

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université Mohamed Khider – Biskra

Faculté des Sciences et de la technologie

Département : Chimie industrielle

Réf :



جامعة محمد خيضر بسكرة

جامعة محمد خيضر بسكرة

كلية العلوم و التكنولوجيا

قسم: الكيمياء الصناعية

المرجع:

Thèse présentée en vue de l'obtention
Du diplôme de
Doctorat en sciences
Spécialité : Chimie industrielle
Option : Génie chimique

**Synthèse et étude du comportement anodique
de quelques N-ferrocenyl-N-phenylalkanamides
et N'-ferrocenyl-N'-phenylalkanehydrazides et
étude structurale de leurs phases cristallines**

Présentée par :
Abdelhamid KHELEF

Soutenue publiquement le 30/10/2014

Devant le jury composé de :

Mr. S.BELAIDI	Professeur	Président	Université de Biskra
Mr. M.OMARI	Professeur	Examineur	Université de Biskra
M^{elle}. F.Z.SRITI	Maître de conférences A	Examineur	Université de Biskra
Mr. A.DIBI	Professeur	Examineur	Université de Batna
Mr. M.SAIDI	Professeur	Examineur	Université d'Ouargla
Mr. T. LANEZ	Professeur	Rapporteur	Université d'El-Oued

قمنا من خلال عملنا هذا بتحضير ثلاثة اميدات فيروسينية انطلاقا من تفاعل الملح الرباعي يوديد الفيروسينيل ميثيل -ثلاثي ميثيل امونيوم مع الانيلين متبوعا بتفاعل أسيلة بواسطة بلا ماء الحمض المناسب ، كما أننا قمنا بتحضير ثلاث هيدرازيدات فيروسينية بمعالجة يوديد الفيروسينيل ميثيل -ثلاثي ميثيل امونيوم بثلاث هيدرازيدات مختلفة.

هذه الاميدات والهيدرازيدات الفيروسينية تتبلور في مزيج ايثانول \ ماء معطية بلورات أحادية في اغلبها ثابتة حراريا و ترموديناميكيا, تحققنا مبدئيا من بنية هذه المركبات بدراسة طيفية بواسطة الرنين النووي المغناطيسي للبروتون والكربون.

الدراسة البلورية للمركبات الفيروسينية مكنتنا من معرفة دقيقة لجملة من المعطيات البلورية بعد أن تم جمع المعطيات باستعمال جهاز الانعراج ذو أربع حلقات Nonius Kappa CCD ومن ثم توصلنا إلى البنى البلورية للمركبات وتمثيل النتائج العددية والبيانية باستعمال مجموعة البرامج WingX.

السلوك الكهروكيميائي للمشتقات المصنعة تمت دراسته بطريقة الفولطامبيرومترية الحلقية في عدة أوساط (CH₂Cl₂-CH₃CN-H₂SO₄/EthOH) وباستعمال مسريين مختلفين ، حيث بينت هذه الدراسة التأثير الساحب للإلكترونات للمجموعات المستبدلة على الفيروسان، و جميعها أحدثت انزياح لقيم الكمون في الاتجاه الأكثر ايجابية بالنسبة لكمون الفيروسان. كما أن النتائج المتحصل عليها بينت بان أكسدة كل مركب من الهيدرازيدات أو الاميدات الفيروسينية تمت وفق سياق كهروكيميائي عكوس وأحادي الإلكترون نرنستي وأن جميعها محددة بانتقال شحني مسؤولة عنه ظاهرة الانتشار.

الكلمات الدالة: التحضير العضوي ، الدراسة البلورية ، مشتقات فيروسينية، الفولطامبيرومترية الحلقية.

Résumé

Dans ce travail trois amides ferrocéniques ont été synthétisés de la réaction du sel quaternaire de l'iodure de ferrocénylméthyltriméthylammonium et l'aniline suivi par acylation avec les anhydrides d'acides correspondants. Il s'agit des amides N-phényl-N-acétyl-, N-phényl-N-éthanoyle et N-phényl-N-benzoylferrocénylméthylamine, les produits obtenus sont caractérisés par RMN C¹³, H¹ et RX. d'autre part la synthèse des hydrazides ferrocéniques N'-ferrocénylméthyl-N'-phénylalcane(ou benzo)hydrazides a été réalisée en traitant l'iodure de ferrocénylméthyltriméthylammonium par les N'-phénylalcane(ou benzo)hydrazides.

Ces dérivés se recristallisent dans un mélange eau/éthanol en produisant des monocristaux plus ou moins stables.

La détermination structurale par diffraction des RX de composés synthétisés a permis une caractérisation complète et une description approfondie des dérivés, la collection des données a été réalisée à température ambiante sur un diffractomètre à 4 cercles Nonius Kappa CCD .

La détermination des structures et la présentation des résultats numériques et graphiques ont été réalisées à l'aide de l'ensemble des programmes disponibles dans WinGX.

Le comportement électrochimique de dérivés synthétisés a été mise en évidence par voltammétrie cyclique sur deux électrodes (platine et carbone vitreux) et dans trois milieux(dichlorométhane, acétonitrile, H₂SO₄/éthanol). Afin d'établir les influences électroniques des substituants sur le ferrocène et de comprendre le mécanisme réactionnel sur l'électrode. Les résultats obtenus ont montré que la réduction de chaque hydrazide et amide ferrocénique se déroule selon un processus électrochimiquement réversible monoélectronique, Nernstien et contrôlé par diffusion.

Mots clés : Synthèse, Diffraction des RX, dérivés ferrocéniques, voltammétrie Cyclique.

A mes chers parents

A ma femme et mes enfants (Soundous et Meriem)

A toute ma famille

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier le Professeur LANEZ Touhami, mon directeur de thèse, qui m'a offert cette chance formidable de travailler sur un sujet aussi passionnant.

Grâce à ses suggestions et à son suivi continu, j'ai pu apprendre ce qu'est, je crois, la chose la plus importante pour un chercheur : la méthodologie de la recherche. Je voudrais lui exprimer toute mon amitié et ma gratitude et lui dire combien j'ai été heureux de travailler avec lui.

Je souhaiterais aussi exprimer mes profonds remerciements au Pr. S.BELAIDI de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse. Je l'en remercie vivement.

Mes remerciements vont aussi au Professeur M.OMARI, M^{elle}.F.Z.SRITI Maître de conférences A à l'université de Biskra, ainsi qu'au Professeur A.DIBI à l'Université de Batna, Professeur M.SAIDI à l'université d'Ouargla II pour avoir accepté de juger ce travail.

Mes sincères remerciements vont également aux personnes sans qui ce travail n'aurait pu être mené à terme :

H.MERAZIG Professeur à l'université de Constantine pour les mesures de diffraction sur monocristal.

B.TERKI Maître de conférences A à l'université d'Ouargla pour les techniques de synthèse et de la recristallisation de nos échantillons.

Je remercie chaleureusement ma famille plus particulièrement mes parents, ma femme et mes enfants (Soundous et Meriem) qui m'ont toujours aidé et encouragé.

Je remercie enfin les personnes qui m'ont accueilli dans l'équipe, et ont participé à la réalisation de cette thèse.

Je voudrais aussi m'excuser auprès de tous ceux que faute de place, je n'ai pas pu citer. Qu'il soit assuré que leurs noms resteront dans mon cœur.

CONTENU DE LA THÈSE

TITRE	PAGE
INTRODUCTION	1
PREMIÈRE PARTIE	
CHAPITRE. I. GÉNÉRALITÉ SUR LE FERROCÈNE	
I.1. BRÈVE HISTOIRE DE LA CHIMIE ORGANOMÉTALLIQUE	3
I.2. LES PROPRIÉTÉS DU FERROCÈNE	6
I.3. LIAISONS ET STRUCTURES ÉLECTRONIQUES DU FERROCÈNE	10
I.4. LA SYNTHÈSE DU FERROCÈNE	10
I.5. RÉACTIVITÉ	11
I.6. APPLICATIONS DU FERROCÈNE	17
I.7. SYNTHÈSE DES DÉRIVÉS FERROCÉNIQUES	18
CHAPITRE. II. MÉTHODES EXPÉRIMENTALES	
II.1. CONDITIONS GÉNÉRALES DE TRAVAIL	23
II.1.1. SÉCHAGE DES SOLVANTS	25
II.1.2. ATMOSPHÈRE RÉACTIONNELLE	25
II.1.3. ÉVAPORATION DES SOLVANTS	25
II.1.4. TECHNIQUES D'ANALYSE	25
II.2. PROCÉDÉS EXPÉRIMENTAUX	27
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	32
DEUXIÈME PARTIE	
CHAPITRE. III. GÉNÉRALITÉ SUR LA VOLTAMÉTRICÉLIQUE	
III.1. INTRODUCTION	34
III.2. PRINCIPE DE LA VOLTAMPÉROMÉTRIE	35
III.3. LA VOLTAMMÉTRIE CYCLIQUE	36
III.4. VOLTAMPÉROMÉTRIE EN RÉGIME DE DIFFUSION PURE – VOLTAMPÉROMÉTRIE CYCLIQUE	39
III.5. VOLTAMPÉROMÉTRIE EN RÉGIME DE DIFFUSION CONVÉCTIVE STATIONNAIRE (HYDRODYNAMIQUE)	41
CHAPITRE. IV. ÉTUDE ELECTROCHIMIQUE DES DERIVÉS FERROCENIQUES	
IV.1. ÉTUDE DE L'ÉLECTROACTIVITÉ DE SOLVANT	45
IV.2. ÉTUDE DE COMPORTEMENT ÉLECTROCHIMIQUE DE FERROCÈNE	46
IV.3. ÉTUDE ELECTROCHIMIQUE DES DERIVÉS N-FERROCÉNYLMÉTHYL-N-PHENYL ALCANAMIDES	52
IV.3.1. ÉTUDE ÉLECTROCHIMIQUE DE N-FERROCÉNYLMÉTHYL-N- PHÉNYLACÉTAMIDE	52
IV.3.2. ÉTUDE ÉLECTROCHIMIQUE DE N-FERROCÉNYLMÉTHYL-N- PHÉNYLPROPIONAMIDE	54
IV.3.3. ÉTUDE ÉLECTROCHIMIQUE DE N-FERROCÉNYLMÉTHYL-N- PHÉNYLBENZAMIDE	56
IV.5. ÉTUDE ÉLECTROCHIMIQUE DES DERIVÉS N-FERROCÉNYLMÉTHYL-N-PHENYL BENZAMIDES	58
IV.5.1. ÉTUDE ÉLECTROCHIMIQUE DE N'-FERROCÉNYLMÉTHYL-N'- PHÉNYLACÉTOHYDRAZIDE	58
IV.5.2. ÉTUDE ÉLECTROCHIMIQUE DE N'-FERROCÉNYLMÉTHYL-N'- PHÉNYLPROPIONHYDRAZIDE	60

IV.5.3. ÉTUDE ÉLECTROCHIMIQUE DE N'-FERROCÉNYLMÉTHYL-N'-PHÉNYLBENZOHYDRAZIDE	62
IV.6.ÉTUDE ÉLECTROCHIMIQUE DE N-NITROBENZÈNE N-FERROCÉNYLMÉTHYLAMIDE	64
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	67
TROISIÈME PARTIE	
CHAPITRE.V. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES DE LA RÉOLUTION STRUCTURALE	
V.1.INTRODUCTION	68
V.2. DIFFRACTION DES RAYONS X PAR UN MONOCRISTAL	68
V.3. RÉOLUTION STRUCTURALE SUR MONOCRISTAL	69
V.4. ETUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE PRÉLIMINAIRE	70
V.5. ENREGISTREMENT DES INTENSITÉS DIFFRACTÉES	72
V.6.RÉDUCTION DES DONNÉES	73
V.7. CORRECTION D'ABSORPTION	74
V.8.DÉTERMINATION DE LA STRUCTURE	76
V.9. AFFINEMENT DE LA STRUCTURE	76
V.10. LES DIFFÉRENTS LOGICIELS UTILISÉS POUR L'ÉTUDE DES STRUCTURES	79
V.11. WINGX	81
V.12. SHELX 97	82
V.13. PROGRAMME D'INTERFACE	88
CHAPITRE.VI. ETUDE STRUCTURALE DES DÉRIVÉS FERROCÉNIQUES	
VI.1. INTRODUCTION	91
VI.2. RÉOLUTION ET AFFINEMENT DE LA STRUCTURE N-PHÉNYL-N-ACÉTYL FERROCÉNYLMÉTHYLAMINE (6A)	91
VI.3. RÉOLUTION ET AFFINEMENT DE LA STRUCTURE N-PHÉNYL-N-ÉTHANOYL FERROCÉNYLMÉTHYLAMINE (6B)	102
VI.4. RÉOLUTION ET AFFINEMENT DE LA STRUCTURE N-PHÉNYL-N-BENZOYL FERROCÉNYLMÉTHYLAMINE (6C)	111
VI.5. ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DE LA STRUCTURE N-(FERROCÉNYLMÉTHYL)-2-NITROBENZÈNAMINE (11)	121
VI.6. ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DE LA STRUCTURE 1-PHÉNYL-2H-CYCLOPENTA[D]PYRIDAZINE (12)	132
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	139
CONCLUSION	
ANNEXE DE LA THÈSE	
	142
	143

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Dans ces dernières années, la conception de nouveaux dérivés ferrocéniques avait un intérêt considérable et attiré l'attention de nombreux groupes de chercheurs, en raison de leur utilité dans la synthèse organique[1], la chimie médicinale[2] et dans des études électrochimiques [3].

Dans le présent travail, comme une continuation de nos travaux de recherche liés au dérivés ferrocéniques [4-9] , nous rapportons la caractérisation par diffraction des rayons X d'une série des dérivés ferrocéniques, tout en essayant de contribuer à l'étude du comportement électrochimique de nouveaux amides et hydrazides ferrocéniques. Le travail a été réalisé en collaboration entre le laboratoire de valorisation et de promotion des ressources sahariennes (VPRS) de l'université Kasdi Merbah Ouargla, et le laboratoire de valorisation et technologie des ressources sahariennes (VTRS) de l'université d'El-Oued. En effet le présent travail est divisé en trois parties :

✓ *La première partie est consacrée à une synthèse bibliographique, composée de deux chapitres contenant respectivement :*

- **Le premier chapitre**, intitulé «'généralités sur le ferrocène'» au début, on a présenté un rappel bibliographique sur le ferrocène et ses dérivés.
- Dans le **deuxième chapitre**, intitulé "méthodes expérimentales" nous décrivons tous les travaux expérimentaux réalisés dans la présente thèse.

✓ *La seconde partie, est consacrée à une étude électrochimique des dérivés ferrocéniques, elle est composée de deux chapitres contenant respectivement :*

- **troisième chapitre** intitulé " généralités sur la voltamétricyclique " nous décrivons tout les détails de la méthode de voltamétrie cyclique.
- **Le quatrième chapitre** intitulé " Etude électrochimique des dérivés ferrocéniques "est consacré à l'étude du comportement électrochimique des dérivés par la méthode de voltammétrie cyclique dans différents milieux.

✓ *La troisième partie, dans laquelle nous présentons l' étude structurale, se subdivise en deux chapitres:*

- Dans le **cinquième chapitre**, nous présentons un rappel bibliographique sur l'une des techniques les plus sophistiqués : le diffractomètre à quatre cercle.
- **Le sixième chapitre** consiste en une étude structurale, par diffraction des rayons X, de quelques dérivés ferrocéniques.

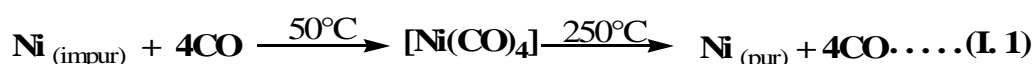
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Cano, J., Benito, A., Martínez-Mañez, R., Soto, J., Payá, J., Lloret, F., Julve, M., Marcos, M. D. & Sinn, E. (1995). *Inorg. Chim. Acta*, 231, 45–56.
- [2] Argyropoulos, N. & Coutouli-Argyropoulou, E. (2002). *J. Organomet. Chem.* 654, 117–122
- [3] Shaabani, B. & Shaghghi, Z. (2010). *Tetrahedron*, 66, 3259–3264.
- [4] B. Terki, N. Chérifi, T. Lanez and S. Belaidi, *Asian J. Chem.* Vol.18, N° 3, 2006.
- [5] T. Lanez, L. Bechki, B. Dadamoussa, et al., *J. Soc. Alger. Chim.*, (2003), 13 N°2, 251.
- [6] Neghmouche N S, Khelef A, Lanez T. *Rev. sci. fond. app.* 2009; vol. 1 N°. 1: 23-30
- [7] Neghmouche N S, Khelef A, Lanez T. *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences RJPBCS.* 2010; vol. 1 N°. 1: 76-82
- [8] B.Terki, synthèse cyclisation étude électrochimique et structurale de quelques N-Acyl- N'alkyl ferrocenyl méthyle hydrazide, thèse doctorat ,Université de Hadj Lakhdar – Batna (2007).
- [9] A.Khelef, Synthèse et étude structurale d'amide N-acyl-N-phénylferrocénylméthylamines , mémoire de magister, université d'Ouargla . (2007).

Le **ferrocène** est un composé organométallique de formule $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$. Il fait partie de la famille des métallocènes, un type de composé organométallique composé de deux cycles pentadiényles entourant un centre métallique. Ils sont aussi appelés composés sandwich [1]. La croissance rapide de chimie organométallique est souvent attribué à l'excitation résultant de la découverte du ferrocène et de ses nombreux analogues.

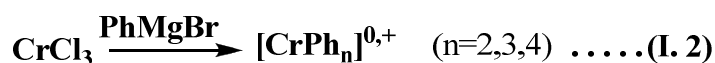
I.1. BRÈVE HISTOIRE DE LA CHIMIE ORGANOMÉTALLIQUE :

Même si son essor est nettement postérieur à la seconde guerre mondiale, l'histoire de la liaison carbon-métal de transition est ancienne. En effet, le premier complexe de l'éthylène avec un métal de transition $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$ fut découvert par le pharmacien danois Zeise dès 1827[2,4]. Il fallut cependant attendre un siècle pour que la signification de cette découverte soit pleinement comprise. Le premier impact industriel de cette chimie remonte, quand à lui, à 1888 avec la découverte de nickel-tétracarbonyle par Langer et Mond [3]. Le nickel brut a longtemps été raffiné par carbonylation (procédé Mond):



Paradoxalement, cette découverte précoce de $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ freina plutôt le développement ultérieur de la chimie moléculaire des métaux de transition. En effet, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ est un liquide à la fois très volatil, très inflammable et très toxique dont la manipulation est délicate et quelquefois dangereuse. Aussi, bon nombre de chimistes organiciens furent conduits à se méfier des métaux carbonylés, et par extension, de l'ensemble de cette nouvelle chimie moléculaire[4].

Le second métal carbonylé connu, $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, fut découvert dès 1981[5] mais il fallut ensuite attendre une trentaine d'années pour qu'un nouvel événement se produisit. En 1919, Hein fit réagir le trichlorure de chrome avec PhMgBr et obtint ainsi ce qu'il appela des polyphényl-chromes [6]



Là encore, ce ne fût que 35 ans plus tard que la nature réelle de la liaison entre le chrome et le cycle benzénique fut reconnue.

L'étape suivante fut la découverte du procédé Fischer-Tropsch en 1925 [7]. Ce procédé permet de convertir le gaz de synthèse (CO/H_2), lui-même obtenu à partir du charbon, en un mélange d'hydrocarbures. Ce procédé de fabrication d'essence synthétique fut utilisé par l'Allemagne durant la dernière guerre mondiale. Il utilise des catalyseurs hétérogènes généralement à base de fer ou de cobalt. Le mécanisme de cette catalyse fait intervenir des espèces transitoires à la liaison M-C ou M=C et a été l'objet de nombreuses recherches récentes [4].

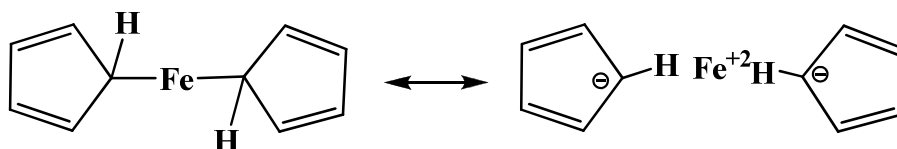
Après la découverte des complexes d'alcènes en 1827, puis d'arènes en 1919, c'est en 1930 que fut découvert par l'allemand Reihlen le butadiène-fer-tricarbonyle, premier complexe connu d'un diène avec un métal de transition [8]. Puis, on assista, toujours en Allemagne, à la naissance du procédé " oxo " qui transforme les oléfines en aldéhydes par addition de $\text{CO} + \text{H}_2$ sur la double liaison. Ce procédé " oxo ", découvert par Roelen en 1938[9], permet aujourd'hui de produire dans le monde environ six millions de tonnes par an d'aldéhydes et de produits dérivés.

La deuxième guerre mondiale ralentit évidemment les recherches sur la chimie organométallique des métaux de transition. Cependant, durant le laps de temps correspondant, l'Allemand Reppe mit au point plusieurs nouvelles réactions catalytiques dont la tétramérisation de l'acétylène en cyclooctatétraène catalysée par le cyanure de nickel [10].

Jusqu'à la deuxième guerre mondiale, la chimie moléculaire des métaux de transition était dominée par les chimistes allemands. Les Anglais, puis les Américains se joignirent aux Allemands dans les années cinquante. Le premier grand choc de l'après-guerre eut lieu en 1951. Dans un article célèbre de Kealy et Pauson publié par la revue Nature, apparaissait pour la première fois le bis-(cyclopentadiényl) fer ou ferrocène(1) [11]. T.J. Kealy et P.L. Pauson ont essayé de préparer le dihydrofulvalène par oxydation d'un réactif de Grignard de cyclopentadiényle suivant l'équation I.3. Le composé obtenu à partir de cette réaction était un produit orange et thermiquement très stable.

