) avec un phénol non-protégé et b) avec un phénol protégé.....	10
Figure I.13. Première structure du p-tert-butylcalix[4]arène proposée par Zinke et Ziegler.....	10
Figure I.14. Origine du terme 'calixarène' : analogie entre la structure du tétramère cyclique et le vase grec "calixcrater".....	11
Figure I.15. Numérotation et différentes représentations du p-tert-butylcalix[4]arène.....	12
Figure I.16. Schéma structural des calix[n]arènes.....	12
Figure I.17. Vase de la grèce antique, origine du terme « calixarène ».....	13
Figure I.18. Sites susceptibles d'être substitués sur un calix[4]arène.....	17
Figure I.19. Tableau périodique.....	23
Figure I.20. Exemple d'un complexe polyatomique.....	26
Figure I.21. Cluster bimétallique [Re ₂ Cl ₈] 2-.....	26
Figure I.22. Exemples d'arrangements octaédriques.....	27
Figure I.23. Structure des complexes dans le cas d'ion-dipôle et ion-ion.....	27
Figure I.24. Structure de l'hémoglobine et la chlorophylle.....	30
Figure I.25. Structure Du complexe Cis-Platine.....	30
Figure I.26. Structure Du Complexes du Gadolinium.....	31
Figure I.27. Exemple d'une complexe métalloprotéine.....	31

Chapitre II

Figure II.1. Montage de la synthèse de complexe L-FeCl ₂	38
Figure II.2. Filtration du complexe.....	38
Figure II.3. Montage de la synthèse de complexe L-Cu.....	39
Figure II.4.a. Evaporation de complexe. b. Récupération de poudre.....	39
Figure II.5. Le fusiomètre.....	41
Figure II.6. Schéma de réfractomètre.....	41
Figure II.7. Le spectre électromagnétique.....	42
Figure II.8. Schéma de principe de spectrophotomètre UV-Visible mono-faisceau.....	43
Figure II.9. Schéma de l'appareil UV-VIS.....	44
Figure II.10. Schéma d'appareil de infrarouge (IR Spirit).....	46
Figure II.11. Montage de l'Équipements électrochimiques utilisé dans le travail.....	46
Figure II.12. Montage d'une cellule électrochimique à 3 électrodes connectée sur un potentiostat.....	47
Figure II.13. Les trois Electrodes utilisées dans notre travail.....	47
Figure II.14. Équipements électrochimiques utilisé dans le travail.....	48
Figure II.15. Allure générale d'un voltampérogramme cyclique.....	50

Chapitre III

Figure III.1. Spectre UV-visible de ligand L+ Complexe Cu + C ₂ H ₃ N	54
Figure III.2. Spectre IR de ligand L+ Complexe Cu + C ₂ H ₃ N.....	55
Figure III.3. Voltampérogramme cyclique du sel support (0,01 M TBAP) dans C ₂ H ₃ N entre domaine -1 et 2 (V/Ag/AgCl) a une vitesse de balayage v=20 mV/s.....	57
Figure III.4. Voltampérogramme du ligand L(C= 5x10 ⁻⁴ M) enregistré dans le C ₂ H ₃ N +0,01 M TBAP enregistré entre -1.5 et 2.5 V /Ag/AgCl à une vitesse de balayage v= 20 mV/s.....	57
Figure III.5. Voltamogrammes du ligand L dans l'acetonitrile à de différentes potentiel cathodique:(-1.5, - 1.3, - 1, -0,8, -0,5, -0,3, 0, 0,5, 1) à 2,5 V/Ag/AgCl.....	58
Figure III.6. Voltamogrammes pour des multi-cycles (10 cycles) du ligand L obtenue dans le C ₂ H ₃ N+TBAP 0,01 M et enregistré entre -1.5 et 2.5 V/Ag/AgCl à une vitesse de balayage v=20 mV/s.....	59
Figure III.7. Les voltamogrammes du ligand L C=5x10 ⁻⁴ M dans l'acetonitrile à différentes vitesse de balayage.....	60
Figure III.8. Variation du potentiel de pic cathodique en fonction le logarithme de la vitesse de balayage pour ligand L (a,b,c)	62
Figure III.9. Variation du courant de pic anodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage pour ligand L (a,b,c).....	64
Figure III.10. Voltampérogramme du complexe de Cu (II)(5x10 ⁻³ M)+ C ₂ H ₃ N+TBAP (0.01 M) entre -1.5 et +2 V/Ag/AgCl à une vitesse de balyage 20 mV/s	65
Figure III.11. Voltamogrammes pour des multi-cycles (10 cycles) de complexe obtenue dans le C ₂ H ₃ N+TBAP 0,01 M et enregistré entre - 1.5 et 2 V /Ag/AgCl à une vitesse de balayage v= 20 mV/s.....	66

Figure III.12. Les voltammogrammes du complexe $C=5 \times 10^{-3} M$ dans l'acétonitrile à différentes vitesses de balayage.....	67
Figure III.13. Variation du potentiel de pic cathodique en fonction de logarithme de la vitesse de balayage pour complexe.....	68
Figure III.14. Variation du courant de pic anodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage pour complexe.....	69
III.15. Voltammogrammes cycliques effectués dans le milieu $C_2H_3N+TBAP$ à différentes températures de complexe.....	70
Figure III.16. La relation entre $\ln i$ et $1/T$	71

Liste Des Tableaux

Chapitre I

<i>Tableau I.1. Points de fusion des principaux métaux industriels.....</i>	<i>19</i>
<i>Tableau I.2. La densité de quelques métaux.....</i>	<i>21</i>
<i>Tableau I.3. Les propriétés métalliques.....</i>	<i>22</i>
<i>Tableau I.4. Les propriétés non-métalliques.....</i>	<i>23</i>

Chapitre II

<i>Tableau II.1. Propriétés physique et chimique des solvants utilisés.....</i>	<i>36</i>
<i>Tableau II.2. Propriétés physique et chimique des solvants utilisés.....</i>	<i>36</i>
<i>Tableau II.3. Propriétés du fer.....</i>	<i>36</i>
<i>Tableau II.3. Propriétés du cuivre.....</i>	<i>37</i>

Chapitre III

<i>Tableau III.1. Interprétation des déplacements des bandes de composé L+ complexe + C₂H₃N.....</i>	<i>54</i>
<i>Tableau III.2. Les bandes d'absorption caractéristique de spectre IR de ligand L + Complexe Cu + C₂H₃N.....</i>	<i>56</i>
<i>Tableau III.3: Valeurs de potentiel et de courant pour le premier et le deuxième et troisième pic de réduction....</i>	<i>60</i>
<i>Tableau III.4: Evolution du potentiel en fonction de la vitesse de balayage dans le cas du ligand Ll.....</i>	<i>61</i>
<i>Tableau III.5. Evolution du potentiel en fonction de la vitesse de balayage dans le cas du ligand L.....</i>	<i>63</i>
<i>Tableau III .6. Valeurs de potentiel et de courant pour les trois pics de réduction.....</i>	<i>67</i>
<i>Tableau III.7. Evolution du potentiel en fonction de la vitesse de balayage dans le cas du complexe.....</i>	<i>68</i>
<i>Tableau III.8. Evolution du courant en fonction de la vitesse de balayage dans le cas du complexe.....</i>	<i>69</i>
<i>Tableau III.9. Effet de la température sur l'intensité de courant et le potentiel d'oxydation obtenue dans le milieu C₂H₃N+TBAP (0,1M) de complexe Cu.....</i>	<i>71</i>

Introduction

Introduction

Les calix[n]arènes sont une classe de macrocycles synthétisés par condensation entre du formaldéhyde et du phénol. Il est possible d'obtenir plusieurs types de calix[n]arène d'une taille croissante, où n représente le nombre d'unités phénoliques formant le macrocycle avec communément $4 \leq n \leq 8$. Au cours de ce mémoire nous traiteront principalement du calix[4]arène [1].

Les calix[4]arènes sont des entités macrocycliques constituées de quatre unités phénoliques reliées entre elles par des ponts méthyléniques. Ils possèdent de nombreux points d'ancrage potentiels et de ce fait constituent d'excellentes plateformes de pré-organisation pour la synthèse de coordinats sophistiqués [2].

Le terme calixarène est l'assemblage des mots calice (pour la forme de vase que certains calixarènes adoptent à l'état solide) et d'hydrocarbure aromatique arène (pour les cycles aromatiques formant les parois de ce vase). Il a été inventé en 1975 par David Gutsche [3], Les composé *p*-tert-butylcalix [n] arènes ($n = 4, 6, 8$) peuvent être facilement obtenus par la condensation de phénol *p*-substitué et le formaldéhyde, peut être converti en divers dérivés par des modifications chimiques [4-5].

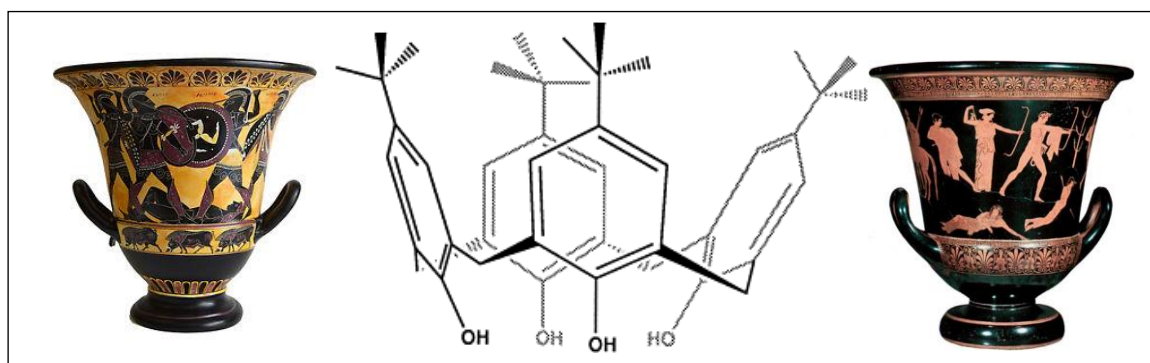


Figure 2. Origine du terme « calixarène » analogie entre la structure du tétramère cyclique et le vaseec « calixcrater » [6].

Les calixarènes présentent un intérêt en tant que mimétiques d'enzymes, composants d'électrodes ou de capteurs sensibles aux ions, membranes sélectives, optique non linéaire [7] et dans les phases stationnaires HPLC. De plus, en nanotechnologie, les calixarènes sont utilisés comme réserve négative pour la lithographie par faisceau d'électrons à haute résolution.

Les calixarènes ont connu leur essor avec l'avènement de la chimie supramoléculaire dans les années 80. Outre le fait de posséder une cavité hydrophobe, ces composés présentent

Introduction

des propriétés d'organisation intéressantes pouvant ainsi servir de plate-forme pour l'élaboration d'édifices plus complexes et agencés dans l'espace de façon contrôlée. On peut distinguer chez ces molécules deux zones fonctionnalisables de façon indépendante. Par convention, la zone des hydroxyles est nommée « partie basse », tandis que la zone opposée en position para des unités phénoliques est nommée « partie haute » (Figure1). C'est ce potentiel de fonctionnalisation et cette aptitude à orienter dans l'espace divers groupements fonctionnels qui rendent ces molécules si fascinantes. De nos jours, on retrouve des applications des calixarènes dans des domaines aussi variés que la catalyse (même d'enzyme), l'analytique (complexation sélective) ou encore les matériaux (nano-structures)[8].

Ce travail se partage en trois chapitres distincts:

- ❖ **Le premier chapitre** est concerné une étude bibliographique sur ligand, calixarène, métaux et généralité sur les complexes.
- ❖ **Le deuxième chapitre** comprend la synthèse de la formation de complexe et aussi décrit les méthodes de caractérisations utilisé dans notre travail de mémoire.
- ❖ **Le troisième chapitre** est consacré aux résultats et discussion spectrales et électrochimiques.

Enfin, on a terminé par une conclusion.

Introduction

Référence

- [1] G.Sautrey, Composés macrocycliques bioactifs : synthèse et étude de leurs interactions avec des membranes biologiques modèles, Thèse Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy I (2011).
- [2] L.Manuel, Calix [4] arènes P(III)- fonctionnalisés complexation propriétés dynamique et catalyse, Thèse de Doctorant, Université louis pasteur, (2006).
- [3] C. David Gutsche, Calixarenes: an Introduction, Royal Society of Chemistry, 2nd edition, (2008).
- [4] B.S. Creaven et al. *Coordination Chemistry Reviews* 253 (2009) 893.
- [5] J. Schatz, F. Schildbach, *J.Chem.Soc.Perkin Trans.2* (1998).
- [6] S. Bouhroum, J.S.Kim, *J.Incl.Phénomén, Marocycl.Chem* 62 (2008) 239.
- [7] Henrich, Gunther; Murillo, M. Teresa; Prados, Pilar ; Chanson, Kai ; Asselberghs, Inge; Argiles, Koen ; Personnes, André; Benet-Buchholz, Jordi; de Mendoza, Javier (2005-07-07). "Tetraalkynylcalix[4]arènes avec des propriétés NLO avancées" . *Communications chimiques* (21) : 2747-2749. doi: 10.1039/B502045J. PMID 15917941. Récupéré le 2011-10-10.
- [8] Gutsche, D. C., *Calixarenes Revisited*. The Royal Society of Chemistry: Cambridge, UK, (1998) 233.

Chapitre I

Etude bibliographique

I.1.Ligand

I.1.1. Définition

Un ligand dit aussi coordinat est toute molécule, atome ou ion qui entourent l'atome central, c'est un composé nucléophile chargé soit négativement soit il est neutre avec un doublet d'électron libre, il se lie facilement aux ions métalliques qui ont une faible densité électronique comme les ions des métaux de transition. Certains ligands peuvent former plusieurs liaisons avec le cation central. On dit qu'ils sont multidentates, l'inverse de monodentate. Les ligands peuvent être des ions constitués d'un seul atome comme les ions halogénures (Cl^- , Br^- et I^-), des molécules neutres comme l'eau (H_2O) ou bien des molécules organiques ou inorganiques comme l'acétate (CH_3COO^-) et l'ion phosphate (PO_4^{3-}) [1].

Les molécules organiques ou inorganiques ont un grand nombre de paires électroniques libres et de nombreux arrangements géométriques possibles, il est tout à fait utile de mettre au point une classification générale des ligands, selon leurs nombres d'atomes donneurs [2].

I.1.3. Classification des ligands

On peut classer les ligands selon plusieurs méthodes tel que : le nombre d'électrons fournis sur le métal ou selon le nombre des liaisons formées avec l'ion métallique. Distinction par le nombre de liaisons, selon le nombre de liaisons qu'un ligand forme avec le métal, nous distinguons les ligands uni dentés ayant une liaison avec le centre métallique (exemple: l'ammoniac (NH_3)) et les ligands poly dentés ayant plusieurs liaisons avec le centre métallique. Les ligands poly dentés sont classés en plusieurs catégories [3].

➤ Distinction par le nombre de liaison

Les ligands sont classés selon le nombre de liaisons qu'ils peuvent former avec l'ion métallique comme suit :

- Les ligands mono-dentés sont ceux qui forment une seule liaison avec le centre métallique, comme l'ammoniac NH_3 , pyridine $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$... etc.

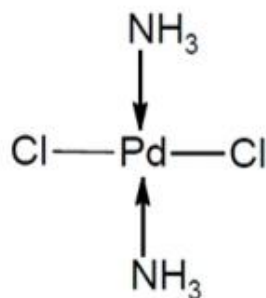


Figure I.1. Ligands monodentates [3].

- Les ligands bidentés (formant deux liaisons avec le centre métallique)

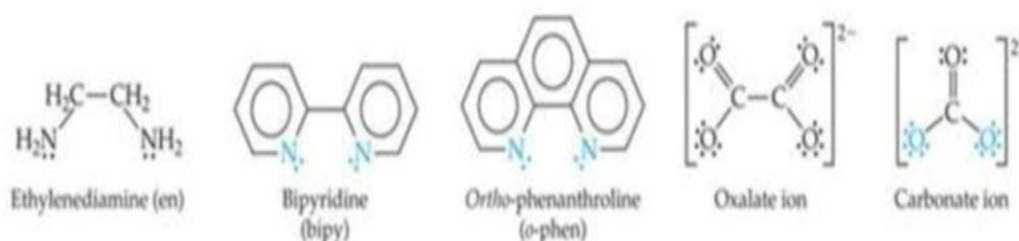


Figure I.2. Ligands bidentés (Ethylenediamine, Bipyridine, Ortho-phenanthroline, Oxalate ion, Carbonate ion) [3].

- Les ligands tridentés (formant trois liaisons avec le centre métallique)

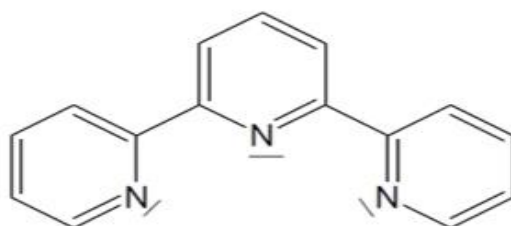


Figure I.3. Ligand tridenté la Ter-pyridine [3].

- Les ligands tétradentés (formant quatre liaisons avec le centre métallique):

Ceux qui forment quatre liaisons avec l'ion métallique. Ce type de ligand forme des molécules extrêmement stables [3].

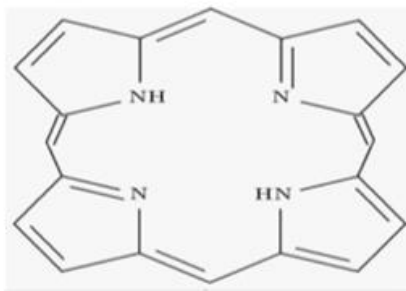


Figure I.4. Ligand tétradenté [3].

- Les ligands pentadentés (formant cinq liaisons avec le centre métallique)

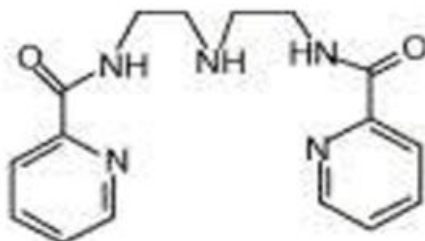


Figure I.5. Ligand pentadenté [3].

- Les ligands hexadentés (formant six liaisons avec le centre métallique).

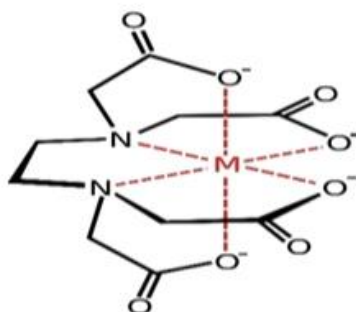


Figure I.6. Ligand hexadenté [3].

- les ligands polydentés formant plus de six liaisons avec le centre métallique sont moins communs [4].

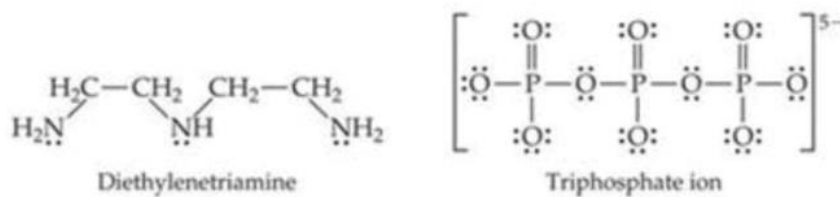


Figure I.7. Ligands polydentés [4].

➤ **Les ligands Chélatants :**

Certains ligands possédant plusieurs paires libres sur des sites différents séparés l'un de l'autre dans la molécule peuvent former simultanément plusieurs liaisons coordinatrices avec le métal central, l'enfermant comme les pinces d'un crabe. On donne à de tels ligands le nom de chélates. Les complexes possédant des ligands chélatants sont plus stables que les complexes possédant des ligands monodentés correspondants [4].

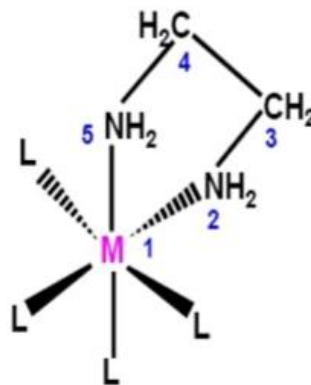


Figure I.8. Complexe d'un ligand chélate [4].

➤ **Les ligands pontant :**

Un ligand pontant est celui qui fait un pont entre plusieurs cations métalliques, grâce aux différentes paires d'électrons libres qu'ils possèdent. Les ligands ponts les plus courants sont : OH⁻, S²⁻, CO₃²⁻, PO₄³⁻, NH₂ [5].

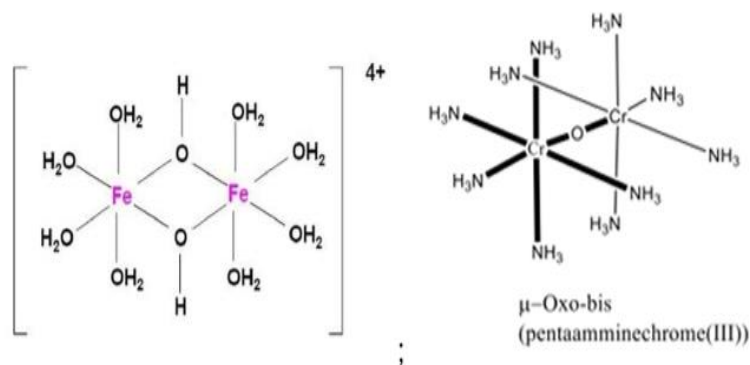


Figure 1.9. Complexe avec un ligand pontant [5].

➤ **Les ligands ambidentés:**

Un ligand ambidenté a deux atomes différents qui peuvent fonctionner comme ligand, c'est à dire que le ligand a deux atomes qui peuvent se lier avec le centre métallique mais leur arrangement stérique ne leur permet pas de former un anneau chélatant avec le métal. Ces ligands ambidentés peuvent donner lieu à des isomères de structure, citons comme exemple les ligands suivants : CN^- , CO , SCN^- , $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ (diméthylsulfoxyde = DMSO), $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ (diméthylformamide = DMF). Ces ligands prennent un nom différent suivant l'atome par lequel ils sont liés [5].

