



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



Université Dr Moulay Tahar de Saida

Faculté des Sciences et Technologies

Département de Chimie

Mémoire de Licence

Spécialité : Chimie

Option : Chimie physique

Thème

**Etude comparative électrochimique et  
computationnelle de dérivés d'hydrazone**

Présenté par :  
**BERREKIA DJOUHARA**  
**BESSAFI AMINA**

Soutenu le : **02 / 07 /2013**

Devant le jury composé de :

Président Mr Ali RAHMOUNI  
Encadreur Mlle Asmâa MOSTEFAI  
Examineurs Mr Houari BRAHIM  
Mr Berkan ARICHE  
Mr Kouider ALLALI  
Mme Safia MILOUDI  
Mme Oumria KOURAT  
Mlle Fatima YAHIA CHERIF  
Mr Djebbar HADJI

Professeur, Université de Saida  
MCA, Université de Saida  
MCB, Université de Saida  
MAA, Université de Saida

Année universitaire : 2012 /2013

## Remerciements

Ce travail a été effectué au laboratoire de modélisation et de méthodes de calculs, à l'université de Saida. Nous tenons à remercier Mr Le Professeur RAHMOUNI Ali, Directeur du laboratoire et chef du domaine de Science de la matière.

Nous remercions très vivement notre encadreur, docteur MOSTEFAI Asmâa, pour son aide et son suivi tout au long de la réalisation de ce travail.

Qu'il nous soit permis de remercier chaleureusement Monsieur Abdelatif REGUIG , Professeur à l'Université de Tlemcen pour sa disponibilité et pour son aide précieuse.

Nos remerciements vont également à tous les enseignants qui ont contribué de près ou de loin à notre formation. Plus particulièrement l'équipe de formation de la troisième Année Licence Chimie Physique.

Nous n'oublions pas nos amies et collègues, qui ont toujours été présents.

Merci à tous.

# DÉDICACES

Je dédie ce modeste travail:

A la lumière de ma vie mes chères parents qu'ils ont m'aider beaucoup pour terminer mes études, et qui m'ont beaucoup encouragé moralement et psychologiquement, qui sont prié pour moi:

Spécialement à **MON PÈRE ET MA MÈRE**

A mes très chères frères :**MAAMAR, MOHAMED, ABEDELKRIM**

Et mes très chères sœurs: **FATIMA, KARIMA**

A mes grands parents

A mon encadreur : **MOUSTFAI ASMAA**

A ma binôme : **AMINA**

A mes chères amies

A tout la promotion **SCIENCE DE LA MATIÈRE**

A tous ceux qui m'ont aidé durant ma vie universitaire

**BERREKIA DJOUHARA**

# DÉDICACES

Je dédie ce modeste travail:

A la lumière de ma vie mes chères parents qu'ils ont m'aider beaucoup pour terminer mes études, et qui m'ont beaucoup encouragé moralement et psychologiquement, qui sont prié pour moi:

Spécialement à **MON PÈRE ET MA MÈRE**

A mes très chères frères :**OMAR, MOHAMED**

Et mes très chères sœurs: **MERIEM, ASMAA**

A mes grands parents

A mon encadreur : **MOUSTFAI ASMAA**

A ma binôme : **DJAWHARA**

A mes chères amies

A tout la promotion **SCIENCE DE LA MATIÈRE**

A tous ceux qui m'ont aidé durant ma vie universitaire

**BESSAFI YAMINA**

## Sommaire :

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

## Chapitre I :

I.A.1. Chimie de coordination.....	2
I.A.2. Les composés Coordination.....	2
I.A.3. Les métaux de transition.....	3
I.A.4. Le cuivre.....	3
I.A.4.1. Composés du cuivre.....	4
I.A.4.2. Caractéristiques du cuivre.....	4
I.B.1. La chimie des hydrazones.....	5
I.B.2. Les hydrazones.....	5
I.B.3. Réaction d'obtention des hydrazones.....	5
I.C.1. Préparation des complexes solides.....	6
I.C.2. Les complexes de cuivre.....	6
References de chapitre I.....	8

## Chapitre II

I-Méthodes de chimie quantique.....	9
I-1-Introduction.....	9
I-2- Equation de Schrödinger .....	9
I-3- Approximation de Born-Oppenheimer .....	10
I-4- Méthode Hartree-Fock.....	11
1-4-1- Le champ auto-cohérent .....	12
1-4-2- L'Approximation CLOA.....	12

I-5 - Bases d'orbitales atomiques.....	13
I-6-Potentiel d'ionisation .....	14
I-7-Orbitales frontières.....	14
<b>Chapitre III :</b>	
I. Introduction.....	17
II- réactions électrochimiques et courbes intensité –potentiel.....	17
II-1- définitions.....	17
II-1-1 Électrode.....	17
III- Cellules électrochimiques.....	18
III-1-L'électrode de travail.....	18
III-2-L'électrode de référence.....	18
III-3- L'électrode auxiliaire (contre électrode).....	19
III-4- La solution (électrolyte support).....	19
IV- Approche thermodynamique.....	19
IV-1- Loi de Nernst.....	19
V- Production et caractérisation d'une réaction électrochimique.....	20
V-1-Composants et principes de la Voltampérométrie cyclique.....	20
V-2-Variation du potentiel et mesure du courant .....	21
II.2.2. Voltampérométrie cyclique à balayage linéaire.....	21
III-2- Conditions expérimentales.....	22
c- Calcul des Energies d'orbitales frontières électrochimique .....	24

d- Echelle de potentiel standard/ESH et échelle de l'électron au niveau du vide.....	24
e- Energie d'orbitale frontière électrochimique.....	25
Résultats et discussions.....	26
References de chapitre III.....	30
<b>Chapitre IV :</b>	
I-Introduction .....	31
II-Détails de calculs .....	31
III- Etude de la géométrie des ligands d'hydrazone .....	32
III-1-Benzènesulfonylhydrazine (BSH, H2L1) .....	32
III-2- Benzènesulfonylhydrazone de salicylaldehyde(H2L2).....	33
III-3- Benzènesulfonylhydrazone de l'hydroxy-2, naphthaldehyde-1(H2L3) .....	35
III-4- p-toluènesulfonylhydrazine (PTSH, H2L4).....	37
IV-I-Calcul de l'énergie de la HOMO des ligands d'hydrazone .....	38
III.II- Formes et Coefficients de l'orbitale frontière haute occupée(HOMO) de quelques ligands dérivés d'hydrazone .....	39
IV- Calcul du potentiel d'ionisation de quelques dérivés d'hydrazone .....	40
Références de chapitre quatre .....	42
Conclusion.....	43

## **Introduction générale :**

*La* chimie des composés azotés, entre autre les hydrazones, est la source privilégiée de nombreux sujets de travaux de recherche. Le travail présenté dans ce manuscrit sera consacré à l'étude théorique et expérimentale de quelques propriétés électroniques, à savoir : l'énergie de l'orbitale frontière HOMO et le potentiel d'ionisation de quelques dérivés d'hydrazone.

Sur le plan expérimental, le développement important et accéléré des moyens informatiques et électroniques a permis à la chimie, en particulier l'électrochimie, de s'enrichir d'outils informatiques et électroniques spécialement dédiés à l'étude de l'interaction potentiel-matière et la représentation des ces interactions sous forme des courbes intensité de courant-potentiel ( $i = f(E)$ ). Ce qui permet de fournir des informations directes sur les potentiels de l'oxydation et de la réduction et d'évaluer la position de niveaux d'énergie de la HOMO d'un composé donné.

Sur le plan théorique, les méthodes de la chimie quantique constitue un moyen fiable et efficace pour déterminer les structures les plus stables des composés étudiés et même prédire leurs énergies HOMO ainsi que leurs potentiels d'ionisation.

Les chapitres de ce manuscrit seront donc organisés de la manière suivante :

Après cette introduction générale, une brève étude bibliographique sur la chimie de coordination et d'hydrazone fera l'objet du premier chapitre. Le deuxième chapitre sera dédié aux méthodes de chimie quantique. Le troisième chapitre concernera la partie expérimentale de ce travail. Le quatrième chapitre comportera les résultats de calculs obtenus quant à la structure et les propriétés électroniques (l'énergie de la HOMO et le potentiel d'ionisation) de différents composés dérivés d'hydrazone. Finalement, une conclusion, dans laquelle nous soulignerons les principaux résultats obtenus, et quelques perspectives seront proposées à la fin de ce manuscrit.

### I.A.1. Chimie de coordination:

La chimie de coordination étudie les complexes, où un atome de métal s'entoure de molécules neutres ou d'ions, désignés sous le nom de coordinats (ou ligands), qui sont des bases de Lewis, porteuses d'au moins une paire d'électrons. Les ions métalliques ont des orbitales vacantes, ce sont des acides de Lewis. [1-3]

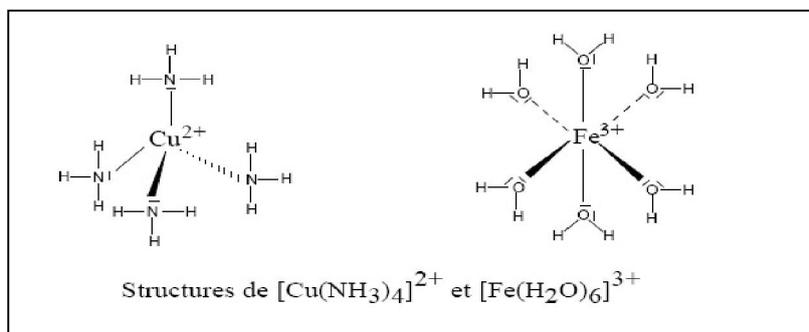
### I.A.2. Les composés Coordination :

Les complexes de coordination sont constitués par l'association entre un métal de transition occupant une position centrale, entouré de ligands, ions ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{OH}^-$ , ...) ou groupes d'atomes possédant des paires libres d'électrons ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ , ...). Les liaisons formées sont qualifiées de "covalentes coordinatives" et l'ensemble forme le complexe de coordination. [4]

Le nombre de ligands fixés à l'atome métallique central (indice de coordination, valence coordinative ou coordinence) est un nombre entier qui fixe la géométrie du complexe ; il vaut le plus souvent 4 (géométrie plan carré ou tétraédrique) ou 6 (géométrie octaédrique).



Structure de l'ion  $\text{Pt(II)Cl}_4^{2-}$



Les liaisons dans ces complexes font intervenir les orbitales d de l'atome métallique central. Les paires libres du ligand forment des liaisons  $\sigma$  avec ces orbitales d.

Un composé de coordination est une entité chimique constituée d'un atome central et d'un ou plusieurs coordinats, ou ligands, éventuellement en nombre supérieur à celui qui résulterait de la valence ou du degré d'oxydation usuel de l'atome central. L'idée de la coordination d'ions ou de groupes d'atomes suivant une disposition géométrique autour d'un ion central fut émise en 1893 par Alfred Werner, véritable fondateur de la chimie de coordination, qui reçut le prix Nobel en 1913. Werner montra, par exemple, que les propriétés des complexes ayant un nombre de coordination égal à 6 pouvaient s'interpréter en admettant que les six groupements fixés étaient disposés, autour de l'atome central, aux sommets d'un octaèdre régulier. Ainsi, la combinaison moléculaire  $\text{CoI}_3, 6\text{NH}_3$  devait en réalité se formuler  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_3$ . [4]

### **I.A.3. Les métaux de transition:**

Les métaux de transition sont tous des métaux et conduisent l'électricité. La quatrième période débute par le remplissage de la sous-couche 4s et se termine par celui de la sous-couche 4p (depuis Ga jusqu'à Kr). Entre ces deux groupes se situe la série de transition qui correspond à l'occupation progressive des orbitales 3d. D'une façon générale, on parle de série de transition lorsque la règle de Klechkowsky prévoit que le remplissage d'une sous-couche de nombre quantique principal égale à  $n$  s'effectue après celui d'une sous-couche de nombre quantique plus élevé ( $n+1$  ou  $n+2$ ). La première série de transition, dans laquelle le remplissage de la sous-couche 3d s'effectue après celui de la sous-couche 4s, comprend dix éléments (appelés métaux de transition) puisqu'il y a cinq orbitales 3d pouvant contenir chacune deux électrons.

Les métaux de transition ont en général une densité ainsi qu'une température de fusion et de vaporisation élevées, sauf ceux du groupe 12, qui ont au contraire un point de fusion assez bas : le mercure est ainsi liquide au-dessus de  $-38,8\text{ °C}$ . Ces propriétés proviennent de la capacité des électrons de la sous-couche d à se délocaliser dans le réseau métallique. Dans les substances métalliques, plus le nombre d'électrons partagés entre les noyaux est grand, plus grande est la cohésion du métal. Certains métaux de transition forment de bons catalyseurs homogènes et hétérogènes. Par exemple, le nickel et le platine sont utilisés dans l'hydrogénation des alcènes.

Les métaux de transition (notamment des groupes 4 à 11) peuvent former des ions avec une grande variété d'états d'oxydation. Les métaux alcalino-terreux tels que le calcium sont stables à l'état d'oxydation +2, alors qu'un métal de transition peut adopter des degrés d'oxydation de -3 à +8. [5]

### **I.A.4. Le cuivre :**

Le cuivre est un élément chimique de symbole Cu et de numéro atomique 29. Naturellement présent dans la croûte terrestre, il est essentiel au développement de toute forme de vie. Avec l'or et le césium, le cuivre pur est le seul métal coloré ; il présente sur ses surfaces fraîches une teinte rose saumon. Il est aussi appelé le « métal rouge ». Le cuivre est un métal ductile possédant des conductivités électrique et thermique particulièrement élevées qui lui confèrent des usages variés. Il intervient également comme matériau de construction et entre dans la composition de nombreux alliages. [6]

### **I.A.4.1. Composés du cuivre :**

Les composés du cuivre se présentent sous plusieurs états d'oxydation, généralement +2, par lesquels ils confèrent une couleur bleue ou verte due aux minéraux qu'ils constituent, comme la turquoise. Cette propriété des sels de cuivre  $\text{Cu}^{2+}$  fait qu'ils ont été largement utilisés à travers l'histoire dans la fabrication des pigments. Les éléments architecturaux et les statues en cuivre se corrodent et acquièrent une patine verte caractéristique. Le cuivre se retrouve de manière significative dans les arts décoratifs, à la fois sous forme métallique et sous forme de sels colorés.