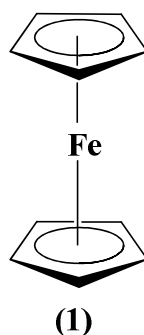


Toutefois, la structure proposée était celle d'un complexe σ (fer lié à un seul carbone de chaque cycle).



La structure de résonance proposée par Kealy et Pauson en 1951

Alors que la formule correcte de complexe π (fer lié aux cinq carbones de chaque cycle), ne fut établie que l'année suivante par Wilkinson et Woodward [12]. Indépendamment, Ernst Otto Fischer à Munich arriva à la même conclusion. La structure du ferrocène fut ensuite confirmée par spectroscopie de RMN et cristallographie aux rayons X [13].



Structure de la molécule de ferrocène

Il est amusant de constater ici que les chimistes industriels avaient remarqué depuis déjà longtemps que la vapeur de cyclopentadiène circulant dans des canalisations en fer provoquait l'apparition d'un dépôt orange dont apparemment personne n'avait cure! La découverte du ferrocène stimula formidablement le développement de la chimie moléculaire des métaux de transition car, pour la première fois, il devenait évident que ces métaux pouvaient donner des types de liaisons totalement inconnus en chimie organique classique. La simple idée de prendre en sandwich un métal de transition entre deux tranches de molécules organiques aromatiques était en elle-même tout à fait neuve.

Ainsi, la découverte de la structure sandwich du ferrocène **(1)**, a constitué le point de départ de l'expansion rapide de la chimie organométallique et ouvert un nouveau champ entier dans la chimie organométallique, qui a mené à la récompense du prix Nobel à Wilkinson et à Fischer.

I.2. LES PROPRIÉTÉS DU FERROCÈNE

I.2.1. PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DU FERROCÈNE

Le ferrocène est un solide cristallin orange, de masse molaire $186,04 \text{ g.mole}^{-1}$, stable à l'air son point d'ébullition 249°C et son point de fusion $173\text{-}174^\circ\text{C}$. le ferrocène est soluble dans la plupart des solvants organiques, sa solubilité dans l'eau est d'environ $0,1 \text{ mg/ml}$ à 21°C , 100 mg/ml dans le DMSO à $19,5^\circ\text{C}$. Il est stable à haute température, jusqu'à 400°C [14].

A température ambiante, le ferrocène est le plus stable des métallocènes, d'une odeur de camphre. Les études ont montré qu'il est sensible à l'exposition prolongée à l'air et à la lumière. Le ferrocène forme avec l'acide nitrique dilué et l'acide sulfurique concentré des solutions rouges foncées avec une fluorescence bleue.

I.2.2. PROPRIÉTÉS SPECTRALES

I.2.2.1. INFRAROUGE

La spectroscopie infrarouge du ferrocène est relativement simple à cause de sa structure symétrique. Il présente une bande d'absorption à 3075 cm^{-1} équivalente à l'élongation de la liaison C-H aromatique. Il existe uniquement quatre bandes apparentes : deux à 811 et 1002 cm^{-1} sont équivalentes à la vibration de flexion de C-H, et une à 1108 cm^{-1} équivalente à la vibration antisymétrique du cycle de pentadiényle. La bande d'absorption à 1411 cm^{-1} est équivalente à la vibration d'éloignement antisymétrique de C-C du cyclopentadiényle non substitué.

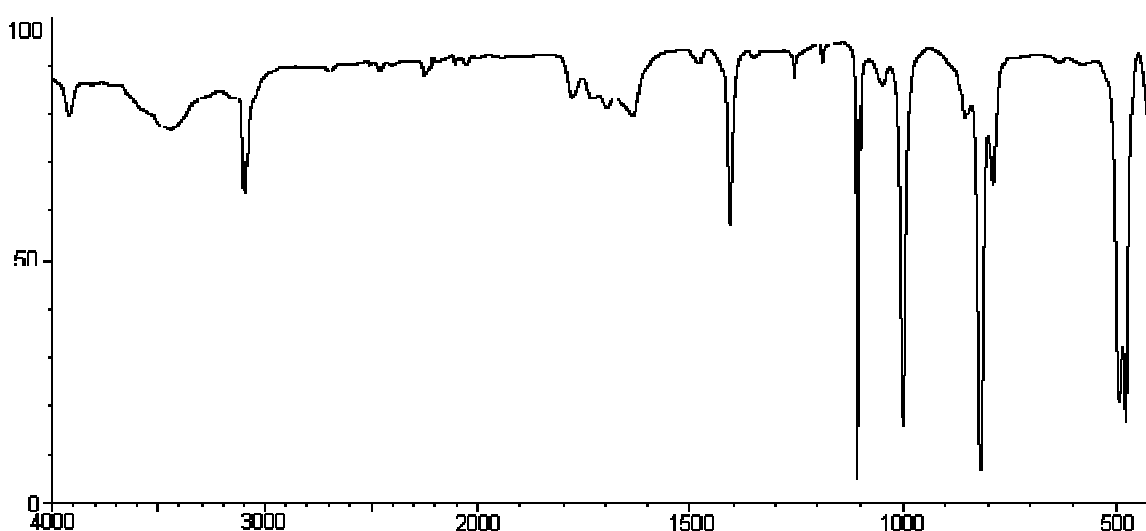


Figure I.1 spectre IR de ferrocène

I.2.2.2. RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE

RMN ^1H

Le spectre RMN ^1H de la molécule de ferrocène est très simple, il présente un seul pic correspond aux dix protons de deux cycles de cyclopentadiényles à 4.15 ppm. Figure I.2.

RMN ^{13}C

De même le spectre RMN ^{13}C de la ferrocène présente un seul pic à 68 ppm correspond aux dix atomes de carbone de deux cycles de cyclopentadiényles. Figure I.3.

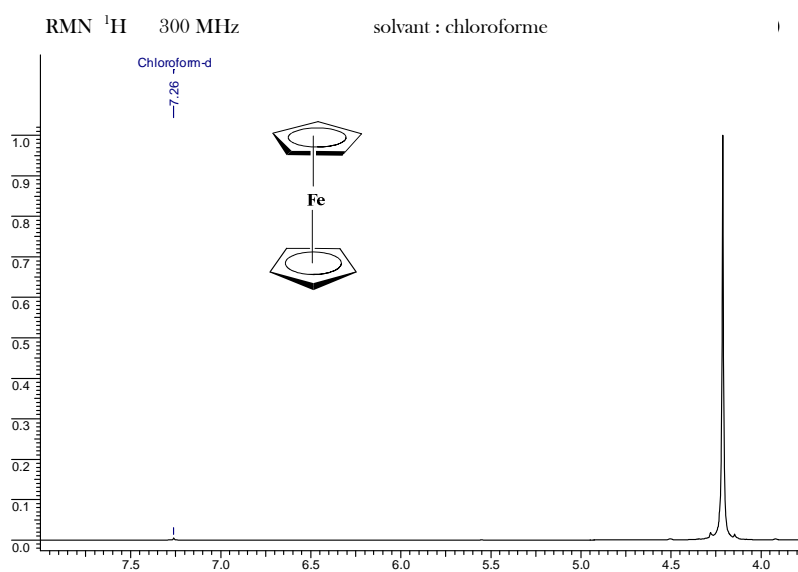


Figure I.2 spectre RMN ^1H de ferrocène

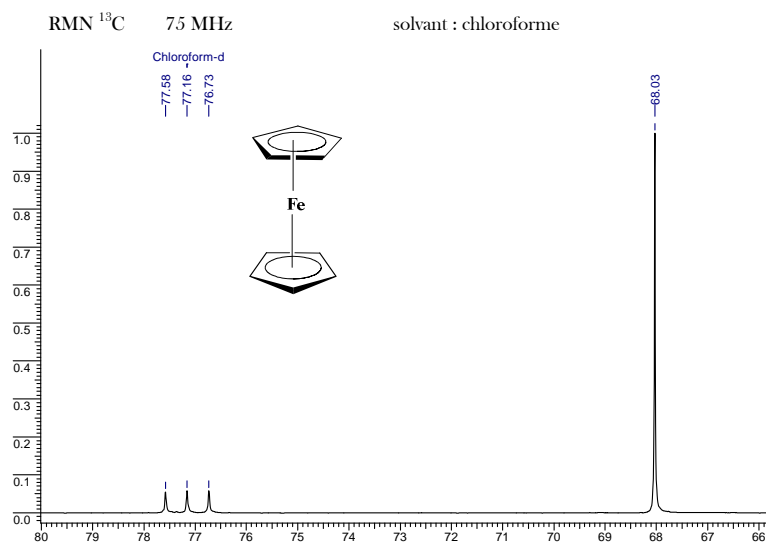


Figure I.3 spectre RMN ^{13}C de ferrocène

I.2.2.3. STRUCTURE CRISTALLINE

La structure cristalline de ferrocène a été étudiée par Wilkinson et al. par diffraction des RX. C'est grâce à ces analyses que les longueurs des liaisons C-C C-Fe, et C-H ont été déterminés exactement. [12] figure : I-4.

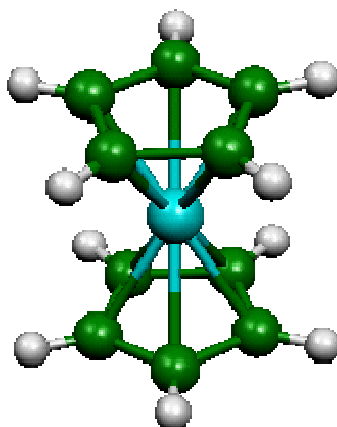


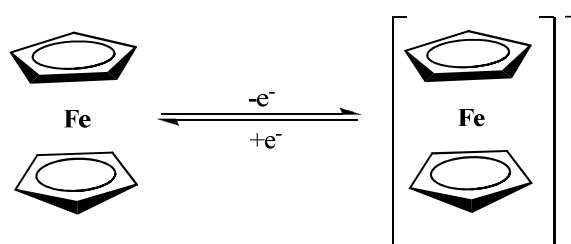
Figure I-4 *structure cristalline de ferrocène*

La longueur moyenne de la liaison C-C dans les deux cycles pentadiényle du ferrocène est de 1.389Å, une valeur qui est très proche de celle du benzène (1.395Å). La longueur Fe-C est égale à 2.03Å. Les liaisons C-H ont une longueur moyenne de 1.389Å.

Le ferrocène est de loin le plus stable des métallocènes. Chaque ligand $C_5H_5^-$ étant un donneur de six électrons, ainsi que les six électrons de Fe (II), on réalise alors une configuration de 18 électrons.

I.2.3. PROPRIÉTÉS ÉLECTROCHIMIQUES

Beaucoup d'études et des analyses par des méthodes électrochimiques ont été effectuées sur les propriétés oxydo-réductrices de ferrocène. D'une manière générale, le comportement cathodique habituel de ferrocène en milieux organiques tel que le dichlorométhane, l'acétonitrile et le DMF peut être décrit par une réduction réversible à un électron, conduisant au ion ferrocérium [15].



Oxydation mono électronique réversible de la ferrocène

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

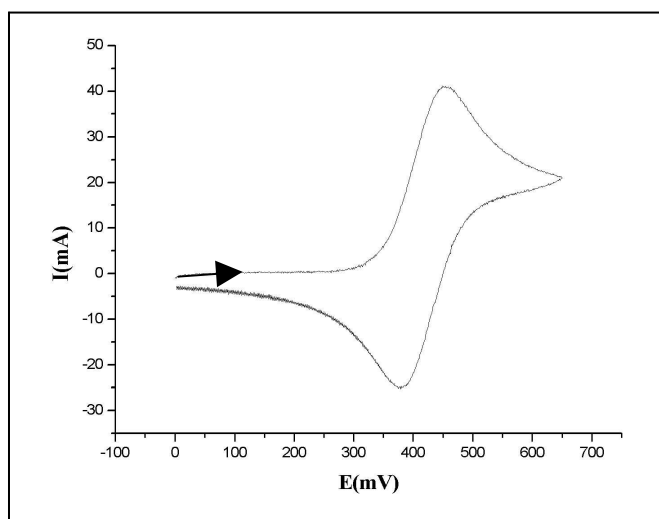


Figure I-5 Voltammogramme de ferrocène enregistré sur une électrode de platine dans l'acétonitrile $10^{-3} M$ en présence de tétrabutylammonium perchlorate $10^{-1} M$ à $v = 100 \text{ mV/s}$.

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

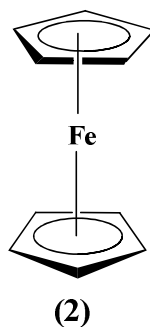
Tableaux I.1: Valeurs caractéristiques des paramètres électrochimiques de ferrocène

E_{p_a} (mV)	E_{p_c} (mV)	I_{p_a} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	I_{p_c} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	$E_{1/2}$ (mV)	ΔE_p (mV)
439	362	16.9	-16.69	380	77

I.3. LIAISONS ET STRUCTURES ÉLECTRONIQUES DU FERROCÈNE

L'atome de fer dans le ferrocène est à l'état d'oxydation +2. Chaque cycle pentadiényle est donc chargé une fois négativement, amenant le nombre d'électrons π à six sur chaque cycles. Ils sont donc aromatiques. Ces douze électrons - six pour chaque cycle - forment des liaisons covalentes avec le métal. Ajoutés aux six électrons de la couche d du fer, le complexe à la règle des 18 électrons. La distance des liaisons carbone-carbone des cycles est de 1,40 Å. Les liaisons Fer - carbone font 2,04 Å.

La diffraction par rayons X et la diffraction électronique en phase gazeuse [16] indiquent que la conformation la plus stable est celle dans laquelle les deux cycles sont pratiquement éclipés (2).

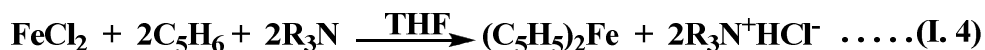


Structure de ferrocène

La structure du ferrocène a aussi attiré l'attention des spécialistes de la chimie théorique, qui ont essayé d'expliquer la nature des liaisons entre les cycles de pentadiényle et l'atome de fer [17-19].

I.4. LA SYNTHÈSE DU FERROCÈNE

La réaction directe du cyclopentadiène avec le chlorure ferreux en présence de diéthylamine, peut être adoptée pour synthétiser l'ion cyclopentadiényle à partir de cyclopentadiène, et même une diamine peut jouer le rôle d'un accepteur de HCl [20].



Le cyclopentadiénylthallium peut être utilisé également comme un produit de départ pour la préparation du ferrocène [21].

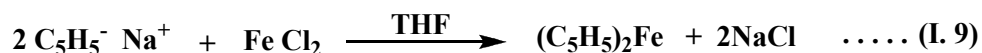
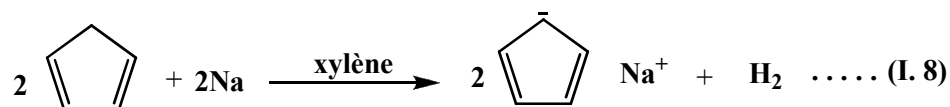


Le réactif de Grignard du cyclopentadiène, intermédiaire facilement obtenu, a été utilisé par Kealy et Pauson [11] pour leur préparation historique du ferrocène. Cette technique a été développée par Pauson [22] en 1955.



Plusieurs autres méthodes de synthèse du ferrocène ont été proposées. Il peut être préparé par réaction directe du cyclopentadiène avec le fer métallique [23], par la réaction du chlorure ferreux avec le cyclopentadiényle de sodium dans un solvant d'ammoniaque [24] et la réaction du cyclopentadiène avec le complexe ferreux d'acetylacétone-dipyridine [25].

Une méthode de préparation du ferrocène et des composés analogues a été développée par Wilkinson [26,27] suite à une synthèse de travaux de plusieurs équipes de recherche [28]. Cette méthode est basée essentiellement sur la déprotonation du cyclopentadiène par oxydoréduction avec le sodium dans le xylène, suivie par une réaction du sel de cyclopentadiényle avec le chlorure ferreux dans le THF.



I.5. RÉACTIVITÉ :

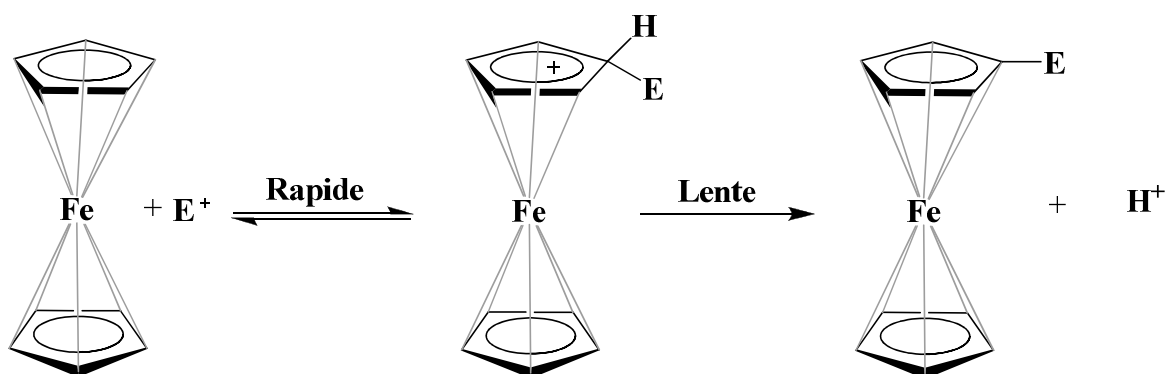
Les ferrocènes substitués peuvent être préparés directement ou indirectement. Dans la préparation indirecte, la molécule de ferrocène est utilisée comme un point de départ pour la synthèse des autres dérivés ferrocéniques, tandis que dans la synthèse directe, le ferrocène substitué est préparé par la réaction d'un composé dérivé de cyclopentadiène convenablement substitué avec le fer par des méthodes semblables à celles utilisées pour la préparation du ferrocène lui-même. Seulement, les bases fortes telles que le réactif de Grignard, les organothalliums, les réactifs de lithium ou de sodium, peuvent donner de bons rendements de dérivés ferrocéniques à partir de cyclopentadiènes substitués [17,29].

I.5.1. RÉACTION DE SUBSTITUTION

Les propriétés semblables entre le ferrocène et le benzène ont contribué au développement de la chimie de cette nouvelle molécule, et ont facilité la réalisation d'une

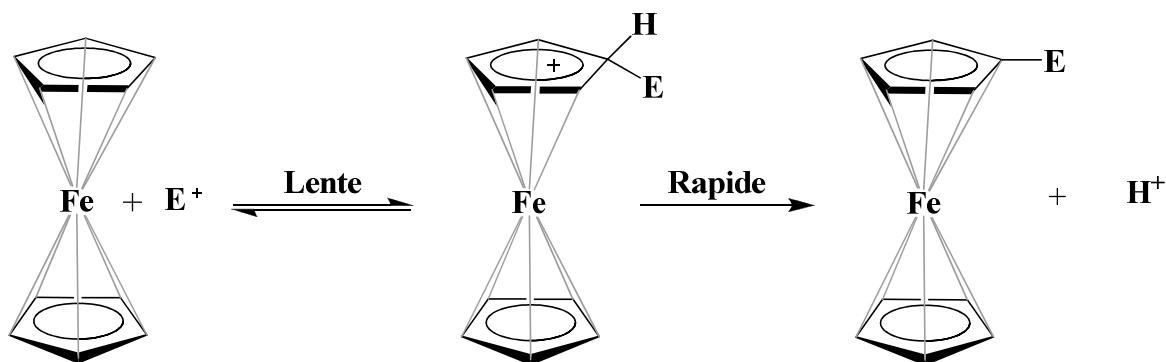
grande variété de réactions de substitution sur le ferrocène. Le mécanisme des réactions de substitution sur le cycle pentadiényle repose sur la formation directe d'un complexe sigma sans participation du métal. Deux mécanismes sont proposés [30] :

Mécanisme (I) : il comporte un processus en deux étapes. La première est une étape rapide où l'électrophile E détruit la liaison métal-carbone dans une réaction de SE^2 avec la conservation de configuration, suivie d'une limitation de vitesse d'enlèvement du proton à partir de l'extérieur de la molécule, la deuxième étape est une réaction d'inversion SE^2 .



SCHEMA.I.1

Mécanisme (II) : ce mécanisme comporte une limitation de vitesse de l'attaque par l'électrophile à partir de l'extérieur dans un déplacement SE^2 avec une inversion de la configuration, suivie du départ rapide d'un proton de l'intérieur, avec la conservation de la configuration.



SCHEMA.I.2

I.5.2. RÉACTION D'OXYDATION

Le ferrocène est oxydé à l'ion ferrocénium par une large gamme d'agents d'oxydation. Au cours de cette oxydation, l'atome de fer qui peut être considéré formellement à l'état de Fe(II) dans le ferrocène, est oxydé à l'état de Fe(III). Ceci peut se produire même lorsque l'air est passé à travers une solution de ferrocène à faibles valeurs de pH. Cette oxydation oriente les tentatives de nitration ou d'halogénéation du ferrocène en employant l'acide nitrique ou le brome respectivement. Ainsi, la molécule du ferrocène porte une charge positive et résiste à toute attaque électrophile.