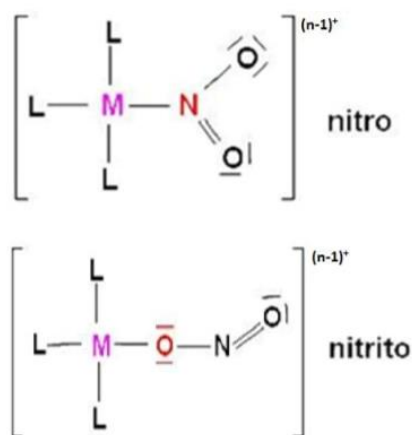


Figure 1.10. Complexe avec ligand ambidenté [5].

➤ **Les ligands macrocycles:**

Les ligands macrocycles sont une classe particulière de ligands chélatants, ils constituent un cycle de sept atomes ou plus (même sans le métal) dont au moins trois ont des propriétés coordinantes. Les ligands macrocycliques sont plus stables que leurs homologues polydentés à chaîne ouverte (l'effet macrocycle) [6].

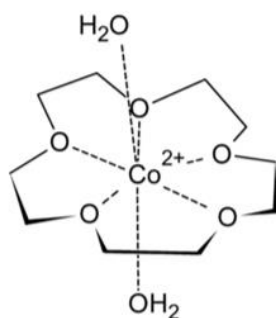


Figure I.11. Complexe de cobalt(II) avec le 15-couronne-5 [6].

I.2. Les Calixarènes

I.2.1. Historique

L'histoire des calixarènes commence en 1872 à Strasbourg, quand Adolphe Von Baeyer [7] décrit la synthèse d'une résine phénolique dure et cristalline issue de la condensation d'un phénol sur le formaldéhyde en milieu acide fort. Il ne peut caractériser cette résine mais sa découverte ouvre une voie. Une trentaine d'années plus tard, Leo Baekeland [7] continue sur cette voie et met au point à partir de phénol et d'aldéhyde, la synthèse d'une résine élastique et résistante en contrôlant la quantité de base introduite lors de la réaction. Ce procédé fera l'objet de plus de quatre cents brevets et marquera l'âge des plastiques synthétiques.

Par la suite, en 1944, Zinke et Ziegler diminuent les possibilités de réticulation en utilisant des *p-alkyl*phénols avec le formaldéhyde [8].

En effet, les réactions de condensation entre le phénol et le formaldéhyde peuvent avoir lieu sur les positions *para* et *ortho* et conduisent ainsi à des polymères tridimensionnels (figure I.12(a)). Grâce à la protection des positions *para*, Zinke et Ziegler ne permettent plus que la condensation sur les 2 positions *ortho* du phénol (voir figure I.12(b)).

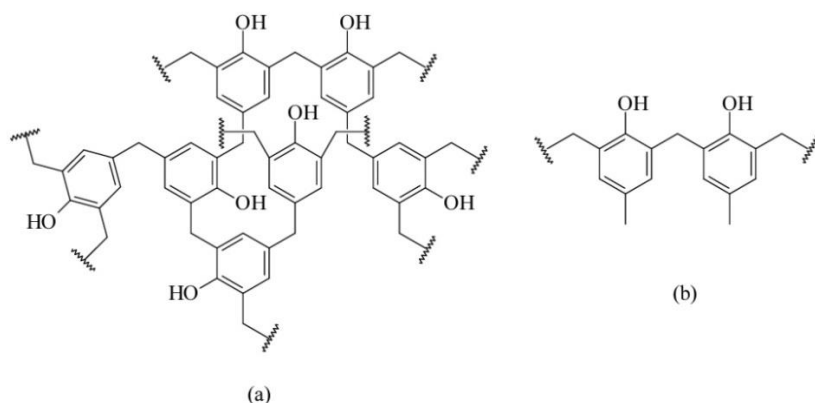


Figure I.12. Produits possibles de la condensation phénol-formaldéhyde a) avec un phénol non-protégé et b) avec un phénol protégé [8].

Le produit de réaction avec le *p-tert*-butylphénol a une masse élevée, une faible solubilité et un point de fusion élevé. Zinke et Ziegler ont attribué une structure de tétramère cyclique [8] identifiée par analyse élémentaire et spectroscopie infrarouge (figure I.13).

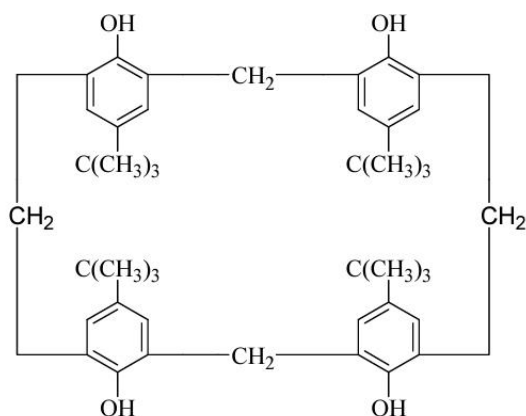


Figure I.13. Première structure du *p-tert*-butylcalix[4]arène proposée par Zinke et Ziegler [8].

En 1978, Gutsche introduit le terme "calixarène" pour le tétramère cyclique décrit par Zinke et Ziegler afin de simplifier la nomenclature de ces macrocycles. Le préfixe "calix" signifie vase [7] ou calice (en latin calix) et le suffixe "arène" indique la présence de noyaux aromatiques formant le macrocycle (figure I.14).

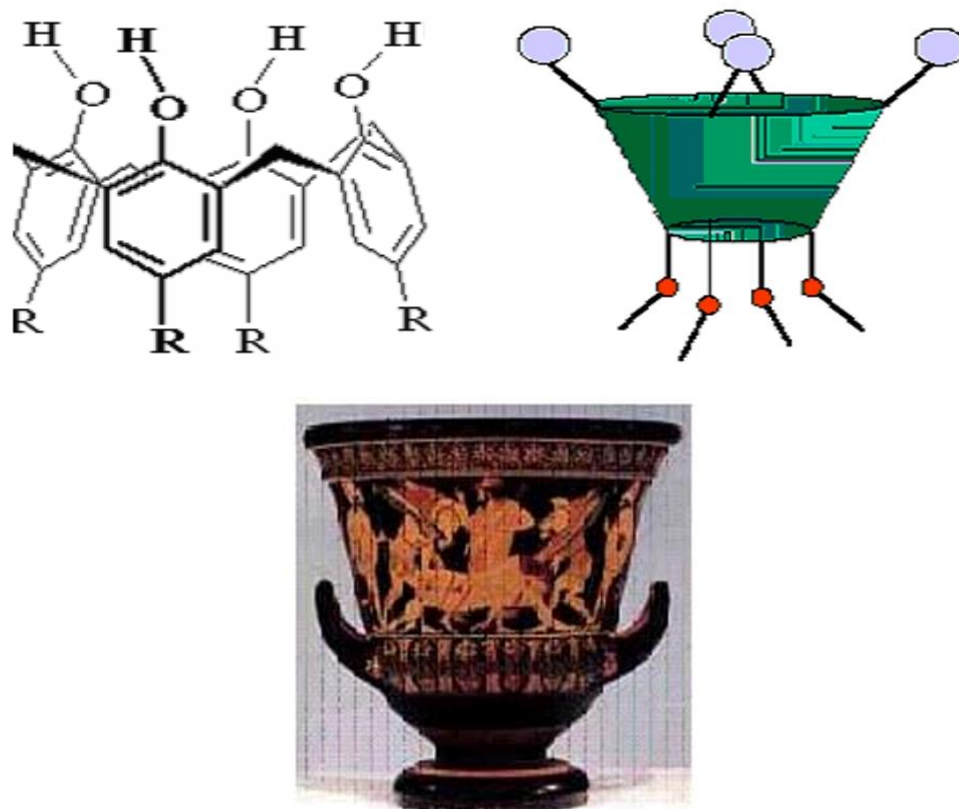


Figure I.14. Origine du terme 'calixarène' : analogie entre la structure du tétramère cyclique et le vase grec "calixcrater" [7].

Le nombre de noyaux aromatiques du macrocycle est indiqué entre crochets et inséré entre les termes "calix" et "arène". Selon cette nomenclature le tétramère cyclique de Zincke se nomme le p-tert-butyl-calix[4]arène ou selon la nomenclature IUPAC le 5, 11, 17, 23-tétraterbutylpentacyclo-[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]-octacos-1(25),3,5,7(28),9,11, 13-(27), 15, 17,19(26)-21,23-dodécane-25,26,27,28-tétrol. La numérotation des positions sur le p-tertbutylcalix[4]arène ainsi que les représentations les plus usuelles sont données dans la figure I.15

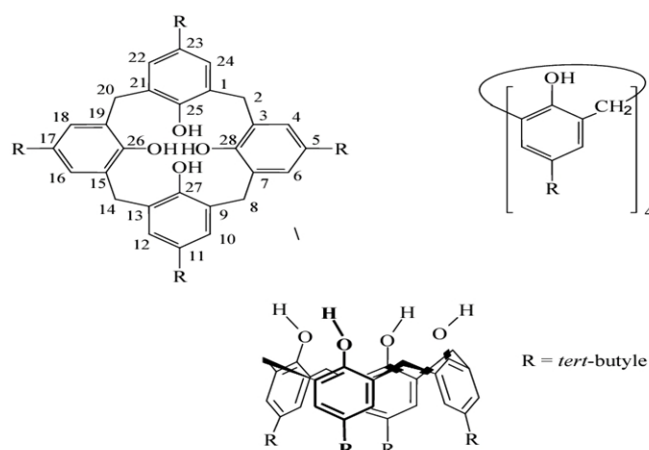


Figure I.15. Numérotation et différentes représentations du *p*-*tert*-butylcalix[4]arène [7].

Gutsche a pu mettre en évidence la formation d'oligomères autres que le tétramère. Il a identifié et optimisé les paramètres de synthèse des macrocycles d'unités phénoliques plus grandes (hexamères et octamères cycliques) à partir de phénol *para*-substitué et de formaldéhyde [7]. Les chimistes pensaient que seul des cyclooligomères formés de 4 à 8 unités phénoliques (au maximum) sont obtenus comme produits de condensation. Mais en 1989 [9], plusieurs expériences ont abouti à la synthèse de *p*-*tert*-butylcalix[9]arène, *p*-*tert*butylcalix[10]arène, *p*-*tert*-butylcalix[11]arène, *p*-*tert*-butylcalix[12]arène. Des travaux menés par Gutsche et son équipe ont abouti à isoler une série plus large de macrocycles dont *n* varie entre 9 et 20 [10].

On appelle calixarènes 'parents' les calixarènes formés d'unités phénoliques pontées en position *ortho* des hydroxyles par des groupements méthylène.

I.2.2. Définition

Les calix[*n*]arènes sont des macrocycles composés de *n* unités phénoliques (*n* = 4-20) reliées entre elles par des ponts méthyléniques fixés en positions *ortho* de la fonction hydroxyle (Figure I.16) [11-12].

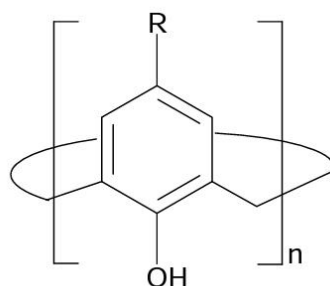


Figure I.16. Schéma structural des calix[*n*]arènes [11-12].

I.2.3. Structure

Les calixarènes se caractérisent par un panier ou en coupe. Dans le calix [4] arènes le volume interne est d'environ 10 nanomètres cubes. J'ai un grand calixareini bord supérieur, fin bord inférieur et anneau intérieur. Utilisation de phénol comme matériau de départ 4 groupes hydroxyle sont intranulari dans le bord inférieur. Dans une résorcine [4] arènes 8 groupes hydroxyle sont situés extranularmente sur le bord supérieur. Les calixarènes existent dans différentes conformations chimiques en raison de la rotation relativement facile autour du pont de méthylène, tous facilement déterminable par IRM. Dans le calix [4] arènes il y a quatre configurations: conique (groupe ponctuel C_{2v} , C_{4v}) partiellement conique C_s , 1,2 AC C_{2h} et 1,3 alternatif C_{2d} . Les quatre groupes interagissent via des liaisons hydrogène et stabiliser la conformation conique. Cette conformation est en équilibre dynamique avec les autres conformations. Ils peuvent être congelés en modifiant les groupes hydroxyle par des substituants appropriés qui augmentent la barrière de rotation ou en variante en plaçant un substituant volumineux sur le bord supérieur comme calixarènes à base de phénol p-tert-butyle qui sont coniques [13].

I.2.4. Nomenclature

Pour baptiser ces composés C.D. Gutsche introduisit le terme « calix[n]arenes » [14], dans lequel le préfixe « calix » provient de la ressemblance de la forme conique des calix[4]arènes à l'état solide avec celle de vases de la Grèce antique $\chi\alpha\lambda\iota\xi$ (calix) (Figure I.17). Le suffixe « arène » indique la présence de groupements aromatiques reliés en position ortho qui permettent d'obtenir la structure cyclique.

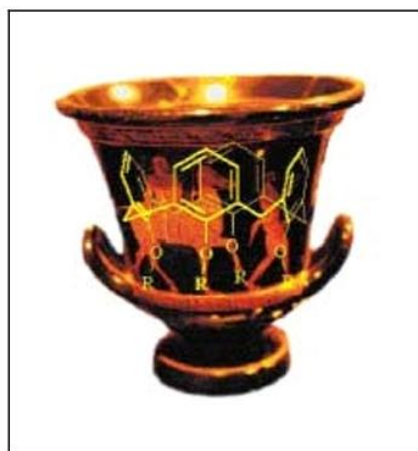


Figure I.17. Vase de la grèce antique, origine du terme « calixarène » [14].

Le nombre entre crochets, intercalé entre le préfixe « calix » et le suffixe « arène », indique le nombre d'unités phénoliques présentes dans le macrocycle. Les calixarènes les plus usuels sont les calix[4]arènes, les calix[6]arènes et les calix[8]arènes comportant respectivement 4, 6 et 8 unités phénoliques.

I.2.5. Applications des calixarènes

➤ Calixarènes comme capteurs électrochimiques

Le groupe Mc Kervy a commencé à travailler sur la synthèse du calixarène dans les années 1980. Leur première réalisation majeure dans ce domaine a consisté à modifier les bords inférieurs des tétra-, hexa- et octa-calixarènes par l'introduction d'une série d'esters d'acétate. Les dérivés de l'ester de calixarène se sont révélés avoir des caractéristiques qui en font des agents attractifs pour une utilisation dans des capteurs d'ions potentiométriques [15-16]. Ces modifications simples ont été réalisées en une étape et les calixarènes résultants ont démontré une sélectivité remarquable pour divers cations. Les calixarènes 1b-1e présentaient une sélectivité envers le cation sodium, 1b étant le plus efficace. Il a été considéré que la présence des groupes t-butyle dans le bord supérieur a forcé le calixarène dans une conformation de cône permanent qui a permis aux esters de former la cavité nécessaire pour la coordination. Les esters hexamères présentaient moins d'affinité vis-à-vis du cation sodium, mais avaient des affinités pour les cations potassium, rubidium et césium. Ainsi, la formation d'une cavité plus grande permet une liaison plus efficace des cations métalliques plus gros. L'octamère n'a pas démontré beaucoup d'efficacité de liaison pour la plupart des cations métalliques testés.

➤ Calixarènes comme modificateurs

Mc Kervy et son groupe ont été impliqués dans des études chromatographiques impliquant l'utilisation de calixarènes sulfonés hydrosolubles dans des phases mobiles pour déterminer les composés de nitrophénol par HPLC [17]. Les calixarènes sulfonés sont capables de former des complexes hôte-hôte avec divers cations et donc la sélectivité de la séparation est augmentée.

➤ Calixarènes comme dispositifs de reconnaissance chirale

L'un des grands problèmes rencontrés par l'industrie pharmaceutique implique la quantification des énantiomères indésirables dans la matière première pharmaceutique. Très souvent, un seul énantiomère d'un composé chiral est en réalité un agent thérapeutique

bioactif. Il est donc essentiel que le produit final soit correctement analysé pour la pureté énantiomérique. Actuellement, cette analyse implique des méthodes chromatographiques basées sur des séparations de phases chirales. Des dispositifs de détection, qui peuvent différencier les différents énantiomères, seraient un moyen moins onéreux et plus facile d'effectuer ce travail. Le groupe McKervey en collaboration avec le groupe Diamond a été impliqué dans des études réalisées avec le (S) -di-naphtylprolinolcalix [4] arène qui a montré une excellente discrimination chirale entre les énantiomères du phénylglycinol, de la phényléthylamine et de la noréphédrine [18]. Le mécanisme de transduction cet exemple est basé sur la désactivation par fluorescence des poignées de naphtylprolinol du calixarène après complexation avec l'énantiomère R du phénylglycinol. Ce calixarène a été immobilisé avec succès sur une paroi capillaire utilisée en électrophorèse capillaire montrant une très bonne résolution dans la séparation des énantiomères du phénylglycino. Plus récemment, un dérivé fluoré du calixarène contenant des motifs propranolols sur le bord inférieur était capable de discriminer les énantiomères de phénylalaninol [19]. Il a également été trouvé qu'une amélioration significative de la discrimination énantiomérique observée se produirait lors de la liaison du calixarène avec un cation potassium.

➤ Calixarènes comme capteurs optiques

Capteurs à transduction optique ont été largement étudiés depuis la fin des années 1980. La technique de transduction optique est une alternative intéressante aux méthodes électrochimiques car il y a moins de bruit dans la transmission du signal sur de longues distances, et il est possible d'analyser le spectre entier avec une sonde au lieu d'un seul canal d'information électrochimique dispositifs. Les principes théoriques des capteurs optiques sont très similaires à ceux utilisés pour définir les ISE et des membranes de composition similaire (assez souvent identique) à celle des membranes ISE sont utilisées dans les capteurs optiques.

L'exigence pour les capteurs optiques de fonctionner est qu'un mécanisme optiquement sensible doit être couplé au processus de complexion ion-ligand, par ex. immobiliser un colorant (chromoionophore) dans la membrane avec le ligand. Un avantage est qu'il n'y a pas de modification apportée au ligand. Le chromoionophore est généralement un indicateur acide-base et interagit avec un ion de référence qui est normalement un proton. La sélectivité d'origine est généralement observée bien que le pH du colorant puisse parfois causer des problèmes. Ainsi, si le pH de l'échantillon est connu (cette valeur peut être contrôlée par un

tampon), l'activité de l'ion analyte peut être déterminée par un changement d'absorbance membrane. Cette classe de capteur optique est assez souvent appelée optode en masse.

Alternativement, les colorants peuvent être attachés directement au calixarène [20]. McKervey a été impliqué dans le développement de nouveaux ligands chromogéniques à base de calixarène pour la détection optique des ions alcalins [21-22] et a travaillé sur l'utilisation de calixarènes comme optique capteurs pour la détection de l'ammoniac gazeux dans les échantillons de poisson [23]. Le détecteur optique était basé sur un calix [4] arène auquel est fixé un chromophore nitrophénylazo phénol. Un changement se produit dans le spectre électronique lorsque la coordination d'un ion métallique spécifique a lieu.

Un dérivé d'amide propranolol du p-allylcalix [4] arène a été conçu pour se comporter comme un capteur optique chiral permettant de distinguer les amines sur leur forme et leur chiralité. Cette molécule peut discriminer les énantiomères du phénylalaninol par l'extinction de la fluorescence émission dans le méthanol.

I.2.6. Propriétés complexantes des calixarènes

Les calixarènes parents « non-modifiés » sont des polyphénols qui, sous forme neutre, ne présentent pas de propriétés complexantes. De plus ils ont une faible solubilité dans la plupart des solvants organiques. Cette caractéristique est due aux fortes liaisons hydrogènes intramoléculaires entre les groupements hydroxyles.

Des substitutions de groupements fonctionnels peuvent être effectuées sur les calixarènes.

Les trois positions de substitution sont présentés ici sur l'exemple de calix[4]arène [24]. (Figure I.18)

- Au niveau des ponts méthyléniques entre les noyaux aromatiques.
- Sur le « bord inférieur » constitué par les groupements hydroxyles.
- Sur le bord supérieur en position para des unités phénoliques.

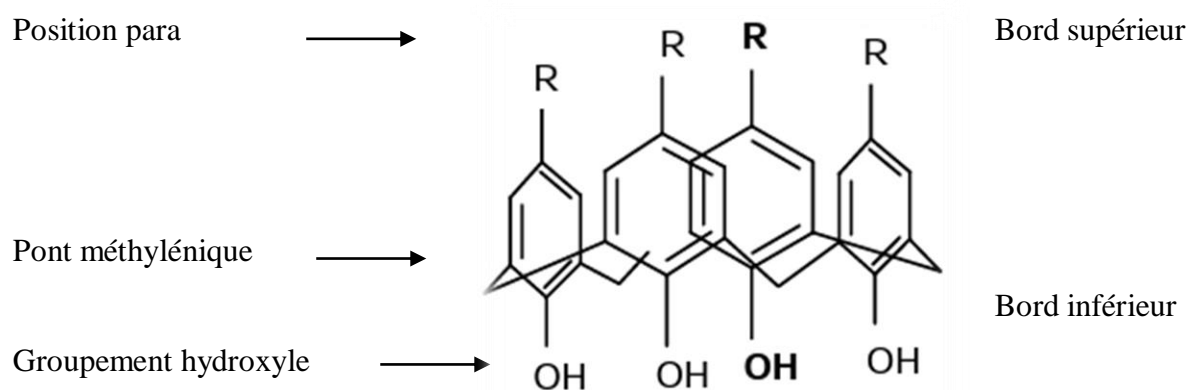


Figure I.18. Sites susceptibles d'être substitués sur un calix[4]arène[24].

Les modifications apportées au niveau des ponts méthyléniques permettent au calixarène un élargissement de la cavité et une flexibilité élevée. Il existe par exemple : les homocalixarènes [24] ou les ponts méthyléniques (CH_2) sont remplacés par les groupements (CH_2CH_2), les homooxalixarènes [24] dans lesquels les ponts méthyléniques sont remplacés par les groupements (CH_2OCH_2), et les thiacalixarènes [25] ou les ponts méthyléniques sont remplacés par des atomes de soufre.