Il est par ailleurs un oligo-élément vital naturellement présent dans le corps humain et indispensable au bon fonctionnement de nombreuses fonctions physiologiques : système nerveux et cardiovasculaire, absorption du fer, croissance osseuse, bonne marche des fonctions immunitaires et régulation du cholestérol. Les composés de cuivre présentent quatre états d'oxydation : le cuivre(I), souvent nommé cuivreux, le cuivre(II), souvent nommé cuivrique, le cuivre(III), le cuivre(IV). Il est à signaler que les deux premiers sont les plus fréquents. [6]

### **I.A.4.2. Caractéristiques du cuivre :**

Le cuivre est un métal de couleur rougeâtre, il possède une exceptionnelle conductivité thermique et électrique. Il est très pur est très résistant à la corrosion, mais aussi très malléable. [6]

Dans le tableau périodique des éléments, le cuivre est de la même famille que l'argent et l'or, parce que chacun possède une orbitale s occupée par un seul électron sur des sous-couches totalement remplies, ce qui permet la formation de liaisons métalliques (configuration électronique  $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$ ).

Le cuivre ne réagit pas avec l'eau, mais réagit lentement avec l'oxygène de l'air en formant une couche d'oxyde de cuivre brun-noir. Il réagit aussi avec le sulfure d'hydrogène et toutes les solutions contenant des sulfures, formant divers sulfures de cuivre à sa surface. On peut observer ceci dans la vie de tous les jours, où les surfaces des objets en cuivre se ternissent après exposition à l'air contenant des sulfures.

Le cuivre possède 29 isotopes distincts dont les masses atomiques vont de 52 à 80. Deux de ceux-ci,  $^{63}\text{Cu}$  et  $^{65}\text{Cu}$ , sont stables et se trouvent dans la nature, le  $^{63}\text{Cu}$  comportant environ

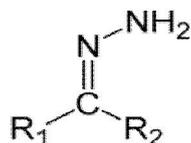
69 % de cuivre produit naturellement. Les 27 autres isotopes sont radioactifs et ne sont produits qu'artificiellement. [6]

### I.B.1. La chimie des hydrazones:

La chimie des composés azotés est la source privilégiée de nombreux sujets de travaux de recherche. L'atome d'azote est présent dans de nombreuses molécules naturelles d'intérêt pharmacologique et de très nombreuses méthodes ont été mises au point pour accéder aux composés azotés, notamment hétérocycliques. Quelques-unes d'entre elle ont été explorées au laboratoire, à travers la chimie des hydrazones. [7]

### I.B.2. Les hydrazones:

Les hydrazones sont une famille de composés organiques comportant une structure de type  $R_1R_2C=NNH_2$ . [7]

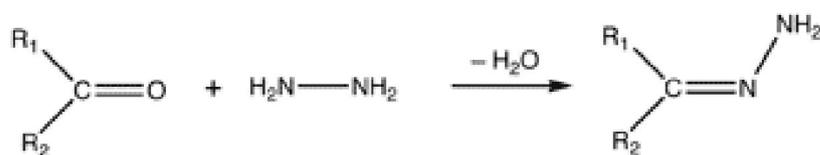


Structure générale d'une hydrazone

La structure des hydrazones confère au carbone de la liaison double C=N à la fois un caractère électrophile, dû à la polarisation de la liaison double, et un caractère nucléophile, dû à la participation à la conjugaison du doublet non liant de l'azote terminal. [7]

### I.B.3. Réaction d'obtention des hydrazones:

Les hydrazones sont généralement formées par l'action de l'hydrazine (ou d'une hydrazine substituée) sur une cétone ou un aldéhyde. [8]



Les dérivés d'hydrazone sont très largement utilisés comme des ligands. Divers ligands ont été synthétisés par Mr Reguig dans le cadre de sa thèse de magister. Il s'agit plus particulièrement de Benzensulfonylhydrazine (BSH, H<sub>2</sub>L<sub>1</sub>), Benzènesulfonylhydrazone de salicylaldehyde (SBSH, H<sub>2</sub>L<sub>2</sub>), benzènesulfonylhydrazone de l'hydroxy-2, naphtaldéhyde-1 (HNBSH, H<sub>2</sub>L<sub>3</sub>), p-toluènesulfonylhydrazine (PTSH, H<sub>2</sub>L<sub>4</sub>), benzènesulfonylhydrazone de salicylaldehyde (SBSH, H<sub>2</sub>L<sub>5</sub>) et p-toluènesulfonylhydrazone de l'hydroxy-2, naphtaldéhyde-1 (HNPTSH, H<sub>2</sub>L<sub>6</sub>), [9]

Le tableau ci-dessous regroupe les propriétés physiques de ces ligands.

**Tableau:** Propriétés physiques des ligands purs. [9]

Ligand	formule	couleur	P.F (°C)	Stabilités						
				H <sub>2</sub> O	ETOH	Acétone	CHCL <sub>3</sub>	CCL <sub>4</sub>	DMF	DMSO
BSH, H <sub>2</sub> L <sub>1</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	Blanc	102	S <sup>h</sup>	S	S	S	Ins	S	S
SBSH, H <sub>2</sub> L <sub>2</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	Blanc pale	158	Ins	S <sup>h</sup>	S	Ins	Ins	S	S
HNBSH, H <sub>2</sub> L <sub>3</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	Jaune orange	175	Ins	S <sup>h</sup>	S	S <sup>h</sup>	Ins	S	S
PTSH, H <sub>2</sub> L <sub>4</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	Blanc	107	S <sup>h</sup>	S	S	S	Ins	S	S

S : soluble

Ins : insoluble

h : à chaud

### I.C.1. Préparation des complexes solides :

Les complexes de cobalt, de nickel et de cuivre, sont obtenus lorsqu'on mélange le sel de métal et le ligand avec des proportions (1 :1) et (1 :2). Il y a deux modes d'addition, la première c'est l'addition de la solution de ligand à celle du métal dans le cas de proportions (1 :1) et la deuxième c'est l'inverse c'est-à-dire le sens d'addition pour les proportions (1 :2). [9]

### I.C.2. Les complexes de cuivre :

Les complexes du cuivre dérivés des différents ligands étaient isolés en utilisant les proportions (1 :1) et (1 :2). [9]

Le tableau suivant récapitule les propriétés physiques de quelques complexes de cuivre.

**Tableau** : solubilité des complexes de cuivre [9]

complexes	H <sub>2</sub> O	EtOH	Acétone	CHCl <sub>3</sub>	DMF	DMSO
Cu(H <sub>2</sub> L <sub>1</sub> )(AC) <sub>2</sub> .Cu <sub>2</sub> O.3/2EtOH	Ins	Ins	Ins	Ins	PS <sup>h</sup>	PS <sup>h</sup>
Cu(HL <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Ins	Ins	S	S	S	S
Cu(HL <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Ins	Ins	Ins	Ins	S	S
Cu(H <sub>2</sub> L <sub>4</sub> )(OH) <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> O.H <sub>2</sub> O	Ins	Ins	Ins	Ins	PS <sup>h</sup>	PS <sup>h</sup>

S : soluble

Ins : insoluble

h : à chaud

PS: partiellement soluble

**Références**

- [1]: F. A. COTTON *Bioinorganic Chemistry*, Springer-Verlag, New York, 1989
- [2] G. WILKINSON, *Advanced Inorganic Chemistry*, 3<sup>e</sup> éd., Wiley, New York, 1988
- [3] J. E. HUHEEY, *Inorganic Chemistry*, 3<sup>e</sup> éd., Harper Collins College, New York, 1983
- [4] : F. BASOLO & R. G. PEARSON, *Mechanisms of Inorganic Reactions*, J. Wiley & Sons, New York, 1967.
- [5] : Bernard.M,Cours de chimie minérale ,2e Edition, Dundo, Paris, (1994).
- [6]:Bonardi, M. L.; Birattari, C.; Groppi, F.; Mainardi, H. S.; Zhuikov, B. L.; Kokhanyuk, V. M.; Lapshina, E. V.; Mebel, M. V.; Menapace, E.; Copper-64 Production Studies with Natural Zinc Targets at Deuteron Energy up to 19 MeV and Proton Energy from 141 Down to 31 MeV Hilgers, K.; Stoll, T.; Skakun, Y.; Coenen, H. H.; Qaim, S. M.; Cross-section measurements of the nuclear reactions  ${}^{\text{nat}}\text{Zn}(d,x){}^{64}\text{Cu}$ ,  ${}^{66}\text{Zn}(d,\alpha){}^{64}\text{Cu}$  and  ${}^{68}\text{Zn}(p,\alpha){}^{64}\text{Cu}$  for production of  ${}^{64}\text{Cu}$  and technical developments for small-scale production of  ${}^{67}\text{Cu}$  via the  ${}^{70}\text{Zn}(p,\alpha){}^{67}\text{Cu}$  process. *Appl. Radiat. Isot.*, 2003, Nov-Dec; p59.
- [7] :A. ;Janeck,C.F. ;Betray,W. ,Peters,R. ,Enders,D.*Tetrahedron*2002,58,2253.2Organocies :Denmark,S,E.,Weber,T. ;Piotrowski,D.W.J.*Am.Chem.Soc.*1987,109,2224
- [8]:W.R.Bamford and T.S. Stevens *J.Chem.Soc.*, 1952,4735-4740 Enders SAMP/RAMP hydrazone alkylaton reaction.
- [9] :A. REGUIG. Thèse de Magister, faculté des sciences, université de Tlemcen, (1993).

## I-Méthodes de chimie quantique :

### I-1-Introduction :

Les propriétés électroniques d'un système moléculaire sont maintenant calculables avec une très grande précision [1]. En effet, l'augmentation de la puissance de calcul des ordinateurs, l'amélioration des algorithmes, et la mise au point d'approches originales dans les méthodes de résolution numérique des équations de la mécanique quantique permettent d'obtenir des résultats numériques très comparables à ceux mesurés expérimentalement.

Les méthodes de chimie quantique permettent de calculer diverses propriétés électroniques des systèmes moléculaires.

Certaines méthodes se basent sur l'application stricte des lois fondamentales de la physique. C'est pour cette raison qu'elles sont appelées méthodes *ab initio*. D'autres au contraire, utilisent les résultats expérimentaux pour paramétrer les atomes. Elles sont dites alors *semi-empiriques*. Dans toutes ces méthodes, la variable de base est bien la fonction d'onde mono électronique. Cependant, le nombre de fonctions d'onde à prendre en considération pour des systèmes étendus, rend son application coûteuse pour des molécules complexes.

### I-2- Equation de Schrödinger :

La chimie quantique consiste en l'utilisation de méthodes basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger [2] indépendante du temps. En résolvant l'équation aux valeurs propres et vecteurs propres  $H\Psi = E\Psi$ , où  $H$  est l'hamiltonien non relativiste,  $E$  l'énergie totale et  $\Psi$  la fonction d'onde du système, il sera alors possible d'obtenir toutes les informations du système étudié.

L'hamiltonien total  $H$  d'une molécule comportant  $M$  noyaux et  $N$  électrons, est défini (en unités atomiques) par la somme de cinq termes (termes cinétiques des électrons et des noyaux, termes potentiels des répulsions interélectroniques et internucléaires et terme potentiel d'attraction électrons-noyaux). Les indices qui apparaissent sous les symboles de sommation s'appliquent aux électrons ( $i$  et  $j$ ) et aux noyaux ( $I$  et  $J$ ).

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \Delta_i - \sum_{I=1}^M \frac{\Delta_I}{M_I} + \sum_{I=1}^M \sum_{J \neq I} \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{I=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_I}{r_{Ii}} \quad (1)$$

Il n'est cependant pas possible de résoudre rigoureusement une telle équation, mis à part pour des systèmes mono-électroniques, et des approximations ont donc dû être introduites afin de rendre possible l'obtention d'une solution approchée.

### I-3- Approximation de Born-Oppenheimer :

L'approximation de *Born-Oppenheimer* [3], est basée sur le fait que les électrons, dont la masse est beaucoup plus faible que celle des noyaux, se déplacent beaucoup plus rapidement que ces derniers. Les électrons sont ainsi considérés comme se déplaçant dans un champ de noyaux fixes.

L'équation de Schrödinger à  $n$  électrons et à  $N$  noyaux peut ainsi être séparée en une partie nucléaire et une partie électronique. La fonction d'onde nucléaire dépend uniquement des coordonnées des noyaux, la fonction d'onde électronique sera alors calculée pour une position donnée des noyaux et dépendra de paramètres liés aux coordonnées nucléaires.

La recherche de la structure électronique se fait en résolvant l'équation de Schrödinger électronique. L'hamiltonien  $H$  se réduit alors à la forme suivante :

$$H = - \frac{\hbar^2}{2 m_e} \sum_{i=1}^n \Delta_i - \sum_{K=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_K e^2}{R_{Ki}} + \sum_{i>j}^n \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (2)$$

L'hamiltonien électronique fera intervenir trois termes : l'énergie cinétique des électrons, l'attraction électrostatique des électrons par le champ des noyaux et la répulsion électrostatique entre électrons. Ce dernier terme empêche la séparation de l'équation à  $n$  électrons en  $n$  équations mono-électroniques et des approximations supplémentaires sont nécessaires sur la fonction d'onde électronique.

La première méthode d'approximation de la fonction d'onde exacte d'un système polyélectronique est la méthode Hartree-Fock [4-6], appelée aussi approximation de champ moyen. Elle ne traite pas de manière très satisfaisante la corrélation électronique mais nous allons la présenter car elle est à la base de nombreuses méthodes de chimie quantique.

Dans la suite de ce manuscrit les symboles  $H$ ,  $\Psi$  et  $E$  désigneront respectivement l'Hamiltonien électronique, la fonction d'onde électronique et l'énergie totale calculée pour des positions fixes des noyaux.