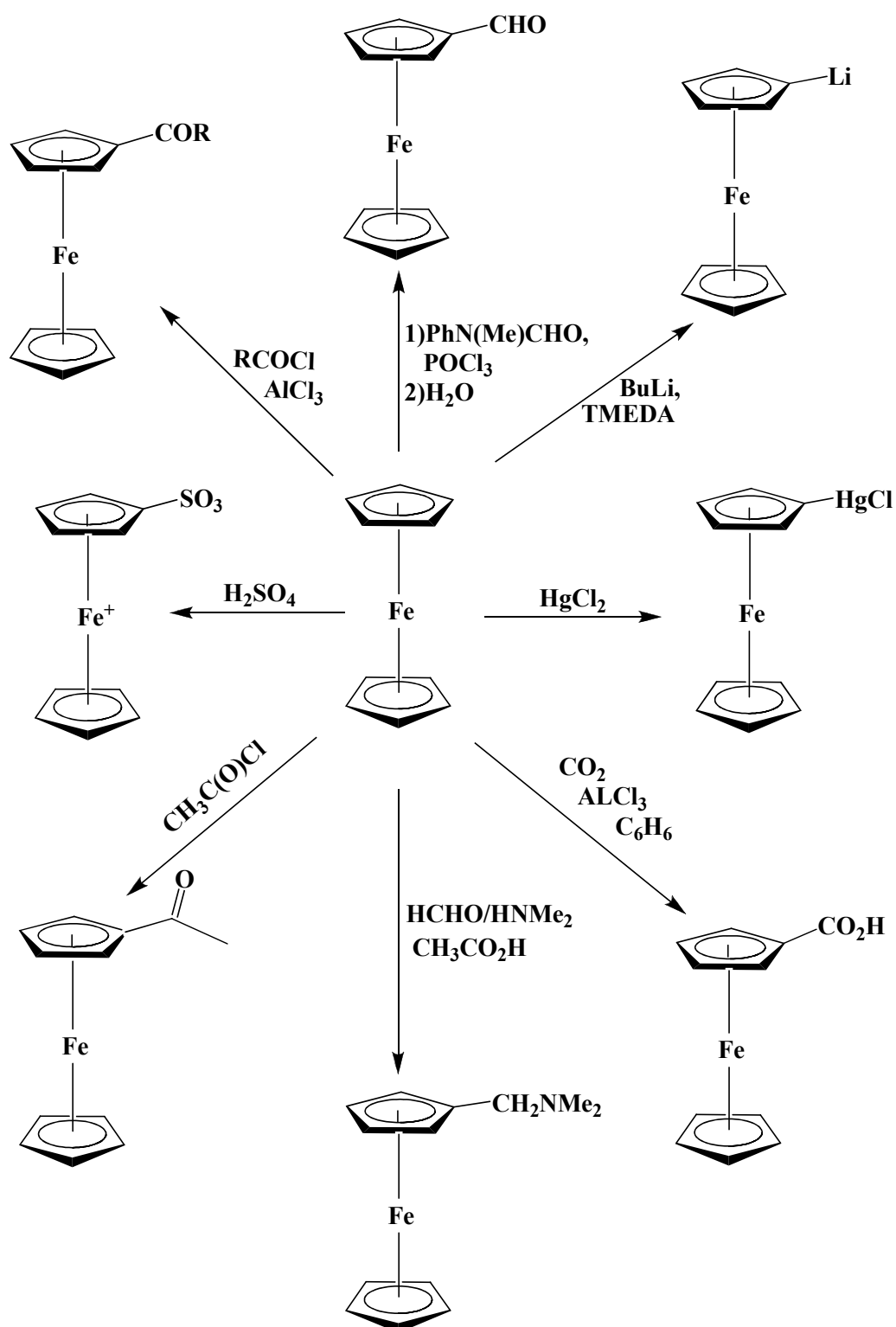
De nombreuses études sur l'oxydation contrôlée du ferrocène et ses dérivés ont été rapportées [31,32]. Afin de diminuer la conversion du ferrocène et de ses dérivés en ion ferrocénium relativement instable et non réactif, la plupart des réactions doivent être réalisées sous une atmosphère inerte.

Le ferrocène peut exister sous d'autres formes d'oxydation. Ces différents états redox se caractérisent électrochimiquement par voltamétrie cyclique, chaque vague correspondant à un changement d'un degré d'oxydation. La forme de la vague montre que le transfert d'un électron est réversible sans variation structurale.

I.5.3. RÉACTION AVEC LES ÉLECTROPHILES

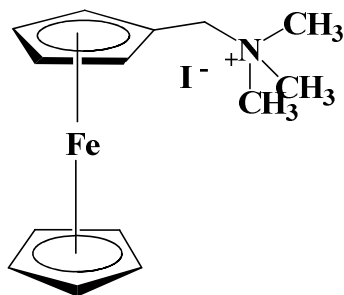
Le ferrocène se comporte comme la plupart des aromatiques, permettant la synthèse de dérivés substitués. Une expérience classique de démonstration est une réaction de Friedel-Crafts avec l'anhydride acétique en présence d'acide phosphorique comme catalyseur. En présence de chlorure d'aluminium, Me_2NPCl_2 et le ferrocène réagissent pour donner la ferrocenyl dichlorophosphine[33], alors que le traitement avec la phenyldichlorophosphine dans les mêmes conditions conduit à la P,P-diferrocenyl-P-phenyl phosphine[34].

Le schéma. I.3 représente les Principales réactions du ferrocène avec les électrophiles.



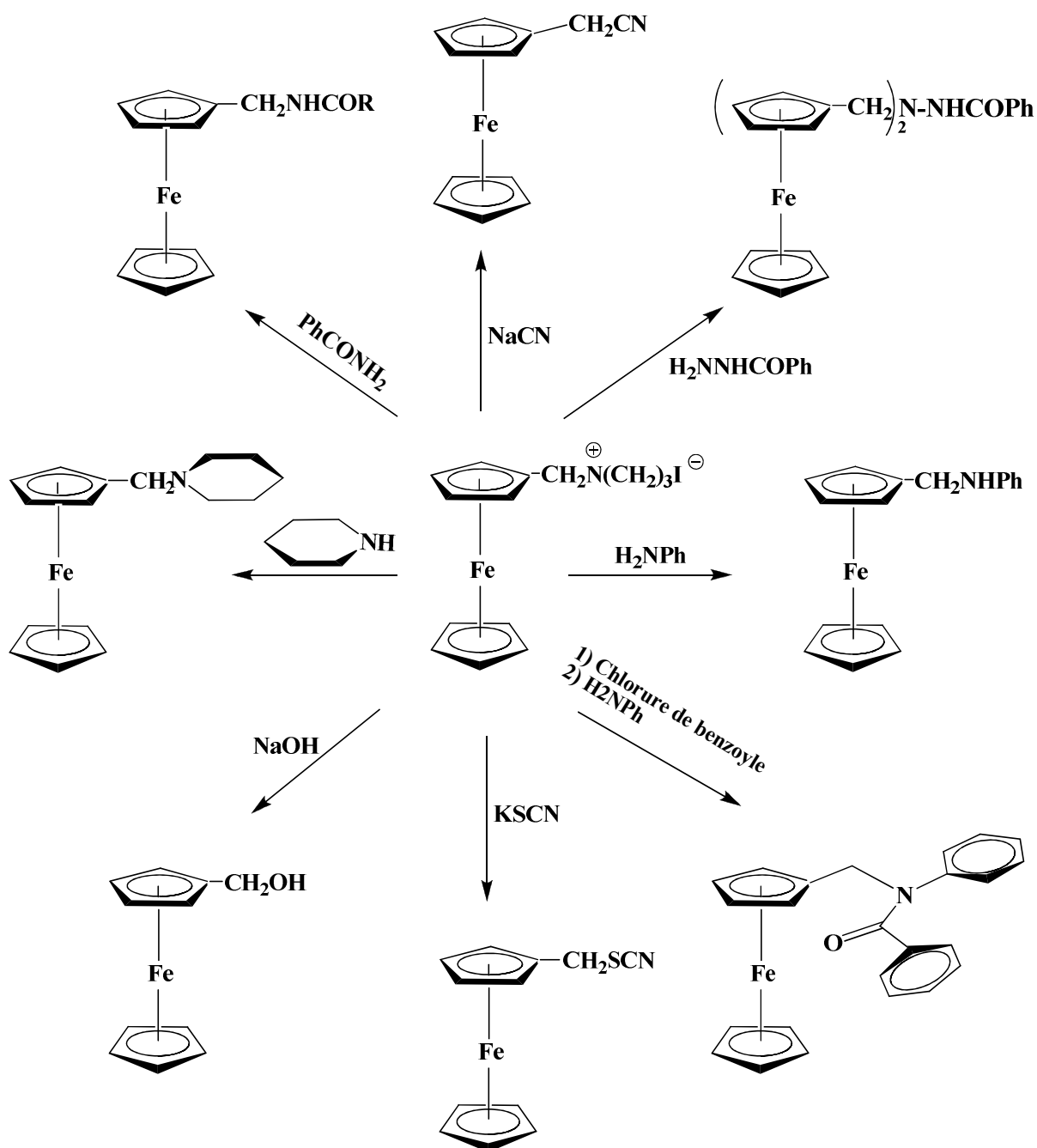
SCHEMA.I.3. Principales réactions électrophiles de ferrocène

Les dérivés N,N-dialkylaminométhylferrocènes, tels que le N,N-diméthylaminométhylferrocène [38] sont parmi les intermédiaires les plus utilisés pour la synthèse des ferrocènes substitués. L'iodure de ferrocénylméthyltriméthylamonium [39] est employé comme un produit de départ pour la préparation d'un grand nombre de dérivés ferrocéniques monosubstitués.



Structure de ferrocénylméthyltriméthylamonium (4)

Le groupement triméthylamine dans le sel ferrocénylméthyltriméthylamonium (4) peut être facilement substitué par les nucléophiles, tels que des anions d'alcoxide et de cyanures, des réactifs de Grignard, des réactifs carbanioniques et des amines comme le montre le schéma .I.4.



SCHEMA.I.4. réactivités du sel ferrocénylméthyltriméthylamonium

I.6. APPLICATIONS DU FERROCÈNE

Les applications du ferrocène dans la chimie sont en effet vastes. De nouveaux catalyseurs complexes utilisant des dérivés ferrocéniques sont produits chaque jour. Des polymères aux catalyseurs, aux composés chiraux, le ferrocène a attiré l'intérêt de nombreux chimistes. Les possibilités d'employer ce composé sont illimitées; ainsi il y a beaucoup de domaines de recherche sur le ferrocène qui n'ont pas encore été explorés. Le ferrocène s'est avéré être l'un des composés les plus utiles et les plus intrigants dans les composés organométalliques et a apporté un grand changement à la communauté chimique.

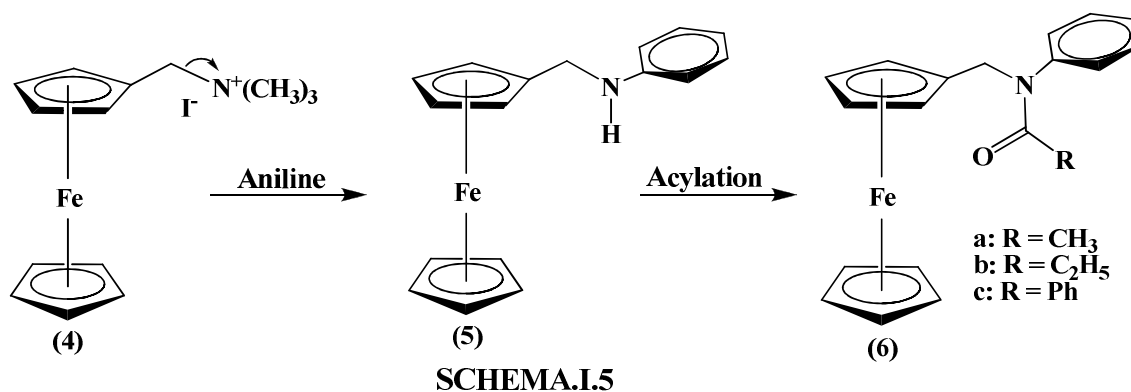
Et voici quelques utilisations du ferrocène et ses dérivés :

- Le ferrocène est utilisé, comme matière à ajouter au carburant, des puissants réacteurs puisque elle permet aux propriétés d'oxydation, d'augmenter l'énergie de la réaction, thermique ce qui donne au réacteurs une énergie supplémentaire de propulsion équivalent à 40% .Comme, il peut être (le ferrocène) associé dans différents types de combustion, étant donné qu'il joue un rôle important dans la réduction de la fumée, le contrôle de la pollution et l'allongement de la durée de vie des réacteurs de propulsion [40].
- Il peut être utilisé comme un facteur de protection dans le polyéthylène [41].
- Quelques dérivés du ferrocène peuvent être utilisés dans la protection des fines couches des pôles photoélectrochimiques [42].
- L'ajout du ferrocène fixe la polymérisation de la matière cellulosique et lui donne une certaine rigidité, contre la chaleur et l'air [43].
- Certains dérivés du ferrocène sont utilisés comme insecticides [44].
- Le ferrocène est utilisé dans l'amélioration de la stabilité thermique, du plastique et du caoutchouc.
- l'application biologique et pharmaceutique (fabrication des médicaments telle que : La pénicilline, céphalosporine, et réfamycines)
- La lutte contre certaines bactéries

I.7. SYNTHÈSE DES DÉRIVÉS FERROCÉNIQUES

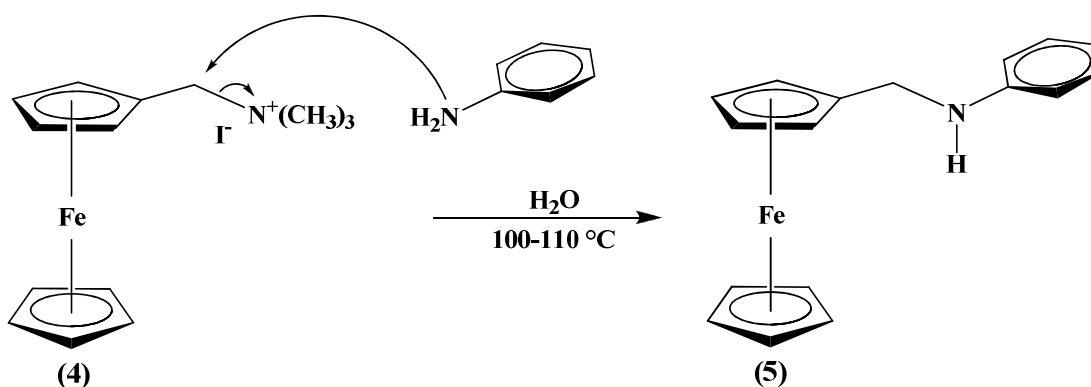
I.7.1. SYNTHÈSE DES DÉRIVÉS N-ACYL-NPHENYL- FERROCÉNYLMÉTHYLAMINES

Le chemin réactionnel consiste à utiliser le N-ferrocénylméthylaniline (**5**) comme produit de départ. Le N-ferrocénylméthylaniline est synthétisé par la réaction du sel quaternaire (**4**) par un excès d'aniline comme le montre le schéma suivant.



I.7.1.1. SYNTHÈSE DE N-FERROCÉNYLMÉTHYLANILINE (5)

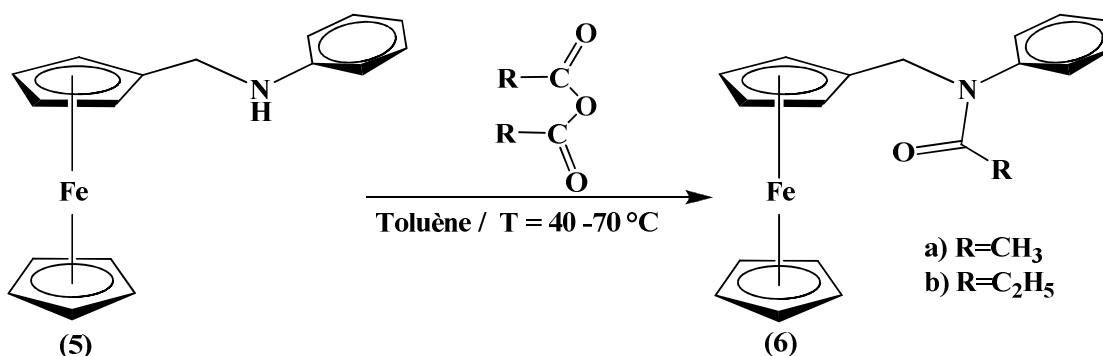
Dans la première étape, la synthèse de N-ferrocénylméthylaniline (**5**) est réalisée par le traitement du sel quaternaire (**4**) avec un excès d'aniline dans l'eau distillée, à une température comprise entre 100 à 110°C en émergeant le réacteur dans un bain d'eau bouillante [45].



I.7.1.2. RÉACTIONS D'ACYLATION

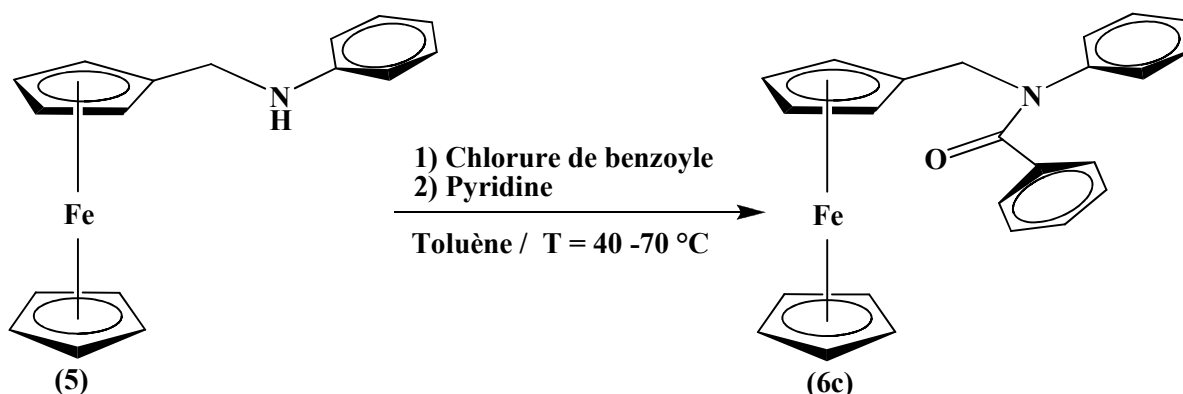
L'acylation de l'amine N-ferrocénylméthylaniline (**5**) par d'acide acétique anhydre et l'acide propanoïque anhydre est réalisée dans le toluène en donnant successivement le

N-phényl-N-acétyl ferrocénylméthylamine (**6a**) et le N-phényl-N-éthanoyl ferrocénylméthylamine (**6b**), comme indiqué dans le schéma.I.7.



SCHEMA.I.7

L'analogue N-phényl-N-benzoyl ferrocénylméthylamine (**6c**) est obtenu par l'acylation de l'amine N-ferrocénylméthylaniline (**5**) par le chlorure de benzoyle à une température variant de 40 à 70°C, comme l'indique le schéma.I.8.

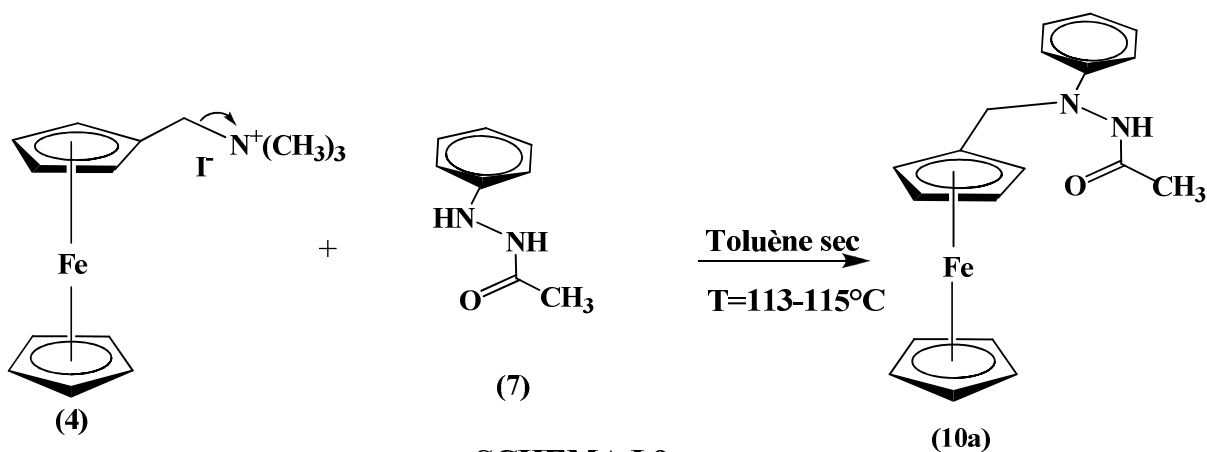


SCHEMA.I.8

I.7.2.SYNTHESE DES DERIVES N'-ACYL-N'-ALKYLFERROCENYLMETHYLHYDRAZIDES

I.7.2.1.SYNTHESE DE N'-FERROCENYLMETHYL-N'-PHENYLACETOHYDRAZIDE(10A)

La synthèse de N'-ferrocénylméthyl-N'-phénylacétohydrazide (**10a**) est réalisée par la réaction de l'iodure du ferrocénylméthyltriméthylamonium (**4**) avec le N'-phénylacétohydrazide (**7**) [46], préparé par l'acétylation de phénylhydrazine. La synthèse de N'-ferrocénylméthyl-N'-phénylacétohydrazide (**10a**) est représentée selon le schéma réactionnel suivant :



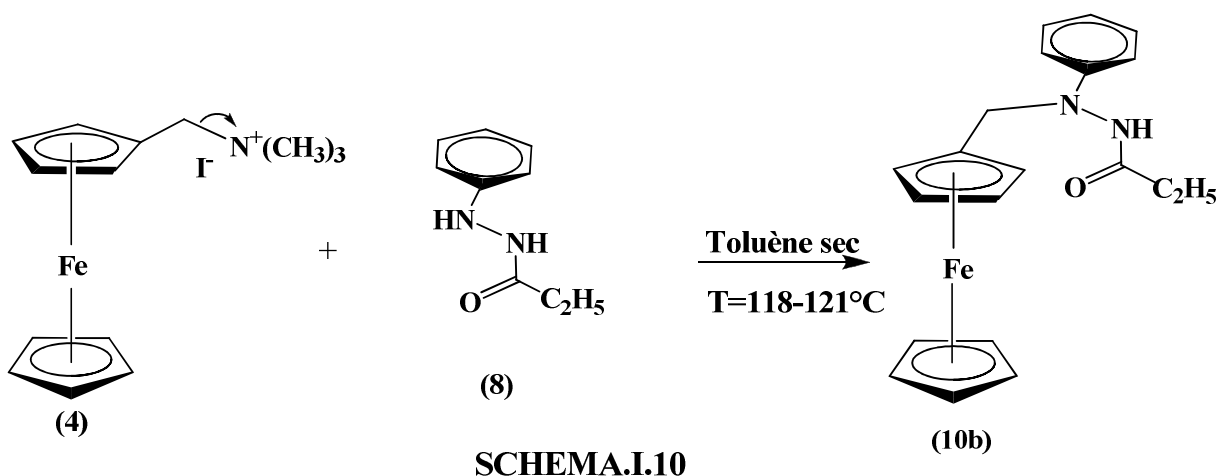
La réaction de synthèse de N'-ferrocénylméthyl-N'-phénylacéthohydrazide (**10a**) est réalisée dans le toluène fraîchement distillé sous atmosphère d'azote. Le mélange réactionnel est peu soluble dans le toluène, la suspension doit être alors bien agitée.