La substitution sur le « bord inférieur » est la modification chimique la plus étudiée car elle permet de générer une cavité hydrophile qui confère aux dérivés calixaréniques des propriétés de récepteurs. Plusieurs équipes ont synthétisé des dérivés de calix[4]arènes en substituant partiellement ou totalement les hydrogènes phénoliques par des fonctions acides ou neutres [26].

Les groupements fonctionnels greffés sur le bord inférieur d'un calixarène peuvent être de même nature (fonctions homogènes) ou différentes (fonctions mixtes).

Le greffage partiel [24] ou complet [27] sur l'ensemble des positions para « bord supérieur » des calix[4]arènes, a été effectué avec des sulfonates, des phosphates et des amines. La fonctionnalisation du macrocycle à ce niveau augmente la solubilité et permet d'obtenir des calixarènes hydrosolubles avec des propriétés complexantes très importantes vis-à-vis des métaux de transitions (Ni, Zn, Cu) et de l'uranyle [24]. D'autres fonctions ont été greffées sur le bord supérieur tel que les nitro [28], les trifluoroacétates de mercure [12] et des aminoacides [29].

C'est ainsi que les calixarènes constituent des éléments de base adéquats pour la construction de nombreux édifices pouvant accueillir une très grande variété de substrats.

Deux propriétés essentielles ont contribué au développement spectaculaire de composés macrocycliques :

- Les propriétés réceptrices de certains conformères qui forment avec de nombreux substrats des complexes d'inclusion.

- La possibilité d'utiliser les calixarènes comme plateformes pour l'ancrage de plusieurs ligands, permettant ainsi de créer des sphères de coordinations très élaborées.

En raison d'un potentiel de sites complexants différents et modulable, d'un accès facile et d'une identification aisée (par RMN) de la conformation et de la position de la fonctionnalisation, les calixarènes connaissent depuis quelques dizaines d'années un intérêt constant, que ce soit en chimie organique ou organométallique.

I.3. Métaux

I.3.1. Définitions

Les métaux sont, des matériaux dont les atomes sont unis par des liaisons métalliques. Il s'agit de corps simples ou d'alliages le plus souvent durs, opaques, brillants, bons conducteurs de la chaleur et de l'électricité. Ils sont généralement malléables, c'est-à-dire qu'ils peuvent être martelés ou pressés pour leur faire changer de forme sans les fissurer ni les briser. De nombreuses substances qui ne sont pas classées comme métalliques à pression atmosphérique peuvent acquérir des propriétés métalliques lorsqu'elles sont soumises à des pressions élevées.

Les métaux possèdent de nombreuses applications courantes, et leur consommation s'est très fortement accrue depuis les années 1980, au point que certains d'entre eux sont devenus des matières premières minérales critiques [30].

I.3.2. Propriétés des métaux [31].

❖ Propriétés physiques

➤ La malléabilité

La malléabilité est la propriété possédée par certains métaux de pouvoir être réduits en feuilles minces, à froid ou à chaud, sans criques ni gerçure. Cette opération mécanique s'exécute soit manuellement au marteau, soit mécaniquement dans les laminoirs. Exemple: Le plomb se lamine à froid et l'acier à chaud.

➤ La fusibilité

La fusibilité est la propriété que possèdent certains corps de passer de l'état solide à l'état liquide sous l'influence de la chaleur. La température à laquelle se produit ce phénomène se nomme: point de fusion

Tableau I.1. Points de fusion des principaux métaux industriels.

Métaux	Pts de fusion	Métaux	Pts de fusion
Fer	1550°	Aluminium	660°
Nickel	1450°	Antimoine	630°
Acier	1300° à 1400°	Zinc	420°
Fontes	1100° à 1200°	Plomb	330°
Cuivre	1080°	Etain	235°

➤ La conductibilité

C'est la propriété que possèdent certains métaux de se laisser facilement traverser dans leur masse par la chaleur et l'électricité.

Exemple: Comparaison de conductibilité entre deux tiges de métaux différents: acier et cuivre placés dans un même feu. Le cuivre est un meilleur conducteur thermique et électrique, mais tous les métaux à des degrés différents sont bons conducteurs de la chaleur et de l'électricité. Par contre, le bois, le verre, la porcelaine, l'ébonite, l'amiante, les matières plastiques sont mauvais conducteurs: on les appelle pour cette raison isolant thermiques et électriques.

❖ Propriétés mécaniques

➤ La ductilité

La ductilité est la quantité que possèdent certains métaux de pouvoir être réduits en fils de faible section. L'opération mécanique qui permet d'obtenir ces produits s'appelle le tréfilage est pratiqué dans des filières.

Exemple: L'or, l'argent, le cuivre et l'aluminium sont par ordre décroissant très ductiles.

➤ **L'élasticité**

L'élasticité est la propriété que possèdent certains métaux de reprendre leur position primitive, leur forme ou leur volume extérieur après avoir été allongés.

Pour certains métaux, cette propriété est l'aboutissement de traitements mécanique ou thermique particuliers.

➤ **La ténacité**

La ténacité caractérise la résistance de certains métaux à des efforts particuliers, c'est également la propriété que possèdent ces même métaux d'opposer une grande résistance à la rupture.

Les principaux essais qui permettent de déterminer la ténacité sont appelés:

Essais de traction et essais de dureté.

➤ **La coulabilité**

On appelle la coulabilité la propriété possédée par plusieurs métaux d'épouser étroitement la forme des moules dans lesquels ils sont introduits après fusion. C'est en quelque sorte la fluidité des métaux fondus.

➤ **La soudabilité**

La soudabilité est l'aptitude que possèdent certains métaux à se souder à eux-même par simple contact lorsqu'ils sont à haute température et ceci sans le secours d'un métal de liaison. Exemple: le fer à l'état pâteux est très soudable.

➤ **L'homogénéité**

L'homogénéité est caractérisée dans la masse d'un corps par une répartition très régulière des éléments la constituant: c'est la qualité première d'un alliage. La propriété opposée est l'hétérogénéité.

➤ **La densité et la masse spécifique**

La masse spécifique d'un corps est la masse de l'unité de volume de ce corps. L'unité de volume choisie est décimètre cube (dm^3). La masse spécifique s'exprime donc en

kilogrammes par dm^3 (nombre concret). La densité est le rapport de la masse d'un certain volume de ce corps à la masse d'un égal volume d'eau. On aura donc:

Densité= masse V d'un volume d'un corps / masse V du même volume d'eau.

La densité est un nombre abstrait (sans unité).

Tableau I.2 La densité de quelques métaux.

Métaux	Densité
Acier	7,85
Cuivre	8,9
Plomb	11,4
Aluminium	2,7
Etain	7,2

➤ **Chaleur spécifique ou chaleur massique**

La chaleur spécifique est la quantité de chaleur qu'il faut pour élever de 1°C la température d'un corps. Cette caractéristique entre surtout en œuvre dans les domaines du travail à chaud des matériaux tels que: le moulage, le soudage, le forgeage et la gamme des traitements thermiques.

➤ **L'usinabilité**

Propriété directement liée au travail de coupe par enlèvement de copeaux ou glissement du métal.

➤ **La forgeabilité et l'emboutissage**

Propriétés propres aux déformations à chaud et à froid basées particulièrement sur la malléabilité et demandant que les matériaux présentent des propriétés telles que:

– La plasticité, - l'écouissage, - la résistance aux chocs thermiques.

➤ **La dilatabilité**

- Sous l'action de la chaleur, le volume des pièces augmente.

- Sous l'action du froid, le volume des pièces diminue.

Cette propriété est très importante dans la construction des ouvrages métalliques et peut causer des effets néfastes à la vie de ceux-ci. Ainsi, un élément anormalement « BRIDE » risque de casser ou de ne plus remplir sa fonction sous les effets de la dilatation ou du retrait.

➤ L'écrouissage

L'écrouissage est plutôt un état qu'une propriété des matériaux. Ainsi, il peut être une qualité ou un défaut. Un état écroui ou plutôt une structure écrouie est en fait une déformation de l'édifice cristallin sans rupture aux joints. Lorsque la rupture apparaît, on dit qu'il y a clivage.

❖ Propriétés chimiques

➤ L'inoxidabilité

Propriété des matériaux d'être plus ou moins inaltérables aux attaques chimiques apportant une corrosion. (Cas particulier de l'oxygène par exemple, ou de certains milieux salins ou corrosifs).

I.3.3. Métaux dans la classification périodique des éléments [32]

Les 103 éléments du tableau périodique sont classés en 3 catégories selon leurs propriétés mais la plupart des éléments chimiques sont des métaux.

❖ Les propriétés métalliques

Tableau I.3 Les propriétés métalliques.

Éclat métallique	L'élément est brillant et reflète bien la lumière.
Conducteur de chaleur et d'électricité	L'élément laisse passer la chaleur et conduit bien l'électricité.
Réagit aux acides	L'élément est effervescent (émet des bulles) lorsqu'on le met en contact avec un acide.
Malléabilité	L'élément peut se déformer sans se casser et sans reprendre sa forme initiale.

❖ Les propriétés non-métalliques

Ces propriétés sont en fait le contraire des propriétés métalliques.

Tableau I.4 Les propriétés non-métalliques.

Aspect terne	L'élément est mat et ne réfléchit pas la lumière.
Ne conduit pas la chaleur ni l'électricité	L'élément ne laisse pas passer la chaleur et conduit très peu ou pas l'électricité.
Ne réagit pas aux acides	L'élément n'a aucune réaction aux acides; il demeure inerte.
Non malléable	L'élément est cassant, friable ou reprend sa forme initiale après avoir été déformé.

Le tableau suivant démontre dans quelle catégorie sont classés les éléments du tableau périodique.

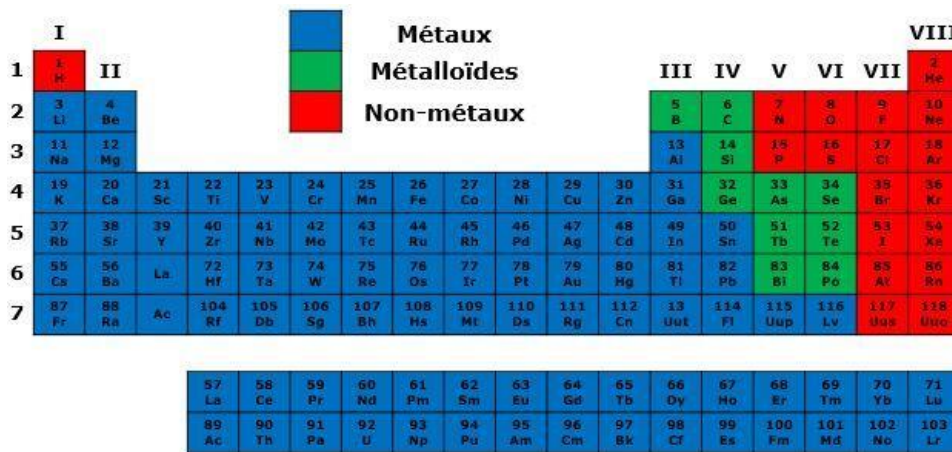


Figure I.19. Tableau périodique [32].

- **Les métaux** (en bleu sur le tableau ci-haut) sont les éléments qui possèdent les quatre propriétés métalliques, soit l'éclat métallique, la conductibilité électrique et thermique, la réaction aux acides et la malléabilité.

Plus un élément est à gauche dans le tableau périodique, plus ses propriétés métalliques seront importantes. Il s'agit évidemment d'une tendance générale et non d'une règle absolue.

- **Les non-métaux** (en rouge dans le tableau ci-haut) sont les éléments qui ne possèdent aucune des quatre propriétés métalliques ou encore qui possèdent les quatre propriétés non-métalliques.

Généralement, plus l'élément se situe à droite du tableau périodique, plus ses propriétés non métalliques sont importantes.

- **Les métalloïdes** (en vert dans le tableau ci-haut) sont les éléments qui possèdent au moins une propriété métallique et une propriété non-métallique.

En ce qui concerne la conductibilité électrique, comme ces matériaux ne conduisent ni bien ni mal l'électricité, ils sont largement utilisés dans les composantes électroniques comme semi-conducteurs.

I.3.4. Généralités sur les métaux de transition

Les éléments du bloc « d » du tableau périodique ou éléments de transition tiennent ce nom de leur situation dans le tableau périodique placé entre les éléments du bloc s et du bloc p.

L'une des caractéristiques la plus frappante des éléments de transition est leur aptitude à posséder des valences variables; ces variations se manifestent soit dans un domaine de valence étendu, soit dans le passage d'une valeur à une autre. Les éléments de transition forment de nombreux composés de coordination contrairement aux éléments du bloc s et p.

La raison est que les éléments de transition possèdent des ions petits, très chargés avec des orbitales vides et les énergies de ces orbitales possèdent des valeurs qui sont capables de recevoir des doublets électroniques, apportées par d'autres groupe s'appelés ligand ou coordinat.

Il est bien connu que les métaux de transition tels que le Cuivre (Cu), le Cadmium (Cd), le Cobalt (Co) et le nickel (Ni), sont très utilisés dans la synthèse électrochimique et chimique des complexes. Un métal peut présenter plusieurs nombres de coordination caractéristique de la valence de l'atome ou de la nature du coordinat envisagé.

Les atomes métalliques qui constituent le cœur du complexe sont les métaux de transition du groupe V et VI de la classification périodique des éléments. Ces métaux sont caractérisés principalement par l'existence des couches électronique « d » particulièrement remplies [33].

I.4. Généralités sur les complexes

I.4.1. Réactions de complexation

D'une façon générale, la formation d'un complexe à partir d'un métal M et de n ligand L s'écrira :



À cette réaction est associée une constante d'équilibre K:

$$K_f = \frac{[M(L)_n]}{[M] [L]^n}$$

- K_f : Constante de formation qui s'écrit

$$K_d = \frac{1}{K_f}$$

- K_d : Constante de dissociation qui s'écrit

Ces constantes s'expriment de façon approximative en faisant apparaître les concentrations au lieu des activités des ions (ou molécules) présents à l'équilibre, on n'y fait jamais apparaître les solides et le solvant (le plus souvent de l'eau) [34].

Au K_d , on associe un $pK_d = -\log(K_d)$. Plus le pK_d est petit moins le complexe est stable.

$$K_f = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+] [NH_3]^2}$$

Exemple: $Ag^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2^+]$

I.4.2. Structure des complexes

La structure d'un complexe dépend de son nombre de coordination, qui correspond au nombre de liaisons entre les ligands et l'atome central. Le nombre de coordination d'un ligand est compris entre 2 et 9. Les nombres de coordination les plus fréquents sont 4 et 6. Le nombre dépend de :

- La taille de l'atome ou de l'ion central,
- Les interactions stériques entre les ligands,
- Les interactions électroniques

La plupart des ions peuvent accepter plusieurs nombres de coordination, adoptant alors des géométries différentes.

Pour les métaux de transition de la série 3d, qui incluent les métaux d'intérêt biologique (et qui sont les plus abondants sur terre) tels que le fer, le manganèse, le zinc, le cuivre... le nombre de coordination est habituellement compris entre 4 et 6. De par leur grande taille, les lanthanides, les actinides et les métaux de transition des séries 4d et 5d pourront avoir des nombres de coordination plus grands (> 6) [35].

I.4.3. Types de complexes

La classification des complexes se base sur le nombre d'ions (ou d'atomes) centraux qu'ils comportent. Les complexes sont organisés autour d'un seul ion central. Ce sont des complexes monométalliques (on dit aussi mononucléaires). Si l'entité complexe comporte deux ou plusieurs ions métalliques on la désigne par les termes bimétalliques (binucléaire), trimétallique (trinucléaire), polymétallique (polynucléaire) [36].

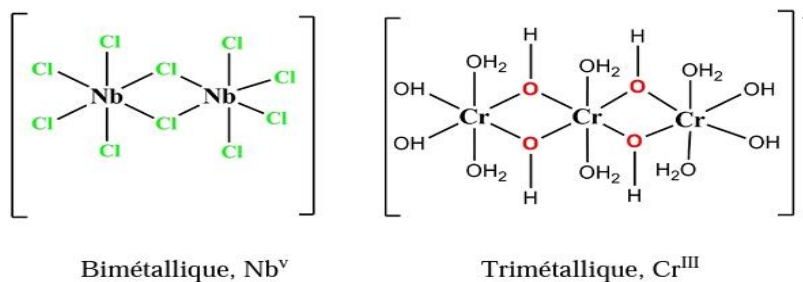


Figure I.20. Complexe polyatomique [36].

Dans les exemples ci-dessus, les ions métalliques sont éloignés les uns des autres. Lorsque la distance est faible, il peut se former des liaisons métal-métal et le complexe résultant (Figure I.20) est appelé agrégat (cluster en anglais) [36].

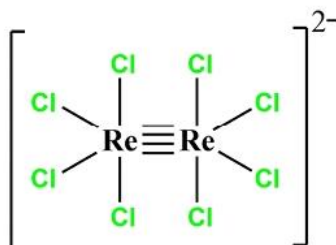


Figure I.21. Cluster bimétallique [Re₂Cl₈]²⁻ [36].

I.4.4. Les complexes métalliques

Un complexe est constitué d'un ion métallique central sur lequel viennent se fixer un certain nombre de molécules neutres ou d'ions, appelés ligands.

Les propriétés chimiques de l'assemblage qui en résulte dépendent de la nature de la liaison entre l'ion métallique et les ligands (ion-dipôle, ionique) et de l'arrangement géométrique de ceux-ci autour de l'ion central, lui-même contrôlé par les propriétés électroniques de l'ion et des ligands. Deux exemples d'arrangements octaédriques sont

présentés ci-dessous, dans lesquels l'assemblage se fait soit par liaisons ion-dipôle (ici entre le cation et le dipôle de l'eau) ou ion-ion (entre le cation et le chlorure). L'arrangement choisi est octaédrique, une géométrie que l'on retrouve souvent dans les complexes des cations métalliques 3d, (c'est-à-dire de la première série de transition) [37].

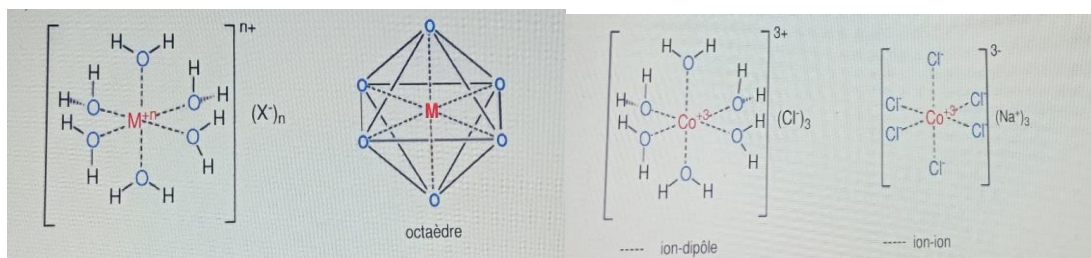


Figure I.22. Arrangements octaédriques [37].

Lorsqu'un ion s'entoure de ligands pour former un complexe, on parle de réaction de complexation. Ces réactions provoquent souvent des changements de couleur, démontrant que les propriétés électroniques des complexes sont différentes de celles des réactifs de départ [37].

I.4.5. Propriétés des complexes

➤ Propriété chimique

Les propriétés chimiques de l'assemblage qui en résulte dépendent de la nature de la liaison entre l'ion métallique et les ligands (ion-dipôle, ionique) et de l'arrangement géométrique de ceux-ci autour de l'ion central.

Deux exemples d'arrangements octaédriques sont présentés ci-dessous, dans lesquels l'assemblage se fait soit par liaisons ion-dipôle (ici entre le cation et le dipôle de l'eau) ou ion-ion (entre le cation et le chlorure).

L'arrangement choisi est octaédrique, une géométrie que l'on retrouve souvent dans les complexes des cations métalliques 3d, (c'est-à-dire de la première série de transition) [37].

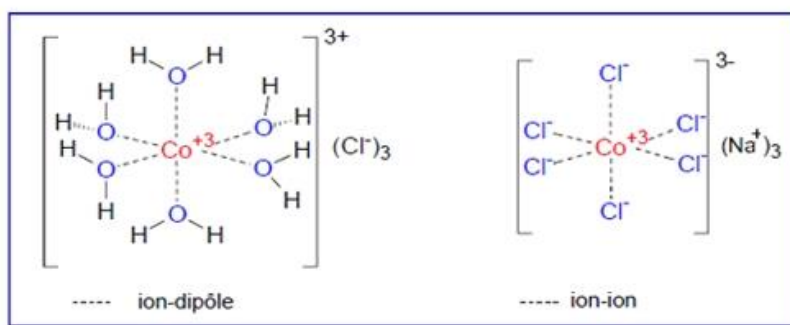


Figure I.23. Structure des complexes dans le cas d'ion-dipôle et ion-ion [37].

➤ **Propriétés optiques**

Les réactions de complexations provoquent souvent des changements de couleur, démontrant que les propriétés électroniques des complexes sont différentes de celles des réactifs de départ [5]. La couleur de certains complexes trouve son origine dans des transitions différentes des transitions d-d, par exemple des transitions de transfert de charge ligand-métal (Exemples : $[\text{Fe}(\text{NCS})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, $[\text{MnO}_4]^-$...) ou des transitions internes aux ligands lorsque ceci sont eux-mêmes colorés [38].

➤ **Les propriétés physiques :**

✚ **Propriétés électriques du complexe :**

➤ **La résistivité**

La résistance d'un corps est une grandeur caractéristique, qui dépend du matériau d'une part, et de sa forme géométrique d'autre part.

$$R = \rho LS$$

R : Résistance (Ω)

L : Epaisseur de la pastille (μm)

S : Surface de contact (μm^2)

ρ : Résistivité (Ωm)

Selon les valeurs de ρ on distingue plusieurs types de matériaux :

➤ **Les conducteurs $\rho < 10^{-6}\Omega\text{m}$**

Une partie des électrons possèdent une énergie suffisante pour se libérer presque totalement des forces d'interaction avec le réseau. Ces électrons libres sont les électrons de conduction des métaux. Leur niveau d'énergie est situé dans la bande de conduction.

➤ **Les isolants $\rho > 10^{10}\Omega\text{m}$**

Les électrons de la couche externe sont fortement liés aux atomes du cristal. L'énergie nécessaire pour les libérer est très élevée en particulier devant l'énergie thermique ou électrostatique qu'on peut fournir en élevant la température ou en appliquant un champ électrique. Leur mobilité est nulle [5].