### I-4- Méthode Hartree-Fock:

L'approximation du champ moyen, proposée par Hartree [7] en 1927, consiste à remplacer l'interaction d'un électron avec les autres électrons par l'interaction de celui-ci avec un champ moyen créé par la totalité des autres électrons. Cette approximation est valable pour un modèle de particules dans lequel l'interaction entre ces dernières est faible et négligeable. De cette manière l'équation de Schrödinger à  $n$  électrons peut se séparer en  $n$  équations mono-électroniques et la fonction d'onde totale peut s'écrire alors comme le produit de fonctions d'onde de chaque électron:

$$\Psi = \Psi_1(1) \times \Psi_2(2) \times \Psi_2(2) \times \dots \times \Psi_n(n) \quad (3)$$

La fonction d'onde ainsi obtenue ne satisfait ni le principe d'indiscernabilité des électrons ni le principe d'exclusion de Pauli [8] qui impose à la fonction d'onde  $\Psi$  de changer de signe au cours de la permutation de deux électrons. Pour tenir-compte de ces deux principes, Fock [9] a proposé d'écrire la fonction d'onde polyélectronique sous la forme d'un monodéterminant dit de Slater [10], où les spin-orbitales ont été choisies de façon à être orthogonales et normées. Dans le cas d'un système à  $N$  électrons où la fonction d'onde polyélectronique est construite à partir de  $N$  spin-orbitales occupées, le monodéterminant de Slater s'écrit alors de la façon suivante:

$$\varphi_{elec} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \dots & \chi_N(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \dots & \chi_N(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \chi_1(N) & \chi_2(N) & \dots & \chi_N(N) \end{vmatrix}, \langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (4)$$

$\chi$  est une orbitale moléculaire mono-électronique, produit d'une fonction d'espace (orbitale) dépendant des coordonnées spatiales de l'électron et d'une fonction de spin pouvant prendre exclusivement deux valeurs opposées notées  $\alpha$  et  $\beta$ .

La méthode de Hartree-Fock se base sur le principe variationnel [11] qui stipule que les meilleurs spinorbitales sont celles qui correspondent à un minimum de l'énergie électronique  $E_{elec}$ .

$$E_{elec} = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (5)$$

Par minimisation de cette énergie on arrive aux équations appelées équations de Hartree-Fock [12- 13] qui sont des équations aux valeurs propres de l'opérateur de Fock mono-électronique  $f$ .

$$f(1)\chi_i(1)=\varepsilon_i\chi_i \quad (6)$$

Chaque spin-orbitale  $\chi_i$  est une fonction propre de l'opérateur de Fock, la valeur propre associée  $\varepsilon_i$  correspond à l'énergie de la spin-orbitale. L'opérateur mono-électronique de Fock, est défini tel que :

$$f(1)= h(1) + \sum_i J_i(1) - K_i(1) \quad (7)$$

$$\text{Avec } h(1) = -\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_{I=1}^M \frac{Z_I}{r_{iI}} \quad (8)$$

L'indice 1 insiste sur le caractère monoélectronique des différents opérateurs. Les opérateurs  $J_i(1)$  et  $K_i(1)$  portent le nom d'opérateur coulombien et d'opérateur d'échange respectivement, ils s'écrivent ainsi :

$$J_i(1) = \int \psi_i^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(2) d\tau_2 \quad (9)$$

$$K_i(1) \psi_j(1) = \psi_i(1) \int \psi_i^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(2) d\tau_2 \quad (10)$$

#### 1-4-1- Le champ auto-cohérent :

L'équation (6) n'est pas linéaire et doit être résolue de manière itérative. Une telle procédure porte le nom de *méthode du champ auto-cohérent* ou SCF [14] (pour Self-Consistent-Field). La démarche est la suivante : on génère un jeu initial de fonctions  $\chi_i$  à partir duquel est défini l'opérateur de Fock  $f$ , permettant ainsi de calculer un nouvel ensemble de fonction propres  $\chi_i$  qui vont à leur tour servir à définir de nouveaux opérateur J et K et donc un nouvel ensemble de fonctions propres de l'opérateur de Fock  $f$ . Cette procédure est répétée jusqu'à ce que la cohérence interne du système soit atteinte.

#### 1-4-2- L'Approximation CLOA :

Les expressions analytiques des orbitales moléculaires  $\chi_i$  n'ont pas été définies dans le cadre de la méthode de Hartree-Fock. C'est Roothaan [15-16] qui a utilisé la technique LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) pour construire les OM.

Cette méthode consiste à exprimer l'orbitale moléculaire par une combinaison linéaire d'orbitales atomiques.

$$\chi_i = \sum C_{vi} \Phi_v \quad (11)$$

Les symboles latins servent à définir les OM alors que les symboles grecs sont utilisés pour représenter les OA. Dans le cadre de cette approximation, il s'agit de trouver les meilleurs coefficients  $C_{vi}$  qui minimisent l'énergie électronique.

Les orbitales atomiques utilisées pour l'expansion des orbitales moléculaires constituent les *fonctions de base (Basis Set)* choisies pour la description du système.

### I-5 - Bases d'orbitales atomiques :

Les fonctions de base sont des fonctions spatiales qui doivent permettre de décrire la distribution électronique au sein d'un système moléculaire. Plus le nombre de fonctions de bases utilisées est important, meilleure sera la fonction d'onde polyélectronique obtenue par application du principe variationnel. Il existe deux variétés de fonctions de bases, celles de type Slater [17] (STO pour Slater Type Orbital) et celles de type Gaussienne [18] (GTO pour Gaussian Type Orbital). Elles ont la forme suivante :

$$\text{STO : } \theta(\zeta, n, l, m, \vec{r} - \vec{R}_I, \theta, \phi) = N r^{n-1} \exp(-\zeta |\vec{r} - \vec{R}_I|) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (12)$$

$$\text{GTO : } \theta(\alpha, n, l, m, \vec{r} - \vec{R}_I, \theta, \phi) = N r^{n-1} \exp(-\alpha |\vec{r} - \vec{R}_I|^2) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (13)$$

où  $Y_{lm}$  est une harmonique sphérique,  $(n, l, m)$  sont les nombres quantiques principal, azimutal et magnétique respectivement,  $(r, \theta, \phi)$  représentent les coordonnées sphériques définissant la position de l'électron et  $N$  est un coefficient de normalisation. L'exposant  $\zeta$  caractérise la fonction de Slater et  $\alpha$  caractérise la gaussienne.

Ces fonctions sont centrées sur un atome défini par sa position  $\vec{R}_I$ , afin de pouvoir décrire le comportement d'une orbitale atomique. Si les fonctions de type Slater décrivent correctement la densité électronique près et loin du noyau, ce n'est pas le cas des fonctions de type Gaussienne qui ont la mauvaise forme au voisinage du noyau et décroissent trop rapidement lorsqu'on s'en éloigne. Néanmoins l'utilisation des GTO est plus répandue que celle des STO car le produit de deux fonctions gaussiennes est une fonction gaussienne intégrable et

dérivable analytiquement alors que celui de deux fonctions de type Slater ne peut être intégré que numériquement.

Pour compenser la représentation incomplète des orbitales atomiques des fonctions gaussiennes, on utilise donc la combinaison linéaire de plusieurs fonctions gaussiennes primitives comme fonction de base. Ces fonctions sont appelées fonctions gaussiennes contractées (CGF). Selon le nombre de CGF utilisées pour décrire les orbitales atomiques d'un atome, on distingue différentes classes de bases, les plus communément utilisées sont celles qui ont été développées par Pople et ses collaborateurs [19] :

- *Les bases minimales* : Elles ne comportent qu'une seule contraction par orbitale atomique. Ainsi, pour l'atome de carbone, une base minimale est composée d'une seule contraction de gaussiennes pour chaque orbitale atomique, à savoir 1s, 2s et 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub>, 2p<sub>z</sub>.

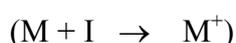
- Les bases double- $\xi$  (ou triple- $\xi$ , quadruple- $\xi$  quintuple- $\xi$ , ...) : Elles sont construites à partir de 2 (ou 3, 4, 5, ...) contractions de fonctions gaussiennes par orbitale atomique, ceci permettant de décrire la fonction d'onde avec plus de précision. Par exemple, pour l'atome de carbone, une base double- $\xi$  contient deux contractions de fonctions gaussiennes pour représenter chaque orbitale atomique, qui sont désignées par 1s, 1s', 2s, 2s', 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>x</sub>', 2p<sub>y</sub>, 2p<sub>y</sub>', 2p<sub>z</sub> et 2p<sub>z</sub>'.

- Les bases dites « split-valence » : Elles utilisent une seule contraction de gaussienne pour décrire les niveaux de cœur mais augmentent ce nombre pour décrire les niveaux de valence.

La base **6-31G** est une base split-valence-Double- $\xi$  Zeta (SV-DZ), où chaque orbitale atomique des couches internes est décrite par une contraction de 6 gaussiennes primitives. Les orbitales de la couche de valence sont réparties en deux groupes : les orbitales proches du noyau sont décrites par une contraction de 3 primitives, et les orbitales éloignées par une seule gaussienne primitive.

### **I-6- Potentiel d'ionisation :**

C'est l'énergie nécessaire pour arracher un électron d'un système. C'est-à-dire l'énergie nécessaire pour passer de la molécule neutre (N électrons) au cation (N-1 électrons) :



$$I = E(N-1) - E(N) \quad (14)$$

Il correspond donc au départ d'un électron de la dernière sous-couche occupée. Il est intuitivement évident qu'il existe un lien entre le PI et l'énergie de l'orbitale occupée par l'électron qui est soustrait. Dans l'atome d'hydrogène qui ne possède qu'un électron, pour enlever cet électron, il faut fournir au minimum 13.6 eV, c'est à dire que le PI est égale à l'énergie de l'orbitale 1s, au signe près  $\xi_{1s}(H) = 13.6 \text{ eV}$ . Dans les atomes polyélectroniques, la situation est différente dans la mesure où le bilan énergétique dépend de deux facteurs:

- L'énergie de l'orbitale qu'occupait l'électron arraché si l'on ne tient compte que de ce facteur, le PI est alors égal, comme dans l'atome hydrogène, à l'énergie de l'orbitale changée de signe (théorème de Koopmans);
- La réorganisation électronique instantanée qui se produit dans le cation formé, il s'agit là d'un facteur nouveau, puisque le départ d'un électron dans l'atome d'hydrogène conduisait à la formation d'un proton. Cette réorganisation provient pour partie de la diminution de la constante d'écran pour les électrons dont le nombre a diminué d'une unité. Dans certains cas la variation de l'énergie d'échange contribue aussi à modifier la valeur du PI par rapport à celle donnée par le théorème de Koopmans.

Le plus souvent, le second facteur a des conséquences faibles sur la valeur du PI, par exemple, le PI du carbone est 11.3 eV, alors que, en considérant seulement l'énergie de l'orbitale 2p, on prévoirait une valeur égale à 10.7 eV.

D'une façon générale l'énergie de l'orbitale occupée par l'électron le plus externe fournit une bonne approximation du potentiel d'ionisation.

### **I-7- Orbitales frontières :**

Les orbitales frontières sont deux types d'orbitales moléculaires (OM) particulières: l'orbitale HOMO (acronyme de highest occupied molecular orbital), en français HO (pour Haute Occupée) qui est l'orbitale moléculaire la plus haute en énergie occupée par au moins un électron, et l'orbitale LUMO (acronyme de lowest unoccupied molecular orbital), en français BV (pour Basse Vacante) qui est l'orbitale la plus basse en énergie non occupée par un électron. Ces deux orbitales jouent un rôle particulier dans les mécanismes réactionnels[20]. L'un des exemples les plus courants pour illustrer l'importance des interactions entre ces orbitales est la réaction de Diels-Alder.

## Références

- [1]: Jensen, F. in : Introduction to Computational Chemistry, Wiley-VCH, New York, 2001.
- [2]: E. Schrödinger, *Ann. Phys. Leipzig*, 76, 361(1926).
- [3]: M. Born, et J. R. Oppenheimer, *Ann. Physik* 1927, 389, 457-484.
- [4]: D. R. Hartree, « The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods », *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 1928, 24, 89-110.
- [5]: D. R. Hartree, « The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part II. Some Results and Discussion », *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 1928, 24, 111-132.
- [6]: V. Fock, « Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems », *Zeits. f. Physik*, 1930, 61, 126-148.
- [7] : V. Minkine, B. Simkine, R. Minaev, *Théorie de la structure moléculaire*, Edition Mir, Moscou, (1982).
- [8]: Pauli W.Z. *Ann. Physik* 1925, 31, 765.
- [9]: V. Fock, *Z. Physik.*, 1930, 61, 126.
- [10]: J. C Slater, *Phys. Rev.*, 1929, 34, 1293; 1931, 38, 38.
- [11]: Szabo, A.; Ostlund, N. S. in: Modern Quantum chemistry, Mc Graw-Hill, 1982.
- [12]: D. Hartree, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 24, 89 (1928)
- [13]: V. Fock, *Z. Phys.* 61,126(1930).
- [14]: S. M. Blinder, *Am. J. Phys.* 33,431(1965)
- [15]: C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* 1951, 23, 69-89.
- [16]: G. G. Hall, « The Molecular Orbital Theory of Chemical Valency. VIII. A Method of Calculating Ionization Potentials », *Proc. R. Soc. London A* 1951, 205, 541-552.
- [17]: J. C. Slater, *Phys. Rev.* 1929, 36, 57-64.
- [18]: S. F. Boys, « Electronic Wave Functions. I. A General Method of Calculation for the Stationary States of Any Molecular System », *Proc. R. Soc. London A* 1950, 200, 542-554.
- [19]: W. J. Hehre, J. A. Stewart, et J. A. Pople, « Electronic Wave Functions. I. A General Method of Calculation for the Stationary States of Any Molecular System », *J. Chem. Phys.* 1969, 51, 2657-2664.
- [20]: Martin Pope et Charles E. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*, 2nd ed., Oxford Science Publications, Oxford University Press, New York, 1999

## I. INTRODUCTION :

L'électrochimie peut être se définit comme une discipline qui s'intéresse aux relations entre la chimie et l'électricité. Elle fait intervenir un grand nombre de processus différents et complexes qui se superposent les uns aux autres: cinétique de transfert électronique, effet joule, transfert de matière, effets non faradiques (capacitif). La plupart de ces phénomènes ne sont pas linéaires ; c'est-à-dire qu'ils ne dépendent pas linéairement du courant qui circule dans la cellule électrochimique. [1]