I.7.2.2.SYNTHESE DE N'-FERROCENYLMETHYL-N'-PHENYLPROPIONOHYDRAZIDE(10B)

Le dérivé N'-ferrocénylméthyl-N'-phénylpropionohydrazide (**10b**) est préparé à partir du sel quaternaire de l'iodure de ferrocénylméthyltriméthylammonium (**4**), selon un chemin de synthèse constitué de deux étapes :

La première étape consiste à traiter le phénylhydrazine par l'anhydride propionique pour donner le N'-phénylpropionohydrazide (**8**) [47].

La deuxième étape consiste à faire réagir le N'-phénylpropionohydrazide (**8**) avec le l'iodure de ferrocénylméthyltriméthylammonium (**4**), selon le chemin réactionnel illustré dans le schéma.I.10:



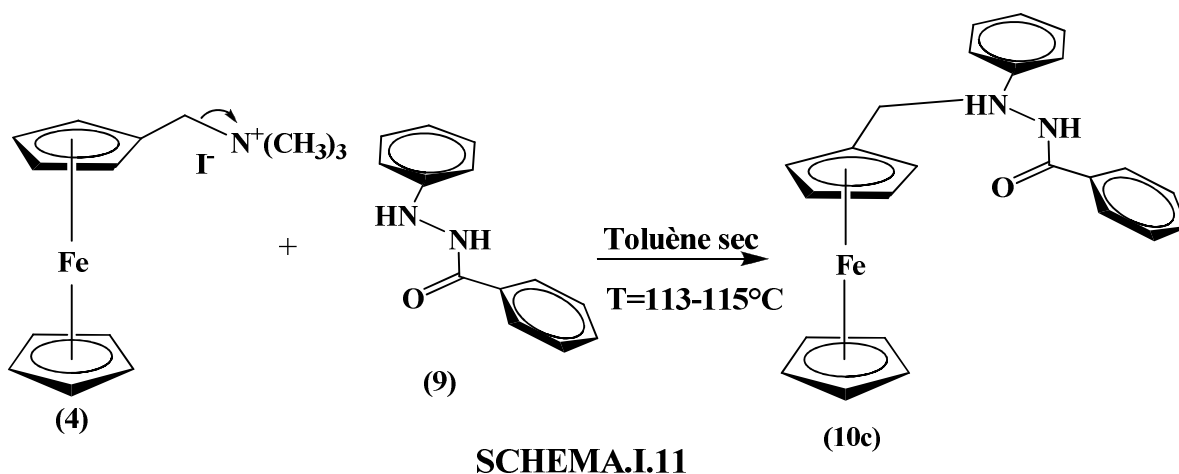
Le dérivé **(10b)** est thermiquement moins stable, comparé avec celui de l'analogue **(10c)**. La purification du nouveau composé **(10b)** par cristallisation a été gênée par son instabilité thermique et thermodynamique en solution. Cependant, le produit **(10b)** est purifié par flash chromatographique sur colonne, en utilisant des solvants plus ou moins volatiles.

I.7.2.3. SYNTHÈSE DE N'-FERROCÉNYLMÉTHYL-N'-PHÉNYLBENZOHYDRAZIDE (10c)

Le dérivé N'-ferrocénylméthyl-N'-phénylbenzohydrazide **(10c)** est préparé par la réaction de l'iodure de ferrocénylméthyltriméthylamonium **(4)** et le N'-phénylbenzohydrazide **(9)** [48] dans le toluène ou l'eau bouillante.

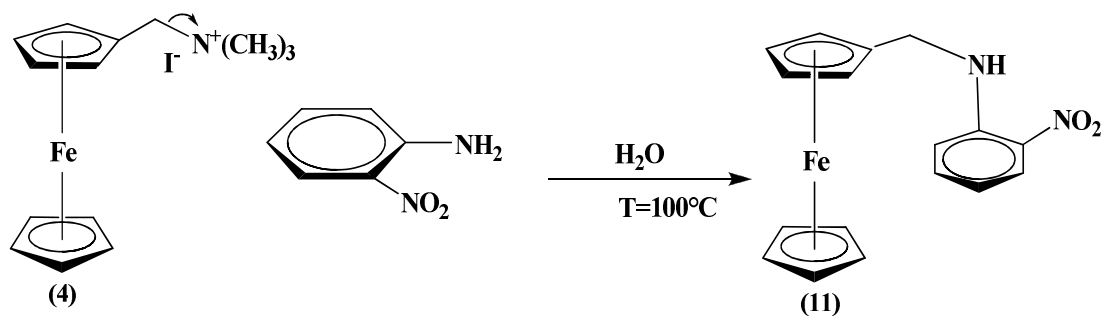
Le choix du solvant est extrêmement important. L'utilisation de l'eau bouillante, sous une bonne agitation magnétique a mené à la disparition complète des réactifs au bout de 20 minutes.

L'inconvénient de cette réaction est la formation simultanée de deux produits, ce qui diminue le rendement et complique l'obtention du produit désiré à l'état pur. Ainsi, l'utilisation du toluène sec fraîchement distillé à une température du réacteur d'environ 115°C mène à la formation d'un seul produit avec un rendement de 82 %, dans une durée d'environ 8 heures. schéma.I.11.



I.7.3. SYNTHÈSE DE DÉRIVÉ N-(FERROCÉNYLMÉTHYL)-2-NITROBENZÈNAMINE

La synthèse de N-ferrocénylméthylamine -2-nitro benzène est réalisée par la réaction de l'iodure du ferrocénylméthyltriméthylamonium avec le 2-nitro aniline dans l'eau à une température de 100°C, comme l'indique le schéma I.12.

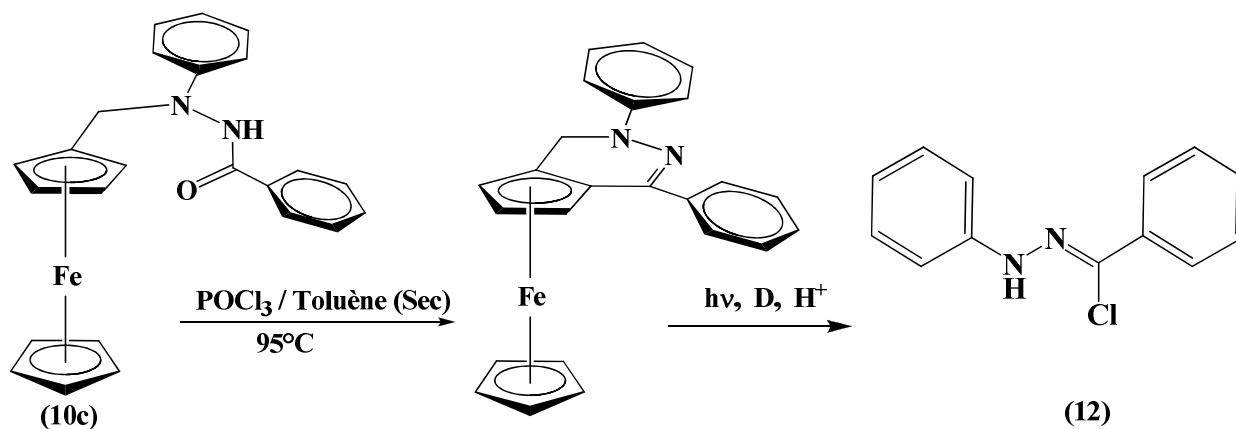


SCHEMA.I.12

I.7.4. SYNTHÈSE DE 1-PHÉNYL-2H-CYCLOPENTA[D]PYRIDAZINE

Le traitement du dérivé N' -ferrocénylméthyl- N' -phénylbenzohydrazide par l'oxychlorure de phosphore sous les conditions de la réaction de Bitschler Napieralski devait produire l'intermédiaire ferrocénohétérocyclique, selon le schéma qui suit.

le sel de pyridazinium hétérocyclique obtenu est photochimiquement instable. il se dégrade pour donner l'hétérocycle non ferrocénique le produit 1-phényl-2H-cyclopenta[d]pyridazine .



SCHEMA.I.13

II.1. CONDITIONS GÉNÉRALES DE TRAVAIL :

II.1.1. SÉCHAGE DES SOLVANTS

- Les solvants ont été distillés sous atmosphère d'azote avant utilisation.
- le toluène et l'éther diéthylique (Et₂O) sur sodium et benzophénone.
- le dichlorométhane (CH₂Cl₂) et le chloroforme (CHCl₃) sur P₂O₅.
- les amines (triméthylamine, pyridine) sur KOH.

II.1.2. ATMOSPHÈRE RÉACTIONNELLE

Toutes les opérations de synthèse faisant intervenir des ferrocényles sont réalisées sous une atmosphère d'azote.

II.1.3. ÉVAPORATION DES SOLVANTS

Le rota vapeur utilisé pour l'évaporation des solvants est de marque Janke et Kankel RV 05-ST.

II.1.4. TECHNIQUES D'ANALYSE

II.1.4.1. CHROMATOGRAPHIE

La Chromatographie sur couche mince (CCM) est réalisée sur une plaque d'aluminium Whatman couverte par une couche mince de silicagel. Le développement des spots à été réalisé avec un révélateur (une solution permanganate de potassium -KOH, iode, UV ...).

Les chromatographies sur gel de silice ont été réalisées avec de la micro silice « Merck » 230-400 mesh.

II.1.4.2. SPECTROPHOTOMÉTRIE IR

Les spectres infrarouges sont enregistrés par un appareil à transformateur de Fourier FTIR 830 marque SHIMADZU. Les produits solides sont analysés sous forme de pastilles de KBr, alors que les huiles sont analysées sous forme d'un film.

II.1.4.3. SPECTROMÉTRIE RMN

Les spectres RMN ¹H et ¹³C ont été enregistrés sur des appareils Bruker AC 300. Les spectres ont été effectués à 20°C et les déplacements chimiques sont donnés en partie par million (ppm, δ 10⁻⁶). La référence interne prise pour le CDCl₃ est de 7.26 ppm pour le ¹H et 77.16 ppm pour le ¹³C.

Nous avons utilisé pour l'interprétation des spectres les abréviations suivantes :

(s) singulet, (d) doublet, (t) triplet, (q) quadruplet, (dd) doublet de doublets, (m) multiplet, (bs) singulet élargi. Les constantes de couplage sont notées *J* et sont exprimées en Hz.

II.1.4.4. POINT DE FUSION

Les points de fusion ont été obtenus grâce à un appareil de mesure de point de fusion de marque Gallenkamp. Les valeurs obtenues ne sont pas corrigées.

II.1.4.5- ETUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIE

La collection des données a été réalisée à température ambiante sur un diffractomètre à 4 cercles Enraf Nonius MACH3, La collection des données a été réalisée à température ambiante à l'aide du programme CAD4.

La structure a été déterminée, après traitement de l'ensemble des données de diffraction à l'aide de la chaîne de programmes WingX, où le modèle structural a été proposé par le programme Sir 92.

La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd .les atomes lourd ont été localisés par la méthode de Patterson les autres atomes ont été localisés en appliquant des série de Fourier différences tridimensionnelles.

Tous les calculs ont été effectués à l'aide de la chaîne de programme WingX et les illustrations graphiques ont été réalisées à l'aide des programmes de dessin MERCURY et DIAMOND.

II.1.4.6- ETUDE ELECTROCHIMIQUE

Les essais électrochimiques ont été réalisés au laboratoire de l'électrochimie et corrosion de l'université Kasdi Merbah Ouargla et au laboratoire de recherche VTRS de l'université d'El-Oued. Le dispositif expérimental pour réaliser des mesures électrochimiques est un potentiostat Radiomètre PGZ 301, relié à un micro-ordinateur piloté par le logiciel **Voltmaster 4**.

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 platine (2 mm de diamètre) et de carbone vitreux (5 mm de diamètre). L'électrode de référence est une électrode au calomel à KCl saturé, et l'électrode auxiliaire est constituée d'un disque de platine.

Nous avons choisi comme solvants trois milieux le dichlorométhane (CH_2Cl_2) et l'acétonitrile CH_3CN comme solvants pour le milieu organique et un mélange (H_2SO_4 (0.1M) + éthanol) (1/1) comme milieu aqueux.

Les électrolytes supports utilisés dans notre étude sont le tétrabutylammonium tétrafluoroborate (Bu_4NBF_4) dans le dichlorométhane et l'acétonitrile .

II.2. PROCÉDÉS EXPÉRIMENTAUX :

SYNTHÈSE D'IODURE DU FERROCÉNYLMÉTHYLTRIMÉTHYLAMONIUM[39] (4)

On dissout une quantité de (54.70 g, 0.225 mole) de N-diméthylaminométhylferrocène dans 60 ml de méthanol, puis on la chauffe sur un bain d'eau bouillante pendant 5 minutes. Après cela, on ajoute une quantité de 54 ml (123 g 0.87 mole) d'iodométhane à la solution goutte à goutte (la réaction est exothermique et l'addition rapide peut causer des ébullitions brutales).

Après que l'on obtienne de l'iodure du ferrocénylméthyltriméthylamonium, on le refroidit à température ambiante, puis on le verse dans un bêcher d'un litre, qui devient solide par l'addition de 800 ml d'éther. On filtre le solide obtenu, et on le lave avec de l'éther puis on le sèche à température ambiante. Cela nous permet d'obtenir un précipité jaune d'iodure du ferrocénylméthyltriméthylamonium(81.43 g, 0.2115 mole) avec un rendement de 94.45% (Lit: rendement est de 95%) ; sa température d'ébullition est de 218° C (Lit : 220°C).

IR (KCl , disque) 1238.2 ; 1473.5 ; 2399.3 ; 3012.6 et à 3618.2 cm^{-1}

RMN H1 (300MHz ,CDCl₃)

3.26 (s, 9H, (CH₃)₃), 4.26 (s, 5H, CpC₅H₅), 4.29 , 4.56 (s, 4H, CpC₅H₄), 4.87 (s, 2H, CH₂)

RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃)

52.68 (3C, (CH₃)₃), 67.16 (1C, CH₂), 69.63 (5C, CpC₅H₅), 70.71 ,72.29 (4C, CpC₅H₄)

SYNTHÈSE DE FERROCÉNYLMÉTHYLANILINE [45] (5)

On introduit une quantité de (40 g, 0.104 mol) d'iodure de ferrocénylméthyltriméthylammonium et une solution de (55.6 g,0.597 mol) d'aniline et 600 ml d'eau distillée dans un tricol de 1 litre muni d'un réfrigérant, d'un agitateur magnétique et adapté à un courant d'azote continu.On agite le mélange pendant 2 heures à une température de 100 à 110 °C. On extrait le produit avec le toluène, après que l'on refroidisse. On évapore la phase organique séchée sur MgSO₄ pour donner un résidu marron-orange. Puis, on recristallise ce dernier en utilisant un mélange éthanol-eau, ce qui donne (20.09 g, 69 mmole) de cristaux jaunes de ferrocénylméthylaniline, avec un rendement total de 66% (Lit : 70 %). Le point d'ébullition est de 85-86 °C (Lit : 85- 85.5 C°).

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃)

4.01 (s, 2H, CH₂), 4.20, 4.33 (s, 4H, CpC₅H₄), 4.24 (s, 5H, CpC₅H₅), 6.72 (d, 2H, C₆H₅), 6.78 , 7.255 (t, 3H, C₆H₅), 7.31(s, 1H, H-N)

RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃)

43.52 (1C, CH₂), 68.04, 68.25 (4C, CpC₅H₄), 68.63 (5C, CpC₅H₅), 86.60 (1C, CpC₅H₄), 112.97, 117.68, 129.44, 148.42 (6C, C₆H₅).

SYNTHÈSE DE N-FERROCÉNYLMÉTHYL-N-PHÉNYLACÉTAMIDE (6A)

On introduit dans un tricol de 250 ml, muni d'un réfrigérant adapté à un courant continu d'azote et d'un agitateur magnétique, le N-ferrocényl-méthylaniline (6 g, 20 mmol) et 50 ml d'anhydre acétique à 50 °C, pendant 20 minutes et sous une forte agitation. Le mélange réactionnel est versé dans l'eau distillée, puis extrait avec du toluène. La phase organique est séchée sur MgSO₄. On obtient un produit solide orange après l'évaporation du solvant, qui ensuite sera cristallisé dans un mélange éthanol/eau pour donner 5.6 g de cristaux en forme d'aiguilles, d'une couleur orange avec un rendement de 81 %, de température de fusion de 116-117°C, et de R_f = 0,54 avec un éluant d'éther/toluène(1/1).

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃)

1.75 (s, 3H, CH₃), 4.03 (s, 4H, CpC₅H₄), 4.08 (s, 5H, CpC₅H₅), 4.61 (s, 2H, CH₂), 6.99 (d, 2H, C₆H₅), 7.28-7.35 (m, 3H, C₆H₅)

RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃)

22.83 (1C, CH₃), 48.40 (1C, CH₂), 68.13, 69.89 (4C, CpC₅H₄), 68.55 (5C, CpC₅H₅), 83.13 ((1C, CpC₅H₄), 127.87, 128.55, 129.43 (5C, C₆H₅), 142.84 (1C, C₆H₅), 169.74 (1C, CO)

SYNTHÈSE DE N-FERROCÉNYLMÉTHYL-N-PHÉNYLPROPIONAMIDE (6B)

On verse 50 ml de toluène anhydre et (6g, 20 mmole) de méthylferrocénylaniline dans un ballon à fond rond de 250 ml, bien séché, équipé d'un agitateur magnétique, d'un réfrigérant et d'un tube d'admission d'azote. On agite le mélange jusqu'à la dissolution complète de la suspension solide. Puis, on chauffe le mélange dans un bain d'huile à 65 °C, et un volume de 10 ml d'acide propénoïque anhydre est ajouté lentement en chauffant sous forte agitation sous flux d'azote pendant 25 min.

On lave la solution obtenue à l'eau jusqu'à ce que l'eau de lavage devienne neutre. Cela conduit à récupérer la phase organique et évaporer le solvant pour obtenir un résidu solide. On cristallise le solide obtenu dans un mélange eau/éthanol pour obtenir des cristaux sous forme d'aiguilles, de couleur jaune orange, de masse 5.85 g, avec un rendement de 84%, et une température de fusion de 121-122 °C.

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃)

1.00 (t, 3H, CH₃), 1.95 (m, 2H, CH₂(CH₃)), 4.04 (s, 4H, CpC₅H₄), 4.08 (s, 5H, CpC₅H₅), 4.61 (s, 2H, CH₂), 6.95 (d, 2H, C₆H₅), 7.28-7.36 (m, 3H, C₆H₅)

RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃)

9.67 (1C, CH₃), 27.87 (1C, CH₂(CH₃)), 48.65 (1C, CH₂), 68.13, 69.95 (4C, CpC₅H₄), 8,57 (5C, CpC₅H₅), 83.33 (1C, CpC₅H₄), 127.86, 128.77, 129.46, 142.50 (6C, C₆H₅), 173.17 (1C, CO)

SYNTHÈSE DE N-FERROCÉNYLMÉTHYL-N-PHÉNYLBENZAMIDE (6C)

Dans un tricol de 250 ml, muni d'un réfrigérant adapté à un courant d'azote continu sous une forte agitation, on introduit une solution de ferrocénylméthylaniline (6 g, 20mmol), 75 ml de toluène, (1.58g, 20 mmol) de pyridine et (4.33 g, 30.6 mmol) de chlorure de benzoyle. Ce mélange est agité pendant 25 minutes, à une température de 45 -50 °C.

A la fin de la réaction, la phase organique est lavée par une solution d'acide chlorhydrique 6M. Après évaporation du solvant, et cristallisation du solide obtenue dans un mélange eau/éthanol (1/2), on obtient (6.70 g) de cristaux sous forme d'aiguilles, de couleur dorée avec un rendement de cristallisation de 85%. La température de fusion est de 126-127 °C.