➤ **Les semi-conducteurs**

Ils ont une résistivité intermédiaire entre les conducteurs et les isolants et sont isolants au zéro absolu. La résistivité d'un métal peut être de l'ordre de $10^{-12}\Omega\text{m}$ à 1K (Kelvin) sans parler de la supraconductivité où la résistivité est rigoureusement nulle. La résistivité d'un bon isolant peut atteindre $10^{20}\Omega\text{m}$. On a donc un rapport de $10^{32}\Omega\text{m}$ entre un très bon conducteur et un très bon isolant [5].

I.4.6. Applications des complexes

Les complexes métalliques ont une importance capitale en chimie et interviennent dans beaucoup de domaines d'avant-garde.

➤ **Chimie analytique**

Analyse qualitative

La complexation permet la caractérisation d'ions (métalliques) grâce à leur teinte [39].

Exemple : $\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- \rightarrow [\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ coloration rouge sang.

Analyse quantitative

- Dosages : exemple du titrage de Ca^{2+} et Mg^{2+} par l'EDTA pour déterminer la dureté d'une eau minérale.

Complexations d'ions gênants dans un dosage : des ions parasites faussent les dosages, on complexe donc préalablement ces ions avec les réactifs adéquats pour qu'ils se réagissent plus dans le dosage[40].

➤ **Chimie des solutions**

Les complexes en chimie des solutions ont des utilités multiples :

- solubiliser un métal contenu dans un minerai (exemple : l'or solubilisé comme un complexe cyanuré) ;
- caractériser la présence d'une espèce chimique par formation d'un complexe coloré [41].

➤ **Complexes métalliques en catalyse**

La configuration des ligands autour d'un centre métallique, la possibilité d'échanger des ligands et la capacité de certains métaux à s'insérer dans des liaisons covalentes (en particulier les liaisons multiples) de façon réversible rend les complexes métalliques extrêmement utiles en catalyse. En effet, la coordination à un centre métallique abaisse l'énergie d'activation de réaction par formation d'un ou plusieurs complexes intermédiaires et influe sur la sélectivité de la réaction. Dans la nature, il y a aussi des complexes métalliques qui interviennent dans les métalloprotéines (fer dans l'hémoglobine, magnésium dans la chlorophylle, cuivre dans l'hémocyanine...). Ces complexes sont un des objets d'étude de la chimie bioinorganique[38].

➤ **Métallurgie extractive**

La complexation permet l'extraction de minerais dans la roche grâce à des solutions hydrométallurgie.

Exemple : Extraction de l'or par les ions cyanures $[\text{Au}(\text{CN})_2]$.

L'or, par exemple, se combine avec le cyanure en présence d'oxygène et d'eau pour former l'entité de coordination $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ en solution aqueuse [42]. L'or peut être séparé sous forme métallique de cette solution par l'addition de zinc.

➤ Purification de l'eau

On peut éliminer différents ions métalliques par complexation : Cu^{2+} , Fe^{2+} , Ca^{+2} ... et surtout les métaux lourds : Cd, Hg ...

On utilise le ligand EDTA ainsi que les polyphosphates $n\text{PO}_4^{3-}$.

Les polyphosphates sont utilisés dans les lessives et polluent beaucoup [43]. On utilise plutôt une zéolite (aluminosilicate) qui est un ligand pouvant se lier en entourant le cation (effet de cage) comme l'EDTA.

➤ Mécanismes vitaux

Les composés de coordination sont d'une grande importance dans les systèmes biologiques.

On trouve des complexes dans les métalloprotéines (fer, cuivre, zinc, calcium...) [44].

Exemple :

L'hémoglobine est un complexe du Fer II et d'une porphyrine qui transporte O_2 dans le sang. Des molécules comme CO peuvent aussi être transportées.

- ❖ La chlorophylle est aussi un complexes d'une porphyrine mais avec un Magnésium II

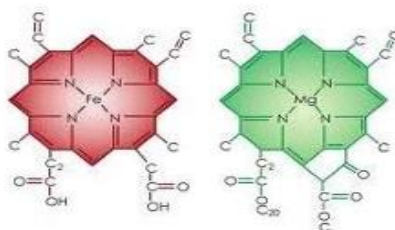


Figure I.24. Structure de l'hémoglobine et la chlorophylle[44].

➤ Thérapeutique

Complexes possède une activité thérapeutiques anti-tumeurs [45].

Exemple : le Cis-Platine (complexe plan-carré).

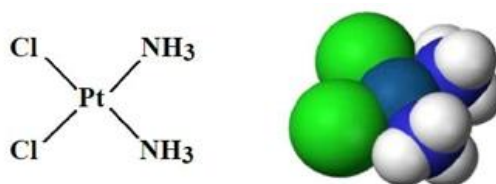


Figure I.25. Structure Du complexe Cis-Platine[45].

Il y a un intérêt croissant pour l'utilisation de la thérapie chélate en chimie médicinale. A titre d'exemple le traitement des problèmes causés par la présence de métaux toxiques dans des proportions dans les systèmes végétaux / animaux. L'excès de cuivre et de fer sont éliminés par la chélation des ligands D-pénicillamine et des ferrioxime B via la formation de composés de coordination [46].

➤ **Médecine**

- On utilise les propriétés magnétiques des complexes comme agents de contraste pour les IRM (Imagerie par résonance magnétique) [47].

Exemple : Complexes du Gadolinium Gd (lanthanide).

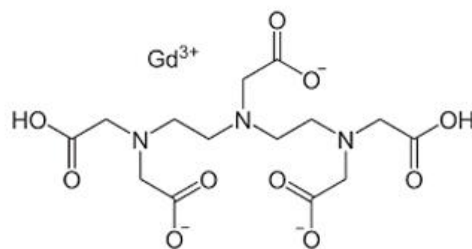


Figure I.26. Structure Du Complexes du Gadolinium[47].

- Des complexes de platine sont utilisés dans le traitement de certains cancers (cisplatine, carboplatine, oxaliplatine...) [48].
- La capacité complexante de l'EDTA est mise à profit dans le traitement d'intoxication par des métaux, le plomb en particulier.

➤ **Stockage d'informations**

On peut aussi utiliser des complexes magnétiques pour le stockage de données. Les ions métalliques, bien que peu abondants dans les systèmes biologiques, sont essentiels pour le développement de la vie animale ou végétale. Un tiers des protéines sont des métalloprotéines et de nombreuses réactions cruciales pour la vie sont catalysées par des métallo-enzymes [49].

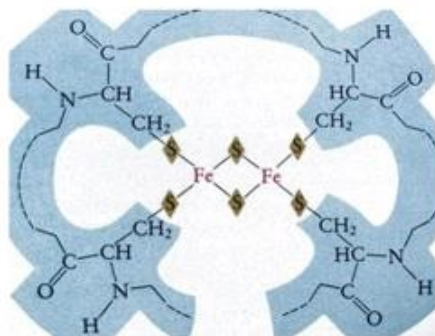


Figure I.27. Exemple d'une complexe métalloprotéine[49].

Références :

- [1] F. Sidney et A. Kettle, « une approche basée sur la chimie de coordination. », De Boeck, (1999).
- [2] A. Bara, Effet du milieu aqueux sur l'extraction des métaux de transition par l'acide caprique, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khide - Biskra, (2017).
- [3] S. Alaa, Abd-El-Aziz, E. Charles Carraher, U. Charles Pittman, Martel Zeldin, Macromolecules Containing Metal and Metal-Like Elements, Metal-Coordination Polymers, John Wiley & Sons, 6 (2005) (2006).
- [4] Emmenegger, Les réactions de transfert de ligands, Université de Fribourg Département de Chimie.
- [5] M.K Boukebbous , Étude de complexe métalliques des ligands soufrés, azotés et d'autres molécules halogénés, Mémoire du Magister, Université Mentouri Constantine,(2009).
- [6] M. Vérot, Les complexes, Description Orbitale , Structure, Réactivité, Spectroscopie, polycopie de cours
- [7] R.Souane, « Synthèse et propriétés complexantes vis-à-vis de l'ion uranyle de dérivés carboxyliques du p-tert-butyl-calix[6]arène. », Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg Ecole Européenne de Chimie, Polymères et Matériaux, (2005).
- [8] N.JeguirimCheriaa, Synthèse d'amido-calix[4]arènes pour la complexation et la nanochimie, Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur Strasbourg I Ecole Chimie Polymères et Matériaux France, Université 7 Novembre à Carthage Faculté des Sciences de Bizerte Tunisie, (2006).
- [9] H.MassimbaDibama, « Calixarènes et composés apparentés à propriétés anti-infectieuses. », Thèse de Doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy, (2010) .
- [10] D. R. Stewart, C. D. Gutsche, Isolation, Characterization, and Conformational Characteristics of p-tert-Butylcalix[9-20]arene 121, 17(1999), 4136 .
- [11] D. Gutsche, Calixarenes , journal Accounts of Chemical Research, 16, 5 (1983), 161.
- [12] C. D. Gutsche, in «Calixarenes», J. F. Stoddart (Eds.), Monographs in Supramolecular Chemistry, vol 1, Journal of The Royal Society of Chemistry, Cambridge,(1989).

- [13] Erik van Dienst, Wouter I. IwemaBakker, Johan F. J. Engbersen, Willem Verboom, et David N. Reinhoudt, Calixarènes, caméléons chimiques, en *Journal Pure and applied chemistry* 65, (1993), 387.
- [14] D.Gutsche, R.Multhukrishnan, *J. Org. Chem.*,43 (1978) 4905 .
- [15] D.Diamond,M.A. McKervey, *J. Chem. Soc. Rev.* 7 (1996) 15.
- [16] F, Cadogan. K,Nolan. D, Diamond. Z.; Bohmer, V.; Harrowfield, J.; Vicens, Kluwer AcademicDordrecht, The Netherlands, 34(2001) 627.
- [17] J.S, Millership, M.A. McKervey, J.A. Russell, *Chromatographia*, 48 (1998) 402.
- [18] T,Grady, S.J,Harris, M.R.Smyth, D.Diamond. *Anal. Chem.* 68 (1996) 3775.
- [19] N.Sidi Salah, H.Benseghir, Mémoire de Master, Université Mohamed Elbachir Elibrahimi- Bordj Bou Arreridj, (2017).
- [20] M, Loughran. D ,Diamond . *Food Chemistry.* 69 (2000) 97.
- [21] M ,McCarrick. B ,Wu . S.J. Harris, D. Diamond, G.Barrett, M.A. McKervey. *J. Chem. Soc Chem. Commun.* 101 (1995) 2473.
- [22] M ,McCarrick .S.J, Harris.D, Diamond.,; G, Barrett. M.A, McKervey. *J.Analyst* 118 (1993) 1127.
- [23] T.Grady. T.Butler, B.D.MacCraith, D.Diamond, M.A.McKervey, *Analyst.* 122 (1997) 803.
- [24] D.CucMozolea, Etude par résonance magnétique nucléaire de complexes calixarène-cation métallique en solution, Thèse de Doctorat, Université Henri Poincaré-Nancy I, France, (2008).
- [25] T. Sone, Y. Ohba, K. Moriya, H. Kumada, K. Ito, *Tetrahedron, Synthesis and properties of sulfur-bridgedanalogs of p-tert-Butylcalix[4]arene*, 53, (1997) 10689.
- [26] V. Böhmer, W. Vogt, S. J. Harris, R. G. Leonard, E. M. Collins, M. Deasy, M. A. McKervey, M. Owens, *Journal ofChemicalSociety, Perkin Transactions 1*(1990) 431.
- [27] C. D. Gutsche, B. Dhawan, M. Leonis, D. Stewart, *OrganicSynthesesProcedure, p-tert-Butylcalix [6]arène* , 68 (1989) 238.
- [28] A. Arduini, A. Pochini, A. Rizzi, A. R. Sicuri, R. Ungaro, *TetrahedronLetters.*, A novelsynthesis of p-phenylcalix[4]arenes via tetraiododerivatives, 31(1990) 4664.

- [29] J. Harrowfield, J. Vicens, Calixarenes in the Nanoworld, Kluwer Academic Publishers, 235, (2001) 408.
- [30] A. Hidouri, Cours de Matériaux Métalliques, Institut Supérieur des Etudes Technologiques de Gafsa Département de Génie Mécanique (2017).
- [31] <http://metaluver.wifeo.com/documents/Les-propriets-des-mtaux.pdf>.
- [32] <https://www.alloprof.qc.ca/fr/eleves/bv/sciences/les-groupes-metaux-non-metaux-et-metalloides-s1126>.
- [33] K. Troev, Ts. Kisyova, At. Grozeva, G. Borisov. Chemistry and Application of H-Phosphonates Eur. Institute of Polymers Bulgarian Academy of sciences Sofia, 29 (1993) 1499.
- [34] F. Touri, Synthèse de nouveaux matériaux moléculaires par phosphorylation des dérivés aminés et étude de leurs propriétés électrochimiques et complexantes, Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas, Sétif, (2012).
- [35] A. Amira, A. Cheghib, Synthèse, caractérisation et mesure de la solubilité des molécules biologiquement actives, Mémoire de Master, Université 08 mai 1945, Guelma, (2020).
- [36] D. Guibedj, Les complexes métalliques du methoxyphenyl N sulfamoyloxazolidinone avec Cu(II) et Co(II): Mise en évidence, études par DFT/B3LYP (B2PLYP) et docking moléculaire, Thèse de Doctorat, Université 8 Mai 1945 Guelma, (2020).
- [37] Jean-Claude Bunzli, Cours de Chimie de coordination - Chapitre 1, Formation des complexes métalliques (2008).
- [38] P. Gouzerh, Chimie de coordination, Cours, Université Pierre & Marie Curie, (2008).
- [39] J. L. Burgot, Chimie analytique et équilibres ioniques, Lavoisier, Ouvrage, (2011).
- [40] D. Cachau-Herreillat, Des expériences de la famille acide-base, De Boeck Supérieur, 3e édition (2005) 366.
- [41] M. Belguendouz, Etude de l'activité catalytique des complexes Cu(II)-base de schiff en présence de l'acétophénone par voltamétrie cyclique, Mémoire de Magister, Université Mohamed Boudiaf, Oran, (2014).
- [42] P. William Atkins, L. Jones, Principes de chimie, De Boeck Supérieur, 4e Édition (2007) 1088.
- [43] F. Ramade, Introduction à l'écochimie: Les substances chimiques de l'écosphère à l'homme, Lavoisier, Ouvrage, (2011) 828.
- [44] M. Frénot, E. Vierling, Précis de virologie humaine, Biochimie des aliments: diététique du sujet bien portant, Wolters Kluwer France, 2e édition, Edité par CRDP d'Aquitaine. Bordeaux ; Doin. Rueil-Malmaison (Hauts-de-Seine) (2002) 297.

[45] S. Vrecko, P Letondal, S. Kim, M. Jary, C. Mougin, J.L. Pr  tet, C. Borg, O Adot  vi, Revue Francophone des Laboratoires, Modulation de la réponse immunitaire anti-tumorale induite par docétaxel, cisplatine et 5-fluorouracile (DCF) dans un modèle de cancer du canal, 465 (2014) 15.

[46] G. Starkebaum, RK. Root, J Immunol, D-Penicillamine: analysis of the mechanism of copper-catalyzedhydrogenperoxidegeneration, 134(5) (1985) 3371.

[47] D. Pouliquen, H. Perroud, F. Calza, P. Jallet, J.J. Le Jeune, Investigation of the magneticproperties of ironoxidenanoparticlesused as contrast agent for MRI, MagnReson Med, 24(1) (1992) 75.

[48] C-Ji, Shannon E. Day, William C. Silvers ,J.Electroanal.chem, 622 (2008) 15.

[49] I. Bertini, A. Sigel, Handbook on Metalloproteins, 21 (2001).

Chapitre II

Etude expérimentale

II.1. Synthèse et caractérisation des complexes

- ✚ Le ligand 5, 11, 17, 23- tétra-tert-butyl- 25, 26, 27, 28- tétraméthylestercalix [4] arène, utilisé dans cette étude a déjà été préparé en France

➤ Propriétés de ligand utilisé

Tableau II.1. Propriétés de ligand L.

Rendement	35%
Point de fusion	212-214 °C
La masse molaire	937.18 g.mol ⁻¹

➤ Propriétés de solvant

Tableau II.2. Propriétés physique et chimique des solvants utilisés.

Solvant	Masse molaire (g /mol)	Densité (g /cm ³)	Point °C d'ébullition
Méthanol	32 .04	0.79	65
Acétone	58.08	0.79	56

➤ Propriétés de métaux utilisés

Tableau II.3. Propriétés du fer.

Le fer	
Famille :	Métaux. Métaux de transition (situés entre les métaux et les non-métaux d'un point de vue des caractéristiques chimiques et du tableau de classification périodique des éléments de Mendeleïev ; de même que le cuivre, le zinc...).
Composition :	Extrait de minerais en particulier l'hématite.
Aspect :	Gris métallique.
Propriétés :	Excellente conductivité électrique et thermique. Ferromagnétique (capacité à s'aimanter). Malléable. Métal lourd. Parfait pour les alliages.
Points faibles :	Extrêmement sujet à la corrosion en milieux humides.
Oxydation :	Oxyde de fer (mieux connu sous le nom de rouille).
Déclinaisons :	Alliages, les plus connus sont l'acier et la fonte. Fer-blanc. Fer forgé.
Domaines d'application du bricolage :	Peu utilisé à l'état brut (trop corrosif).
Entretien :	Prévention ou traitement de la corrosion par produit anti-rouille.

Tableau II.4. Propriétés du cuivre.

Le cuivre	
Famille :	Métaux non ferreux.
Composition :	Extrait de minerais.
Aspect :	Couleur rougeâtre.
Propriétés :	Bactéricide et fongicide naturel. Métal lourd. Excellente conductivité électrique et thermique. Résistance à la corrosion. Particulièrement malléable. Parfait pour les alliages.
Points faibles :	Difficilement usinable à l'état pur. Tendance à ternir. Possibilité de développer de petites irritations à son contact.
Oxydation :	Oxyde de cuivre (revêtement protecteur contre la corrosion). Teinte tirant sur le vert.
Déclinaisons :	Alliages de cuivre et cuivres alliés (non purs, contiennent des additifs). A base d'argent, de chrome, de nickel, de zinc... Ses alliages les plus connus sont le bronze, le laiton, le zamak.
Domaines d'application du bricolage :	En électricité. En plomberie. Pour les conduites de gouttières. Très esthétique, il aussi beaucoup utilisé en décoration.
Mise en oeuvre :	Facile. Brasage. Cintrage. Sciage. Soudure.
Entretien :	Se polit. Pour éviter qu'il ne ternisse, utilisez un revêtement protecteur transparent.

II.1.1.Synthèse du complexe $Fe Cl_2- L : (1mol L ; 2 mol FeCl_2)$

❖ Mode opératoire :

Dans un ballon de 50 ml, on dissout 0.046g de ligand dans 25 ml de méthanol et 0.02g de chlorure de fer ($Fe Cl_2$). Le mélange réactionnel est ensuite mis au reflux à une température allant de 80°C à 100 °C, sous agitation moyenne pendant 7 jours.



Figure II.1. Montage de la synthèse de complexe L-FeCl₂.

Au début de la synthèse, on observe une couleur vert datte. Après un certain temps elle se forme un précipité sur les parois. Après quelques jours, on arrête l'agitation et le chauffage et on laisse le ballon refroidir à l'air libre. Après un certain temps, on remarque la formation d'un précipité au fond de couleur marron identifiée ultérieurement comme étant le complexe L-Fe. Le complexe solide formé a été filtré et lavé plusieurs fois avec méthanol pour récupérer le produit.

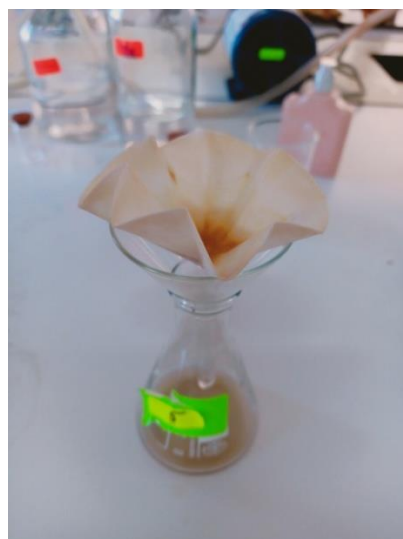


Figure II.2. Filtration du complexe.

Ayant pour température de fusion $t_f = 214$ °C, un Rfactor $R_f = 0.72$ et d'indice de réfraction $\eta = 1.3425$

II.1.2.Synthèse du complexe Cu-L : (1mol L ; 2 mol Cu)

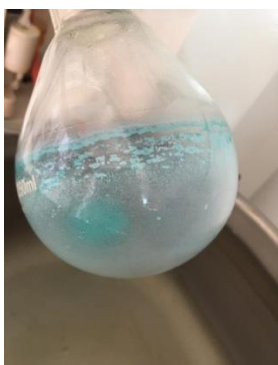
❖ Mode opératoire :

Dans un ballon de 50 ml, on dissout 0.1g de ligand dans 25 ml de méthanol et 0.043g de Acétate de cuivre ($C_4H_6 Cu O_4$). Le mélange réactionnel est ensuite mis au reflux à une température allant de 80°C à 100 °C, sous agitation moyenne pendant 4 jours.



FigureII.3.Montage de la synthèse de complexe L-Cu.

Au début de la synthèse, on observe une couleur bleu. Après un certain temps elle se dépose sous forme de précipité bleu au fond ainsi que sur les parois. Après quelques jours, on arrête l'agitation et le chauffage et on laisse le ballon refroidir à l'air libre. La solution obtenue des molécules de complexe, l'évaporateur permet d'éliminer rapidement par évaporation le solvant. Ce dernier est alors récupéré dans un ballon de récupération et on obtient une poudre bleue.



FigureII.4. a. Evaporation de complexe.



FigureII.4.b. Récupération de poudre.

Ayant pour température de fusion $t_f = 220 - 222$ °C, et d'indice de réfraction $n = 1.3283$

❖ Caractéristique de la chromatographie sur couche mince CCM

La chromatographie sur couche mince (CCM), est effectuée surtout en vue d'une analyse d'un mélange. La phase stationnaire solide est fixée sur une plaque, et la phase mobile liquide, nommée éluant, est un solvant ou un mélange de solvants.