## II- Réactions électrochimiques et courbes intensité –potentiel :

### II-1- Définitions :

Une chaîne ou cellule électrochimique est constituée de l'association d'au moins deux électrodes par l'intermédiaire d'une solution d'électrolyte. La cellule généralement utilisée pour les études de cinétique électrochimique comporte trois électrodes associées par un ou plusieurs électrolytes. Si la chaîne est parcourue par un courant I, l'électrode où se produit une oxydation est dite anode, l'autre cathode. La différence de potentiel aux bornes de la chaîne : [1]

$$E = E_a - E_c + RI \quad (1)$$

Avec :  $E_a$  : potentiel de l'anode,  $E_c$  : potentiel de la cathode, R : résistance de l'électrolyte, I : courant traversant la cellule, RI est appelé : chutes ohmique dans l'électrolyte.

$$E = E(\text{anode}) - E(\text{cathode}) + RI(\text{chutes ohmique dans l'électrolyte}). [1]$$

### II-1-1 Électrode :

On appelle électrode le système formé par un conducteur électronique en contact avec un électrolyte ionique. On distingue deux types d'électrodes :

- **Électrodes inattaquables** : (appelées aussi électrodes redox), sont constituées d'un métal inerte (Pt, Au, graphite) au contact d'un système oxydo réducteur (deux degrés d'oxydation différents d'un même élément). Le métal de l'électrode ne sert que d'échangeur d'électrons.
- **Électrode attaquant** : Lorsque le métal de l'électrode participe au couple redox, l'électrode est dite attaquant. [2]

### III- Cellules électrochimiques :

La cellule électrochimique est composée de l'association d'un conducteur ionique et à trois électrodes : une électrode de travail, une contre-électrode et une électrode de référence. Le courant passe entre l'électrode de travail et la contre-électrode, la référence servant à contrôler le potentiel. L'électrode de travail est l'électrode sur laquelle le composé étudié se réduit ou s'oxyde. L'électrode de référence est généralement une électrode au calomel saturé noté ECS. Le potentiel de cette électrode, stable dans les milieux organiques, se situe à +1,42 V/ENH. [2]

#### III-1-L'électrode de travail :

L'électrode de travail est celle dont la surface sert de site pour la réaction de transfert d'électrons et est donc le cœur de tous systèmes voltammétriques. Les électrodes de travail les plus utilisées en voltammétrie sont :

1. les électrodes de Hg sous deux géométries différentes : électrode à goutte de Hg pendue (HMDE : Hanging Mercury Drop Electrode); électrode à film de Hg (MFE: Mercurey Film Electrode)
2. les électrodes solides, formées pour la plupart de métaux nobles tels que Au, Pt, Ir ou de carbone vitreux.

#### III-2-L'électrode de référence :

L'électrode de référence est le deuxième composant-clé de toute cellule voltammétrique. Elle possède un potentiel spécifique et constant, ce qui permet d'imposer un potentiel précisément défini à l'électrode de travail. Ceci est important, étant donné que le potentiostat ne permet de contrôler que la différence de potentiel imposé entre deux électrodes. Notons également que de ce fait il est indispensable de mentionner la nature de l'électrode de référence utilisée pour toutes mesures voltammétriques. Les électrodes de référence les plus utilisées, et leurs potentiels standards par rapport à l'électrode standard à hydrogène ( $E = 0$  choisi arbitrairement), sont :

- l'électrode au calomel saturée (ECS) :  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}_{\text{sat}}$ ,  $E_{\text{ECS}} = 241 \text{ mV}$
- l'électrode au chlorure d'argent saturée :  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat}}$ ,  $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat}}} = 199 \text{ mV}$ .

**III-3- L'électrode auxiliaire (contre électrode) :**

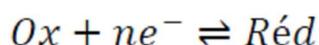
Elle assure le passage et la mesure du courant dans la pile. Elle est usuellement en platine ou en carbone et possède une large surface par rapport à l'électrode de travail.

**III-4- La solution (électrolyte support) :**

La solution contient le solvant (eau), un électrolyte inerte en grande concentration (par ex. : 0,1 mol·L<sup>-1</sup> NaNO<sub>3</sub>) pour assurer le flux de courant dans la solution par transport de ses ions, et le composé à analyser (aussi appelé dépolariseur) qui subit la réaction redox à la surface de l'électrode de travail. Avant d'effectuer une mesure voltammétrique, la solution à étudier est purgée au moyen d'un gaz inerte (N<sub>2</sub>, Ar) afin d'éliminer l'oxygène dissous. Ceci est nécessaire car l'électro-réduction de l'O<sub>2</sub> donne deux vagues de réduction successives aux électrodes d'Hg (correspondant à la réduction d'O<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>O Successivement) qui peuvent masquer les signaux des composés à analyser. [3]

**IV- Approche thermodynamique :**

**IV-1- Loi de Nernst :** Elle s'applique à un équilibre électrochimique de la forme :



Son expression permet de calculer la valeur théorique du potentiel d'équilibre électrochimique d'un système électrode-électrolyte. Si on fait varier les concentrations des substances électroactives, ([Ox] et [Red]), on peut alors appliquer la loi de Nernst en l'écrivant comme si les constituants en solution se comportaient idéalement, permettant de faire intervenir leur concentration à la place de leur activité. La relation de Nernst, à 25°C, s'écrit alors :

$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \text{Log} \frac{[Ox]_{sol}}{[Red]_{sol}}$$

Avec E<sup>0</sup> est le potentiel normal du système redox considéré, n est le nombre des électrons mis en jeu, [Ox]<sub>sol</sub> et [Red]<sub>sol</sub> est la concentration d'espèces en solution. La production d'une réaction électrochimique nécessite la réalisation de conditions rendant le potentiel d'électrode différent du potentiel d'équilibre, c'est-à-dire l'établissement d'un surpotentiel (ou surtension) d'électrode  $\eta = E - E_{eq} \neq 0$ . Cela provoque une évolution du système plus ou moins rapide tendant au rétablissement d'un nouvel état d'équilibre. L'imposition de  $E \neq E_{eq}$  oblige la composition de la solution à se modifier au contact de l'électrode.

On définit alors  $[Ox]_{sur}$  et  $[Red]_{sur}$  les concentrations respectives de  $[Ox]$  et  $[Red]$  à la surface de l'électrode (à l'endroit où a lieu la réaction électrochimique). Ainsi :

- Si  $\eta > 0$ , le potentiel  $E$  imposé et le rapport des concentrations des espèces  $[Ox]_{sur}$  et  $[Red]_{sur}$  va augmenter, le réducteur passe à l'état oxydé par la réaction d'oxydation  $Red - ne^- \rightleftharpoons Ox$  cela se réalise par le transfert d'électrons dans le sens (solution  $\rightarrow$  électrode), qui est alors appelée anode.

- Si  $\eta < 0$ , le potentiel  $E$  imposé et le rapport des concentrations au contact de l'électrode  $[Ox]_{sur}$  et  $[Red]_{sur}$  va diminuer, une partie de l'oxydant va se réduire selon  $Ox + ne^- \rightleftharpoons Red$ ; les électrons sont apportés par l'électrode (vers la solution), alors appelée cathode.

Pour établir la relation entre le courant  $I$ , le potentiel  $E$  et les concentrations,  $[Ox]_{sol}$  et  $[Red]_{sol}$ , nous analysons successivement les paramètres qui régissent le transfert électronique (de charge) et le transport de matière [4].

### V- Production et caractérisation d'une réaction électrochimique :

La connaissance des caractéristiques fondamentales d'une réaction électrochimique se fait au moyen de la mesure des variations du courant en fonction du potentiel appliqué aux bornes d'une cellule d'électrolyse. La détermination expérimentale de la relation entre le courant et le potentiel d'électrode se traduit par l'obtention de figures appelées voltampérogrammes. Elle est l'objet de la voltampérométrie. Pour faire varier le potentiel de l'électrode indicatrice, il faut qu'elle soit associée à une autre électrode pour constituer une cellule d'électrolyte. Les électrodes sont connectées à un circuit extérieur (potentiostat), permettant d'imposer un courant d'électrolyse et de contrôler le potentiel de l'électrode. Lorsqu'une surtension  $\eta$  est imposée à l'électrode  $E \neq E_{eq}$ , le passage du courant d'électrolyte provoque une modification des concentrations des espèces  $Ox$  et  $Red$  à la surface de l'électrode. Dans ce cas d'une réaction électrochimique rapide, c'est-à-dire pour laquelle les cinétiques de transfert de charge et réactions chimiques sont très rapides, les concentrations à l'électrode respectent l'équation de Nernst 3. [5]

#### V-1-Composants et principes de la Voltampérométrie cyclique :

La polarographie est l'étude par voie électrochimique de Réductions et d'oxydations d'espèces en solution au moyen d'électrode à goutte de Mercure (EGM), cette méthode est

donc basée sur l'interprétation de courbes intensité-potentiel. Cette électrode présente beaucoup d'avantages :

- Elle est liquide à température ordinaire.
- Elle permet des réductions à des potentiels très négatifs par rapport à L'électrode de référence usuelle comme celle au calomel saturé en Raison de la forte surtension de dégagement de l'hydrogène.
- Elle est renouvelée de manière reproductible à chaque chute de la goutte de Mercure. [6]

La voltampérométrie cyclique, plus communément appelée voltamétriecyclique, est une des méthodes électrochimiques les plus efficaces pour caractériser les réactions de transfert de charges.

Il est à rappeler que la voltammétrie est une méthode d'électro analyse basée sur la mesure du flux de courant résultant de la réduction ou de l'oxydation des composés présents en solution sous l'effet d'une variation contrôlée de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques. [7]

### **V-2-Variation du potentiel et mesure du courant :**

En voltammétrie, le potentiel E appliqué à l'électrode de travail est varié en fonction du temps et le courant i est mesuré en fonction du potentiel E. Les courbes  $i = f(E)$  obtenues sont appelées voltammogrammes (ou voltampérogrammes).Le potentiel appliqué est en fait décrit par une courbe  $E=f(t)$ ; l'allure de cette courbe confère à la voltammétrie sa spécificité (linéaire, cyclique, à ondes carrées, à ondes pulsées...). [8]

### **II.2.2. Voltampérometrie cyclique à balayage linéaire :**

La voltammétrie cyclique à balayage linéaire est une méthode transitoire dans laquelle l'électrode de travail est soumise à un potentiel qui varie linéairement au cours du temps, suivant la relation :  $E = E_i + \epsilon vt$

$E_i$  : représente le potentiel initial auquel est soumise l'électrode de travail.

v : vitesse de balayage (vitesse de variation du potentiel).

t : le temps.

$\epsilon = + 1$  lorsque l'électrode de travail subit une oxydation.

$\epsilon = - 1$  lorsqu'elle se réduit [9].

Le balayage des potentiel s'effectue de façon cyclique a vitesse constante (répétitif avec une vitesse (0.1v à plusieurs volts), après avoir balayé vers les potentiels anodique et réaliser une

oxydation, on inverse le sens de variation du potentiel pour effectuer une exploitation vers les potentiels cathodiques.

Si le balayage est suffisamment rapide le produit aussi formé à l'aller est encore présent au balayage retour et peut se réduire on enregistre donc sur le voltamogramme les courbes de polarisations anodique et cathodique (dites Voltamogrammes cycliques).

La rapidité de vitesse de balayage donne une bonne résolution et reproductibilité des résultats car l'aller et le retour nettoient la surface de l'électrode de travail.

La Figure I représente une courbe typique de processus réversible (système. rapide). Observés par voltamétrie cyclique. [10]

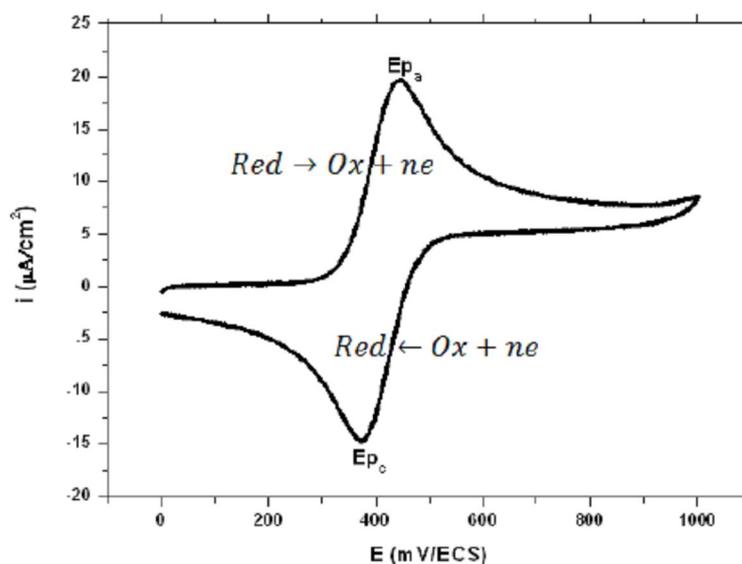
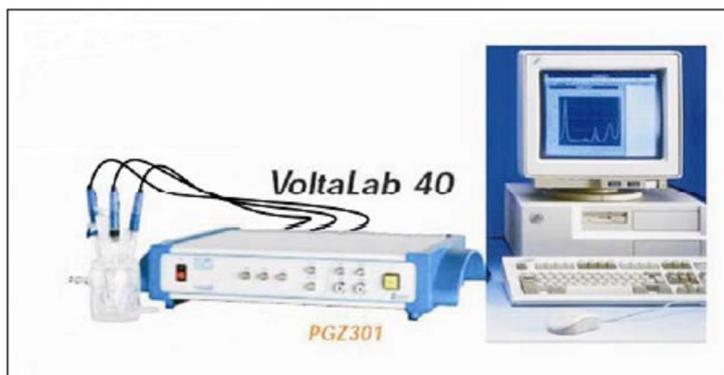


Figure I représentation d'un voltamogramme [10]

### III-2- Conditions expérimentales :

Les essais électrochimiques ont été réalisés par Mr Le Professeur Abdelatif REGUIG au laboratoire de Biologie de l'université Aboubakr BelKaid de Tlemcen. Les courbes voltampérométriques ou voltamogrammes ont été réalisées en utilisant un montage à 3 électrodes, à 25°C. L'électrode de travail est un disque de carbone vitreux. L'électrode de référence est une électrode au calomel à KCl saturé, et l'électrode auxiliaire est constituée d'un disque de platine.