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃)

4.10, 4.18 (s, 4H, CpC₅H₄), 4.16 (s, 5H, CpC₅H₅), 4.89 (s, 2H, CH₂), 6.92 (d, 2H, C₆H₅), 7.13-7.19 (m, 6H, C₆H₅), 7.28 (d, 2H, C₆H₅).

RMN ¹³C (75MHz, CDCl₃)

49.88 (1C, CH₂), 68.20, 69.96 (4C, CpC₅H₄), 68.69 (5C, CpC₅H₅), 83.26 (1C, CpC₅H₄), 126.75, 127.68, 128.33, 128.77, 128.97 et 129.50 (10C, C₆H₅), 136.26 (1C, C₆H₅), 143.46 (1C, C₆H₅), 170.07 (1C, CO)

SYNTHÈSE DE N'-PHÉNYLACÉTOHYDRAZIDE [46] (7)

On verse (10.81g, 0.1 mole) de phénylhydrazine et 50 ml du toluène dans un ballon de 250 ml, équipé d'un agitateur, d'un thermomètre mécanique et refroidi dans un bain de glace. Puis, sous une forte agitation magnétique, on verse goutte à goutte une quantité de (10.21g, 0.1mole) d'acide acétique anhydre, à une condition que la température reste inférieure à 15°C. Après l'ajout, on laisse le flacon reposer pendant une nuit. La suspension obtenue à la fin de cette opération est refroidie dans un bain de glace, ensuite filtrée, puis lavée avec 100 ml de toluène froid. Après lavage et séchage, on obtient un solide blanc cristallisé dans un mélange

eau/méthanol (1/1) pour donner (10.43 g, 69 %) de cristaux blancs de 1-acetyl-2-phenylhydrazine sous forme d'aiguilles.

SYNTHÈSE DE N'-PHÉNYLPROPIONOHYDRAZIDE [47] (8)

On verse (10.8 g, 0.1 mole) de phénylhydrazine et 50 ml du toluène fraîchement distillé dans un ballon de 500 ml immergé dans un bain de glace et muni d'un agitateur magnétique. De l'anhydride propionique est ajouté lentement sous agitation (16.42 g 0.1 mole) de manière que la température ne dépasse pas 15°C. Après que l'on termine l'addition, on refroidit la suspension et on la filtre sous vide, puis elle est lavée avec 200 ml d'éther de pétrole. Après séchage, la masse du 1-propionyl-2-phenylhydrazine solide obtenu est séchée et cristallisée dans un mélange éthanol/eau pour donner 14.5 g, avec un rendement de cristallisation de 88 %, et une température de fusion de 158–159°C.

SYNTHÈSE DE N'-PHÉNYLBENZOHYDRAZIDE [48] (9)

On verse du phénylhydrazine (10.814g, 0.1 mole), de la pyridine (7.9 g, 0.1 mole) et 50 ml de toluène dans un ballon de 250 ml, équipé d'un agitateur magnétique et d'un thermomètre mécanique. On verse lentement sous agitation une quantité de (14.057g, 0.1mole) de chlorure de benzoyle à température inférieure à 10°C après refroidissement dans un bain de glace. Le solide est séparé par filtration à la fin de la réaction, lavé avec l'éther de pétrole, séché et cristallisé dans l'éthanol 95%, pour donner 19.12 g de cristaux sous forme d'aiguilles avec un rendement de 91%, et une température de fusion de 120°C.

SYNTHÈSE DE N' FERROCÉNYLMÉTHYL-N'-PHÉNYLACETOHYDRAZIDE (10A)

On verse de l'iodure du ferrocénylméthyltriméthylammonium (7.750g, 20 mmole), de N'-phenylacetohydrazide (3g, 20 mmole) et de 500 ml de toluène anhydre fraîchement distillé dans un ballon de 1 litre muni d'un réfrigérant, et d'un agitateur magnétique, adapté à un courant continu d'azote. Puis, on chauffe le mélange sous reflux pendant 5 heures dans un bain d'huile de 118-121°C. A la fin de la réaction, on refroidit le mélange obtenu à température ambiante, et on sépare la solution marron orange obtenue du résidu solide par filtration sous vide.

On lave le filtrat par 5 x 150 ml d'eau pour éliminer les traces des réactifs, et on évapore le toluène afin d'obtenir du N' ferrocénylméthyl-N'-phénylacétohydrazide. On purifie le solide obtenu par chromatographie sur colonne ou en utilisant le gel de silice et un mélange de 1,2-

dichloroéthane/acétone (4/1) comme éluant. Le solide récupéré est de couleur jaune pâle de masse (5.22g, 75%), et de température de fusion de 158°-159C.

RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃)

1.90 et 2.01 (s, s', 6H, CH₃ et C'H'₃), 4.10-4.35 (m, 18H, 2Cp et 2Cp'), 4.46 et 4.51 (s,s', 4H', CH₂ et C'H'₂), 6.89-7.00 et 7.26-7.36 (m, m', 12H, C₆H₅, C'₆H'₅, NH et NH')

RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃)

19.41 et 21.13 (2C, CH₃ et C'H'₃), 51.09 et 54.32 (2C, CH₂ et C'H'₂), 68.67 et 69.90 (10C, CpC₅H₅ et CpC'₅H'₅), 68.84, 69.03, 69.82 et 70.01 (8C, CpC₅H₄ et CpC'₅H'₄), 80.21 et 81.42 (2C, CpC₅H₄ et CpC'₅H'₄), 113.40 et 114.54, 119.78 et 121.00 (6C, C₆H₅, C'₆H'₅), 129.19 et 129.43, 148.20, 148.74 (6C, C₆H₅, C'₆H'₅), 169.17, 175.99 (2C, CO et C'O')

SYNTHÈSE DE N' FERROCÉNYLMÉTHYL-N'-PHÉNYLPROPIONOHYDRAZIDE (10B)

On mélange dans un tricol de 500 ml, doté d'un réfrigérant, d'un agitateur magnétique et adapté à un courant d'azote continu, de l'iodure ferrocénylméthyltriméthylammonium(7.750g, 20mmole) avec le N'-phenylpropionohydrazide(3.28 g, 20mmole) dans le toluène anhydre. Puis, on met le mélange sous reflux à 120°C pendant 5 heures. On filtre le mélange, après refroidissement, et la solution obtenue est bien lavée avec de l'eau et séchée par MgSO₄.

On découvre que le résidu obtenu après évaporation est un produit jaune d'une masse de (5.64 g, 78%) de N' ferrocénylméthyl-N'-phénylpropionohydrazide. On utilise un éluant de 1,2-dichloroéthane/acétone (5/2) pour purifier le produit par chromatographie sur colonne. Dans ce cas, la température de fusion est de 148-149°C.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃)

1.00 et 1.18 (t, t', 6H, CH₃ et C'H'₃), 2.16-2.26 (m, 4H, CH₂ et C'H'₂), 4.04-4.26 (m, 18H, 2Cp et 2Cp'), 4.48 et 4.53 (s, s', 4H, CH₂ et C'H'₂), 6.81-6.94 (m, m', 6H, C₆H₅, C'₆H'₅), 7.24-7.31(m,m', 4H, C₆H₅, C'₆H'₅), 6.70 et 7.05(s, s', 2H, NH et NH').

RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃)

8.57 et 9.83 (2C, CH₃ et C'H'₃), 24.68 et 27.74 (2C, CH₂ et C'H'₂), 51.02 et 54.42 (2C, CH₂ et C'H'₂), 68.62, 69.04, 69.86 et 69.96 (8C, CpC₅H₄ et CpC'₅H'₄), 68.68 et 68.85 (10C, CpC₅H₅ et CpC'₅H'₅), 80.12 et 81.43 (2C, CpC₅H₄ et CpC'₅H'₄), 113.40 et 114.58, 119.77 et 120.94 (6C, C₆H₅, C'₆H'₅), 129.21 et 129.43 (4C, C₆H₅, C'₆H'₅), 148.40 et 148.84 (2C, C₆H₅, C'₆H'₅), 172.74 et 178.90 (2C, CO et C'O') .

SYNTHÈSE DE N'-FERROCÉNYLMÉTHYL-N'-PHÉNYLBENZOHYDRAZIDE (10C)

On place dans un tricol bien sec de 500 ml, équipé d'un agitateur magnétique et d'un réfrigérant et adapté à un courant d'azote continu : 300 ml de toluène anhydre, de N'-phénylbenzohydrazide (4.67g, 22mmole) et d'iodure du ferrocénylméthyltriméthylamonium (7.70g, 20mmole). Puis, on immerge le ballon dans un bain d'huile à 119°C, et l'agitation est déclenchée sous reflux. On refroidie, puis on filtre le mélange obtenu après 6 heures de reflux. On lave la phase organique par 5 x 150 ml d'eau distillée. On obtient 7.4g d'un solide cristallin, de couleur jaune pâle de N'-ferrocénylméthyl-N'-phénylbenzohydrazide avec un rendement de cristallisation de 82 % après l'évaporation du solvant, et la recristallisation dans l'éthanol. On remarque que ce nouveau produit se dégrade avant qu'il se fusionne à une température de 169°C.

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃)

4.14, 4.21 (s, 2H, CpC₅H₄), 4.18 (s, 5H, CpC₅H₅), 4.60 (s, 2H, CH₂), 6.86 (t, 1H, C₆H₅), 6.97(d, 2H, C₆H₅), 7.27 (t, 2H, C₆H₅), 7.44(t, 2H, C₆H₅), 7.54 (t, H, C₆H₅), 7.73(d, 2H, C₆H₅), 7.59(s, H, N-H).

RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃)

51.17 (1C, CH₂), 68.82, 70.05 (4C, CpC₅H₄), 68.92 (5C, CpC₅H₅), 81.41(1C, CpC₅H₄), 113.62, 120.03, 127.26 128.90, 129.34, 132.16, 133.08, 148.43 (12C, C₆H₅), 166.57 (1C, CO).

SYNTHÈSE DE DÉRIVÉ N-(FERROCÉNYLMÉTHYL)-2-NITROBENZÈNAMINE (11)

Dans un tricol de 250 ml, muni d'un réfrigérant adapté à un courant d'azote continu sous une forte agitation, on introduit une solution d'iodure du ferrocénylméthyltriméthylamonium (6 g, 15,48 mmol), 120ml d'eau, (2,14 g, 15,48 mmol) de 2-nitroaniline . ce mélange est agité pendant 6h, à une température de 110-115 ° C. On refroidie à température ambiante, Le précipité obtenu est séparé par filtration, lavé avec de l'eau pour éliminer toute trace d'iodure du ferrocénylméthyltriméthylamonium. après l'évaporation du solvant, et la recristallisation dans l'éthanol on obtient 4,85 g de cristaux sous forme d'aiguilles, de couleur rouge cinabre avec un rendement de 92% . la température de fusion est de 110-112 ° C .

IR (KCl, disque)

3384.8; 2925.8 ; 3097.5 ; 1618.2 ; 1245.9 ; 1031.8 ; 1569.9 ; 1335.9cm⁻¹

RMN ¹H (300MHz, CDCl₃)

4.16(d,2H,CH₂) ; 4.23; 4.30 (t,4H, CpC₅H₄); 4.29(S, 5H, CpC₅H₅); 6.92(d,1H, C₆H₅); 7.46(t, 1H, C₆H₅); 6.67(t,1H, C₆H₅); 8.22(d, 1H, C₆H₅); 8.39(S,1H,N).

RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃)

42.72 (1C, CH₂); 67.71; 68.50 (4C, CpC₅H₄); 84.92(5C, CpC₅H₅); 114.28(6C, C₆H₅).

SYNTHÈSE DE 4-PHÉNYL-2H-CYCLOPENTA[D]PYRIDAZINE (12)

On verse 190 ml de toluène anhydre dans un tricol de 500 ml, équipé d'un réfrigérant, d'un agitateur magnétique et adapté à un courant continu d'azote. Puis, on ajoute du N'-ferrocénylméthyl-N'-phenylbenzohydrazide(2,7 g, 6.6 mmole). On immerge le ballon dans un bain d'huile chauffé à une température de 97°C, puis on agite le mélange jusqu'à l'obtention d'une phase homogène. On remarque après 5 minutes de l'ajout de 15 ml de POCl₃ un changement de la couleur jaune orange vers le marron sombre. L'apparition de deux produits de faible polarité est révélée par la C.C.M

Une fois la réaction terminée (après 90 minutes), On refroidit le mélange après que la réaction se termine (après 90 minutes) puis on le lave à l'eau jusqu'à l'obtention d'une solution neutre. On sépare les deux produits par l'utilisation de deux colonnes successives à gel de silice. Puis, on utilise le toluène comme phase dynamique dans la 1^{ère} colonne, tandis que la 2^{ème} colonne est soumise à un mélange DCE/EP. Le 1-phényl-2H-cyclopenta[d]pyridazine (**49a**) récupéré après cristallisation est de couleur blanche, de masse (0.79g, 52%), et de température de fusion de 134-135°C.

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃)

6.97 (t, 1H, C₆H₅), 7.21 (d, 2H, C₆H₅), 7.95 (d, 2H, C₆H₅), 8.08 (s, 1H, ⁺H (N)), 7.31-7.46 (m, 5H, C₆H₅ et H (N))

RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃)

113.58, 121,30, 124.81 et 129.52 (6C, C₆H₅), 143.48 (1C, CCl), 134.58 (1C, C₆H₅), 128.54 (2C, C₆H₅), 126,55 (2C, C₆H₅), 129.33 (1C, C₆H₅)

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] R. Dagani, « Fifty Years of Ferrocene Chemistry », *Chemical and Engineering News*, 2001, vol. 79, n° 49, p. 37–38
- [2] W. C. Zeise, *Pogg. Ann.Phys.Chem.*, (1827), **9**, 632.
- [3] L.Mond, C. Langer et F. Quincke, *J. Chem. Soc.*, 1890,749.
- [4] F.Mathey et A.Sevin , *Chimie Moléculaire Des Éléments De Transition : Un Dialogue Entre Théorie Et Expérience* , Palaiseau : Editions de l'Ecole polytechnique, (2000); 5-9.
- [5] L.Mond, C. Langer, *J. Chem. Soc.*, 1891, 1090; M.Berthelot, *C.R.Acad. Sci. Paris*, 1891, 1343.
- [6] F.Hein, *Chem. Ber.*, 1919,52,195.
- [7] F. Fischer et H. Tropisch, brevets allemands 411416,1922 et 484337, 1925.
- [8] H.Reihlen, A.Gruhl, G. von Hessling et O.Pfrengele, *Liegigs Ann. Chem.*, 1930,482,161.
- [9] O.Roelen, brevet allemande 849548, 1938.
- [10] W.Reppe, O.Schlichtung, K.Klagger et T.Toepei, *Liebigs Ann. Chem.*, 1948,560,104.
- [11] T. J. Kealy et P. L. Pauson, *Nature*, (1951), **168**, 1039.
- [12] G.Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B.Woodward, *J. Am. Chem Soc.* (1952), **74**, 2125.
- [13] E. O. Fischer, W. Pfab, *Z. Naturforsch. B* (1952), **7**, 377.
- [14] S.Graham et C. Fryhle. *Chimie organique. 9^{ème} E-D. Les Etats-Unis* : John Wiley & Sons, Inc., 2006.
- [15] A. A. Simenel , Y. V. Kuzmenko, E. A. Morozova, M. M. Ilyin, I. F. Gun'ko, L. V. Snegur, *Journal of Organometallic Chemistry*, **688**, 138, (2003).
- [16] K. L. Rinchart, et coll, *J. Am. Chem. Soc.* (1960), **82**, 4111.
- [17] A. N. Nesmeyanov, E. G. Perevalova, Z. A. Beinoravichute and I. G. Malygina, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, (1958), **120**, 1963.
- [18] D. M. P. Mingos, "In *Comprehensive Organometallic Chemistry*", Pergamon Press, Oxford, (1982), **3**, p. I.
- [19] W. E. Moffitt, *J. Am. Chem.* (1954), **76**, 3386.
- [20] G. Wilkinson, *Org. Syn.*, (1956), **36**, 31.
- [21] T. Leigh, *J. Chem. Soc.*, (1964), 3294.
- [22] P.L. Pauson, *Quart. Revs. (London)*, (1955), **9**, 391.
- [23] S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine, *J. Chem. Soc.* (1952), **632**. For a description of the chemistry and chronology of these two papers, see G. B. Kauffman, *J. Chem. Educ.* (1983), **60**, 185.
- [24] Fischer and Jira, *Z. Naturforsch., J. Am. Chem. Soc.*, (1953), **77**, 3012
- [25] G. Wilkinson, Pauson, and Cotton, *J. Am. Chem. Soc.*, (1954), **76**, 1970.
- [26] G. Wilkinson, *Organic Syntheses*, (1963), Coll. **4**, p.473.
- [27] G. Wilkinson, *Organic Syntheses*, (1956), **36**, p.31.

- [28] Wilkinson and Birmingham, *J. Am. Chem. Soc.*, (1954), **76**, 4281; Wilkinson and Cotton, *Chem. & Ind. (London)*, (1954), 307; Birmingham, Fischer, and Wilkinson, *Naturwiss.*, (1955), **42**, 96; Wilkinson, Cotton, and Birmingham, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, (1956), **2**, 95; Cotton and Wilkinson, *Z. Naturforsch.*, (1954), **9b**, 417; Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.*, (1952), **74**, 6146; Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.*, (1952), **74**, 6148; Cotton, Whipple, and Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.*, (1953), **75**, 3586; Wilkinson and Birmingham, *J. Am. Chem. Soc.*, (1954), **76**, 6210; Pauson and Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.*, (1954), **76**, 2024.
- [29] M. A. Lynch, Jr; and J. C. Brantly, *Brit. Part*; 785, 760, C. A. (1958), **52**, 11126.
- [30] F. S. Arimoto, U. S. Pat.; 2,804, 468 C. A. (1958), **52**, 2086.
- [31] G. L. K. Hoh., W. E. Mc. Ewen and J. Kleinbrg, *J. Am. Chem. Soc.*, (1961), **83**, 3949.
- [32] D. M. Knight and R. C. Schlitt, *Anal. Chem.*, (1965), **37**, 470.
- [33] G.R. Knox, P.L. Pauson and D. Willison, *Organometallics*, (1992),**11**, 2930 – 2933
- [34] G.P. Sollott, H.E. Mertwoy, S. Portnoy and J.L. Snead, *J. Org. Chem.*, (1963), **28**, 1090 – 1092
- [35] Ron Rulkens, Derek P. Gates, David Balaishis, John K. Pudelski, Douglas F. McIntosh, Alan J. Lough, and Ian Manners, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 10976
- [36] Paloma Gómez-Elipe, Rui Resendes, Peter M. Macdonald, and Ian Manners, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 8348
- [37] Timothy J. Peckham, Jason A. Massey, Charles H. Honeyman, and Ian Manners, *Macromolecules*, 1999, 32, 2830
- [38] J. K. Lindsay and C. R. Hauser, *J. Org. Chem.*, (1957), **22**, 355.
- [39] D. Lednicer and C. R. Hauser, *Org. Syn.*, (1960), **40**, 31.
- [40] Zelnkova, T.N., Pashenko, T.E. Past massy (1978) 5720
- [41]- Pannell, K.H., Roezll, J.M., *Macromolecules* (1988) 21, 276
- [42]- Fisher, A.B., Kinney, J.B., Staley, R.H., Zrightion M.S., *J. Am. Chem. Soc.*, (1990) 101, 6501
- [43]- Pohishachuk, B.O., Volf, L.A., *Aussr. Pat.*, (1980), 76386
- [44]- R.H. Crabtree-Transition Metal complexes of B and S. *Angew. Chem. Int. Ed.*... engl, (1993), 23, 789.
- [45] Pusan, S. Korea. *Bulletin of the Korean Chemical Society* (1994), **15(2)**, 173.
- [46] Kekenadze, M.; Rusia, M.; Bezarashvili, G.; Dzotsenidze, Z.; Gigauri, R. *Bulletin of the Georgian Academy of Sciences* (2001), **163(3)**, 477.
- [47] Pusan, S. Korea. *Bulletin of the Korean Chemical Society* (1994), **15(2)**, 173.
- [48] B. Terki, T. Lanez, S. Belaidi, H. Gornizka and A. Ourari, *Asian journal of chemistry*, (2006), **18**, N°3, 2074

III.1. INTRODUCTION

La voltamétrie cyclique est l'une des méthodes analytiques qui permettent de préciser les conditions dans lesquelles une réaction d'oxydation et de réduction est réalisable par voie électrochimique et éventuellement d'en établir le mécanisme.

Le principe général de la voltampérométrie est donc l'obtention d'une réponse (le courant) du système étudié à l'excitation (le potentiel) responsable de la réaction électrochimique désirée. Cette opération est réalisée en effectuant une exploration par imposition et variation progressive du potentiel d'électrode (balayage de potentiel).

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

Le potentiel de l'électrode principale où doivent avoir lieu les réactions que l'on désire produire, électrode dite indicatrice (ou encore, électrode de travail) peut être contrôlé avec l'aide d'une électrode de référence. L'électrolyse se manifeste alors par la circulation d'un courant électrique, dont l'intensité peut être mesurée sur le circuit extérieur, à l'aide de la troisième électrode dite contre-électrode (le potentiel de la contre-électrode n'ayant en général pas besoin d'être lui-même contrôlé). Celle des deux électrodes qui est traversée par le courant dans le sens correspondant à un processus de réduction est désignée par le terme de cathode. L'autre électrode, traversée par le courant dans le sens qui correspond à un processus d'oxydation, est désignée par le terme d'anode. Une inversion du sens du courant dans le circuit (au cours de la variation du potentiel) intervertit les rôles des deux électrodes.