La phase mobile migre de bas en haut, par capillarité, le long de la phase fixe en entraînant les constituants du mélange. C'est le phénomène d'élution, qui permet la séparation des constituants du mélange à analyser. Dans notre travail, la pureté des produits synthétisés a été contrôlée par couche mince en utilisant des plaques en gel de silice.

Chaque constituant migre d'une certaine hauteur, caractéristique de la substance, que l'on appelle rapport frontal ou rétention frontale (R_f) qui est défini par l'expression[1].

$$R_f = d_{\text{sub}}/d_{\text{sol}}$$

d_{sub} : distance parcourue par le composé.

d_{sol} : distance parcourue par le solvant.

La révélation des produits réactionnels a été réalisée à l'aide d'une lampe UV, model Fischer.

II.2. Méthodes thermique

❖ Caractéristique de l'appareil de détermination des points de fusion

Le point de fusion normal (PF) d'un composé est la température à laquelle il passe de l'état solide à l'état liquide lorsque celui-ci est chauffé. Au point de fusion, il se produit un changement d'état global ainsi qu'un changement de volume, enthalpie et autres caractéristiques physiques du solide [2].

❖ Principe

Le point de fusion est mesuré en utilisant un fusiomètre. Son principe repose sur le fait de mettre une quantité solide dans un tube capillaire puis le placer dans l'appareil pour suivre sa transformation [2].

La détermination du point de fusion d'un composé permet de s'assurer de sa pureté.



Figure II.5. Le fusiomètre.

❖ Caractéristique du réfractomètre

Le réfractomètre permet la mesure de l'indice de réfraction d'un milieu qui permet :

- d'identifier une espèce chimique et de contrôler sa pureté.
- de déterminer la composition d'un mélange (fraction molaire).

Le passage d'un rayon lumineux d'un milieu transparent à un autre de nature différente entraîne sa déviation : c'est la réfraction. Dans le réfractomètre, la présence d'un prisme, dévie la lumière avec un angle connu lorsque l'on place de l'eau distillée dans la fenêtre d'analyse c'est notre valeur 0. La présence de saccharose dans le liquide à analyser entraîne une déviation supplémentaire d'autant plus grande que sa concentration est élevée, c'est la valeur mesurée [3].



Figure II.6. Schéma de réfractomètre.

II.3.Méthodes spectrales

II.3.1.Spectroscopie d'absorption ultra-violette-visible (UV-Vis)

La spectroscopie d'absorption ultra-violette visible est à la fois une méthode d'analyse quantitative et qualitative. Elle est essentiellement fondée sur le phénomène d'absorption d'énergie lumineuse par une substance.

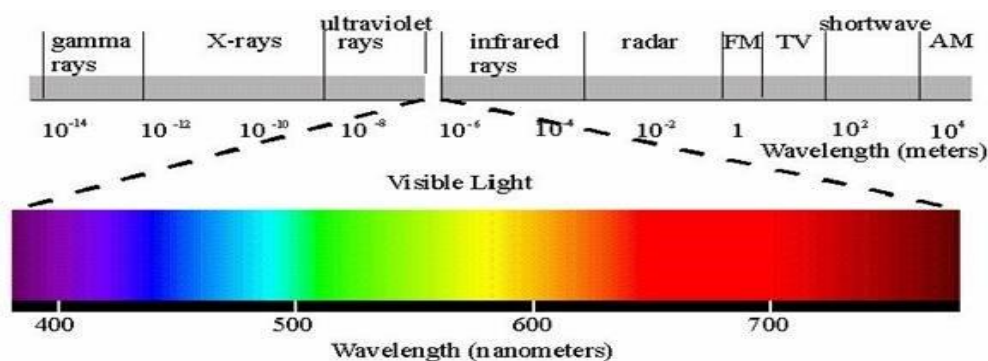


Figure II.7. Le spectre électromagnétique.

Les spectres U.V visible provenant des excitations électroniques sont obtenus à partir des composés qui contiennent des liaisons multiples et conjuguées, ils correspondent à des spectres d'émission ou d'absorption [4].

❖ Principe :

La spectroscopie ultraviolet-visible ou spectrométrie ultraviolet-visible est une technique de spectroscopie mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (200 nm - 400 nm), du visible (400 nm - 750 nm), ou du proche infrarouge (750 nm - 1400 nm). Soumis à un rayonnement dans cette gamme de longueur d'onde, les molécules, les ions ou les complexes sont susceptibles de subir une ou plusieurs transitions électroniques.

Les substrats analysés sont le plus souvent en solution, mais peuvent également être en phase gazeuse et plus rarement à l'état solide. Le spectre électronique est la fonction qui relie l'intensité lumineuse absorbée par l'échantillon analysé en fonction de la longueur d'onde.

Le spectre est le plus souvent présenté comme une fonction de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde. Il peut aussi être présenté comme le coefficient d'extinction molaire en fonction de la longueur d'onde, le spectre est alors indépendant de la longueur concentration du soluté qui absorbe.

Cette technique est complémentaire de la spectroscopie de fluorescence qui mesure l'intensité lumineuse émise par un échantillon quand il est éclairé à une longueur d'onde où il absorbe.

La fluorescence met en jeu des transitions depuis l'état excité jusqu'à l'état fondamental alors que la spectroscopie d'absorption traite des transitions entre état fondamental et état excité [5].

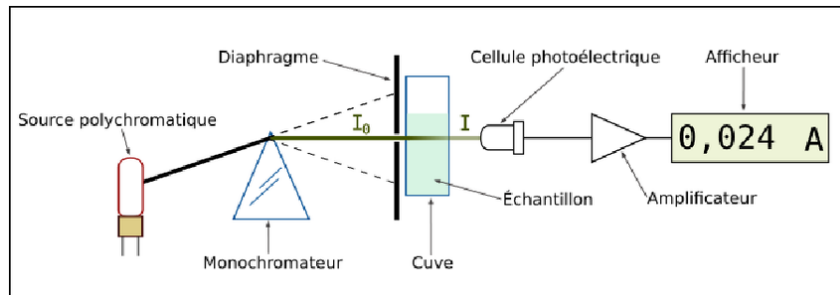


Figure II.8. Schéma de principe de spectrophotomètre UV-Visible mono-faisceau.

❖ Appareillage

Un appareillage classique comporte 5 éléments principaux :

- une source de rayonnement continu.
- un système de sélection en longueur d'onde ou en fréquence (filtres absorbants, prismes en verre ou en quartz, réseaux plans ou concaves comportant une série de traits rectilignes parallèles équidistants gravés à la surface).
- un compartiment pour l'échantillon (cuve en verre ou en quartz).
- un récepteur (transforme la radiation en courant électrique).
- un appareil de mesure éventuellement précédé d'un amplificateur. Nous ne détaillerons ici que le système du spectrophotomètre UV-visible utilisé par le Multispec® : le spectromètre UV/Visible à barrettes de diodes.
- Spectrophotomètre monofaisceau-multicanal ou à barrette de diodes. Ce type d'appareil ne comporte pas de monochromateur. La lumière polychromatique (blanche) de la source est envoyée sur la cuve qui en transmet une partie vers un réseau. Le réseau disperse cette lumière en différentes longueurs d'onde. Chaque photosite ou photodiode du capteur ne reçoit qu'un très petit intervalle de longueur d'onde sur lequel il mesure la puissance des photons et

convertit l'énergie en courant électrique. L'intérêt d'un tel dispositif est que la mesure de la puissance transmise se fait instantanément sur l'ensemble du spectre de longueurs d'onde.

❖ Application d'UV-visible

Les applications analytiques de la spectrophotométrie d'absorption moléculaire UV-visible concernent les molécules en solution; elles peuvent être qualitatives ou (et) quantitatives. Dans les deux cas, elles font appel à la loi de Beer-Lambert qui établit la relation existante entre intensité transmise I et intensité incidente I_0 . Il a été démontré que :

$$I = I_0 e^{-KCL}$$

I = intensité transmise.

I_0 = intensité incidente.

K = constante de proportionnalité.

C = constante de la solution en soluté absorbable.

L = épaisseur de la solution traversée par le flux lumineux.

Le phénomène d'absorption ne peut être évalué que par le rapport entre intensité incidente I_0 et intensité transmise I du faisceau transmis dans la même direction.

L'absorbance (A) ou densité optique se définit par :

$$A = \log_{10} (I_0/I) = \epsilon CI$$

Où $\epsilon = K/2,303$

Et où ϵ est le coefficient d'extinction de la molécule, qui s'exprime de façon différente selon les unités choisies pour exprimer la concentration[6].



Figure II .9. Schéma de l'appareil UV-VIS.

II.3.2. Spectrophotométrie infrarouge IR

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse physico-chimique qui sonde les liaisons entre les noyaux atomiques et leurs arrangements. Cette méthode permet d'accéder directement à l'information moléculaire, à la nature chimique, à l'organisation et à la structure des matériaux analysés. Sous l'effet du rayonnement IR, les molécules de l'échantillon analysé vont subir des changements d'état vibrationnel, à des fréquences de vibration caractéristiques de chaque groupement moléculaire [7].

❖ Principe

Les techniques de spectrophotométrie infrarouge sont utilisées pour la détermination des groupements fonctionnels permettant de proposer la structure. Chaque liaison présente des vibrations caractéristiques de fréquence bien déterminée [8]. Dans les conditions normales de température et de pression, les atomes et les groupements fonctionnels constituant le composé sont exposés à un rayonnement électromagnétique.

Sous l'effet d'un rayonnement électronique infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie et vibrent selon les mouvements de différents types (vibrations d'élongation ou de déformation).

Le domaine infrarouge, dans lequel se trouvent les énergies de vibration des liaisons moléculaires, est divisé en trois zones [9].

-proche infrarouge: $\lambda = 0,8$ à $2,5$ mm (ou $\nu = 4000$ à 12500 cm^{-1}).

-moyen infrarouge: $\lambda = 2,5$ à 25 mm (ou $\nu = 400$ à 4000 cm^{-1}).

-lointain infrarouge: $\lambda = 25$ à 1000 mm (ou $\nu = 10$ à 400 cm^{-1}).

❖ Appareillage

Spectroscopie d'absorption infrarouge IR

Les spectres infrarouge des différents ligands et complexes ont été enregistrés dans un domaine de fréquences allant de 400 à 4000 cm^{-1} selon l'appareil utilisé. Les analyses ont été effectuées à l'aide d'une spectroscopie Infra Rouge de type IRSpirit – QATR-S avec le poudre selon l'appareil utilisé.



Figure II.10. Schéma d'appareil de l'infrarouge (IRSpirit).

II.4. Méthode électrochimique

II.4.1. Dispositifs expérimentaux

L'étude électrochimique a été réalisée au Laboratoire de Electrochimie de l'Université Mohamed El Bachir ElIbrahimi de Bordj Bou Arreridj, à l'aide d'un Voltalab 40 (PGZ 301), piloté par un micro-ordinateur (Voltmaster 04 Software).



Figure II.11. Potentiostat VoltaLab 40 (PGZ301).

II.4.1.1. La cellule électrochimique

La cellule utilisée est en verre PYREX, d'une capacité de 75 ml. Cette cellule est munie d'une double paroi et d'un couvercle à 4 orifices pour faire passer les trois électrodes et le tube d'arrivée l'azote.



Figure II .12. Montage d'une cellule électrochimique à 3 électrodes connectée sur un potentiostat.

II.4.1.2. Les électrodes

Dans cette expérience on a utilisé le montage à trois électrodes: une électrode de référence, une électrode auxiliaire et une électrode de travail.

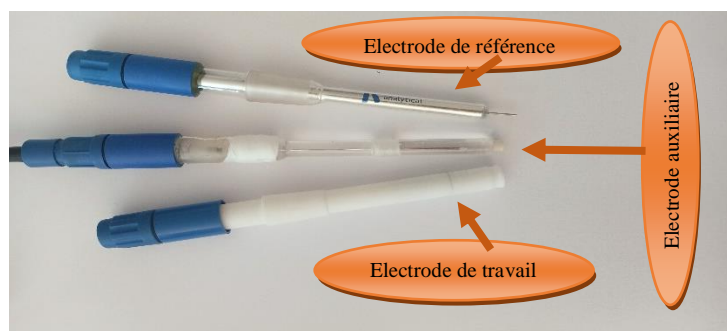


Figure II .13. Les trois Electrodes utilisées dans notre travail.

1- L'électrode de travail : constituée d'un disque de platine (2 mm).

Afin d'obtenir des résultats satisfaisants (le tracé des courbes, la qualité des dépôts), c'est très important de bien préparer l'électrode de travail. Ce dernier est lavé à l'eau distillée, puis immergé dans l'Acétonitrile et enfin laissée se dérouler à l'air avant l'utilisation.

2- L'électrode auxiliaire (contre électrode): nous avons utilisé un fil de platine (10 mm) pour assurer le passage du courant dans le circuit et permet sa mesure. Elle est placée en proximité de l'électrode de travail afin d'homogénéiser le champ électrique.

3- L'électrode de référence: nous avons utilisé (Ag /AgCl)(8 mm) en phase organique. Elle est placée le plus près possible de l'échantillon pour minimiser la chute ohmique.

II.4.1.3. Solutions d'électrolyte

Préparé la solution électrolytique c'est la suivante :

- Ligand..... 5×10^{-4} mol/l.
- Tétrabutylammonium perchlorate (TBAP).....0,001 mol/l.
- ComplexeCu 5×10^{-3} mol/l.

II.4.1.4.Appareillage

Est constitué des appareils suivants :

- Un potentiostat VoltaLab 40 (PGZ301) fabriquant par (Radiomètre Analytical). Il permet de produire un signal triangulaire (voltamètre cyclique), il permet de contrôler la tension entre l'électrode de travail et la contre électrode et de réguler cette tension de manière à maintenir la différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence conforme au programme fourni par le générateur. Il est équipé d'un compensateur de chute ohmique pour les grandes vitesses de balayage des potentiels.
- Une bouteille de gaz N_2 : utilise pour le barbotage.

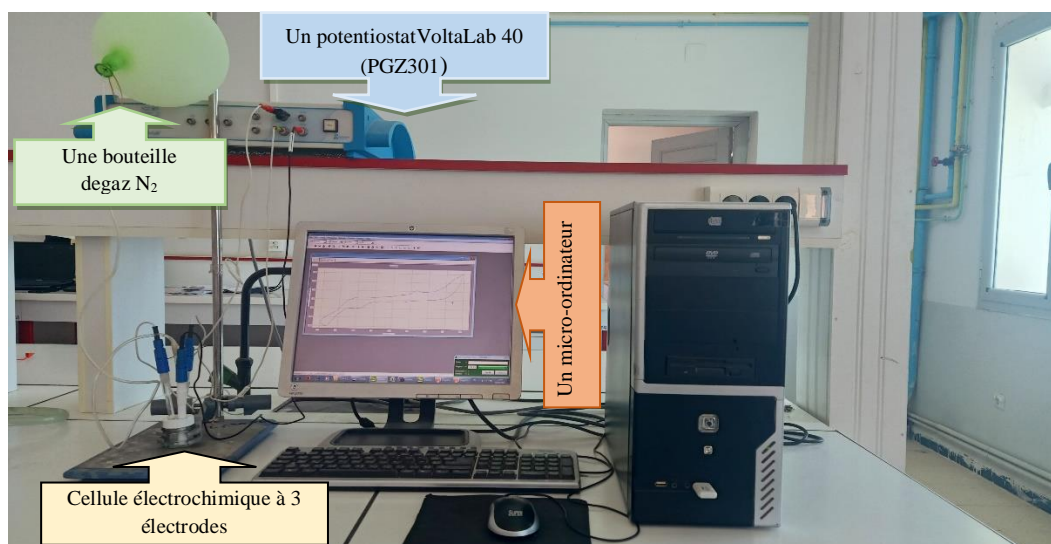


Figure II.14. Équipements électrochimiques utilisés dans le travail.

II.4.1.5. Mode opératoire

Dans la cellule qui est constituée d'un seul compartiment et munie d'un couvercle à plusieurs orifices servant à l'entrée des électrodes et du tube de dégazage, nous avons fait dissoudre 0.041 mg du Tétrabutylammonium perchlorate (TBAP) comme électrolyte support (0,01M) dans 12ml de C_2H_3N pour obtenir la solution électrolytique. La solution à étudier est barbotée pendant au moins 10 minutes à l'azote. Pendant la durée de l'expérience, un léger courant d'azote est maintenu à la surface de la solution pour empêcher l'entrée d'air. Toutes nos mesures ont été effectuées à température ambiante. Les solutions

d'études étaient préparées par dissolution de ligand et de complexe dans un volume de 12ml, la concentration en espèce électroactive était toujours pour le ligand 10^{-4}M et le complexe 10^{-3}M . Les vitesses de balayage utilisées pour les tracés des voltammogrammes cycliques étaient comprises entre 5 et 200 mV/s.

II.4.2. Voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie à balayage linéaire en tension est une méthode électrique d'étude dynamique des systèmes électrochimiques. Dans ce type de méthode on impose à l'électrode une tension et l'on étudie l'évolution temporelle du courant qui la traverse [10]. Son utilisation la plus fréquente consiste à effectuer deux balayages linéaires, le premier dit "aller" et le second dit "retour" en sens inverse de façon à revenir au potentiel de départ, après avoir donc effectué un cycle. Dans ce cas on dénomme la méthode "Voltamétrie cyclique", qui est sa appellation standard. Le voltamètre n'atteint sa véritable puissance que lorsqu'on la pratique en aller-retour c'est la voltampérométrie cyclique, dont le principe est d'effectuer un balayage linéaire de potentiel à partir d'un potentiel initial E_i , tel que :

$$E = E_i \pm v \cdot t \dots\dots\dots \{II .1\}$$

- E : Potentiel de l'électrode indicatrice.
- E_i : potentiel initial.
- V : Vitesse de balayage, le signe + correspond à un balayage vers les potentiels positifs, le signe - à un balayage vers les potentiels négatifs.

❖ Principe

L'évolution du courant $I(t)$ qui traverse le système électrochimique au cours de la voltampérométrie, représentée sur un graphe en fonction de la valeur de $E(t)$, porte le nom de voltammogramme ou voltampérogramme ou aussi courbe de polarisation. Dans le cas de la voltamétrie cyclique, on indique par des flèches le sens du balayage. La figure II.15 représente l'allure générale d'un voltampérogramme $I=f(E)$.

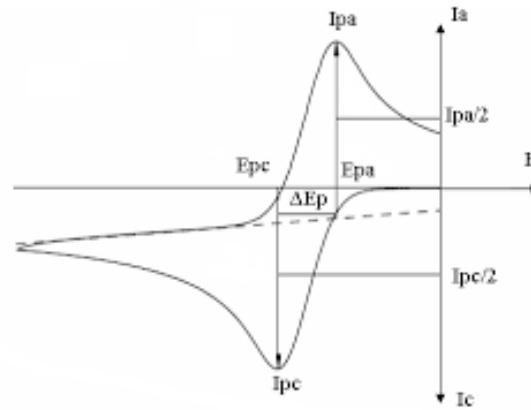


Figure II.15. Allure générale d'un voltampérogramme cyclique.

Les grandeurs caractéristiques d'un voltampérogramme sont :

- ✓ I_{pc} , I_{pa} : courant de pic cathodique et anodique.
- ✓ E_{pc} , E_{pa} : potentiel de pic cathodique et anodique.
- ✓ $E_{pc}/2$, $E_{pa}/2$: potentiel à mi-hauteur des pics cathodique et anodique.
- ✓ ΔE_p ; différence de potentiel entre E_{pc} et E_{pa} .

❖ Expressions mathématiques des courants et des potentiels de pic dans un transfert de charge

Les expressions mathématiques du courant et du potentiel du pic ont été développées initialement pour un balayage aller (voltammétrie linéaire) par Randals et all [11-12], pour des systèmes rapides, et par Delahay [13] pour des systèmes lents. Cette théorie est étendue par Matsuda et all [14] aux systèmes semi-rapides. Les travaux de Nickolson et all [15] ont permis la mise au point des relations décrivant les courbes expérimentales des balayages cycliques.

1_ Dans le cas d'un transfert de charge rapide



- Le courant du pic est donné par :

$$I_p = 0.269 An^{\frac{3}{2}} D^{\frac{1}{2}} C_{OX} V^{\frac{1}{2}}$$

- Et le potentiel du pic est donné par :

$$E_p = E_{1/2} - \frac{0.029}{n}$$

- La différence de potentiel des pics d'oxydation et de réduction s'exprime par :

$$E_{pc} - E_{pa} = \frac{0.059}{n}$$

- Le rapport du courant cathodique et anodique de transfert est égal à un :

$$\frac{I_{pa}}{I_{pc}} = 1$$

2_ Si le transfert de charge est semi rapide (quasi réversible), le courant du pic est donné par :

$$I_{pc} = 0.269 A n^{\frac{3}{2}} D^{\frac{1}{2}} C_{ox} K_s V^{\frac{1}{2}}$$

3_ Quand la cinétique de transfert est lente (irréversible), l'expression du courant devient :

$$I_{pc} = 0.299 A n (\alpha)^{\frac{1}{2}} D^{\frac{1}{2}} C_{ox} V^{\frac{1}{2}}$$

Avec :

K_s : Constante de vitesse.

α : Coefficient de transfert.

D_{ox} : Coefficient de diffusion (cm^2/s).

C : Concentration de l'espèce réagissant au sein de l'électrolyte en mole / cm^3 .

V : Vitesse de balayage (mV/s).

A : Surface d'électrode (cm^2).

n : Nombre d'électron.

Critères d'analyse et discrimination des différents systèmes.

L'étude des variations du courant et du potentiel en fonction de la vitesse de balayage ($I_p = f(v^{\frac{1}{2}})$ et $E_p = f(\log v)$) peut nous informer sur la nature de l'étape limitante du courant mesurée sur le mécanisme à l'électrode.

- Si $I_p = f(v^{\frac{1}{2}})$ est une droite; la réaction est régie par la diffusion pure.

- Si $I_p = f(v^{\frac{1}{2}})$ est une courbe de concavité tournée vers l'axe des courants; le processus à l'électrode comporte un transfert de charge accompagné d'une adsorption; et dans le cas où la concavité est tournée vers l'axe des vitesses de balayage; le processus à l'électrode est associé à une réaction chimique.