Le dispositif engage un potentiostat Radiomètre PGZ 301, relié à un micro-ordinateur piloté par le logiciel Voltmaster 4. Figure II



**Figure II :** Montage d'un dispositif expérimental de la voltamétrie cyclique

**a- Solvant:**

Après plusieurs essais on a choisi DMF-N(But)<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> 0,1M comme solvant.

**b- Electrolyte support :**

L'électrolyte support a comme but d'assurer la conductivité électrique dans la solution à étudier. L'électrolyte support utilisé dans notre étude est le DMF-N(But)<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> 0,1M

Pour tous nos essais électrochimiques, on a fixé les conditions opératoires suivantes qui ont conduits à une bonne reproductibilité des mesures électrochimiques.

Potentiel minimum : 0 mV Potentiel maximum : + 1000 mV

Vitesse de balayage : variée. Courant 1 : - 25 mA Courant 2 : +25 mA

Lors de l'expérience le potentiel initial  $E_i$  est choisi égal à zéro pour qu'aucune réaction ne se produise sur l'électrode de travail. On procède par application d'un balayage cyclique de potentiel, c'est à dire un potentiel variant linéairement avec le temps de façon positive et variant de façon inverse après un potentiel final jusqu'à revenir au potentiel initial.

En même temps, on enregistre la réponse du système par une courbe  $i = f(E)$  caractéristique (courbe intensité-potentiel) de l'espèce électroactive. Cette courbe permet de connaître les potentiels d'oxydations ( $E_{pa}$ ) et de réductions ( $E_{pc}$ ), ainsi que les intensités des courants des pics ( $i_{pc}$  et  $i_{pa}$ ) de l'espèce étudiée, figure III.

Au début de l'application du potentiel, le courant imposé est faible, car il n'y a pas de réaction rédox. Lorsqu'on augmente le potentiel imposé, la réaction d'oxydation devient favorable et les espèces réduites à proximité de l'électrode sont oxydées avec transfert d'électron à l'électrode de travail, entraînant la diffusion d'espèces réduites vers l'électrode.

Au fur et à mesure que le potentiel imposé augmente, le transfert d'électron devient de plus en plus favorable et rapide. L'intensité du courant détecté augmente. Cette augmentation atteint

un maximum ( $E_{pa}$ ) car il y a un appauvrissement progressif en réactif de la solution au voisinage de l'électrode et le phénomène de diffusion des espèces réduites devient limitant.

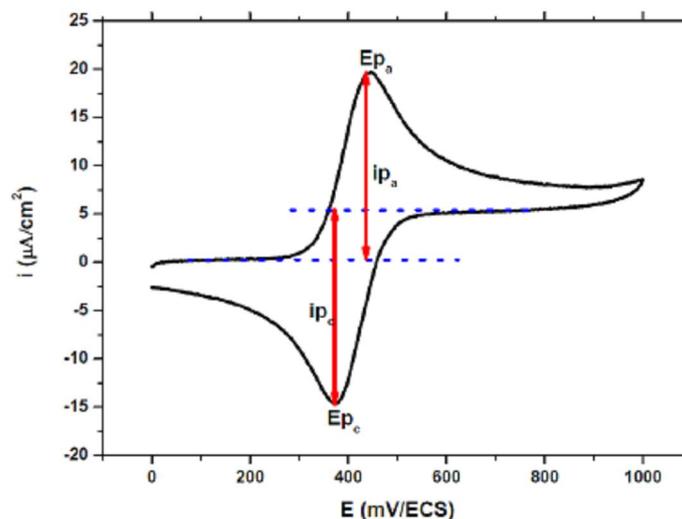


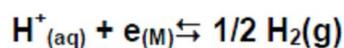
Figure III

#### c- Calcul des Energies d'orbitales frontières électrochimique :

Théoriquement, l'énergie de l'orbitale haute occupée(HOMO) est égal au potentiel d'ionisation PI; énergie nécessaire pour céder un électron depuis le niveau HOMO. Alternativement, l'énergie de l'orbitale basse vacante(LUMO) est égale à l'affinité électronique AE, énergie nécessaire pour l'acceptation d'un électron dans le niveau LUMO. [11]

#### d- Echelle de potentiel standard/ESH et échelle de l'électron au niveau du vide

En électrochimie, les potentiels des demi-piles sont indiqués par rapport à l'ESH, électrode standard à hydrogène où le potentiel standard est pris égal à 0 par convention et qui est le siège de la demi-réaction rédox :



Par convention pour l'ESH, le potentiel électrochimique des électrons (égal à l'énergie de Fermi) est :

$$\mu_{e(M)} = - F\Phi_S^\circ = - 428 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

L'énergie de Fermi s'exprimant en eV (1 eV = 96485 kJ.mol<sup>-1</sup>) :

$$E_F = - F\Phi^{\circ}_S = - 4,44 \text{ eV}$$

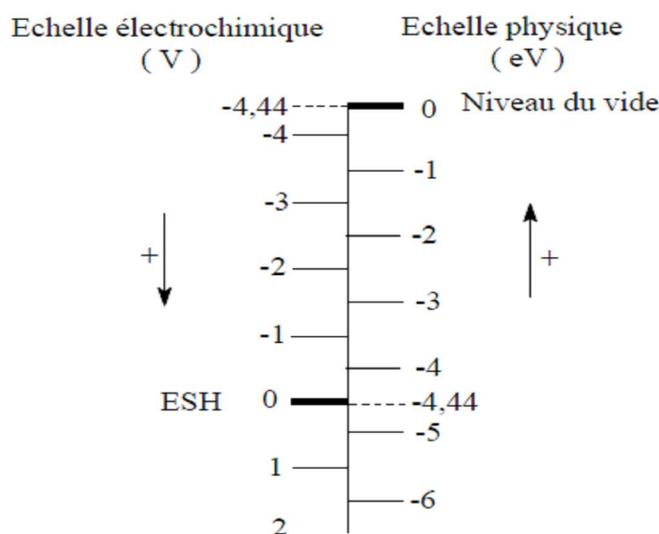
En ce qui concerne les électrodes de potentiel réversible  $E^{\circ}$ , on peut définir une échelle d'énergie des électrons qui correspond donc à celle des potentiels standard de réaction d'électrode, par rapport à l'ESH, comme suit :

$$E_F = - FE^{\circ} - 4,44 \text{ eV}$$

La comparaison entre les  $E^{\circ}$  en V par rapport à l'ESH et les énergies de Fermi correspondantes des électrons dans le métal, mesurées en eV par rapport au niveau du vide est donnée dans la figure ci-après. Elle fournit alors une comparaison entre l'échelle électrochimique des potentiels standards et l'échelle physique des potentiels.

$$\mu_{e(M)} / F = \Phi^{\circ}_S = - 4,44 \text{ V}$$

Ainsi, le potentiel standard à hydrogène est égal à  $- 4,44 \text{ V}$  sur l'échelle physique des potentiels. [12]



**Figure IV** : Comparaison des échelles de potentiel de l'ESH et de l'énergie de l'électron au niveau du vide

#### e- Energie d'orbitale frontière électrochimique :

La voltamétrie cyclique est une approche facile et efficace pour évaluer la position des niveaux d'énergie de la HOMO et de la LUMO. Elle fournit quant à elle, des informations directes des potentiels de l'oxydation et de la réduction d'un composé donné. En effet, l'oxydation correspond à l'arrachement d'un électron du niveau d'énergie de la HOMO et la réduction, à l'ajout d'un électron au niveau d'énergie de la LUMO.

Lors des mesures, le courant augmente à partir du transfert d'électrons entre les niveaux d'énergie de l'électrode et les niveaux moléculaires du composé.

Les potentiels de début d'oxydation et de réduction du composé peuvent être corrélés au PI et à l'AE selon la relation empirique proposée par Bredas et coll. [12]

Les potentiel d'oxydation des composés en question, en l'occurrence les dérivés d'hydrazone, est déterminé par voltamétrie cyclique. L'énergie de la HOMO peut être déterminée à partir du potentiel de début de la première oxydation. Ce potentiel de début ou E onset est déterminé à l'intersection des deux tangentes tracées entre la ligne de base de courant de la double couche et la ligne correspondant à la montée du courant lors de l'oxydation.

A partir des voltamogrammes, en traçant les tangentes et en déterminant les valeurs de potentiels Eonset à leurs intersections, la HOMO est calculée

Selon :

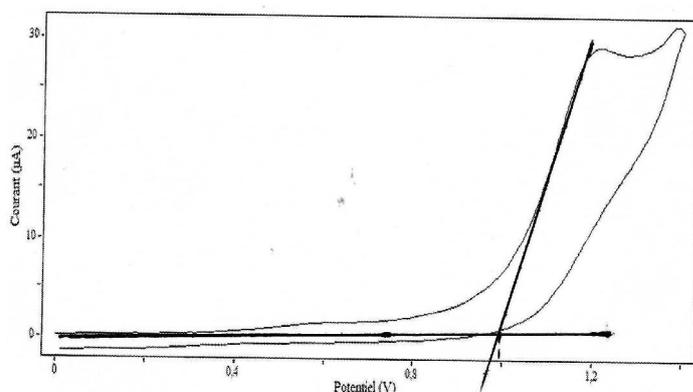
$$\text{HOMO} = -(4.4 + E_{\text{réf}} + E_{\text{ox onset}}) \quad (1)$$

Avec le potentiel de l'électrode de référence est de 0.241 V par rapport à l'ESH [13]

### Résultats et discussions:

Notre étude est portée alors sur quelques dérivés d'hydrazone, à savoir : H2L1(BSH), H2L2(SBSH), H2L3(HNBSH), H2L4(PTSH),  $[\text{Cu}_2(\text{HL}_1)_2(\text{OAc})_2]$ ,  $[\text{Cu}(\text{HL}_3)_2]$ ,  $[\text{Cu}(\text{HL}_2)_2]$ ,  $[\text{Cu}(\text{HL}_4)_2]$ .

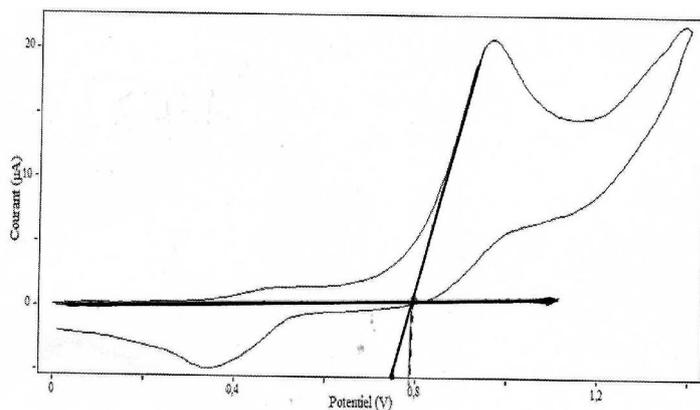
Pour ces Huit composés (Ligands et complexes de cuivre dérivés d'hydrazone), nous avons déterminé expérimentalement leurs énergie potentiels, en déterminant, bien évidemment les énergies de la HOMO. Les résultats ainsi obtenus sont présentés ci-après :



$$E_{\text{ox onset}} = 0,99 \text{ V}$$

$$E_{\text{HOMO}} = -5,64 \text{ eV}$$

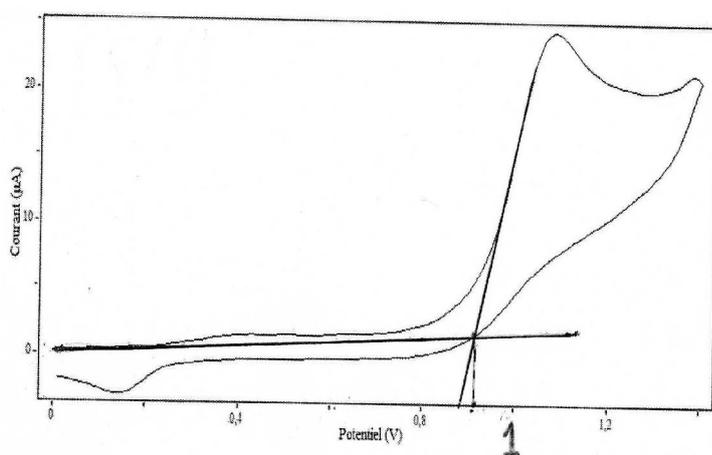
*Voltamogramme Cyclique de H<sub>2</sub>L<sub>1</sub> 1mM dans le DMF-N(Bu)<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> 0,1M à vitesse de balayage de 100mV/s*



Voltammogramme Cyclique de  $H_2L_2$  1mM dans le  $DMF-N(Bu)_4ClO_4$  0,1M à vitesse de balayage de 100mV/s

$$E_{\text{ox onset}} = 0,79V$$

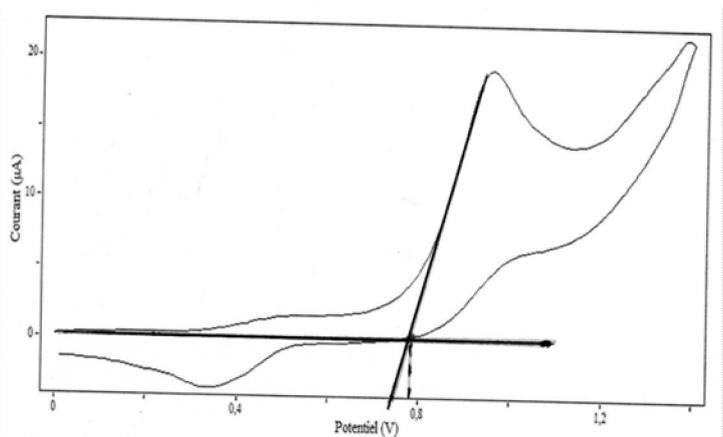
$$E_{\text{HOMO}} = -5,431 \text{ eV}$$



Voltammogramme Cyclique de  $H_2L_3$  1mM dans le  $DMF-N(Bu)_4ClO_4$  0,1M à vitesse de balayage de 100mV/s

$$E_{\text{ox onset}} = 0,9 V$$

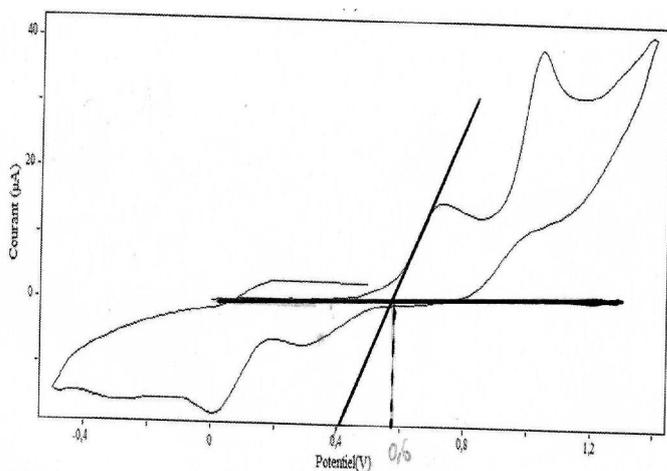
$$E_{\text{HOMO}} = -5,55 \text{ eV}$$



Voltammogramme Cyclique de  $H_2L_4$  1mM dans le  $DMF-N(Bu)_4ClO_4$  0,1M à vitesse de balayage de 100mV/s.