Pour imposer à l'électrode indicatrice un potentiel bien contrôlé, on utilise un appareil électronique d'asservissement appelé potentiostat, aux bornes duquel les trois électrodes sont connectées. Cet appareil fournit automatiquement la tension électrique entre l'électrode indicatrice et la contre-électrode, nécessaire pour que la tension entre l'électrode indicatrice et l'électrode de référence soit maintenue égale à une valeur de consigne affichée à l'appareil. Pour obtenir un voltampérogramme, on effectue alors un balayage de potentiel en modifiant progressivement la tension de consigne contrôlée par le potentiostat, au moyen d'un système de pilotage automatique. La mesure automatique du courant peut aussi être effectuée et portée en fonction du potentiel, point par point. L'automatisation complète du tracé permet l'enregistrement du voltampérogramme.

Pour une même réaction, la forme de la réponse voltampérométrique dépend d'un facteur essentiel qui est le régime de transport diffusionnel des espèces électroactives en solution. Il y a

ainsi plusieurs méthodes voltampérométriques qui se distinguent entre elles par des modalités différentes sur le plan instrumental.

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

Les courbes voltampérométriques peuvent aussi être utilisées pour déduire des paramètres de cinétique : soit de cinétique électrochimique, soit de cinétique chimique lorsqu'une réaction chimique se trouve couplée à une réaction électrochimique. De même, les conditions dans lesquelles doit s'effectuer une coulométrie ou un dosage coulométrique peuvent se déterminer à l'aide du tracé des voltampérogrammes.

III.2. PRINCIPE DE LA VOLTAMPÉROMÉTRIE

La connaissance des caractéristiques fondamentales des réactions électrochimiques est obtenue sur le plan expérimental, au moyen de la détermination de figures qui expriment la relation entre le courant et le potentiel d'électrode. Ces figures sont appelées voltampérogrammes ; leur détermination est l'objet de la voltampérométrie.

Le principe général de la voltampérométrie est l'obtention d'une « réponse » (le courant) du système étudié à la sollicitation « contrainte » responsable de la production de réaction(s) électrochimique(s), en effectuant une exploration par imposition et variation progressive du potentiel d'électrode E (balayage de potentiel). L'analyse de la figure obtenue (réponse I en fonction de E) renseigne sur les propriétés qui déterminent sa forme.

Par ailleurs, elle permet ultérieurement le choix de conditions appropriées à la réalisation des applications.[1]

III.3. LA VOLTAMMÉTRIE CYCLIQUE

III.3.1. LA VOLTAMMÉTRIE LINÉAIRE

Les vitesses de balayage des potentiels, utilisées en polarographie ou en voltammétrie sur électrodes tournantes, sont suffisamment faibles (de 0.1 à 0.5 v/mn) pour qu'à chaque instant s'établisse un état stationnaire dans la couche de diffusion.

Mais l'allure de la courbe de polarisation est modifiée si l'exploration des potentiels est réalisée à grande vitesse (de 0.1 à 100v/s). On opère alors sur une électrode fixe (disque métallique ou goutte pendante de mercure) dont on fait varier linéairement le potentiel : $E = E_0 \pm v(t)$

V vitesse de balayage des potentiels

Le potentiel de départ E_0 est choisi de telle façon qu'aucune substance ne soit électroactive. La courbe de polarisation, appelée voltammogramme présente alors un pic de courant.

L'existence de ce pic est lié au fait que le régime de diffusion stationnaire ne s'établit pas dans la partie montante de la vague.

Quand le potentiel atteint une valeur suffisante pour que la réaction électrochimique se produise, du fait de la vitesse de balayage élevée, la substance électroactive disparaît rapidement au voisinage de l'électrode ; le gradient de concentration adopte une valeur initial élevée, puis l'épaisseur de la couche de diffusion augmente.

Les deux caractéristiques d'un voltammogramme sont le courant de pic (i_p) et le potentiel de pic (E_p).

Le courant de pic est donné par l'équation de Sevcik-Randles: $i_p = k A n^{3/2} D^{1/2} v^{1/2} C$ (1)

A : surface de l'électrode

v : vitesse de balayage des potentiels

k : coefficient numérique

C : concentration du substrat. [2],[3]

III.3.2. LA TECHNIQUE DE VOLTAMMÉTRIE CYCLIQUE

La voltampérométrie cyclique est basée sur la mesure du courant résultant d'un balayage linéaire en potentiel entre les limites E_{inf} et E_{sup} choisies par l'expérimentateur.

La programmation en potentiel est dite triangulaire figure III.1 et est caractérisée par la vitesse de balayage. $v = \frac{dE}{dt}$ (1)

Plusieurs cycles consécutifs peuvent être exécutés, chacun étant représenté par un tracé du courant enregistré en fonction du potentiel appliqué, appelé voltampérogramme.

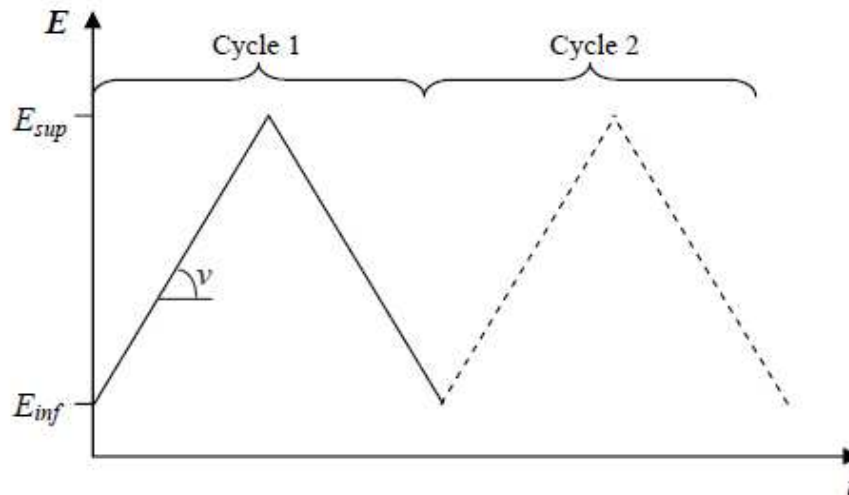


Figure III-1 Programmation du potentiel au cours du temps en voltampérométrie cyclique.

Le courant mesuré est la somme de deux contributions à l'interface électrode-solution : le courant capacitif lié à l'existence de la double couche électrique, et le courant faradique associé aux processus d'oxydo-réduction, Soit:

$$i = i_c + i_f = \frac{dQ_c}{dt} + \frac{dQ_f}{dt} \quad (2)$$

avec i le courant total, i_c et i_f les courants capacitif et faradique, Q_c et Q_f les charges capacitives et faradiques et t le temps.

Le courant faradique revêt différentes expressions plus ou moins complexes selon le système considéré. En fonction de la forme de sa dépendance en la vitesse de balayage, il est possible d'en déduire certaines caractéristiques de la réaction, comme sa réversibilité ou l'intervention d'espèces adsorbées. Le courant faradique varie également avec la concentration en l'espèce électroactive et l'aire de l'électrode. [4]

Pour éliminer l'influence de ce dernier facteur, le courant est usuellement normalisé par rapport à la surface de l'électrode et présenté sous la forme d'une densité de courant $i = \frac{I}{S}$ (3)

III.3.3.COMPOSANTS ET PRINCIPES DES TECHNIQUES VOLTAMÉTRIQUES

Après avoir balayé vers les potentiels anodiques 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 et encore présent au balayage retour et peut se réduire, on enregistre donc sur le voltamogramme les courbes de polarisations anodiques et cathodiques (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 III-2 représente une courbe typique de processus réversible (système. rapide), observés par voltamétrie cyclique ainsi la rampe linéaire en de potentiel imposé.

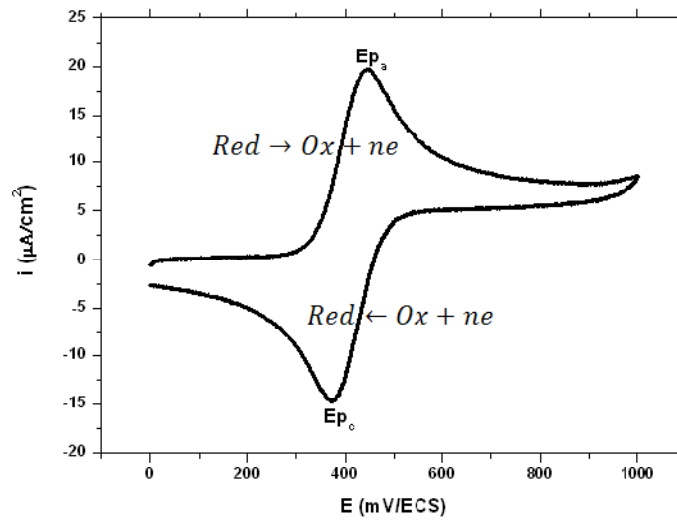


Figure III-2 représentation d'un voltammogramme

Avant d'effectuer une mesure voltammétrique, la solution à étudier est purgée au moyen d'un gaz inerte (N_2 , Ar) afin d'éliminer l'oxygène dissous. Ceci est nécessaire car l'oxygène, qui est présent en concentration relativement grande (environ 3×10^{-4} M en solution saturée avec l'air), est également électroactif. L'électro-réduction de l'oxygène donne deux vagues de réduction successives aux électrodes d'Hg.

Les unités de base d'un analyseur voltamétrique sont (Fig.III-3):

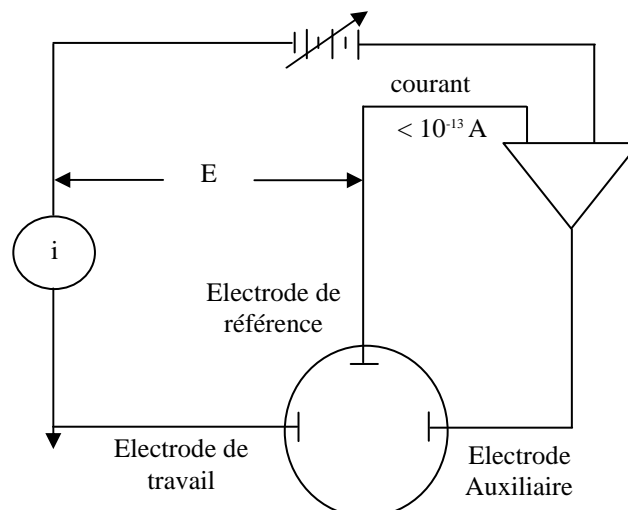


Figure III-3 Représentation schématique du circuit électronique d'un potentiostat

- Une cellule basée sur un système à trois électrodes immergées dans la solution à analyser. Les trois électrodes sont: i) une électrode de travail (parfois aussi appelée électrode indicatrice), ii) une électrode de référence et iii) une électrode auxiliaire (parfois aussi appelée contre-électrode).
- Un circuit électronique, appelé potentiostat, permettant de modifier le potentiel et d'enregistrer le courant.

III.4. VOLTAMPÉROMÉTRIE EN RÉGIME DE DIFFUSION PURE - VOLTAMPÉROMÉTRIE CYCLIQUE

Il ya trois cas : Cas d'un système réversible (rapide), Cas d'un système lent et cas d'un système quasi-rapide. Dans notre cas on a un système rapide.

CAS D'UN SYSTÈME RÉVERSIBLE (RAPIDE)

Dans le cas où le système étudié, $Ox + ne^- \leftrightarrow Red$, est rapide ou Nernstien, tel que l'on puisse admettre la vérification de la relation de **Nernst** (1) à la surface de l'électrode

$$E_{eq} = E^0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{C_{Ox}}{C_{Red}} \quad (4)$$

Avec E_0 constante appelée potentiel standard apparent, c'est une grandeur thermodynamique caractéristique du système considéré, n nombre d'électron, C_{Ox} et C_{Red} les concentrations des espèces Ox et Red en solution.

en tenant compte de la variation linéaire de potentiel, on peut exprimer la variation de concentration de l'espèce Ox à la surface de l'électrode en fonction du temps :

$$[Ox]_{sur} = [red]_{sur} \cdot \exp \left[\frac{nF}{RT} (E_i - vt - E^0) \right] \quad (5)$$

$$\text{avec } E_t = E_i \pm -vt$$

La résolution des équations de FICK dans ces conditions conduit à l'expression du courant sous la forme :

$$I = -nFS[Ox](\pi D_{Ox})^{\frac{1}{2}} \left(\frac{nF}{RT} v \right)^{\frac{1}{2}} \chi(\delta, t) \quad (6)$$

Où $\chi(\delta, t)$ est une variable sans dimension, fonction de E , calculée numériquement pour certaines valeurs de $(E - E_{1/2})$ et $\delta = \frac{nF}{RT} v$ [6,7,8] le traitement mathématique a été abordé successivement par Randles-Sevcik [6] puis Nicholson et Shain [7].

La fonction $\chi(\sigma, t)$ présente un maximum égal à 0,25 correspondant au courant de pic I_p , pour une réaction réversible est donné par la relation de Randles-Sevcik [5].

$$I_{pc} = -0.4463nF \left(\frac{nF}{RT}\right)^{\frac{1}{2}} S[Ox]D_{Ox}^{\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

Cette équation peut se mettre sous la forme à 25 °C.

$$I_{pc} = -0.269 \cdot 10^5 n^{\frac{3}{2}} S[Ox]D_{Ox}^{\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

Où I_{pc} : intensité cathodique de pic s'exprime en A à 25°C

n : nombre d'électrons mis en jeux

S : surface de l'électrode en cm^2

[Ox]: concentration de substance électroactive dans la solution en mol.cm^{-3}

D_{ox} : coefficient de diffusion de l'oxydant est exprimé en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

v : vitesse de balayage de potentiel (en Vs^{-1})

La réaction précédente peut être utilisée pour des analyses quantitatives étant donné la proportionnalité de I_p avec la concentration C_i . Le principal avantage réside dans la rapidité de la méthode ; une seule détermination de concentration peut être effectuée en quelques secondes. Le domaine de concentration utilisable est de 10^{-2} à 10^{-5} M. pour un système réversible, le potentiel de pic E_{pc} (potentiel de pic cathodique) peut être calculé, à 25°C par la relation 33, son unité est le mV :

$$E_{pc} = E_{\frac{1}{2}} - 1.1 \frac{RT}{nF} = E_{\frac{1}{2}} - \frac{28}{n} \quad (9)$$

Les grandeurs caractéristiques de telles courbes sont d'une part le rapport $\left|\frac{I_{pa}}{I_{pc}}\right|$, d'autre part l'intervalle de potentiel $E_{pa} - E_{pc}$. Nous avons rassemblé dans le tableau suivant les critères utiles à la reconnaissance d'un système rapide.

Pour un système rapide :

<ul style="list-style-type: none"> ✓ $\left \frac{I_{pa}}{I_{pc}}\right = 1$; ✓ $\Delta E = E_{pa} - E_{pc} = \frac{0.059}{n}$ à 25 °C, indépendant de v ; ✓ E_{pa} et E_{pc} sont indépendants de v ; ✓ I_p varie en $v^{\frac{1}{2}}$ (linéaire qui passe par l'origine) ;
--

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

III.5.VOLTAMPÉROMÉTRIE EN RÉGIME DE DIFFUSION CONVECTIVE STATIONNAIRE (HYDRODYNAMIQUE)

III.5.1.PRINCIPE

Considérons une électrode à disque tournant Fig. III.11 où l'électrode proprement dite est constituée d'un disque centré à l'extrémité d'un cylindre isolant, cet embout venant s'adapter sur un système mécanique d'entraînement.

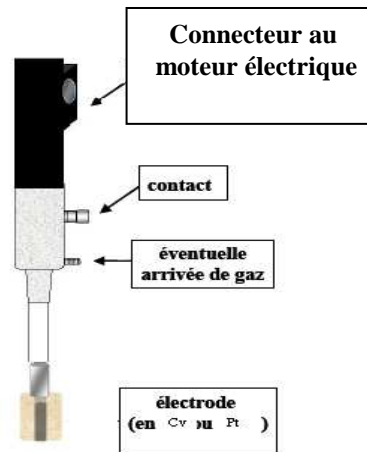


Figure III-4 Image d'une électrode indicatrice à disque-plan tournant de Cv

Le choix des conditions géométriques et hydrodynamiques adéquates (rayon du disque, vitesse de rotation élevée, permettent de négliger les effets de bord et de considérer la diffusion des espèces électroactives en solution vers la surface de l'électrode comme strictement perpendiculaire à la surface de celle-ci [9].

La rotation constante de l'électrode induit l'existence en solution de deux régions distinctes figure. III.5:

- Une première où la convection maintient, jusqu'à une distance δ (couche de diffusion) de l'électrode, la concentration de chaque espèce chimique uniforme et égale à celle de la solution $\partial c / \partial x = 0$.
- Une seconde au contact de l'électrode, d'épaisseur δ , dans laquelle il est admis qu'aucun mouvement de convection n'existe et que l'apport de matière est assuré uniquement par diffusion $\partial c / \partial x \neq 0$.

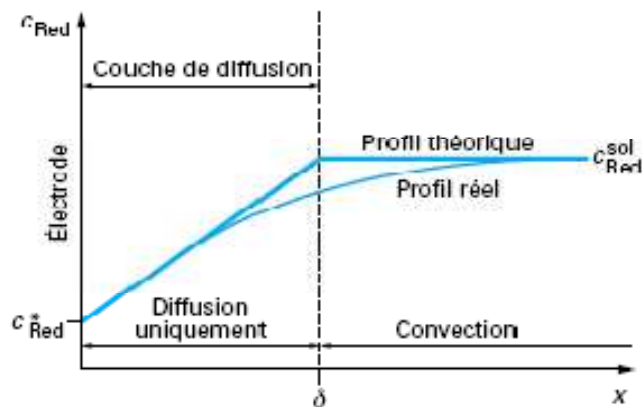


Figure III-5 Profil de concentration de l'espèce Red au cours de la réaction $Red - ne^- \leftrightarrow Ox$ (où Red est présent seul en solution) en fonction de la distance x de l'électrode, à un potentiel où Red est consommé par une électrolyse en régime de diffusion convective stationnaire.

Dans les conditions d'un régime de diffusion convective stationnaire (hydrodynamique), il est aussi nécessaire de définir une couche dite de diffusion et d'épaisseur δ :

- ✓ pour $x < \delta$, le transport de matière est contrôlé uniquement par la diffusion ;
- ✓ pour $x > \delta$, la convection est telle que la concentration des espèces en solution est maintenue constante à la valeur (ou). La figure III.5 montre le profil de concentration de l'espèce Red au cours de la réaction $Red - ne^- \leftrightarrow Ox$ (où Red est présent seul en solution) en fonction de la distance x de l'électrode, à un potentiel où la substance est consommée par une électrolyse en régime de diffusion convective stationnaire.

Cette situation définit un régime particulier d'apport de matière à l'électrode : le régime de diffusion convective stationnaire. L'expression de l'épaisseur de la couche de diffusion, δ , est donnée par l'équation de Levich[10] :

$$\delta = 0.645 D_{Ox}^{\frac{1}{3}} \gamma^{\frac{1}{2}} \omega^{-\frac{1}{2}} \quad (10)$$

Cette épaisseur dépend donc à la fois de la vitesse de rotation de l'électrode ω (trs.s^{-1}), de la viscosité cinématique de l'électrolyte γ ($\text{g.cm}^2.\text{s}^{-1}$) et du coefficient de diffusion de Ox en solution, D_{Ox} ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$).

La théorie hydrodynamique du dispositif à électrode tournante a permis à Levich d'établir l'expression du courant résultant de la réaction électrochimique. Le flux de Ox à l'électrode augmente avec η et devient maximum et constant lorsque $[Ox]_{\text{sur}}$ tend vers 0.

La vitesse de diffusion de Ox dans la couche de diffusion limite alors l'apport de matière. La constante de vitesse de diffusion s'exprime suivant :

$$k_{Ox}^d = \frac{D_{Ox}}{\delta} = 1.55 D_{Ox}^{\frac{2}{3}} \gamma^{-\frac{1}{6}} \omega^{-\frac{1}{2}} \quad (11)$$

Le courant de réduction obtenu tend, dans ce cas, vers une valeur maximale, I_{lim} (courant limite de diffusion), atteinte au potentiel correspondant à $C_{Ox}^{el} = 0$ et donnée par l'expression :

$$I_{lim} = -1.55 n F S [Ox] D_{Ox}^{\frac{2}{3}} \gamma^{-\frac{1}{6}} \omega^{\frac{1}{2}} \quad (12)$$

Pour un processus électrochimique simple, en faisant intervenir les flux de diffusion de Ox et de Red dans l'expression générale du courant établit préalablement, l'équation du courant est la suivante :

$$I = \frac{I_{lim}}{1 + \frac{k_{Ox}^d}{k_{Red}^d} \exp\left[\frac{nF}{RT}(E-E^0)\right] + \frac{k_{Ox}^d}{k^0} \exp\left[\frac{\alpha nF}{RT}(E-E^0)\right]} \quad (13)$$

Pour établir les équations $I = f(E)$, il faut considérer la cinétique du processus de transfert d'électron comparée au processus diffusionnel, c'est-à-dire la valeur du rapport $\frac{k^0}{k_{Ox}^d}$.

III.5.2- CAS D'UN SYSTÈME RAPIDE (ÉLECTRODE TOURNANTE)

C'est le cas où $\frac{k^0}{k_{Ox}^d} > 20$. L'expression de la relation entre le courant et le potentiel de l'électrode correspond à l'équation de **Nernst**:

$$E_{eq} = E^0 + 2.3 \frac{RT}{nF} \log \frac{k_{Red}^d}{k_{Ox}^d} + 2.3 + \frac{RT}{nF} \log \frac{I_{lim}-I}{I} \quad (14)$$

Lorsque le potentiel de l'électrode varie linéairement avec le temps, la forme du voltampérogramme obtenu est sigmoïde comme l'illustre la figure II. 6 et présente un palier correspondant au courant limite de diffusion.