- Si $E_p=f(\log(v))$ est une droite :

a) de pente nulle; la réaction à l'électrode est rapide.

b) de pente différente de zéro et égale à -30 mV ; il s'agit d'un transfert de charge lent.

- Si $E_p=f(\log v)$ est une courbe et $I_p=(v^{\frac{1}{2}})$ est une droite; on a affaire à des processus semi – rapide.

Dans ce cas; on note que pour un processus régi par la diffusion; le courant de pic est proportionnel à la concentration analytique de l'espèce électroactive.

Références

- [1] J.M. Bobbitt, A.E.SohWarting et R.J.Grityter, Introduction à la chromatographie, Gauthier-villar,Editeur(1972).
- [2]S.F. Bintou, F.Sangaré,Etudes physicochimiques des sulfamides et de leurs complexes organométalliques, Mémoire de Master en génie chimique, Université Larbi Ben M'hidioum el bouaghi, (2021).
- [3]Fiche matériel le refractometre, universidadperuanacayetanoheredia, (2016).
- [4]Galez P., Tamet F., Poulet G., Brondex A., Techniques Spectroscopiques d'analyse
- [5]Skoog D.A, Holler, F.J, Crouch, S.R, « principes of instrumental Analysis » 6th ed,Thomson, Brooks –cole , 349 (2007) 351.
- [6]Alexandra Camut, Mise en place du contrôle terminal des préparations d'anticancéreux injectables par spectrométrie UV-Visible-IRTF, Multispec à l'Unité de Pharmacie Clinique et Cancérologique de l'Hopital Bon Secours de Metz : Aspects analytiques et organisationnels, Thèse De Doctorat,Université Henri Poincaré – Nancy I (2009).
- [7] B. Schrader,Infrared and Raman Spectroscopy, Method and Applications, (1995), VCH, Weinheim 2 edd(1996) 1268.
- [8] J.P. Sutter, S. Dhers. Inorgchem., 48 (2009) 5820.
- [9]A. Lecloux, Catal. Sci. Techn., Eds., Catalysis: Science and Technology, Springer, Berlin, 2 (1981)171.
- [10] B. Le Gorrec, Thermodynamique et cinétique électrochimique expérimentale,Edt. Masson. Paris (2005).
- [11] J.E. B. Rindles, Trans. Faraday.Soc; 44 (1948)327.
- [12] A. Sevic et coll.CZ, Chem.Com, 13 (1948) 349.
- [13] P. Delahay, J. Am.Chem.Soc, 75 (1953) 311.
- [14] H. Matsuda, Y. Ayabe; Z.Electrochem, 59 (1955) 494.
- [15] R. Nicholson, I. Schain, Anall. Chem, 36 (1964) 706.

Chapitre III

Résultats et discussions

Une fois que le complexe est purifié, nous avons procédé à son identification par les différentes méthodes de caractérisations spectrales et électrochimiques afin de confirmer la structure de notre complexe.

III.1 Etude spectroscopique de ligand L et son complexe Cu

III.1.1. Spectrophotométrie UV-visible

Les spectres d'absorption électroniques des deux composés ligand L et leur complexe Cu ont été enregistrés dans l'acétonitrile à température ambiante, dans le domaine 100-800 nm.

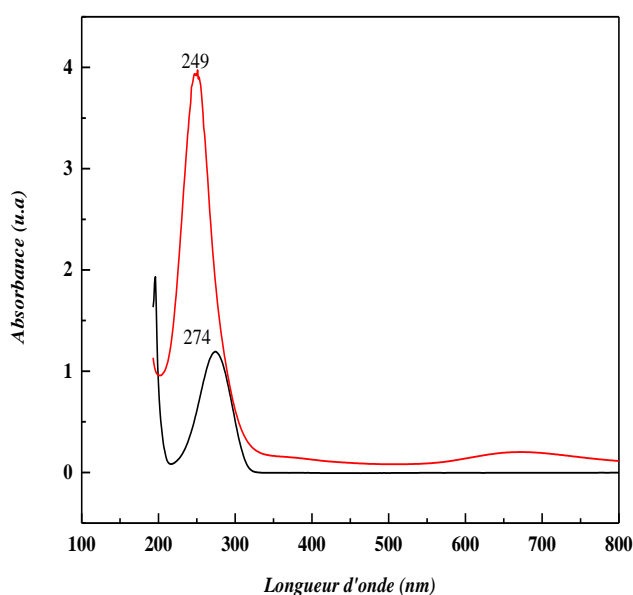


Figure III.1. Spectre UV-visible de ligand L et du complexe Cu.

La figure (III.1) représente les résultats de spectre électronique UV-visible dans le domaine 100-800nm, on remarque l'existence d'un seul bande pour les deux composés, le premier spectre de ligand montre une bande d'absorption à $\lambda = 274$ nm qu'on attribue à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ de groupement (C=C) aromatique, et le deuxième spectre de complexe Cu une bande d'absorption à $\lambda = 249$ nm qui correspond à la même transition $\pi \rightarrow \pi^*$ de groupement (C=C) aromatique du ligand.

Tableau.III.1. Interprétation des déplacements des bandes de ligand L et du complexe Cu.

Composé	Déplacement	
	Bande 1 (C=C) aromatique $\lambda = 274$ nm	Bande 2 (C=C) aromatique $\lambda = 249$ nm
Interprétation	transition $\pi \rightarrow \pi^*$	transition $\pi \rightarrow \pi^*$

III.1.2. Spectroscopie infrarouge (IR)

Le spectre infra rouge du ligand L et de leur complexe Cu a été enregistré dans un domaine entre $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$, ont été réalisés à l'aide spectrophotomètre, présente des absorptions à :

Le pic à 2956 cm^{-1} correspond a une bande d'absorption qui est assignée au fonction alcane qui est liée par une liaison (C-H) avec une intensité moyen, et le pic 2871 cm^{-1} aussi appartenir à fonction alcane et le même liaison (C-H) avec une intensité faible, et aussi les pics 1469 cm^{-1} et 1456 cm^{-1} a une intensité moyen.

On remarque aussi les pics a 1602 cm^{-1} qui corresponde a la fonction (C=C) et pour 1380 cm^{-1} et 1076 cm^{-1} qui représente des bands d'absorption a intensité fort caractérisé les fonctions (O-H), (C-O).

Finalement on observe l'apparition des pics 886 cm^{-1} , 746 cm^{-1} , 682 cm^{-1} qui caractérise les fonctions (C-H) aromatique avec intensité faible.

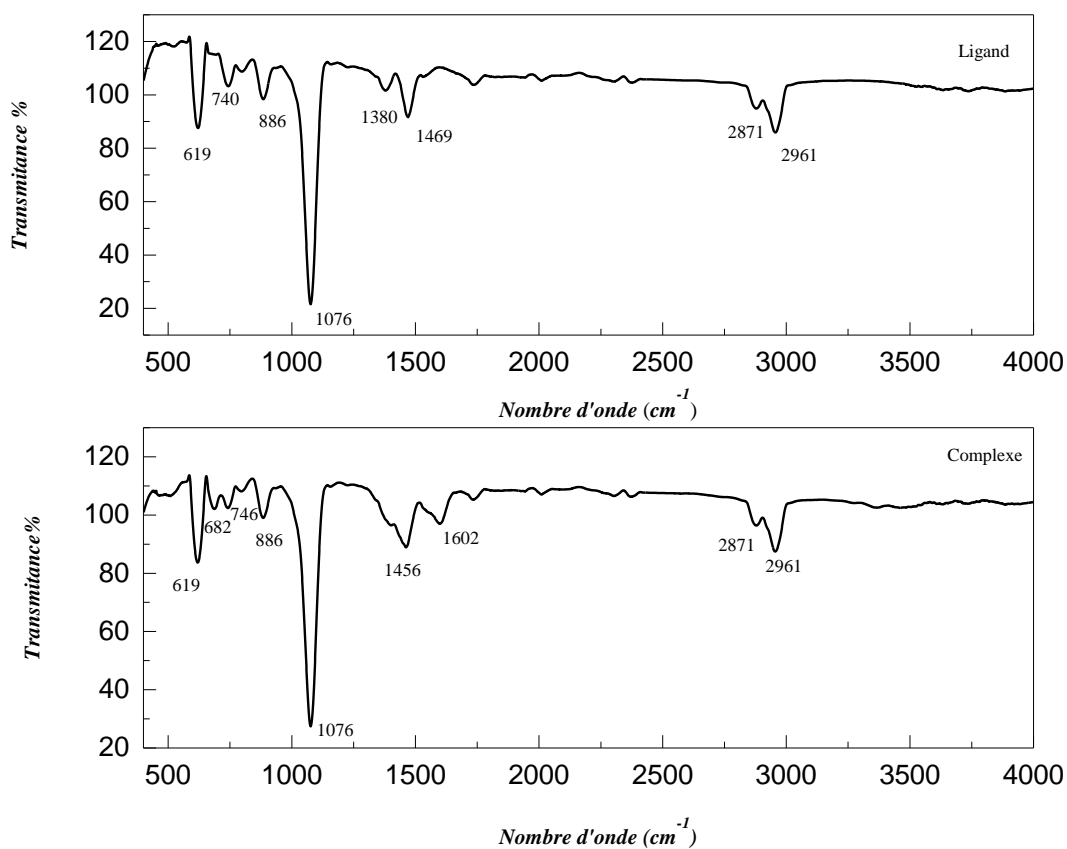


Figure III.2. Spectre IR de ligand L et du Complexe Cu.

Tableau III.2. Les bonds d'absorption caractéristique de spectre IR de ligand L et du complexe Cu.

<i>Fréquences (cm^{-1})</i>	<i>Famille</i>	<i>Liaison</i>	<i>Type de Vibration</i>	<i>Intensité</i>
2961	<i>Alcane</i>	C-H	<i>Elongation</i>	Moyen
2850	<i>Alcane</i>	C-H	<i>Elongation</i>	Faible
1602	<i>Aromatique</i>	C=C	<i>Déformation</i>	Moyen
1469	<i>Alcane</i>	C-H	<i>Déformation</i>	Moyen
1456	<i>Alcane</i>	C-H	<i>Déformation</i>	Moyen
1380	<i>Phénol</i>	O-H	<i>Déformation</i>	Faible
1076	<i>Alcool</i>	C-O	<i>Elongation</i>	Fort
886	<i>Aromatique</i>	=C-H	<i>Déformation</i>	Moyen
746	<i>Aromatique</i>	=C-H	<i>Déformation</i>	Faible
619	<i>Aromatique</i>	=C-H	<i>Déformation</i>	Moyen

III.2.Comportement électrochimique

III.2.1.Etude du comportement électrochimique de ligand en milieu organique

La Voltampérométrie cyclique (VC) de ligand 5,11,17,23-tétra-tert-butyl-25,26,27,28-tétraméthylester calix[4]arène (ligand L) à été effectuée à partir de solution $C = 5 \times 10^{-4} M$ d'acetonitrile (C_2H_3N) + 0,01M de tétrabutylammonium perchlorate (TBAP), comme électrode de travail un disque de platine (2 mm de diamètre). Les potentiels sont mesurés par rapport à une électrode de référence de type Ag/AgCl. La vitesse de balayage des potentiels est de 20mV/s. Le domaine de potentiel exploré se situe entre -1V/Ag/AgCl et +2V/Ag /AgCl (Figure III.3).

Vu l'absence de ligand et leur complexe de Cu, on observe un grand courant cathodique (réduction) à un potentiel autour de -0.8 V/Ag/AgCl, attribué au dégagement de l'hydrogène et autre courant anodique (oxydation) à un potentiel autour de +1.7 V/Ag/AgCl du au dégagement de l'oxygène.

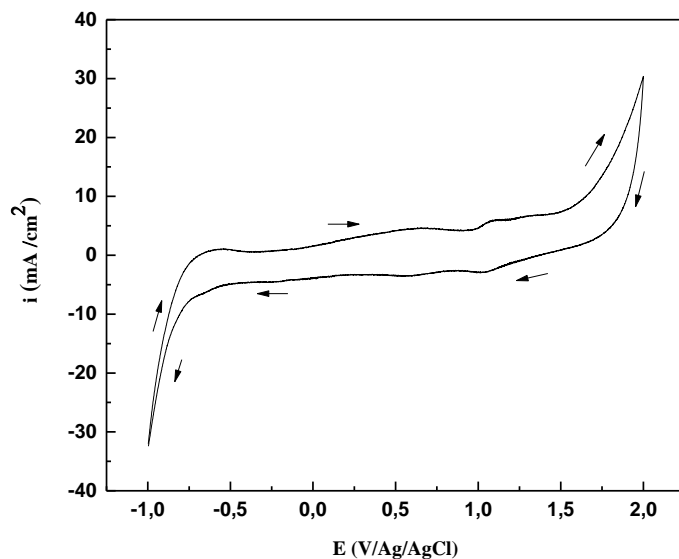


Figure III.3.: Voltampérogramme cyclique du sel support (0,01 M TBAP) dans C_2H_3N enregistré entre -1 et 2 V/Ag/AgCl sur une électrode de platine(Pt) à une vitesse de balayage $v=20$ mV/s.

III.2.1.1. Comportement électrochimique du ligand L.

La Voltampérogramme de réduction électrochimique du ligand L, à une vitesse de balayage de 20 mV/s et enregistré entre - 1.5V/Ag/AgCl et 2.5 V/Ag/AgCl(figure (III.4.)). Le voltamogramme présente trois pics cathodiques à + 0.57, -0.21 et -1,1 V/Ag/AgCl, ces pics sont attribués à la réduction du groupement phénolique du ligand L.

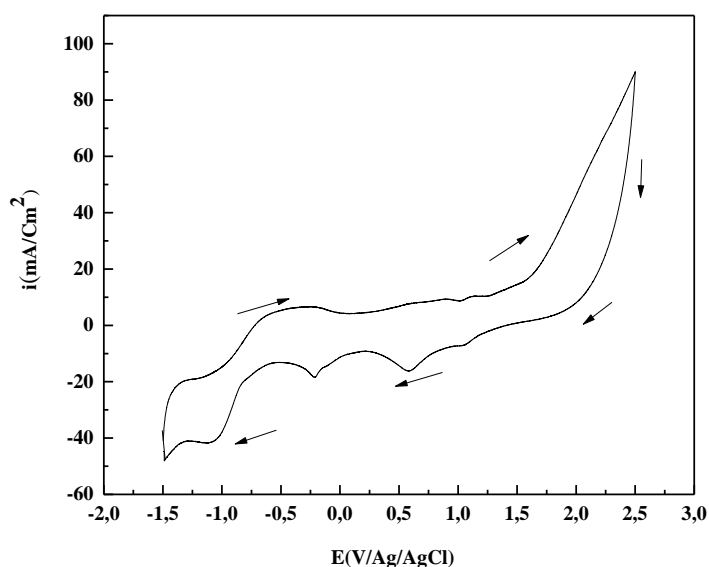


Figure III.4 : Voltampérogramme du ligand L($C= 5 \times 10^{-4} M$) enregistré dans le $C_2H_3N + 0,01 M TBAP$ enregistré entre -1.5 et 2.5 V/Ag/AgCl sur une électrode de platine(Pt) à une vitesse de balayage $v= 20$ mV/s.

III.2.1.2. Effet de potentiel

L'étude cinétique du comportement électrochimique de voltampérogramme effectuée dans différents domaines entre -1.5 V/Ag/AgCl à $+2.5$ V/Ag/AgCl avec la même vitesse de balayage de 20 mV/s, dans une solution de $C_2H_3N^+$ 0.01 M TBAP + Ligand L est présentée dans la figure III.5.

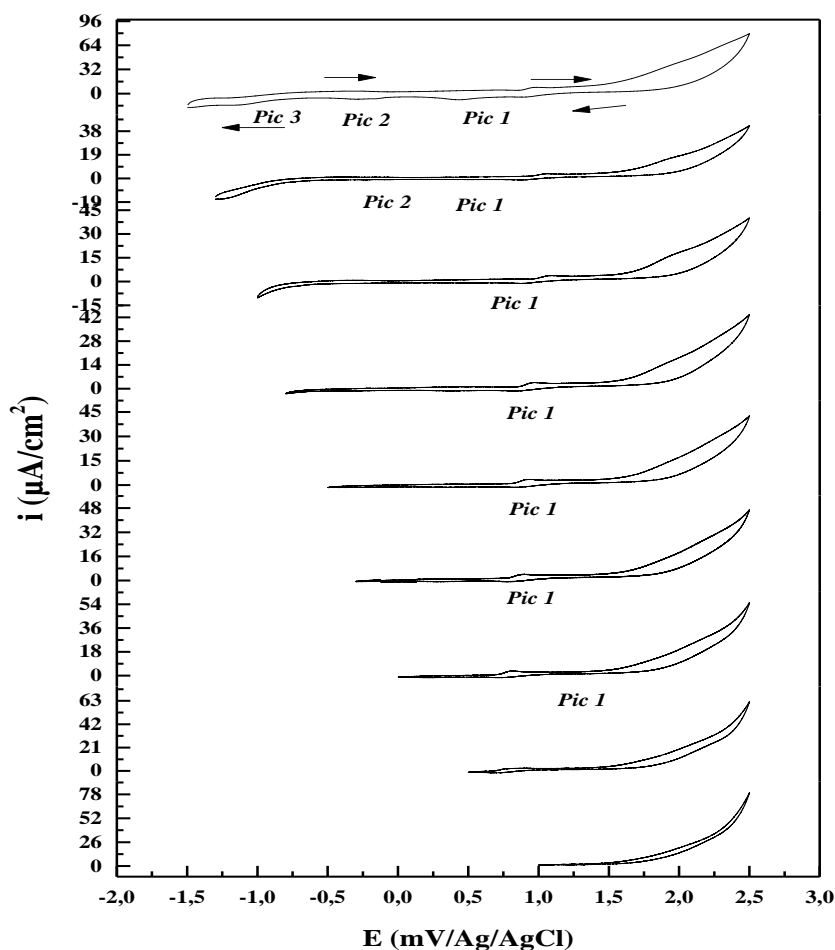


Figure III.5: Voltammogrammes du ligand L dans l'acetonitrile à différents potentiels cathodiques: (-1.5, -1.3, -1, -0.8, -0.5, -0.3, 0, 0.5, 1) à 2.5 V/Ag/AgCl.

La figure III.5 de réduction électrochimique du ligand L, à une vitesse de balayage de 20 mV/s est enregistré entre $[-1.5, -1.3, -1, -0.8, -0.5, -0.3, 0, 0.5, 1]$ à 2.5 V/Ag/AgCl, montre une absence des pics de réduction des groupements phénoliques dans $[1$ et 0.5 à 2.5 V/Ag/AgCl]. Pour $[0, -0.3, -0.8, -1$ à 2.5 V/Ag/AgCl], on remarque un seul pic cathodique situé à un potentiel de $+0.57$ V/Ag/AgCl qui correspond à la réduction de groupements phénoliques. Deux pics cathodiques situés à $+0.57$ V et -0.21 V/Ag/AgCl. Ces deux pics sont

du aussi à la réduction de groupement phénoliques de L. Pour [1.5 à 2.5 V/Ag/AgCl], on a constaté la présence de 3 pics situés respectivement à +0.57, -0.21 et -1.1 V/Ag/AgCl. Le comportement électrochimiques par voltamétrie cyclique de notre ligand L sous l'effet de borne cathodique a montré l'existence de trois pics cathodiques attribué à la réduction de groupement phénolique de notre ligand.

III.2.1.3. Effet de nombre de cycle

La Voltampérogramme cyclique du ligand L est enregistré entre -1.5 à 2.5 V/Ag/AgCl est caractérisé par trois pics cathodiques.

Les voltamogrammes obtenus indiquent dans tous les cas une augmentation des courants de réduction au cours du l'effet de cyclage qui traduit la formation des fonctions phénoliques des calixarènes sur la surface, ces derniers sont électrochimiquement actives dans un milieu organique, comme on peut s'y attendre d'après l'électroactivité des phénols comparé avec p-tert-butylcalix[8]arène et calixarènes phénoliques [1-5], pour le premier pic (+ 0.57 V/Ag/AgCl), le deuxième pic(- 0.21 V/Ag/AgCl) et pour le troisième pics (- 1.1 V/Ag/AgCl) sont du au fait de la réduction du groupe hydroxyle [6] (Figure III.6).

A une vitesse de balayage de 20 mV/s, le cyclage (10 cycles) répétitif des courbes courant potentiel ne montre pas d'altération substantielle du pic initial de réduction intense et réversible lorsque le cycle de potentiel est répété.

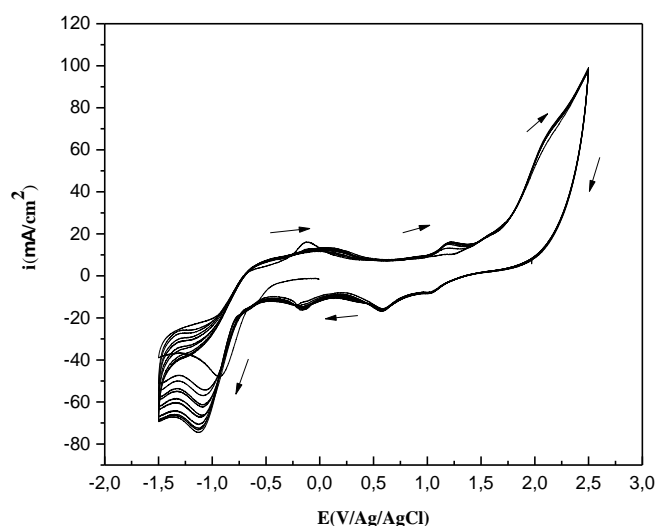


Figure III.6: Voltamogrammes pour des multi-cycles (10 cycles) du ligand L obtenue dans le $C_2H_3N+TBAP$ 0,01 M et enregistré entre -1.5 et 2.5 V/Ag/AgCl à une vitesse de balayage $v=20$ mV/s.

III.2.1.4. Comportement électrochimique du ligand L à différentes vitesse de balayage

Les voltamogrammes obtenus sont reportés sur la figure suivante pour différentes vitesses de balayage : (5, 10, 25, 50, 75, 100, 125, 150, 175, 200mV/s) dans le milieu $C_2H_3N+TBAP$ 0,01 M à $T=25^\circ C$ (figure III.7).