$$E_{\text{ox onset}} = 0,78 V$$

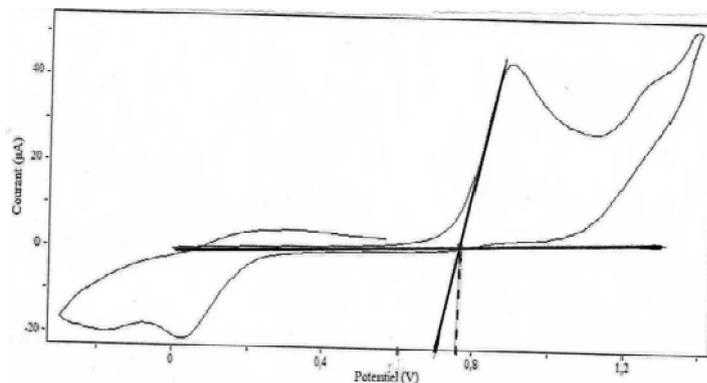
$$E_{\text{HOMO}} = -5,421 \text{ eV}$$



Voltamogramme Cyclique de  $[Cu(HL_2)_2]$  1mM dans le  $DMF-N(But)_4ClO_4$  0,1M à vitesse de balayage de 100mV/s

$$E_{ox\ onset} = 0,572\ V$$

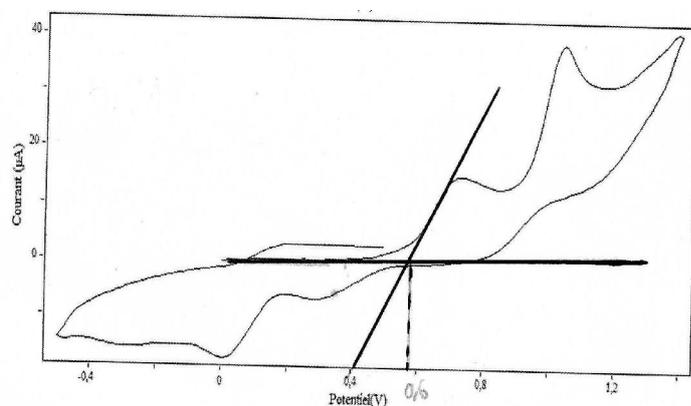
$$E_{HOMO} = -5,213\ eV$$



Voltamogramme Cyclique de  $[Cu_2(HL_1)_2(OAc)_2]$  1mM dans le  $DMF-N(But)_4ClO_4$  0,1M à vitesse de balayage de 100mV/s, (0 → 1400 → -300 mV)

$$E_{ox\ onset} = 0,75\ V$$

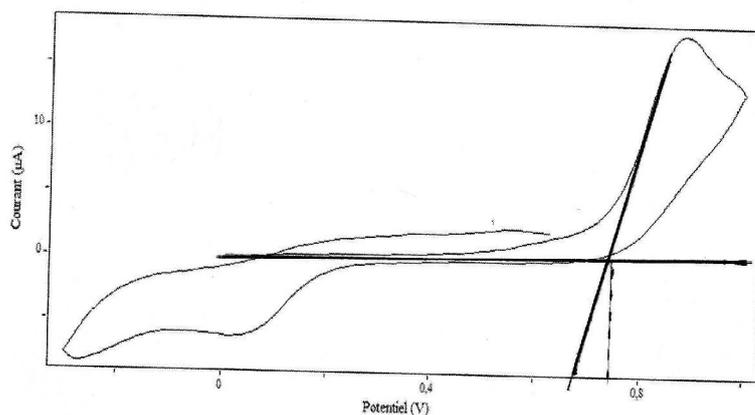
$$E_{HOMO} = -5,391\ eV$$



Voltamogramme Cyclique de  $[Cu(HL_2)_2]$  1mM dans le  $DMF-N(But)_4ClO_4$  0,1M à vitesse de balayage de 100mV/s

$$E_{ox\ onset} = 0,57\ V$$

$$E_{HOMO} = -5,211\ eV$$



$$E_{\text{ox onset}} = 0,74 \text{ V}$$

$$E_{\text{HOMO}} = -5,384 \text{ eV}$$

*Voltammogramme Cyclique de  $[\text{Cu}(\text{HL}_3)_2]$  1mM dans le  $\text{DMF-N}(\text{But})_4\text{ClO}_4$  0,1M à vitesse de balayage de 100mV/s*

Nous proposons alors, dans le chapitre suivant, de calculer théoriquement au niveau HF l'énergie de l'orbitales haute occupée HOMO pour les différents composés étudiés expérimentalement et comparer dans le mesure du possible les résultats obtenus théoriquement à ceux issus de l'expérience.

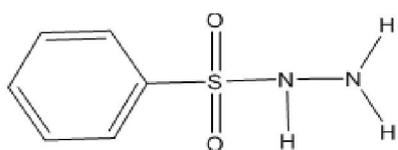
## Références

- [1]:Jean-Claude Catoné Techniques de l'Ingénieur, traité Constantes physicochimiques,p 800.
- [2]: Fethi Bedioui, Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation, p126.
- [3] M. Vilas-Boas, E.M. Pereira, C. Freire, A.R. Hillman, Journal of Electroanalytical Chemistry, 538, 47, (2002).
- [4]:Fabien Miomandre, Saïd Sadki, Pierre Audebert et Rachel Méallet-Renault, Electrochimie : Des concepts aux applications, Paris, Dunod, 2011, 2e éd., 409 p. (ISBN 978-2-10-056654-9), p. 161-162
- [5]: A. Laforgue. Thèse de doctorat, université Paris XII- val demarne, (2001).
- [6]: G. CHARLOT, J.BADOZ-LAMBLING, B. TREMILLON - Les réactions Electrochimiques. MASSON – 1959.
- [7]: B. Trémillon, Electrochimie analytique et réactions en solution, Tome 2, p.83, Masson (Paris), 1993.
- [8]: RANGLES J. E. Trans. Farad. Soc., -44, 327, (1948).
- [9]: A. Sevcik, Coll. Czech. Chem. Com. 13, 349, (1948).
- [10] : R.S. Nicholson et I. Shain, Anal. Chem. 36, 706, (1964).
- [11] : H. Matsuda et Y. Ayabe, Zeit. Elektrochem. 59, 494, (1955).
- [12]: J.L. Bredas, R. Silbey, D.X. Boudreux, R.R. Chance, J. Am. Chem. Soc., 105 (1983) 6555
- [13]: F. Brovelli1, B. L. Rivas, J. C. Bernède, M. A. del Valle, F. R. Díaz,Y. Berredjem, Polymer Bulletin 58, 521–527 (2007).

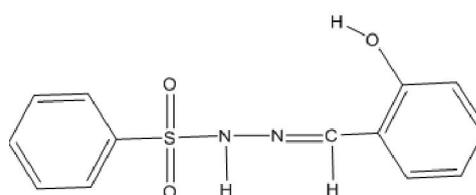
## Etude théorique de quelques dérivés d'hydrazone :

### I- Introduction :

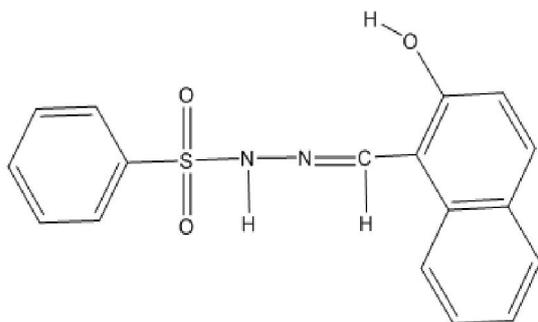
Dans ce Chapitre, nous présentons les résultats de calcul de chimie quantique concernant la structure et quelques propriétés électroniques, en l'occurrence le potentiel d'ionisation, des ligands dérivés d'hydrazones. Pour la clarté de l'écriture, nous avons désigné nos composés par H<sub>2</sub>L<sub>1</sub>, H<sub>2</sub>L<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>L<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>L<sub>4</sub> qui correspondent respectivement à : Benzènesulfonylhydrazine, Benzènesulfonylhydrazone de salicylaldehyde, Benzène sulfonylhydrazone de l'hydroxy-2, naphthaldehyde-1 et p-toluènesulfonylhydrazine.



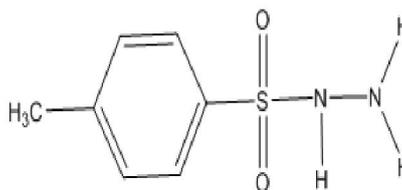
structure moléculaire du ligand H<sub>2</sub>L<sub>1</sub>



structure moléculaire du ligand H<sub>2</sub>L<sub>2</sub>



structure moléculaire du ligand H<sub>2</sub>L<sub>3</sub>



structure moléculaire du ligand H<sub>2</sub>L<sub>4</sub>

### II- Détails de calculs

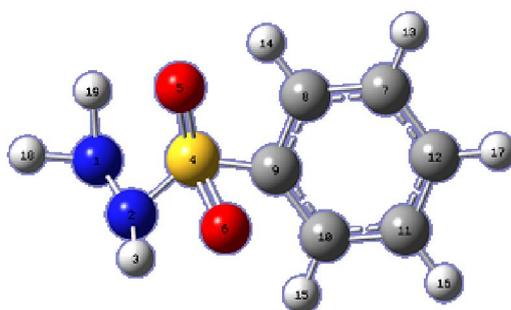
Dans un premier temps, nous avons entrepris des calculs d'optimisation de géométrie de ces composés, en utilisant la méthode Hartree-Fock avec les deux bases 6-31G(d) et 6-31G(d,p), et ceci dans l'objectif de déterminer leurs structures les plus stables. On s'est attaché, dans un second temps, au calcul théorique du potentiel d'ionisation des composés étudiés.

Nous avons alors calculé les énergies de la HOMO, en utilisant les mêmes niveaux de calculs. Les résultats ainsi obtenus ont été bien évidemment comparés à ceux déterminés expérimentalement en utilisant la voltamétrie cyclique. Tous les calculs ont été faits par le software Gaussian09. Les géométries d'équilibre ont été visualisées à l'aide de programme Gaussview 05 qui permettent de générer un arrangement tridimensionnel servant de point de départ à l'optimisation de géométrie au niveau quantique.

### III- Etude de la géométrie des ligands d'hydrazone :

#### III-1-Benzènesulfonylhydrazine (BSH, H2L1) :

La figure suivante montre la géométrie la plus stable de H2L1, en utilisant le niveau HF/6-31G(d).



**Figure1** .structure optimale du ligand H<sub>2</sub>L<sub>1</sub> par la méthode HF/6-31G\*

Les paramètres géométriques de la structure optimale de ce ligand sont récapitulés dans le tableau suivant :

**Tableau.1:** distances optimales (en Angstrom), angles et angles dièdres (en degré) du ligand H2L1 optimisées aux niveaux HF.

	HF /6-31G*	HF /6-31G**
C <sub>9</sub> S <sub>4</sub>	1,76	1.64
S <sub>4</sub> O <sub>5</sub>	1.42	1.42
S <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	1,68	1.68
N <sub>1</sub> N <sub>2</sub>	1.68	1.38
N <sub>1</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	112,40	112.04
N <sub>2</sub> S <sub>4</sub> C <sub>9</sub>	112.04	100.10
O <sub>6</sub> S <sub>4</sub> O <sub>5</sub>	99.82	120.00
N <sub>1</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub> C <sub>9</sub>	-163.23	-162,90

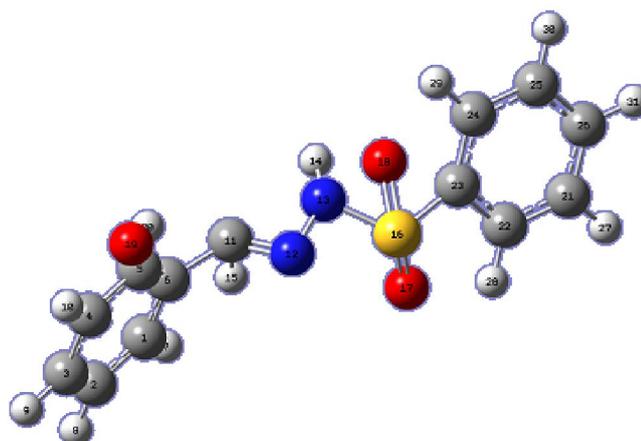
Il n'a malheureusement pas été possible de comparer les géométries calculées avec l'expérience. En revanche, nous pouvons comparer entre les méthodes de calculs utilisées. Nous remarquons d'abord que les structures représentées à l'aide de la méthode HF avec les deux bases sont tout à fait semblables, menant à des valeurs structurales comparables.