Dans le cas où $k^0 \gg k^d = (k^0 > 20 k^d)$, l'expression de la densité de courant (la relation de base de Butler-Volmer) prend la forme simplifiée suivante avec $I = i / s$:

$$I = n F k^d = \frac{[Red]_{sol} \exp\left(\frac{nF}{RT}(E-E^0)\right) - [Ox]_{sol}}{\exp\left(\frac{nF}{RT}(E-E^0)\right) + 1} \quad (15)$$

où la densité de courant n'est plus limitée que par les termes de transport de matière (D et d) et les facteurs thermodynamiques (E et E^0). Le système électrochimique est dit rapide (l'étape cinétiquement limitante est celle de transport de matière et non pas le transfert électronique). Le développement de cette relation, en considérant les valeurs de la densité de courant limite I_{la} et I_{lc} en fonction de (E et E^0) et conduit à l'expression du type équation de Nernst :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{I - I_{lc}}{I_{la} - I} \quad (16)$$

Cette équation fait apparaître une valeur remarquable du potentiel, le potentiel de demi-vague, désigné par $E_{1/2}$, qui correspond à $I = \frac{I_{la}}{2}$ (si on considère la vague d'oxydation ou $\frac{I_{lc}}{2}$ dans le cas de la vague de réduction). En effet, pour cette valeur particulière de I, on obtient $E_{1/2} = E^0$. Il est

important de noter que cela est vrai uniquement si on considère $D_{\text{Red}} = D_{\text{Ox}} = D$. On remarque alors que le potentiel de demi-vague cathodique et le potentiel de demi-vague anodique sont identiques et égaux à E^0 figure III.6.

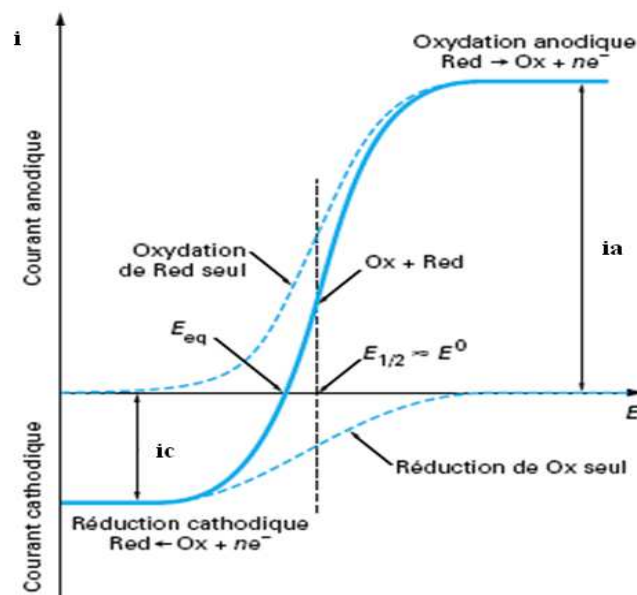


Figure III-6 Courbe courant-potential en régime de diffusion convective stationnaire pour un système rapide $\text{Red} \rightleftharpoons \text{Ox} + ne^-$

IV.COMPORTEMENT ÉLECTROCHIMIQUE DES DERIVÉS N-ACYL- N-PHÉNYL FERROCÉNYLMÉTHYLAMIDES/N-ACYL-N'- ALKÝLFERROCENÝLMETHÝLHÝDRAZIDES

Nous utilisons, dans notre travail, comme espèce redox, des dérivés ferrocéniques appelés N-acyl- N-phényl ferrocénylméthylamides et N-Acy1-N'- Alkylferrocénylméthylhydrazides qui constitue un système électrochimique rapide, réversible et monoélectronique.

IV.1. ÉTUDE DE L'ÉLECTROACTIVITÉ DE SOLVANT

Dans notre travail nous avons étudié l'électroactivité des solvants en utilisant le CH_2Cl_2 , CH_3CN et l'éthanol aqueux où on évite l'utilisation de l'électrolyte support [11] [12].

Nous avons étudié l'électroactivité de ces trois milieux. Les voltamogrammes obtenus sont représentés dans les figures VI.1.

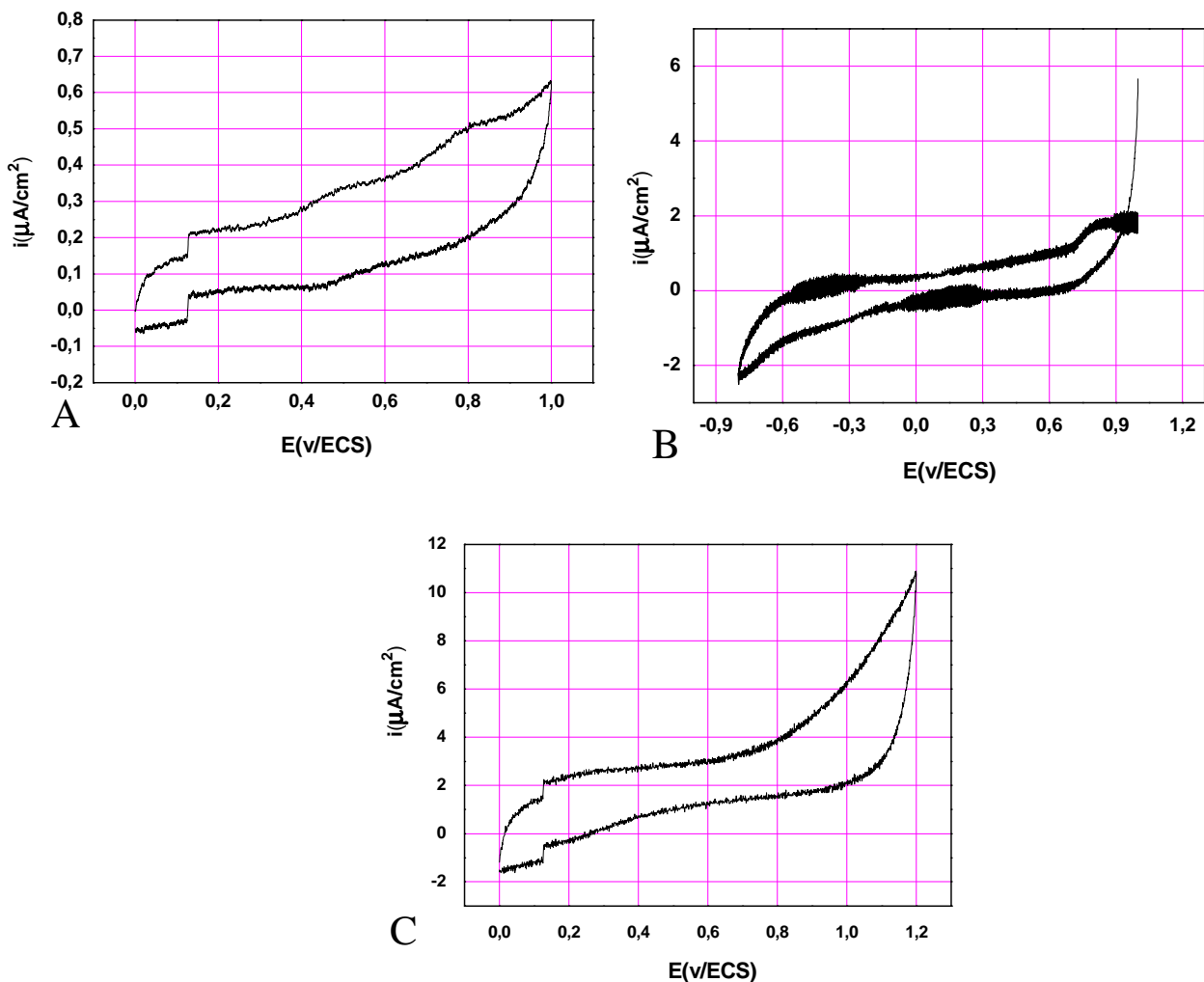


Figure IV.1 : Voltamogramme cyclique (A) sel de fond + CH_2Cl_2 ; (B) sel de fond + acetonitrile; (C) d'un mélange acide sulfurique (0.1M) –éthanol, sur électrode de carbone vitreux, enregistré entre 0 et +1200 mV/ECS à $v = 50 \text{ mV/s}$

Les voltammogrammes obtenus montrent que la valeur maximale de la densité de courant anodique est de l'ordre de $0.7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, elle correspond à un potentiel égal à 1000 mV et celle de courant cathodique égale à $-0.15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ à un potentiel égal à 0 mV pour le CH_2Cl_2 , la valeur maximale de la densité de courant anodique est de l'ordre de $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, elle correspond à un potentiel égal à 1000 mV et celle de courant cathodique égale à $-2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ à un potentiel égal à -800 mV pour le CH_3CN , la valeur maximale de la densité de courant anodique est de l'ordre de $6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, elle correspond à un potentiel égal à 1000 mV et celle de courant cathodique égale à $-2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ à un potentiel égal à 0 mV pour l'éthanol aqueux.

Dans le domaine de notre étude, pour le dérivé ferrocène i.e de 0 à 600 mV, la densité de courant cathodique varie de -2 à $-0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ et celle de l'anodique varie de 0.5 à $4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

En se basant sur les valeurs de densité très faibles de courant anodique et cathodique cités précédemment, on peut conclure que les solvants ne contiennent aucune espèce électroactive dans un domaine de potentiel plus au moins étendu (de -500 à +1000 mV) le domaine de notre étude est choisi dans le domaine de 0 à 800 mV et ceux selon une recherche bibliographique.

IV.2.ÉTUDE DE COMPORTEMENT ÉLECTROCHIMIQUE DE FERROCÈNE

L'étude de comportement électrochimique de ferrocène est réalisée dans deux milieux organiques le premier est le CH_2Cl_2 et le deuxième est le CH_3CN à une concentration de 10^{-3} mol/l en présence de 10^{-1} mol/l de tetrabutylammonium tetrafluoroborate Bu_4NBF_4 comme électrolyte support, et dans un milieu aqueux (H_2SO_4 (0.1M) + éthanol) (1/1) (v/v).

SUR ÉLECTRODE FIXE (PLATINE ET CARBONE VITREUX)

Les voltammogrammes de ferrocène ont obtenus en imposant aux électrodes de platine et de carbone vitreux un potentiel allant de 0 jusqu'à 800 mV à différentes vitesses de balayage ($v = 50, 100, 300, 500 \text{ mv.s}^{-1}$), le balayage de potentiel se fait aller et retour en commençant dans le sens d'oxydation.

Les voltammogrammes obtenus, montrent des pics anodiques et des pics cathodiques. qui sont attribués respectivement au pic d'oxydation et de réduction du couple redox ferrocène/ferrocénium (Fc^+/Fc).

Les voltamogrammes obtenus dans le CH_2Cl_2 sont représentés dans les figures IV.2

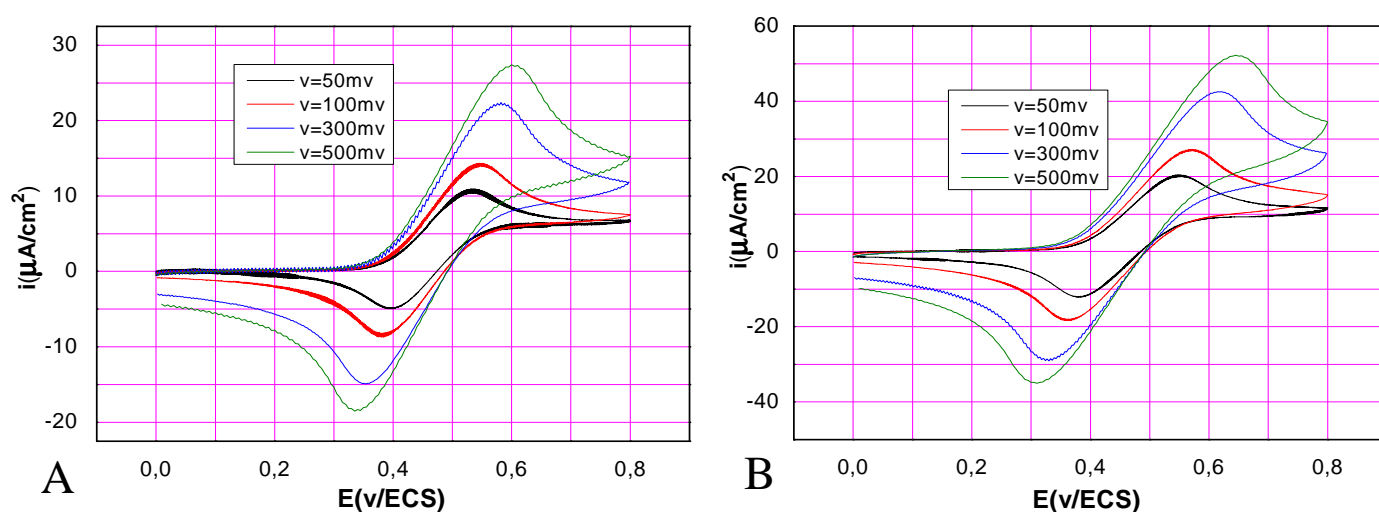


Figure IV.2 : Voltamogramme cyclique de ferrocène $10^{-1}M$ enregistré en milieu organique CH_2Cl_2 en présence de Bu_4NBF_4 $10^{-3}M$ à différentes vitesse de balayage (A) sur électrode de Pt, (B) sur électrode de CV.

On change le dichlorométhane avec l'acétonitrile et on fait la même étude précédente. Les voltamogrammes obtenus sur deux électrodes sont représentés dans les figures IV.3.

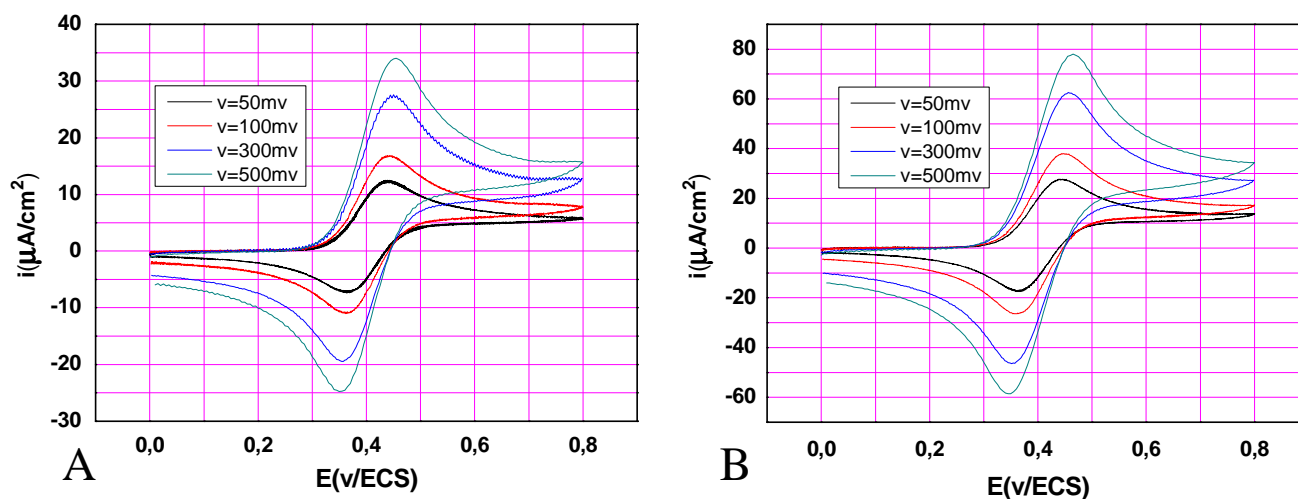


Figure IV.3 : Voltamogramme cyclique de ferrocène $10^{-1}M$ enregistré en milieu organique CH_3CN en présence de Bu_4NBF_4 $10^{-3}M$ à différentes vitesse de balayage (A) sur électrode de Pt, (B) sur électrode de CV.

Les voltamogrammes obtenus dans l'éthanol aqueux sont représentés dans les figures IV.4

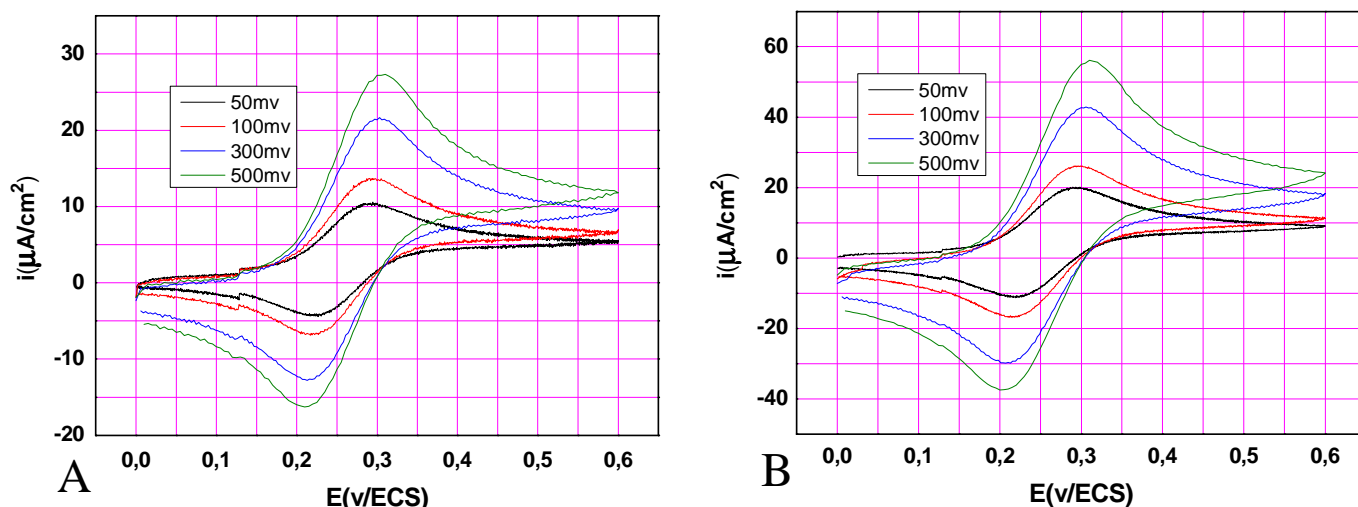


Figure IV.4 : Voltamogramme cyclique de ferrocène $2.10^{-3}M$ enregistré en milieu aqueux (H_2SO_4 ($10^{-1}M$) + éthanol) (1/1) à différentes vitesse de balayage (A) sur électrode de **Pt**, (B) sur électrode de **CV**.

Les paramètres électrochimiques sont regroupés dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1. Paramètres électrochimiques calculés à partir des Voltamogrammes de ferrocène enregistrés sur une électrode de **platine** et une électrode de **carbone vitreux** dans les milieux étudiés

Milieu	type de l'électrode	V mV/s	i_{pa} $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	i_{pc} $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	E_{pa} mV	E_{pc} mV	$E_{pa}-E_{pc}$ mV	$E_{1/2}$ mV	$\left \frac{i_a}{i_c}\right $
CH_2Cl_2	platine	50	10,93	-10,82	537	396,5	140,5	451	1,01
		100	14,37	-14,9	546	384	162	454	0,96
		300	22,36	-23,19	582	354	228	472	0,96
		500	27,38	-28,9	600	345	255	480	0,95
	carbone vitreux	50	20,4	-21,35	547,5	380	167	456,5	0,96
		100	27,22	-28,65	572	360	212	467	0,95
		300	42,58	-44,4	615	330	285	486	0,96
		500	52,24	-55	645	310	335	500	0,95
CH_3CN	platine	50	12,51	-12,22	439,5	363,5	76	378	1,02
		100	16,9	-16,69	439	362	77	380	1,01
		300	27,62	-28,11	450	357	93	382	0,98
		500	34	-36,5	455	350	105	386	0,93

	carbone vitreux	50	27,75	-28,29	440,5	360,5	80	381	0,98
		100	38	-38,8	448	359	89	383	0,98
		300	62,5	-64,4	456	351	105	388	0,97
		500	78	-82	465	345	120	392	0,95
EtOH _{aq}	platine	50	10,56	-9,2	294,5	226,5	68	224	1,15
		100	13,68	-12,27	291	217	74	227	1,11
		300	21,65	-20,18	303	213	90	234	1,07
		500	27,3	-26	310	210	100	236	1,05
	carbone vitreux	50	20,18	-18,35	293,5	219,5	74	226,5	1,10
		100	26,2	-25,07	295	212	83	233	1,05
		300	42,9	-42,07	306	213	93	238	1,02
		500	56,12	-55,4	310	205	105	242	1,01

D'après le tableau IV-1, le rapport $\left| \frac{i_a}{i_c} \right|$ est proche à l'unité, le couple étudié constitue alors un système rapide et réversible.

Lorsqu'on utilise un électrode de carbone vitreux avec une vitesse de balayage de 50 mv/s , (ΔE_p) pour le ferrocène dans CH_2Cl_2 égale à 167mV , 74 mV dans de l'éthanol aqueux et dans CH_3CN égale à 80mV . ces valeurs sont supérieure à la valeur idéale de 60 mV pour un processus mono électronique et réversible [13]. Cette différence peut être attribuée d'une part à la résistance non compensée de la solution et d'autre part à la cinétique lente de transfert électronique.