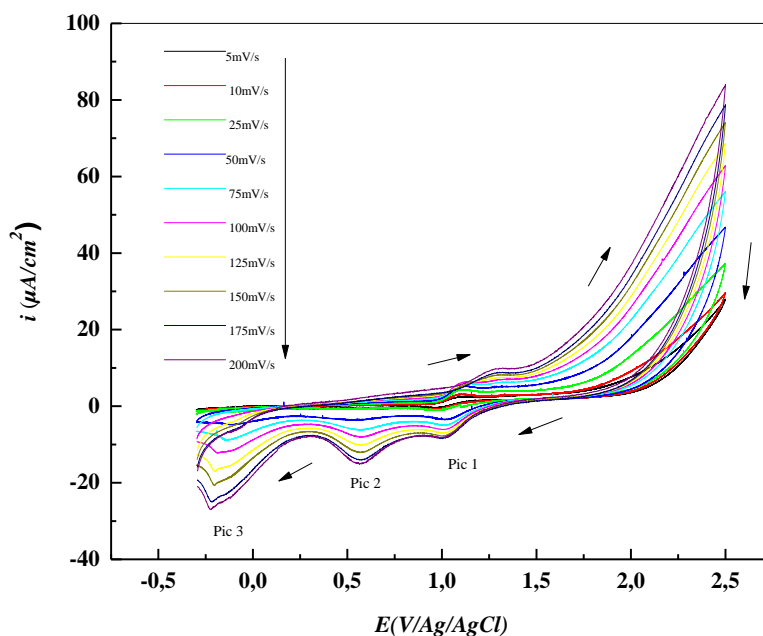


Figure III.7: Les voltamogrammes du ligand L $C=5 \times 10^{-4}$ M dans l'acetonitrile à différentes vitesse de balayage.

La figure (III.7) présente trois pics cathodiques caractéristiques de la réduction de groupement phénolique pour chaque vitesse imposée. On constate que plus la vitesse de balayage imposée est importante, plus la densité de courant est élevée.

Tableau III.3: Valeurs de potentiel et de courant pour le premier et le deuxième et troisième pic de réduction.

Vitesse (mV/s)	Ligand L + $C_2H_3N+TBAP$					
	E _{pc} (1) (V/Ag/AgCl)	E _{pc} (2) (V/Ag/AgCl)	E _{pc} (3) (V/Ag/AgCl)	I _{pc} (1) ($\mu A/cm^2$)	I _{pc} (2) ($\mu A/cm^2$)	I _{pc} (3) ($\mu A/cm^2$)
50	1.031	0.594	-0.091	- 3.67	- 3.67	- 5.01
75	1.020	0.582	-0.140	- 5.01	- 6.04	- 8.74
100	1.014	0.577	-0.180	- 6.04	- 8.07	- 12.11
125	1.011	0.572	-0.199	- 7.04	- 10.76	- 16.82
150	1.009	0.569	-0.210	- 8.07	- 12.11	- 19.82
175	1.007	0.567	-0.220	- 8.07	- 14.13	- 24.23
200	1.005	0.565	-0.230	- 8.07	- 15.81	- 26.61

Les trois pic cathodique observé dans le domaine de potentiel entre $-0.3\text{V}/\text{Ag}/\text{AgCl} \leq E_{pc} \leq +1.2\text{V}/\text{Ag}/\text{AgCl}$, révéler une évolution de la position de pic de réduction avec la vitesse de balayage, chaque fois que la vitesse de balayage augmente le potentiel du pic réduction se déplace très légèrement vers des valeurs plus électro-négatives, ou l'augmentation des pic correspond (pic 1, pic2, pic3) conduit à l'augmentation de courant cathodique (figure III.7).

La comparaison du pic de la densité du courant et de potentiel de pic de réduction du ligand L est regroupée dans le tableau (III.2). Les données montrent que l'intensité de courant du pic 3 est plus élevé par rapport au pic 1 et 2.

III.2.1.5. Etude cinétique du ligand L

Afin de comprendre la cinétique du pic cathodique (pic réduction) dans la figure (III.8), des expériences ont été réalisées avec le voltamètre cyclique. Le tableau suivant expose l'évolution du potentiel cathodique en fonction de la vitesse de balayage dans le domaine de -0.3 à $2.5 \text{ V}/\text{Ag}/\text{AgCl}$ pour le ligand L.

Tableau III.4: Evolution du potentiel en fonction de la vitesse de balayage dans le cas du ligand LL.

V(mV/s)	50	75	100	125	150	175	200
Log V	1.7	1.88	2	2.10	2.18	2.24	2.30
E _{pc1} (V/Ag/AgCl)	1.031	1.020	1.014	1.011	1.009	1.007	1.005
E _{pc2} (V/Ag/AgCl)	0.594	0.582	0.577	0.572	0.569	0.567	0.565
E _{pc3} (V/Ag/AgCl)	- 0.091	- 0.140	- 0.180	- 0.199	- 0.210	- 0.220	- 0.230

Dans la figure (III.7) Le potentiel du pic cathodique, E_{pc} en fonction logarithme de la vitesse de balayage pour les trois pics à température égal à 25 °C. Selon Nicholson [7], pour une réaction cathodique réversible, la relation entre E_{pc} et ln v est linéaire, et peut être décrite par la relation suivante:

$$E_p = E^\circ + \frac{RT}{\alpha n \alpha F} + \left[0.780 + \ln\left(\frac{D_R}{K^\circ}\right)^{\frac{1}{2}} + \left(\frac{\alpha n \alpha F}{RT}\right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad \text{[III.1]}$$

Où :

- ✓ E° : Potentiel standard formel (V/Ag/AgCl).
- ✓ R : Constante gazeuse ($8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$).
- ✓ n_α : Nombre d'électrons transférés dans l'étape de détermination de la vitesse.
- ✓ α : Coefficient de transfert d'électrons.
- ✓ F : Constante de Faraday (96500 C/mol).
- ✓ T : Température absolue ($^\circ\text{C}$).
- ✓ D : Coefficient de diffusion du ligand L (cm^2/s).
- ✓ K° : Constante de vitesse de réaction hétérogène standard.

Le tracé $E_{pa} = f(\log V)$ donne une droite de pente non nulle mettant ainsi en évidence la lenteur du système électrochimique redox (Figure III.8). Le produit de α et n_α peut être évalué à 1.29.

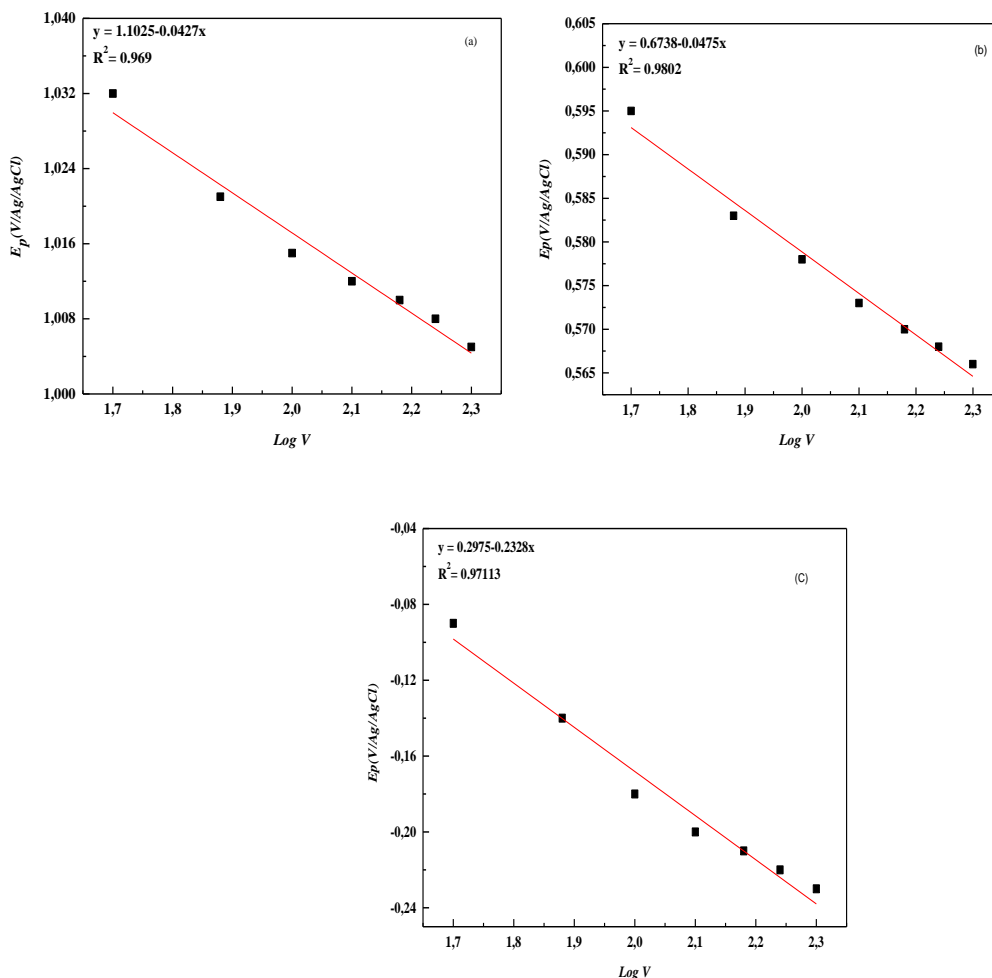


Figure III.8. Variation du potentiel de pic cathodique en fonction le logarithme de la vitesse de balayage pour ligand L ((a) Pic₁, (b) Pic₂, (c) Pic₃)

Pour confirmer bien la cinétique électrochimique de notre système nous avons étudié la variation du courant du pic cathodique en fonction des différentes vitesses de balayages pour les trois pics. Le tableau ci-dessous présente l'évolution du courant cathodique pour les trois pics 1et 2 et 3 en fonction de la vitesse de balayage dans un domaine allant de $- 0.3$ à 2.5 V/Ag/AgCl pour le ligand L, les ajustements linéaires des graphes en fonction de $\text{Log } V$ pour le courant étudiés sont des droites avec des coefficients de corrélation moyens ($R_a^2 = 0.969$, $R_b^2 = 0.9802$ et $R_c^2 = 0.97113$), respectivement.

Tableau III.5. Evolution du potentiel en fonction de la vitesse de balayage dans le cas du ligand L

Vitesse (mV/s)	50	75	100	125	150	175	200
$V^{1/2}$ (mV/s) ^{1/2}	7.07	8.66	10	11.18	12.24	13.22	14.14
I _{pc1} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	- 3.55	- 5.09	- 6.04	- 7.04	- 7.79	- 8.85	- 8.58
I _{pc2} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	- 3.55	- 6.32	- 8.07	- 10.28	- 12.11	- 13.93	- 15.04
I _{pc3} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	- 4.94	- 8.90	- 12.22	- 16.82	- 20.39	- 22.98	-26.96

L'étude des variations du courant du pic cathodique en fonction de la racine de carrée de la vitesse de balayage $I_{pc} = f(V^{1/2})$ peut nous informer sur la nature de l'étape limitant dans un processus électrochimique et sur le mécanisme de formation de couche sur notre électrode (Figure III.9). Le courant de pic i_p pour une réaction électrochimique peut être décrit par la réaction suivante [7] :

$$i_p = (2.99 \times 10^{-5}) n (\alpha n_{\alpha})^{\frac{1}{2}} \times A C_R D_R^{1/2} V_R^{1/2} \quad [\text{III.2}]$$

Ou n représente le nombre d'électrons transférés dans la réaction électrochimique, A la surface de l'électrode, C la concentration initiale du ligand L. Selon l'équation. (III-2), à une concentration initiale donnée le tracé de i_p en fonction de $V^{1/2}$ doit être une ligne droite (Figure III.9. a, b, c).

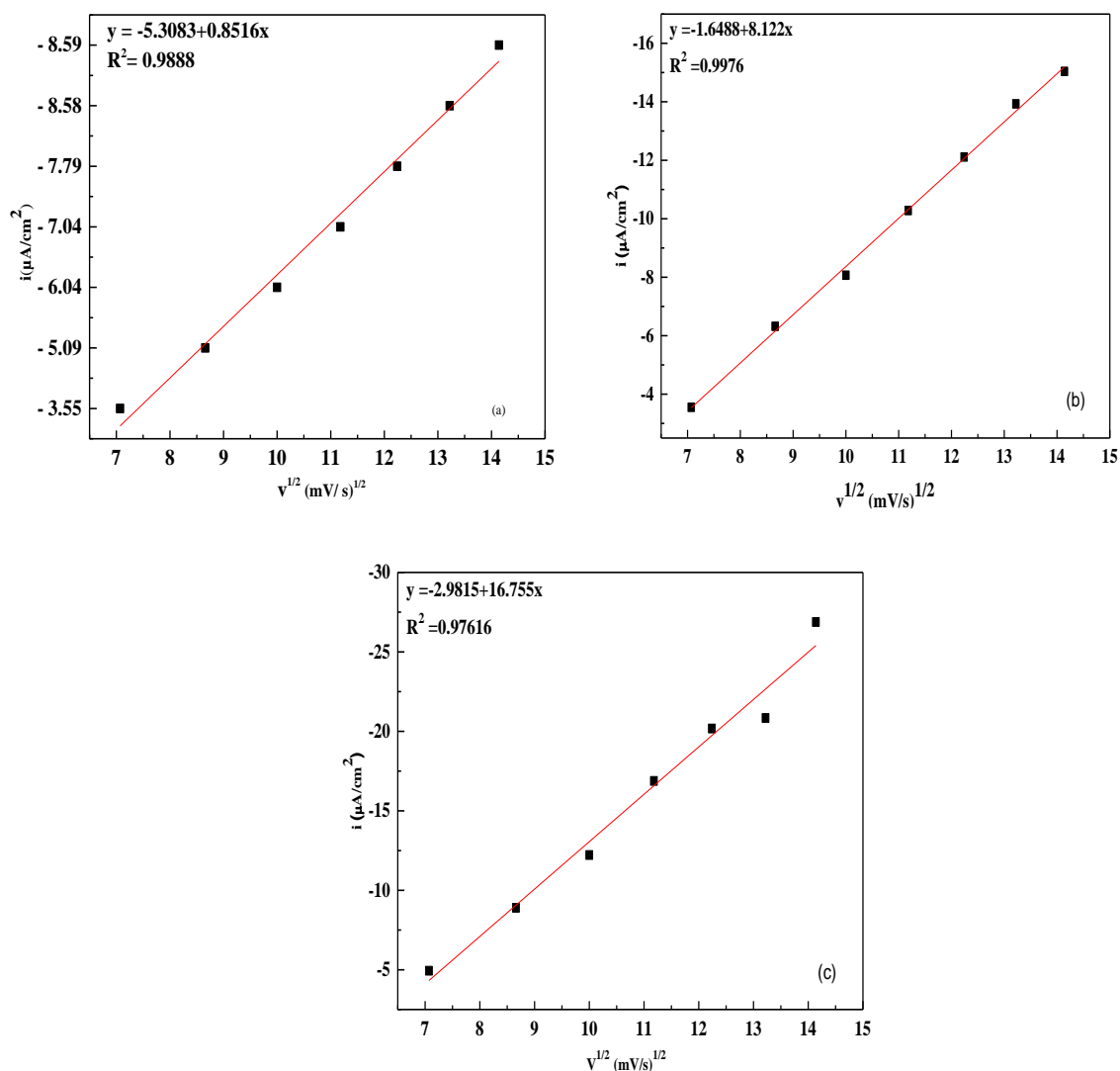


Figure III.9: Variation du courant de pic anodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage pour ligand L ((a) Pic₁, (b) Pic₂, (c) Pic₃).

Le tracé $I_{pc} = f(V^{1/2})$ pour les trois pics cathodique dans la figure (III.9.a,b,c) représente une droite qui ne passe pas par l'origine, ce qui indique que l'étape limitant est contrôlée par la diffusion.

La figure (III.9.a,b,c) $I_{pc} = f(V^{1/2})$ qui représente l'intensité de pic de réduction (pic Cathodique (aller)) montre que celle-ci est bien proportionnelle à la racine carrée de la vitesse de balayage conformément que le système dont la cinétique de transfert de charge est contrôlée par le processus de diffusion des ions dans l'électrolyte, les ajustements linéaires des graphes en fonction de $V^{1/2}$ pour le courant étudiés sont des droites avec des coefficients de corrélation moyens ($R_a^2 = 0.9888$, $R_b^2 = 0.9976$ et $R_c^2 = 0.97616$).

III.2.2. Comportement électrochimique de complexe du Cu

Le voltampérogramme cyclique du complexe Cu (II) a été effectuée à partir de la solution $C = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$ dans l'acétonitrile ($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$) + 0.01M de tétrabutylammonium perchlorate (TBAP) ou l'électrode de travail un disque de platine (2mm), les valeurs de potentiels sont mesurés par rapport à une électrode de référence de type Ag/AgCl. C'est voltammogramme sont enregistrés entre -1.5 V/Ag/AgCl et 2.5 V/Ag/AgCl à une vitesse de balayage de 20 mV/s (Figure III.10).

La figure III.I présente trois pics cathodiques suites à +0.796, -0.451, -1.321 V/Ag/AgCl respectivement. Les deux pics de réduction observés à -0.451 et -1.321 V/Ag/AgCl correspondent au couple ($\text{Cu}^{\text{II}} / \text{Cu}^{\text{III}}$) et ($\text{Cu}^{\text{I}} / \text{Cu}^{\circ}$) respectivement, le pic observé à +0.796 mV/Ag/AgCl, en revanche, est probablement dû à la réduction

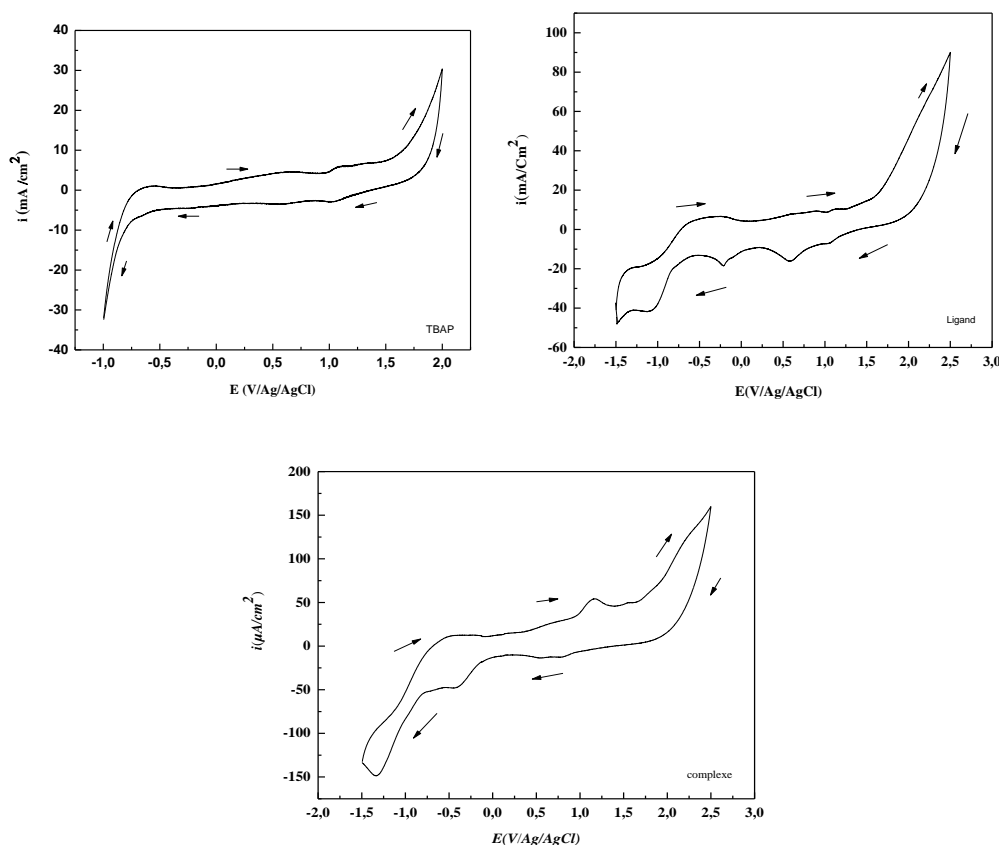
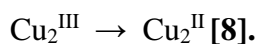


Figure III.10. Voltampérogramme du complexe de Cu (II) ($5 \times 10^{-3} \text{ M}$) + $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$ + TBAP (0.01 M) entre -1.5 et +2 V/Ag/AgCl à une vitesse de balayage 20 mV/s .

III.2.2.1. Effet de nombre de cycle

La Voltampérométrie cyclique de l'effet de cyclage de complexe enregistré dans un domaine de -1.5 à 2.5 V/Ag/AgCl avec une vitesse de balayage 20 mV/s est caractérisé par trois pics cathodiques. Les voltamogrammes obtenus indiquent dans tous les cas une augmentation des courants de réduction au cours de l'effet de cyclage qui traduit la formation des fonctions phénoliques avec la liaison de cuivre de notre ligand de type des calixarènes sur la surface, ces derniers sont électrochimiquement actifs dans un milieu organique, comme on peut s'y attendre d'après l'électroactivité des phénols comparé avec p-tert-butylcalix[8]arène et calixarènes phénoliques [1-5], pour le premier pic (+0.796 V/Ag/AgCl), le deuxième pic (-0.451/Ag/AgCl) et pour le troisième pic (-1.321V/Ag/AgCl) sont dus au fait de la réduction du groupe hydroxyle[6].(Figure III .11)

A une vitesse de balayage de 20 mV/s, le cyclage (10 cycles) répétitif des courbes courant potentiel ne montre pas d'altération substantielle du pic initial de réduction intense et réversible lorsque le cycle de potentiel est répété.