Nous remarquons aussi que la distance C-S est de l'ordre de 1,76 Å, elle correspond bien à une liaison C-S simple qui vaut typiquement 1,73 Å dans les thiophènes. Quant à la distance S-O, elle vaut 1,42 Å, rappelons que cette dernière est de l'ordre de 1,48 Å dans une liaison S=O double typique. En ce qui concerne la liaison N-N, sa longueur est de l'ordre de 1,38 Å, signalons qu'une simple liaison N-N typique a pour valeur 1,45 Å.

Mise à part la distance C<sub>9</sub>-S<sub>4</sub>, l'ajout d'une orbitale de polarisation p à l'hydrogène ne modifie pratiquement pas les distances obtenues avec la base 6-31G(d), alors qu'il n'affecte que très peu les angles et les angles dièdres.

### III-2- Benzènesulfonylhydrazone de salicylaldehyde(H2L2).

La numérotation des différents atomes de Benzènesulfonylhydrazone de salicylaldehyde(H2L2) est donnée dans la figure ci-après.



**Figure.2.** Structure optimale du ligand H<sub>2</sub>L<sub>2</sub> par la méthode HF/6-31G\*

Le tableau ci-dessous regroupe les principaux paramètres géométriques de la structure optimale de ce ligand.

**Tableau.2:**distances optimales (en Angstrom), angles et angles dièdres (en degré) du ligand H2L2optimisées aux niveaux HF.

	HF /6-31G*	HF /6-31G**
N <sub>12</sub> N <sub>13</sub>	1.38	1.37
N <sub>13</sub> S <sub>16</sub>	1.68	1.67
N <sub>12</sub> C <sub>11</sub>	1.27	1.26
C <sub>6</sub> C <sub>11</sub>	1.47	1.47
C <sub>5</sub> O <sub>19</sub>	1.33	1.33
O <sub>19</sub> H <sub>20</sub>	1.08	1.07
S <sub>16</sub> O <sub>17</sub>	1.44	1.42
S <sub>16</sub> C <sub>23</sub>	1.64	1.63
N <sub>12</sub> N <sub>13</sub> S <sub>16</sub>	112.04	110.10
N <sub>12</sub> N <sub>13</sub> C <sub>11</sub>	117.88	118.13
C <sub>5</sub> O <sub>19</sub> H <sub>20</sub>	42.588	42.58
O <sub>17</sub> S <sub>16</sub> O <sub>18</sub>	120	119.479
N <sub>12</sub> S <sub>16</sub> C <sub>23</sub>	128.467	128.46
N <sub>12</sub> C <sub>11</sub> C <sub>6</sub>	123.12	122.67
S <sub>16</sub> N <sub>13</sub> N <sub>12</sub> C <sub>11</sub>	80.59	73.966
N <sub>12</sub> N <sub>13</sub> C <sub>11</sub> C <sub>6</sub>	177.048	-177.04
N <sub>12</sub> N <sub>13</sub> S <sub>16</sub> C <sub>23</sub>	-163.23	-174.1519
C <sub>1</sub> C <sub>6</sub> C <sub>5</sub> O <sub>19</sub>	0.48988	--0.47988

A notre connaissance, aucune structure RX n'a été établie pour ce ligand. La comparaison entre les structures optimisées, à l'aide de la méthode HF avec les deux bases 6-31G(d) et 6-31G(d,p), révèle une certaine cohérence entre elles, avec des longueurs de liaison très proches.

En effet, la méthode HF/6-31G(d) prévoit que la distance N<sub>12</sub>N<sub>13</sub> est de l'ordre de 1.38 Å et 1.37 Å, en utilisant les bases 6-31G(d) et 6-31G (d,p), respectivement. D'autre part, la distance C<sub>6</sub>-C<sub>11</sub> vaut 1,47 Å, elle est intermédiaire entre une liaison simple C-C (1,53 Å) et une liaison double C-C (1,34 Å). Ceci peut être dû à la conjugaison du système.

Des calculs théoriques antérieurs, d'optimisation de géométrie ont été effectués sur le même ligand en utilisant les deux méthodes de calculs HF et DFT(B3LYP) avec les deux bases 3-21G(d) et 6-31G(d). Les résultats obtenus avec la méthode HF/6-31G(d) se concordent bien avec nos résultats. Cependant, nous avons bien remarqué que la méthode HF/6-31G(d) donne des résultats souvent courtes par rapport à ceux donnés par la DFT. En effet, Dans l'article de Andzelm et Wimmer[1], la méthode HF donne des résultats souvent sous estimés de 0,011 Å, cependant, la DFT avec la fonctionnelle B3LYP et la base 6-31G(d) surestime la distance de 0.013 Å. Là encore, l'ajout de l'orbitale de polarisation p à l'hydrogène n'a pas semblé apporter grand-chose.

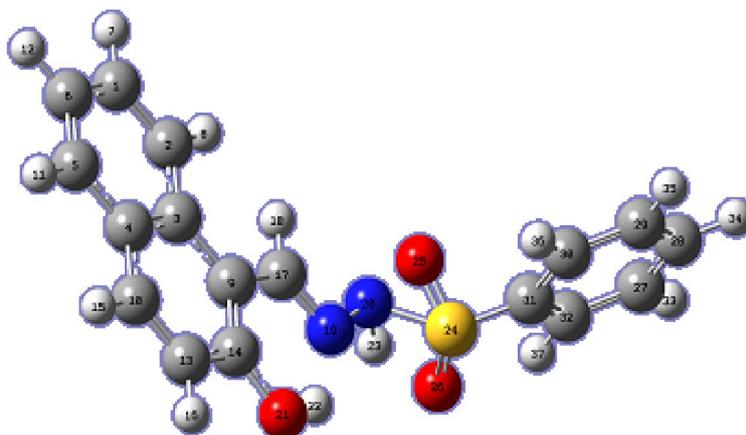
Quant aux angles  $\angle N_{12}N_{13}C_{11}$ ,  $\angle O_{17}S_{16}O_{18}$ ,  $\angle N_{12}C_{11}C_6$ , la méthode HF avec les deux bases 6-31G(d) et 6-31G(d,p) donnent des valeurs proches de  $120^\circ$ . En effet, elles sont comprises dans l'intervalle [117.88- 123.12], avec la méthode HF/6-31G(d) et dans l'intervalle [118.13- 122.67], avec la méthode HF/6-31G (d, p).

Nos résultats confirment que les atomes  $N_{12}, N_{13}, C_{11}, C_6$  et  $N_{12}, N_{13}, S_{16}, C_{23}$  présentent une faible déviation par rapport aux plans  $N_{12}N_{13}C_{11}C_6$  et  $N_{12}N_{13}S_{16}C_{23}$ , puisque les valeurs des angles dièdres  $N_{12}N_{13}C_{11}C_6$  et  $N_{12}N_{13}S_{16}C_{23}$  sont de l'ordre de  $-177.048^\circ$  et  $-174.1519^\circ$ , respectivement.

Il est fort intéressant de signaler que nos résultats sont en bon accord avec ceux trouvés dans la littérature pour des molécules similaires [2-4].

### III-3- Benzènesulfonylhydrazone de l'hydroxy-2, naphthaldéhyde-1(H2L3) :

On donne dans la figure ci-dessous, la numérotation des différents atomes de Benzène sulfonylhydrazone de l'hydroxy-2, naphthaldéhyde-1(H2L3)



**Figure.3.** Structure optimale du ligand H2L3 par la méthode HF/6-31G\*

Les paramètres géométriques de la structure optimale de ce ligand sont regroupés dans le tableau suivant :

**Tableau.3:** distances optimales (en Angstrom), angles et angles dièdres (en degré) du ligand H2L3 optimisées aux niveaux HF.

	HF/6-31G(d)	HF/6-31G (d, p)	Exp [6]
N <sub>19</sub> N <sub>20</sub>	1.40	1.38	1.39
N <sub>20</sub> S <sub>24</sub>	1.39	1.37	1.65
N <sub>19</sub> C <sub>17</sub>	1.28	1.27	1.28
C <sub>17</sub> C <sub>9</sub>	1.46	1.45	1.45
C <sub>14</sub> O <sub>21</sub>	1.34	1.32	1.36
O <sub>21</sub> H <sub>22</sub>	0.98	0.96	0.82
S <sub>24</sub> O <sub>26</sub>	1.47	1.46	1.43
S <sub>24</sub> C <sub>31</sub>	1.79	1.78	1.76
N <sub>19</sub> N <sub>20</sub> S <sub>24</sub>	114.16	113.49	113.3
N <sub>19</sub> N <sub>20</sub> C <sub>17</sub>	117.60	112.05	117.6
C <sub>14</sub> O <sub>21</sub> H <sub>22</sub>	111.50	110.82	109.5
O <sub>25</sub> S <sub>24</sub> O <sub>26</sub>	100.01	113.98	120
N <sub>20</sub> S <sub>24</sub> C <sub>31</sub>	123.20	121.64	106.8
N <sub>19</sub> C <sub>17</sub> C <sub>9</sub>	123.55	122.88	121
S <sub>24</sub> N <sub>19</sub> N <sub>20</sub> C <sub>17</sub>	-164.60	-162.87	173.1
N <sub>19</sub> N <sub>20</sub> C <sub>17</sub> C <sub>9</sub>	179.73	178.73	-179.4
N <sub>19</sub> N <sub>20</sub> S <sub>24</sub> C <sub>31</sub>	-79.00	-78.36	-62.1
C <sub>17</sub> C <sub>9</sub> C <sub>14</sub> O <sub>21</sub>	0.28	0.27	-1.0

Il nous semble intéressant de comparer les paramètres géométriques calculés aux données expérimentales issues d'une analyse cristallographique.

Rappelons que l'écart relatif  $\Delta$ , pour un paramètre géométrique X est donné par la relation:

$$\Delta = \frac{|X_{théo} - X_{exp}|}{X_{exp}} \times 100 \quad (1)$$

L'analyse de nos résultats montre que la méthode HF/6-31G\* sous-estime les distances N<sub>20</sub>S<sub>24</sub> et C<sub>14</sub>O<sub>21</sub> par 15,76% et 1,47%, respectivement. tandis qu'elle surestime les distances N<sub>19</sub>N<sub>20</sub>, C<sub>17</sub>C<sub>9</sub>, O<sub>21</sub>H<sub>22</sub>, S<sub>24</sub>O<sub>26</sub> et S<sub>24</sub>C<sub>31</sub> par 0,72%, 0,69%, 19,51%, 2,79% 1,70%, respectivement. Concernant la distance N<sub>19</sub>C<sub>17</sub>, nos calculs prédisent la même valeur que celle déterminée expérimentalement.

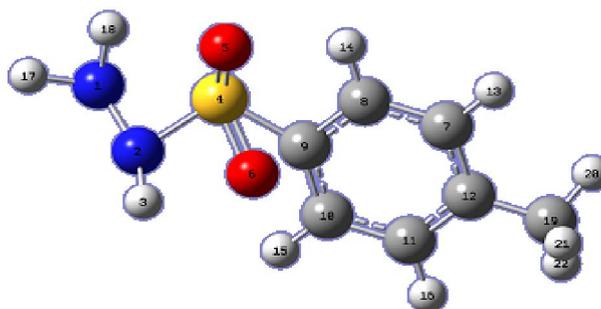
Nous pouvons aussi remarquer que les angles expérimentaux sont bien reproduits par la méthode HF avec les deux bases utilisées. En effet, l'erreur obtenue ne dépasse pas 2.11% à l'exception de l'angle O<sub>25</sub>S<sub>24</sub>O<sub>26</sub> qui est sous-estimé de 16.66 % et de l'angle N<sub>20</sub>S<sub>24</sub>C<sub>31</sub> qui est sur-estimé de 15.35 %.

A propos les angles dièdres, les résultats expérimentaux ne sont pas bien reproduits par le niveau de calcul utilisé, puisqu'une nette différence a été obtenue entre les valeurs théoriques et expérimentales dans ces des angles  $S_{24}N_{19}N_{20}C_{17}$ ,  $N_{19}N_{20}C_{17}C_9$  et  $C_{17}C_9C_{14}O_{21}$ .

L'augmentation de la base 6-31G(d) par l'ajout de l'orbitale de polarisation p n'affecte pas les distances et les angles alors qu'elle influe d'une manière remarquable les angles dièdres.

#### III-4- p-toluènesulfonylhydrazine (PTSH, $H_2L_4$ ):

Pour le p-toluènesulfonylhydrazine (PTSH,  $H_2L_4$ ), nous avons adopté la numérotation donnée dans la figure suivante, pour caractériser ses différents atomes.



**Figure.4.** Structure optimale du ligand  $H_2L_4$  par la méthode HF/6-31G\*

Les distances, exprimées en Angstrom, les angles et les angles dièdres en degré concernant les géométries optimales de ce ligand, sont dressés dans le tableau suivant :

**Tableau. 4:** distances optimales (en Angstrom), angles et angles dièdres (en degré) du ligand  $H_2L_4$  optimisé aux niveaux HF.

	HF /6-31G*	HF /6-31G**
$C_9S_4$	1,764	1.64
$S_4O_5$	1,424	1.42
$S_4N_2$	1,678	1.68
$N_1N_2$	1,381	1.38
$C_{12}C_{19}$	1,466	1.395
$N_1N_2S_4$	112,4	112.04
$N_2S_4C_9$	100,05	99.82
$O_6S_4O_5$	125,04	120.03
$C_7C_{12}C_{19}$	120,008	120.007
$N_1N_2S_4C_9$	-163.23	-162.9

Nous n'avons pas pu comparer nos résultats avec l'expérience puisqu'aucune donnée RX n'étant disponible à propos ce ligand. A l'exception de la distance C<sub>9</sub> S<sub>4</sub>, les distances optimales obtenues par les deux bases au niveau HF se comparent généralement entre elles. Il en est de même pour les angles et les angles dièdres. Généralement, l'ajout d'une orbitale de polarisation p à l'hydrogène ne modifie pratiquement pas les distances, les angles et les angles dièdres obtenues avec la base 6-31G(d).

L'une des questions fondamentales de la chimie est de comprendre l'action d'un substituant sur un substrat donné. Le fait de remplacer un atome d'hydrogène par un autre atome ou par un groupement d'atomes va en effet induire de nombreux changements pour le substrat considéré, plus particulièrement sur sa géométrie d'équilibre (longueur de liaisons, paramètres angulaires). La comparaison des résultats théoriques de différents ligands étudiés dans ce chapitre montre que l'effet de différents substituant n'influe pas de manière significative sur les paramètres géométrique de la structure de base.