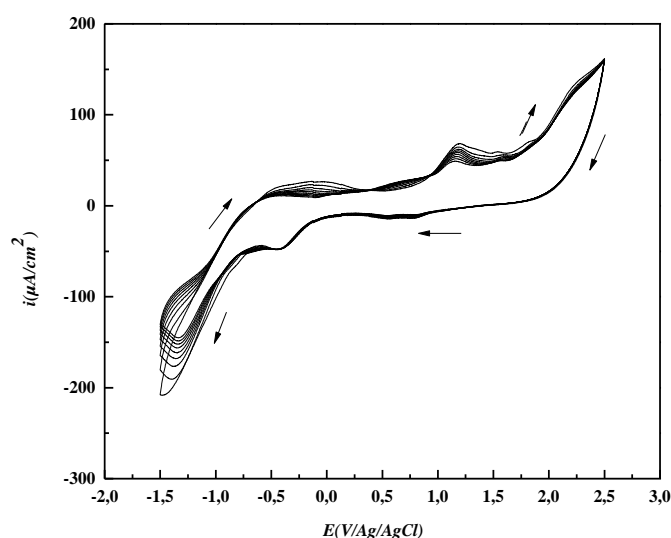


Figure III.11. Voltamogrammes pour des multi-cycles (10 cycles) de complexe obtenue dans le $C_2H_3N+TBAP$ 0,01 M et enregistré entre - 1.5 et 2 V/Ag/AgCl à une vitesse de balayage $v= 20$ mV/s.

III.2.6.1. Comportement électrochimique du Complexe à différentes vitesse de balayage

Afin d'étudier la cinétique de la réactivité électrochimique de notre complexe, nous avons varié la vitesse de balayage (de 10 mV/s à 200 mV/s). Les voltampérométries cycliques correspondantes (Figure III.12), enregistrés dans un domaine de potentiel allant de -0.3 à 2.5 V/Ag/AgCl, montrent que l'augmentation de la vitesse de balayage conduit à l'augmentation de l'intensité de pic de réduction et d'oxydation au même temps (système

réversible). Un léger déplacement des potentiels des pics vers la partie cathodique au fur et à mesure que la vitesse de balayage croît.

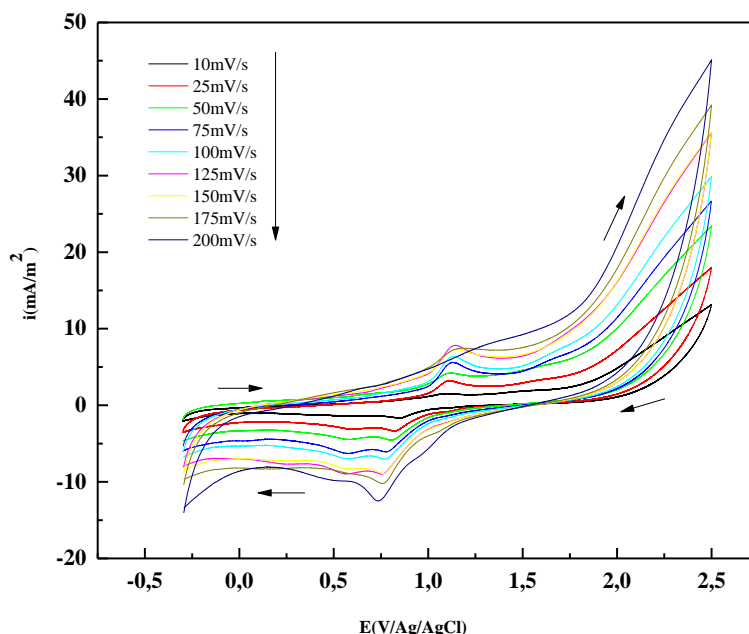


Figure III.12. Les voltammogrammes du complexe $C=5 \times 10^{-3} M$ dans l'acétonitrile à différentes vitesses de balayage.

La figure (III.12) présente un pic cathodique caractéristique du métal de cuivre pour chaque vitesse imposée. Ainsi, on constate que plus la vitesse de balayage imposée est importante, la densité de courant est élevée.

Tableau III .6. Valeurs de potentiel et de courant pour les trois pics de réduction.

Vitesse (mV/s)	Complexe + C_2H_3N + TBAP	
	E_{pc} (V/Ag/AgCl)	I_{pc} ($\mu A/cm^2$)
10	0.8489	-1.633
25	0.8250	-3.402
50	0.8064	-4.508
75	0.7792	-6.058
100	0.7721	-7.122
125	0.7608	-8.974
150	0.7591	-9.024
175	0.7586	-10.189
200	0.7341	-12.518

Le pic cathodique observé $+0.7V/Ag/AgCl \leq E_{pc} \leq +0.8V/Ag/AgCl$, montrant une évolution de la position de pic de réduction avec la vitesse de balayage, E_{pc} varie vers les

Potentiels les plus négatifs d'autant plus que la vitesse est plus grande, l'augmentation de pic correspond à des densités de courant plus élevée (figure (III.12)).

III.2.2.3. Etude cinétique du complexe Cu

Afin de comprendre la cinétique du pic cathodique (pic de réduction) dans la figure III.14, des expériences ont été réalisées avec la voltamètre cyclique. Le tableau ci-dessous présente l'évolution du potentiel cathodique en fonction de la vitesse de balayage dans un domaine allant de -0.3 à 2.5 V/Ag/AgCl pour notre complexe de cuivre.

Tableau III.7. Evolution du potentiel en fonction de la vitesse de balayage dans le cas du complexe

<i>V (mV/s)</i>	10	25	50	75	100	125	150	175	200
<i>Log V</i>	1	1.39	1.70	1.87	2	2.09	2.17	2.24	2.3
<i>E_{pc1}(V/Ag/AgCl)</i>	0.8489	0.8250	0.8064	0.7792	0.7721	0.7608	0.7591	0.7586	0.7341

La Figure (III.13) montre, le potentiel du pic cathodique, E_{pc} en fonction logarithme de la vitesse de balayage à température ambiante. Selon Nicholson [1-5], pour une réaction cathodique réversible, la relation entre E_{pc} et ln v est linéaire.

Le tracé E_{pc}= f (log V) donne une droite de pente non nulle et négative, mettant ainsi en évidence un système électrochimique redox Figure (III.13).

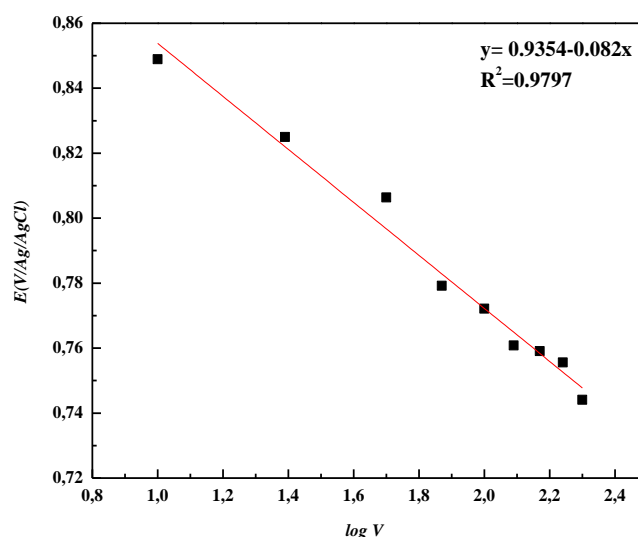


Figure III.13. Variation du potentiel de pic cathodique en fonction de logarithme de la vitesse de balayage pour complexe.

Pour bien confirmer la cinétique électrochimique de notre système nous avons étudié les variations du courant du pic cathodique en fonction des différentes vitesses de balayages.

Le tableau ci-dessous présente l'évolution du courant cathodique en fonction de la vitesse de balayage dans un domaine allant de -0.3 à 2.5 V/Ag/AgCl pour le complexe de cuivre, l'ajustement linéaire de graphe en fonction de $\text{Log } V$ pour le courant étudié est une droite avec le coefficient de corrélation moyen très proche de 1 ($R^2 = 0.9797$).

Tableau III.8. Evolution du courant en fonction de la vitesse de balayage dans le cas du complexe.

V (mV/s)	10	25	50	75	100	125	150	175	200
$V^{1/2}$ (mV/s) ^{1/2}	3.16	5	7.07	8.66	10	11.18	12.24	13.22	14.14
I_{pa} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	-1.633	-3.402	-4.508	-6.058	-7.122	-8.974	-9.024	-10.189	-12.518

L'étude des variations du courant du pic cathodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage $I_{pc} = f(V^{1/2})$ peut nous informer sur la nature de l'étape limitant dans un processus électrochimique et sur le mécanisme de notre électrode Figure (III.14).

Le courant de pic i_p pour une réaction électrochimique réversible peut être décrit par [7] :

$$i_p = (2.99 \times 10^{-5}) n (\alpha n_\alpha)^{\frac{1}{2}} \times AC_R D_R^{1/2} V_R^{1/2}$$

Selon l'équation, à une concentration initiale donnée le tracé de i_p en fonction de $V^{1/2}$ doit être une ligne droite Figure (III.15)

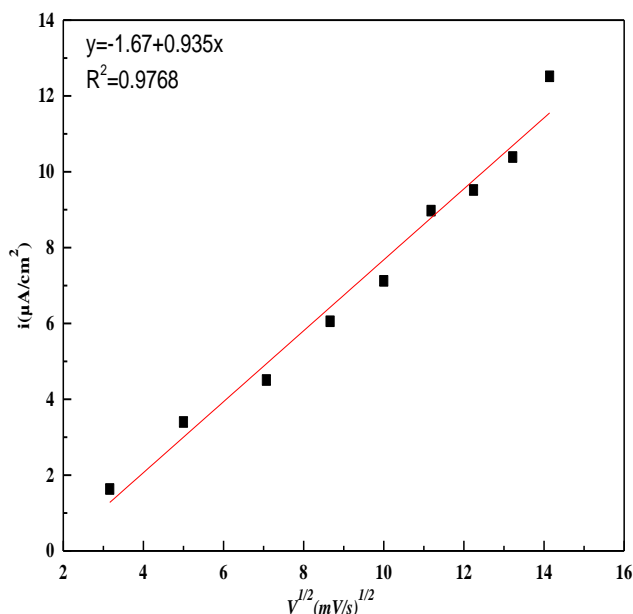


Figure III.14. Variation du courant de pic anodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage pour complexe.

Le tracé $I_{pc} = f(V^{1/2})$ pour le pic cathodique Figure (III. 14) est une droite qui ne passe pas par l'origine, ce qui prouve que l'étape limitant est contrôlée par la diffusion.

La figure (III.14) $I_{pc} = f(V^{1/2})$ qui représente l'intensité de pic de réduction (pic cathodique (aller)) montre que celle-ci est bien proportionnelle à la racine carrée de la vitesse de balayage. Ceci implique que le processus à l'électrode est un transfert de charge lent contrôlé par la diffusion. L'ajustement linéaire de graphe en fonction $V^{1/2}$ de pour le courant étudié est une droite avec un coefficient de corrélation moyen de l'ordre $R^2 = 0.9797$.

III.2.2.4.Effet de la température

La figure (III.15) montre les voltamogrammes cyclique effectués pour des différentes températures 25, 35,45 et 55°C dans le milieu complexe $(5 \times 10^{-3}) + C_2H_3N^+ TBAP (0.01M)$ à une vitesse de balayage 20 mV/ s.

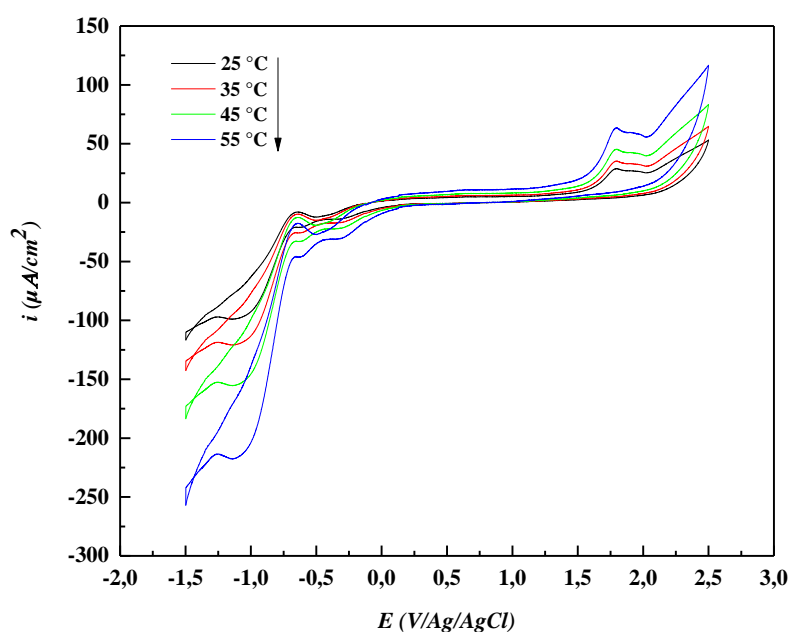


Figure III.15. Voltamogrammes cycliques effectués dans le milieu $C_2H_3N^+TBAP$ à différentes températures de complexe.

On remarque que l'intensité des pics de réduction augmente avec l'augmentation de la température de solution, quand la température augmente le potentiel du pic de réduction se déplace légèrement dans la direction négative, ce qui signifie qu'il est plus facile d'oxydation et la réduction du complexe avec des températures plus élevées. Celui-ci est en bon accord avec les résultats de Diao et al [6].

La comparaison du courant et de potentiel cathodique de pic de la réduction de complexe Cu pour les différentes températures sont donnée dans le tableau (III.9).

Les données du tableau(III.9) montrent bien l'intensité du pic de courant cathodique est plus élevée lorsque la température du bain augmente avec un déplacement de potentiel cathodique vers les valeurs plus électro négatives.

Tableau III.9. Effet de la température sur l'intensité de courant et le potentiel d'oxydation obtenue dans le milieu $C_2H_3N+TBAP$ (0,1M) de complexe Cu.

Conditions	Valeurs expérimentales de pic cathodique	
	Température	E (V)
25	-1.070	-98.302
35	-1.116	-120.967
45	-1.139	-154.584
55	-1.146	-217.614

L'énergie d'activation

D'après la figure(III.9) qui montre les voltammogrammes à différentes températures. Il est clair que les deux pics d'oxydation et de réduction de cuivre pour les deux paramètres électrochimiques courant et de potentiel sont influencés par la température. A partir de la relation d'Arrhenius on a tracé ln i en fonction de 1/T selon la relation suivante :

$$i = i_0 \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) \dots\dots\dots (III.3)$$

i : Intensité de courant en $\mu A/cm^2$.

i_0 : Intensité initiale de courant en $\mu A/cm^2$.

Ea : L'énergie d'activation en KJ/mol.

R : La constante des gaz parfait ($8,31 J.K^{-1}.mol^{-1}$).

T : La température en K.

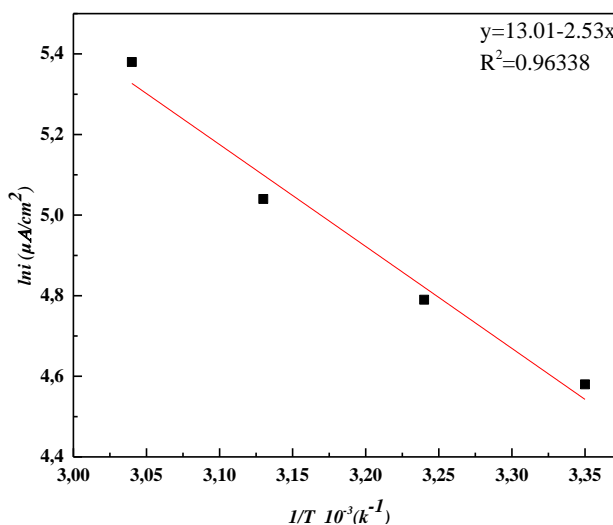


Figure III.16. La relation entre ln i et 1/T

Le tracé de pic de courant cathodique par rapport à l'inverse de la température absolue donne une droite avec une pente négatif. À partir de la pente de cette droite l'énergie d'activation est calculée. L'énergie d'activation de la surface pour notre complexe est de l'ordre de $21.20 \text{ KJ mol}^{-1}$. Ces résultats sont bon accord avec l'altérateur ($18.8 \pm 0.2 \text{ KJ mol}^{-1}$) [9].

Références

- [1] M.A. McKervey, E.M. Seward, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 11 (1985) 388.
- [2] R. Vataj, A. Louati, C. Jeunesse, D. Matt, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 565 (2004) 295.
- [3] A. Pailleret, D.W.M, Arrigan, *Electrochem. Commun.*3 (2001) 24.
- [4] A. Pailleret, G. Herzog, D.W.M, Arrigan, *Electrochem. Commun.*5 (2003) 68.
- [5] G. Diao, J. Gu, *Electrochem. Acta.*52 (2006) 42.
- [6] A. Hamdi, R. Abidi, M.T. Ayadi, P. Thuéry, M. Nierlich, Z. Vicens, *J. Tetrahedron. Lett.* 42 (2001) 3595.
- [7] I. Oueslati, R. Abidi, P. Thuréry, M. Nierlich, Z. Asfari, J. Harrowfield, *J. Tetrahedron. Lett* 41 (2001) 8263.
- [8] I. Kaabi, *Synthese et étude des propriétés électrochimiques des complexes des dérivés de 4,4'-diaminodiphényléther*, Thèse Doctorat, Université Ferhat Abbas – Sétif (2015).
- [9] G. Diao, W. Zhou, *J. Electroanal. Chem.* 567 (2004) 330.

Conclusion

Conclusion

Au cours de ce travail sur le ligand L (ligand 5,11,17,23- tétra-tert-butyl- 25,26,27, 28-tétraméthylestercalix[4] arène) et leur complexe de Cu, qui s'articule sur la caractérisation spectrale par les méthodes usuelles (IR , UV-vis) et électrochimique, ce qui nous a permis d'identifier la structure de la molécule de notre ligand et complexe de Cu. La détermination des paramètres électrochimiques lors de l'effet de température et de la vitesse de balayage de la voltamètre cyclique (CV) influencent sur le comportement électrochimique de notre ligand et complexe de Cu.

- L'analyse par UV-vis a montré que la fonction (C=C) du groupement aromatique est responsable de la transition $\pi \rightarrow \pi^*$.
- L'analyse par IR nous a permis d'identifier les fonctions caractéristiques qui composent notre ligand L et complexe de Cu, comme la fonction alcane, alcool,.....
- La caractérisation électrochimique de ligand a montré trois pics cathodiques à + 0.57, - 0.21, et -1.08 V/Ag/AgCl caractéristiques de groupement phénolique et hydroxyle, respectivement. Pour le complexe il y a l'existence de trois pics cathodiques aussi à +0.796, - 0.451, -1.321 V/Ag/AgCl correspondant à la réduction du métal.
- La réduction électrochimique est irréversible dans notre ligand et complexe.
- La cinétique électrochimique de notre ligand et complexe est contrôlée par la diffusion.
- L'effet de la variation de la température de notre complexe dans l'acétonitrile a montré une augmentation de l'intensité de pic avec une énergie d'activation de l'ordre 21.20 KJ/mol.

Résumé

L'objectif de notre travail est la caractérisation spectral (IR, UV-vis) et électrochimique par la voltammétrie cyclique de 5, 11, 17, 23- tétra-tert-butyl- 25, 26, 27, 28- tétraméthylestercalix [4] arène dérivée de calix [4] arènes et de son complexe du cuivre. Le complexe du cuivre est obtenu en mettant en contact le ligand et le sel métallique acétate du cuivre sous reflux durant quelques jours. Ces derniers sont isolés par filtration suivie d'un lavage au méthanol.

Les méthodes spectrales confirment l'existence de fonction alcool, cycles aromatique, et des groupements phénoliques avec une transition $\pi \rightarrow \pi^*$ pour la (C=C) aromatique. Le comportement électrochimique de 5, 11, 17, 23- tétra-tert-butyl- 25, 26, 27, 28- tétraméthylestercalix [4] arène (ligand L) et son complexe de Cu par la voltammétrie cyclique à 25°C, montre que le pic cathodique est influencé par le potentiel, la vitesse de balayage et la température avec un processus purement réversible. La cinétique électrochimique a montré un comportement purement diffusionnelle et l'énergie d'activation de surface 21.20 KJ /mol.

Mots clés : calix [4] arènes, caractérisation spectral, comportement électrochimique, électrode de platine.

Abstract

The objective of our work is spectral (IR, UV-vis) and electrochemical characterization by the cyclic voltammetry of 5, 11, 17, 23- tetra-tert-butyl-25, 26, 27, 28- tetramethylester calix [4] aren derived from calix [4] aren and its copper complex. The copper complex is obtained by putting in contact the ligand and the metal salt copper acetate under reflux for a few days. The latter are isolated by filtration followed by methanol washing.

The spectral methods confirm the existence of alcohol function, aromatic cycles, and phenolic groupings with a transition $\pi \rightarrow \pi^*$ for the (C=C) aromatic. The electrochemical behaviour of 5, 11, 17, 23- tetra-tert-butyl-25, 26, 27, 28- tetramethylestercalix [4] arena (ligand L) and its Cu complex by cyclic voltammetry at 25°C, shows that the cathode peak is influenced by the potential, the scanning speed and temperature with a purely reversible process. Electrochemical kinetics showed a purely diffuse behavior and surface activation energy 21.20 KJ/mol.

Keywords: calix [4] arenas, electrochemical behaviour, spectral characterization, platinum electrode.

ملخص

الهدف من عملنا هو التوصيف الطيفي (IR, UV-vis) والكهروكيميائي من خلال قياس الجهد الدوري 5، 11، 17، 23 - رباعي ثالث بوتيل 25، 26، 27، 28 - رباعي ميثيل ستركاليكس [4] ساحة مشتقة من كاليكس [4] ساحات ونحاسها. يتم الحصول على مركب النحاس عن طريق ملامسة الرابطة وخلات النحاس الملحي المعدني تحت الارتجاع لبضعة أيام. يتم عزل الأخيرة عن طريق الترشيح متبوعاً بغسل الميثانول. تؤكد الطرق الطيفية وجود وظيفة الكحول والدورات العطرية والتجمعات الفينولية مع انتقال $\pi \leftarrow \pi^*$ للعطرية (C=C) يوضح السلوك الكهروكيميائي لـ 5، 11، 17، 23 - رباعي بوتيل 25، 26، 27، 28 - رباعي ميثيل ستركاليكس [4] ساحة (L dnagiL) ومركب uC الخاص بها بواسطة الفولطمتر الدوري عند 25 درجة مئوية، أن ذروة الكاثود تتأثر بالإمكانات وسرعة المسح والحرارة، أظهرت الحركات الكهروكيميائية سلوكاً منتشرًا بحثاً وطاقته تنشيط السطح 21.20 كيلو جول/مول.

الكلمات الرئيسية: كاليكس [4] الساحات، التوصيف الطيفي، السلوك الكهروكيميائي، القطب البلايني.