Après avoir analysé les paramètres géométriques des structures les plus stables de différents composés étudiés, nous nous intéressons, dans un second temps, à la détermination de leurs propriétés électroniques et plus particulièrement au calcul de l'énergie de la HOMO et donc la détermination théorique du potentiel d'ionisation.

#### IV-I-Calcul de l'énergie de la HOMO des ligands d'hydrazone :

Dans la mesure de déterminer théoriquement le potentiel d'ionisation de composés en question, nous proposons de calculer théoriquement les valeurs énergétiques de orbitale frontière haute occupée(HOMO), à l'aide de différents niveaux de calculs. Les résultats obtenus concernant les énergies de l'orbitale haute occupée (HOMO) sont illustrés dans le tableau ci-après.

**Tableau.5** : Energies, en Hartree et en ev, de la HOMO de quelques ligands d'hydrazone

ligands	HF /6-31G(d)		HF /6-31G(d,p)		Exp
	E <sub>HOMO</sub> (hartree)	E <sub>HOMO</sub> (ev)	E <sub>HOMO</sub> (hartree)	E <sub>HOMO</sub> (ev)	
<b>H2L1</b>	-0.263	-7.16	-0.262	-7.15	-5.64
<b>H2L2</b>	-0.293	-7.99	-0.291	-7.93	-5.431
<b>H2L3</b>	-0.252	-6.86	-0.251	-6.843	-5.55
<b>H2L4</b>	-0.263	-7.164	-0.262	-7.152	-5.421

L'analyse des résultats présentés dans ce tableau montre que la substitution des deux hydrogènes dans le ligand H2L1 par le groupement  $\text{CHC}_6\text{H}_5\text{OH}$  pour conduire à la formation du ligand H2L2, fait diminuer d'une manière plus remarquable l'énergie de la HOMO. En effet, l'énergie de la HOMO calculé théoriquement au niveau HF /6-31G(d) est de l'ordre de -7.16 eV et -7.99 eV dans le H2L1 et H2L2, respectivement. Nous remarquons aussi que le remplacement d'un phénol (dans le ligand H2L2) par un Hydroxynaphtalène (dans le ligand H2L3), fait augmenter l'énergie de la HOMO. Dans ce cas, l'énergie de la HOMO passe de -7.99 eV à -6.86 eV. Nous remarquons également qu'aucune différence dans l'énergie de la HOMO n'a été constatée entre le H2L1 et H2L4. L'ajout de l'orbitale de polarisation p à l'hydrogène ne joue pas sur les énergies hautes occupées.

Il est important de remarquer que les valeurs expérimentales déterminées par voltamétrie cyclique ne sont pas bien reproduites par le niveau de calcul HF, avec les deux bases 6-31G(d) et 6-31G(d,p). En effet, les énergies obtenues par calcul théorique ont des valeurs plus faibles que celles mesurées expérimentalement, ceci étant dû probablement que dans le cas des mesures expérimentales, les composés sont en solution, tandis que les calculs théoriques ont été effectués en phase gazeuse. Il nous semble très utile d'introduire l'effet de solvant dans le calcul des énergies HOMO de nos composés afin de mieux reproduire le milieu expérimental.

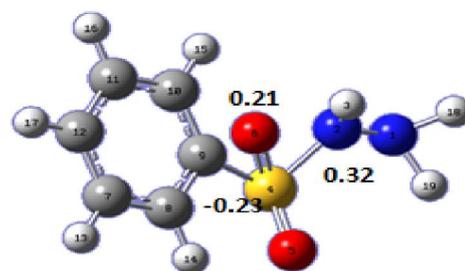
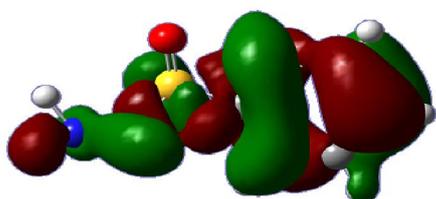
#### IV-II- Formes et Coefficients de l'orbitale frontière haute occupée(HOMO) de quelques ligands dérivés d'hydrazone :

Les valeurs et les signes des coefficients des O.F constituent un indice important pour donner le poids relatif de la contribution des orbitales atomiques à l'orbitale moléculaire.

Les schémas de l'orbitale moléculaire frontière HOMO des dérivés d'hydrazone étudiés, obtenus par la méthode HF/6-31G(d,p) et qui sont représenté dans les figures ci- après, nous ont permis de mieux voir l'effet de différents substituant sur la répartition du nuage électronique au sein des différentes structures moléculaires et d'identifier la région génératrice en densité électronique.

#### H2L1

I



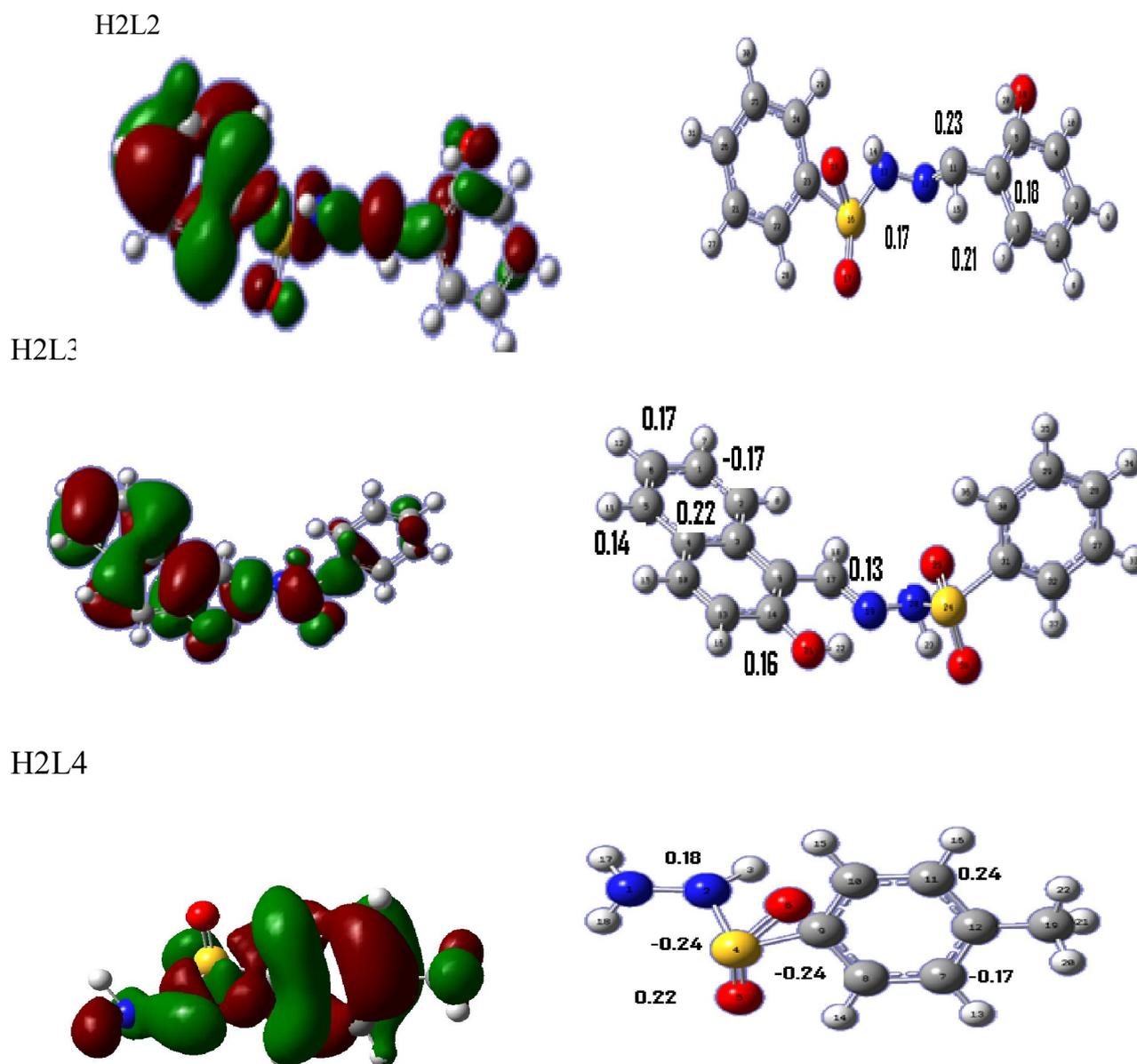


Figure.5:HOMO de quelques ligands dérivés d'hydrazone

### V- Calcul du potentiel d'ionisation de quelques dérivés d'hydrazone :

Il est à rappeler que selon le théorème de Koopmans, l'énergie de première ionisation d'une molécule est égale, au signe près, à l'énergie de l'orbitale occupée la plus haute (HO). Nous allons alors présenté, dans ce qui suit, l'ensemble des résultats concernant le potentiel d'ionisation, calculé théoriquement et déterminé expérimentalement. Il est à signalé que les

mesures expérimentales ont été effectuées sur les quatre ligands cités précédemment ainsi que leurs complexes de cuivre. Il nous a malheureusement pas été possible de calculer le potentiel d'ionisation des différents complexes, car les géométries de ces derniers n'ont pas convergées.

Tableau.6 : potentiel d'ionisation, exprimé en eV, de quelques dérivés d'hydrazone

ligands	Potentiel théorique HF /6-31G*	Potentiel théorique HF /6-31G**	Potentiel Expérimental	Erreur relative
H2L1	7.16	7.15	5.64	26.77%
H2L2	7.99	7.93	5.43	46.04%
H2L3	6.86	6.84	5.55	23.24%
H2L4	7.16	7.15	5.42	31,91%
[Cu <sub>2</sub> (H L <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> (O Ac) <sub>2</sub> ]	N D	N D	5.39	/
[Cu(H L <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	N D	N D	5.21	/
[Cu(H L <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	N D	N D	5.38	/
[Cu(H L <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	N D	N D	5.08	/

ND : Non Déterminé (à cause du problème de convergence de géométrie)

Une première remarque s'impose : La méthode HF avec les deux bases 6-31G(d) et 6-31G(d,p) surestime le potentiel d'ionisation. Les énergies d'ionisation ainsi prédites ne sont pas en bon accord avec l'expérience, avec une erreur de moins de deux électrons-volts dans la plupart des composés étudiés. En effet, l'écart entre l'expérience et la théorie est de l'ordre de 26.77%, 46.04%, 23.24% et 31,91% dans les ligands H2L1, H2L2, H2L3 et H2L4, respectivement, avec la méthode HF/6-31G(d,p).

Pour tenter d'expliquer la différence entre les résultats calculés théoriquement et ceux déterminés expérimentalement, plusieurs facteurs peuvent en être à l'origine, on peut citer:

- La relaxation des orbitales lorsque le nombre des électrons au système est changé.
- L'effet de l'ionisation sur la corrélation électronique des positions instantanées des électrons, ce qui est négligé au modèle de Hartree-Fock.

**Références**

- [1] :J. Andzelm, E. Wimmer, J. Chem. Phys., 96, 1280 (1992).
- [2] :Xi-shi Tai, Yi-Min Feng- and Fan-Yuan Kong, Actacryst.E64, 865, (2008).
- [3] :Xi-shi Tai, Yi-Min Feng- and Fan-Yuan Kong, Actacryst.E64, 750, (2008)
- [4] : Xi-shi Tai, Jun Xu, Yi-Min Feng- and Zu-Peiliang, Acta Cryst. E64, 904, (2008)
- [5] : R. RAHMANI Mémoire de Master, Université de Sidi Bel Abbés, (2012).

### Conclusion Générale

Notre travail a pour objet l'étude comparative électrochimique et computationnelle de dérivés d'hydrazone, à savoir : H2L1(BSH), H2L2(SBSH), H2L3(HNBSH), H2L4(PTSH),  $[\text{Cu}_2(\text{HL}_1)_2(\text{OAc})_2]$ ,  $[\text{Cu}(\text{HL}_3)_2]$ ,  $[\text{Cu}(\text{HL}_2)_2]$ ,  $[\text{Cu}(\text{HL}_4)_2]$ . Notre intérêt s'est porté plus particulièrement à la détermination expérimentale et au calcul théorique de quelques propriétés électroniques, en l'occurrence, l'énergie de l'orbitale frontière haute occupée (HOMO) et le potentiel d'ionisation. Expérimentalement, nous avons adopté la voltamétrie cyclique, qui est une des méthodes électrochimiques les plus efficaces pour caractériser les réactions de transfert de charges. Elle consiste, quant à elle, en une approche facile et efficace pour évaluer la position des niveaux d'énergie de la HOMO, à partir des voltamogrammes. Cette énergie est bien évidemment égale au potentiel d'ionisation. Les principaux résultats obtenus ont été déjà présentés et discutés dans le troisième chapitre. Théoriquement, nous avons entrepris des calculs d'optimisation de géométrie des composés en question. Les paramètres géométriques de la structure la plus stable ont également été déterminés et comparés à l'expérience, lorsque cela a été possible. Puis, nous avons calculé l'énergie de la HOMO et le potentiel d'ionisation. Les résultats de calculs obtenus ont été déjà discutés dans le quatrième chapitre. Il nous paraît utile de rappeler que les énergies HOMO obtenues par calcul théorique ont des valeurs plus faibles que celles mesurées expérimentalement par voltamétrie cyclique, ceci étant dû probablement que dans le cas des mesures expérimentales, les composés sont en solution, tandis que les calculs théoriques ont été effectués en phase gazeuse. Il nous semble donc très utile d'introduire l'effet de solvant dans le calcul des énergies HOMO de nos composés afin de mieux reproduire le milieu expérimental.

Ce travail nous a permis, d'une part, de nous familiariser avec le logiciel de chimie quantique Gaussian09 et l'interface graphique gaussview 05. D'autre part, de nous familiariser avec quelques notions électrochimiques, telle que la voltammétrie cyclique.

## Conclusion Générale

---

Comme perspective, nous pensons à l'utilisation des méthodes de chimie quantique plus poussée telle que la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec des bases étendues. Nous pensons aussi à introduire l'effet de solvant dans nos calculs quantochimiques.