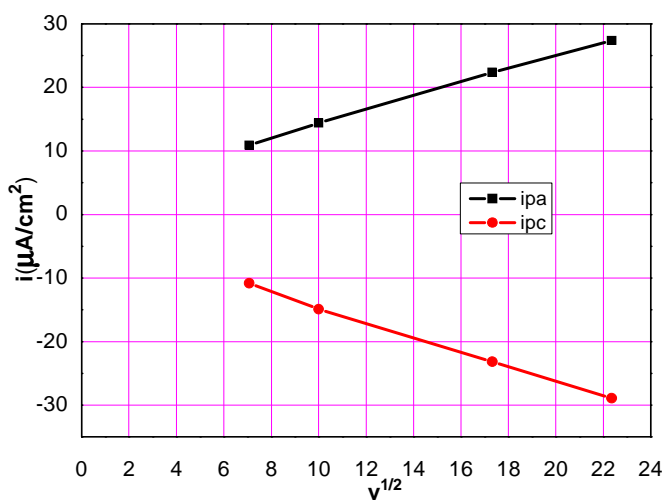
De même pour un électrode de platine (ΔE_p) dans CH_2Cl_2 égale à 140.5mV , 68 mV dans de l'éthanol aqueux et dans CH_3CN égale à 76mV .

la différence de potentiel dans le CH_2Cl_2 et l'éthanol aqueux est égale à 93 mV sur un électrode de carbone vitreux. Cette valeur devient 72.5 mV sur une électrode de platine. Cette observation est liée à la différence de coefficient de diffusion entre le ferrocène dans chaque milieu. En outre, il existe une différence de viscosité dans chaque milieu qui est liée à la résistance de solution (un solvant plus visqueux aura une plus grande résistance à la solution). Afin de déterminer le mécanisme réactionnel à l'interface électrode-électrolyte on étudie la variation de la densité de courant cathodique et anodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.

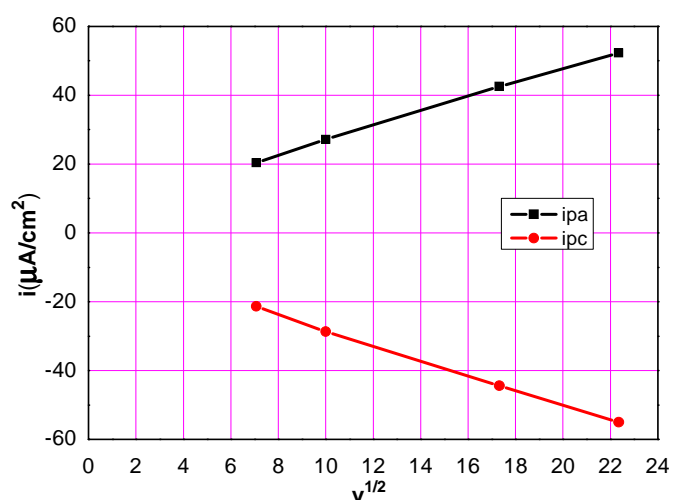
Tableau IV.2. Variation de la densité de courant cathodique et anodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage

type de l'électrode	v mV/s	\sqrt{v}	$i_{pa} \mu A/cm^2$			$i_{pc} \mu A/cm^2$		
			CH ₂ Cl ₂	CH ₃ CN	EtOH _{aq}	CH ₂ Cl ₂	CH ₃ CN	EtOH _{aq}
platine	50	7.071	10,93	12,51	10,56	-10,82	-12,22	-9,2
	100	10	14,37	16,9	13,68	-14,9	-16,69	-12,27
	300	17.32	22,36	27,62	21,65	-23,19	-28,11	-20,18
	500	22.36	27,38	34	27,3	-28,9	-36,5	-26
carbone vitreux	50	7.071	20,4	27,75	20,18	-21,35	-28,29	-18,35
	100	10	27,22	38	26,2	-28,65	-38,8	-25,07
	300	17.32	42,58	62,5	42,9	-44,4	-64,4	-42,07
	500	22.36	52,24	78	56,12	-55	-82	-55,4

Le tracé de la fonction $i_p = f(\sqrt{v})$ montre une variation linéaire, figure IV.5, cela permet de conclure que la réaction transfère des charges à l'interface électrode-électrolyte est contrôlée par la diffusion de l'espèce électroactive, dans notre cas c'est le ferrocène.



A : sur électrode de platine en milieu organique (CH₂Cl₂)



B : sur électrode de carbone vitreux en milieu (CH₂Cl₂)

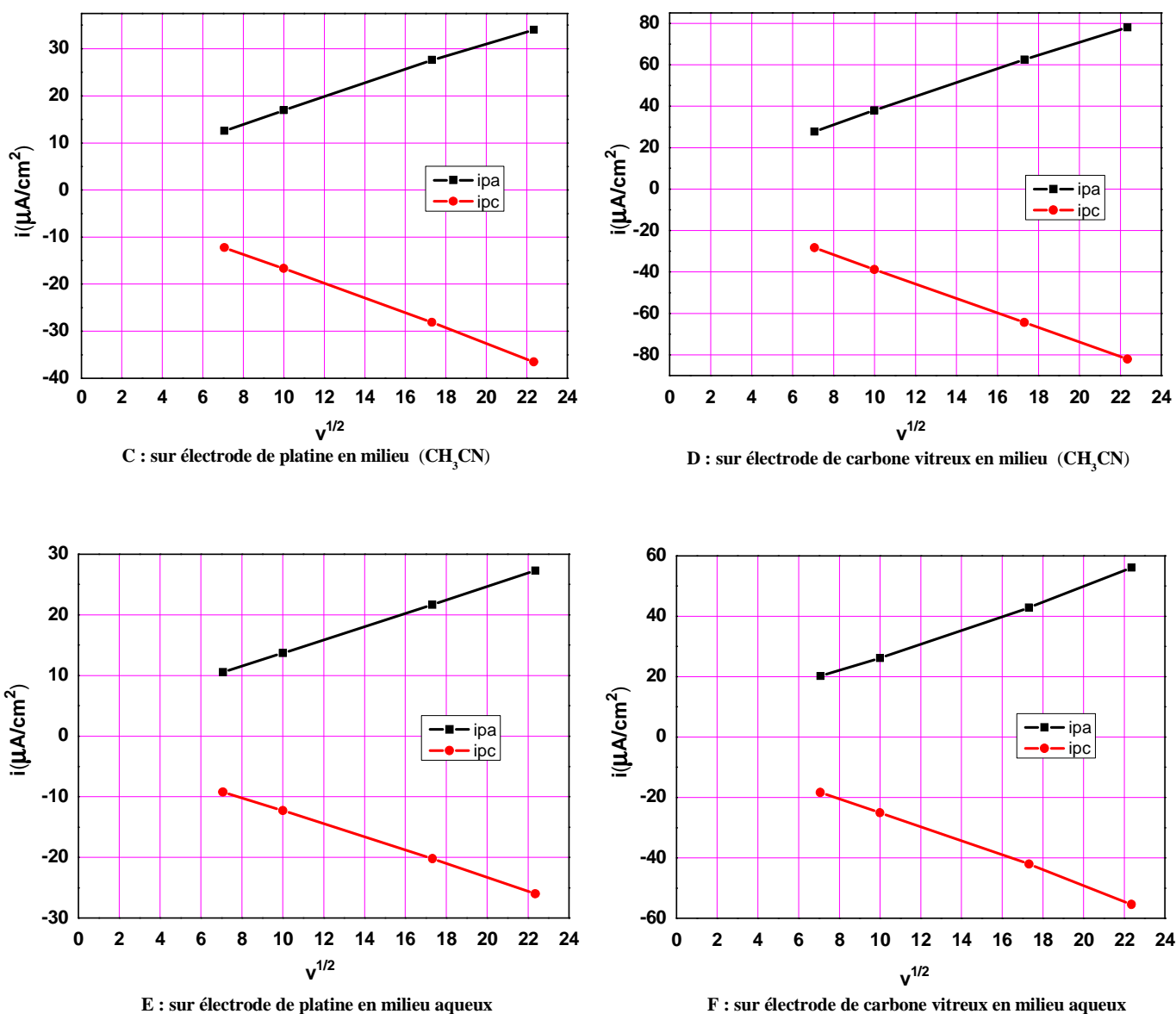


Figure IV.5 : variation de la densité de courant de pic en fonction de la vitesse de balayage

- A, B : sur électrode de platine et de carbone vitreux en milieu organique CH_2Cl_2 ,
- C, D : sur électrode de platine et de carbone vitreux en milieu organique acetonitrile,
- E, F : sur électrode de platine et de carbone vitreux en milieu organique en milieu aqueux.

IV.3. ETUDE ÉLECTROCHIMIQUE DES DERIVÉS N-FERROCÉNYLMÉTHYL-N-PHÉNYL ALCANAMIDES

IV.3.1.ÉTUDE ÉLECTROCHIMIQUE DE N-FERROCÉNYLMÉTHYL-N- PHÉNYLACETAMIDE SUR ÉLECTRODE FIXE (PLATINE ET CARBONE VITREUX)

En appliquant les mêmes conditions expérimentales pour le dérivé N-ferrocénylméthyl-N-phénylacétamide, on obtient les voltammogrammes (voir l'annexe figure1).Les paramètres électrochimiques calculés à partir de voltammogrammes sont regroupés dans le tableau IV.3.

Milieu	type de l'électrode	V mV/s	i_{pa} $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	i_{pc} $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	E_{pa} mV	E_{pc} mV	$E_{pa} - E_{pc}$	$E_{1/2}$ mV	$\left \frac{i_a}{i_c} \right $
CH ₂ Cl ₂	platine	50	6.96	-6.5	579	449	130	494	1,07
		100	9.12	-9.12	591	432	159	502	1,00
		300	14.15	-14.65	621	405	216	513	0,97
		500	17.42	-17.85	640	390	250	520	0,98
	carbone vitreux	50	16.66	-16.56	622	429.5	192,5	511	1,01
		100	19.84	-19.77	627	417	210	513	1,00
		300	29.85	-30.17	672	375	297	534	0,99
		500	36.51	-38.66	705	350	355	545	0,94
CH ₃ CN	platine	50	8.91	-8.94	458	381.5	76,5	397.5	1,00
		100	12	-12.36	452	383	69	398	0,97
		300	19.7	-20	465	378	87	402	0,99
		500	24.66	-25	470	375	95	405	0,99
	carbone vitreux	50	18.99	-18.76	457	380	77	395	1,01
		100	26	-26.4	462	375	87	397	0,98
		300	43	-43.5	471	372	99	402	0,99
		500	53	-55.1	475	360	115	405	0,96
EtOH _{aq}	platine	50	7.2	-6.9	373.5	302.5	71	316.5	1,04
		100	9.64	-9.43	375	304	71	318	1,02
		300	15.7	-15.5	384	303	81	321	1,01
		500	19.7	-19.5	390	295	95	325	1,01
	carbone vitreux	50	15.5	-15.6	371	306	65	309	0,99
		100	21.08	-21.3	373	302	71	314	0,99
		300	34.84	-35.89	378	303	75	316	0,97
		500	44.3	-45.1	380	295	85	318	0,98

Tableau IV.3. Paramètres électrochimiques calculés à partir des Voltammogramme de N-ferrocénylméthyl-N-phénylacétamide enregistré sur une électrode de **platine** et une électrode de **carbone vitreux** dans le en trois milieux

En établissant une comparaison entre les valeurs de potentiel de demi-vague de composé étudié avec celui de ferrocène (voir le tableau IV.1) on remarque facilement qu'il s'est déplacé vers les valeurs les plus positives. Ce qui fait que notre composé étudié devient difficilement oxydable.

On conclue, à partir du tableau IV-3, que le rapport $\left| \frac{i_a}{i_c} \right|$ est très proche de 1, le couplé étudié constitue alors un système rapide et réversible.

Pour pouvoir déterminer le mécanisme réactionnel à l'interface électrode-électrolyte, on étudie la variation de la densité de courant cathodique et anodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.

Tableau IV.4. Variation de la densité de courant cathodique et anodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage

type de l'électrode	v mV/s	\sqrt{v}	$i_{pa} \mu\text{A}/\text{cm}^2$			$i_{pc} \mu\text{A}/\text{cm}^2$		
			CH ₂ Cl ₂	CH ₃ CN	EtOH _{aq}	CH ₂ Cl ₂	CH ₃ CN	EtOH _{aq}
platine	50	7.071	6.96	8.91	7.2	-6.5	-8.94	-6.9
	100	10	9.12	12	9.64	-9.12	-12.36	-9.43
	300	17.32	14.15	19.7	15.7	-14.65	-20	-15.5
	500	22.36	17.42	24.66	19.7	-17.85	-25	-19.5
carbone vitreux	50	7.071	16.66	18.99	15.5	-16.56	-18.76	-15.6
	100	10	19.84	26	21.08	-19.77	-26.4	-21.3
	300	17.32	29.85	43	34.84	-30.17	-43.5	-35.89
	500	22.36	36.51	53	44.3	-38.66	-55.1	-45.1

Le tracé de la fonction $i_p = f(\sqrt{v})$ montre une variation linéaire (voir l'annexe figure2). Ainsi, on conclue que la réaction électrochimique à l'interface électrode-électrolyte est contrôlée par la diffusion de l'espèce électroactive, dans notre cas d'étude c'est le dérivé N-ferrocénylméthyl-N-phénylacétamide.

IV.4.2. ÉTUDE ÉLECTROCHIMIQUE DE N-FERROCÉNYLMÉTHYL-N- PHÉNYLPROPIONAMIDE SUR ÉLECTRODE FIXE (PLATINE ET CARBONE VITREUX)

Les mêmes conditions expérimentales vont être appliquées pour le dérivé N-ferrocénylméthyl-N-phénylpropionamide, on obtient les voltamogrammes (voir l'annexe figure 3). Les paramètres électrochimiques calculés à partir de voltamogrammes sont classés dans le tableau IV.5.

Milieu	type de l'électrode	V mV/s	i_{pa} $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	i_{pc} $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	E_{pa} mV	E_{pc} mV	$E_{pa}-E_{pc}$ mV	$E_{1/2}$ mV	$\left \frac{i_a}{i_c}\right $
CH ₂ Cl ₂	platine	50	7,68	-7,44	552,5	430,5	122	472,5	1,03
		100	10,08	-10,15	564	416	148	479	0,99
		300	15,98	-16,28	594	387	207	489	0,98
		500	19,68	-20,3	620	375	245	500	0,97
	carbone vitreux	50	14,86	-14,66	565,5	421,5	144	481	1,01
		100	20,03	-20,73	590	402	188	490	0,97
		300	32	-33,3	633	372	261	507	0,96
		500	39,5	-42	660	355	305	520	0,94
CH ₃ CN	platine	50	9,05	-8,81	449	382	67	391,5	1,03
		100	12,27	-12,09	454	376	78	392	1,01
		300	19,9	-20,4	462	369	93	395	0,98
		500	24,68	-25,8	460	365	95	397	0,96
	carbone vitreux	50	19,79	-19,05	459	379	80	395	1,04
		100	26,94	-26,79	462	380	82	396	1,01
		300	44,58	-45,59	471	372	99	399	0,98
		500	55,5	-57,1	475	365	110	402	0,97
EtOH _{aq}	platine	50	7,6	-7,2	366	299	67	298	1,06
		100	10,13	-9,78	362	295	67	303	1,04
		300	16,4	-16,26	372	291	81	306	1,01
		500	20,39	-20,74	375	290	85	310	0,98
	carbone vitreux	50	15,36	-15,49	366	308	58	306	0,99
		100	21,02	-21,72	362	303	59	308	0,97
		300	35,27	-36,13	375	300	75	312	0,98
		500	44,6	-45,5	380	290	90	315	0,98

Tableau IV.5. Paramètres électrochimiques calculés à partir des Voltamogramme de N-ferrocénylméthyl-N-phénylpropionamide enregistré sur une électrode de **platine** et une électrode de **carbone vitreux** dans le en trois milieux .

En comparant les valeurs de potentiel de demi-vague de composé étudié avec celui de ferrocène (voir le tableau IV.1) on constate qu'il est déplacé vers les valeurs les plus positives. Le composé étudié devient difficilement oxydable.

On remarque, à partir du tableau IV-5, que le rapport $\left| \frac{i_a}{i_c} \right|$ est très proche de 1, le couplé étudié constitue alors un système rapide et réversible.

Afin de déterminer le mécanisme réactionnel à l'interface électrode-électrolyte, on étudie la variation de la densité de courant cathodique et anodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.

Tableau IV.6. Variation de la densité de courant cathodique et anodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage

type de l'électrode	v mV/s	\sqrt{v}	$i_{pa} \mu\text{A}/\text{cm}^2$			$i_{pc} \mu\text{A}/\text{cm}^2$		
			CH ₂ Cl ₂	CH ₃ CN	EtOH _{aq}	CH ₂ Cl ₂	CH ₃ CN	EtOH _{aq}
platine	50	7.071	7,68	9,05	7,6	-7,44	-8,81	-7,2
	100	10	10,08	12,27	10,13	-10,15	-12,09	-9,78
	300	17.32	15,98	19,9	16,4	-16,28	-20,4	-16,26
	500	22.36	19,68	24,68	20,39	-20,3	-25,8	-20,74
carbone vitreux	50	7.071	14,86	19,79	15,36	-14,66	-19,05	-15,49
	100	10	20,03	26,94	21,02	-20,73	-26,79	-21,72
	300	17.32	32	44,58	35,27	-33,3	-45,59	-36,13
	500	22.36	39,5	55,5	44,6	-42	-57,1	-45,5

Le tracé de la fonction $i_p = f(\sqrt{v})$ montre une variation linéaire (voir l'annexe figure4) cela permet de conclure que la réaction électrochimique à l'interface électrode-électrolyte est contrôlée par la diffusion de l'espèce électroactive, dans notre cas d'étude c'est le dérivé N-ferrocénylméthyl-N- phénylpropionamide.

IV.4.3. ÉTUDE ÉLECTROCHIMIQUE DE N-FERROCÉNYLMÉTHYL-N- PHÉNYLBENZAMIDE SUR ÉLECTRODE FIXE (PLATINE ET CARBONE VITREUX)

Pour poursuivre notre étude, on applique les mêmes conditions expérimentales pour le dérivé N-ferrocénylméthyl-N-phénylbenzaamide, on obtient les voltamogrammes (voir l'annexe figure5). Les paramètres électrochimiques calculés à partir de voltamogrammes sont mis dans le tableau IV.7.

Milieu	type de l'électrode	V mV/s	i_{pa} $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	i_{pc} $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	E_{pa} mV	E_{pc} mV	$E_{pa}-E_{pc}$ mV	$E_{1/2}$ mV	$\left \frac{i_a}{i_c}\right $
CH ₂ Cl ₂	platine	50	7,275	-6,99	596	438	158	499	1,04
		100	8,15	-8,31	584	429	155	501	0,98
		300	12,6	-13,54	609	402	207	504	0,93
		500	15,38	-16,5	630	395	235	510	0,93
	carbone vitreux	50	12,7	-13,54	565	416	149	476,5	0,94
		100	17,16	-17,45	583	404	179	484	0,98
		300	27,54	-28,62	621	378	243	501	0,96
		500	34,1	-36,8	650	355	295	515	0,93
CH ₃ CN	platine	50	7,74	-7,24	464	387	77	403,5	1,07
		100	10,3	-9,97	465	387	78	404	1,03
		300	16,56	-17,07	474	381	93	405	0,97
		500	20,65	-21,94	470	385	85	405	0,94
	carbone vitreux	50	15,66	-15,11	462,5	388,5	74	405	1,04
		100	21	-21,49	474	387	87	406	0,98
		300	33,26	-34,6	480	375	105	411	0,96
		500	41,2	-43,6	490	375	115	413	0,94
EtOH _{aq}	platine	50	6,74	-6,42	371	310	61	317,5	1,05
		100	9,15	-8,96	377	302	75	313	1,02
		300	15	-14,83	381	294	87	319	1,01
		500	19	-18,94	380	295	85	320	1,00
	carbone vitreux	50	14,2	-14,15	365	294	71	302	1,00
		100	19,8	-19,42	366	293	73	307	1,02
		300	33,6	-32,9	372	288	84	310	1,02
		500	42,8	-42,94	375	290	85	312	1,00

Tableau IV.7. Paramètres électrochimiques calculés à partir des Voltamogramme de N-ferrocénylméthyl-N-phénylbenzamide enregistré sur une électrode de **platine** et une électrode de **carbone vitreux** dans le en trois milieux

En faisant une comparaison entre les valeurs de potentiel de demi-vague de composé étudié avec celui de ferrocène (voir le tableau IV.1) on conclue qu'il est déplacé vers les valeurs le plus positives. Cela nous conduit à dire que le composé étudié devient difficilement oxydable.

On remarque, à partir du tableau IV-7, que le rapport $\left| \frac{i_a}{i_c} \right|$ est très proche de 1, le couplé étudié constitue alors un système rapide et réversible.

Pour la détermination du mécanisme réactionnel à l'interface électrode-électrolyte, on étudie la variation de la densité de courant cathodique et anodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.

Tableau IV.8. Variation de la densité de courant cathodique et anodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage

type de l'électrode	v mV/s	\sqrt{v}	$i_{pa} \mu\text{A}/\text{cm}^2$			$i_{pc} \mu\text{A}/\text{cm}^2$		
			CH ₂ Cl ₂	CH ₃ CN	EtOH _{aq}	CH ₂ Cl ₂	CH ₃ CN	EtOH _{aq}
platine	50	7.071	7,275	7,74	6,74	-6,99	-7,24	-6,42
	100	10	8,15	10,3	9,15	-8,31	-9,97	-8,96
	300	17.32	12,6	16,56	15	-13,54	-17,07	-14,83
	500	22.36	15,38	20,65	19	-16,5	-21,94	-18,94
carbone vitreux	50	7.071	12,7	15,66	14,2	-13,54	-15,11	-14,15
	100	10	17,16	21	19,8	-17,45	-21,49	-19,42
	300	17.32	27,54	33,26	33,6	-28,62	-34,6	-32,9
	500	22.36	34,1	41,2	42,8	-36,8	-43,6	-42,94

Le tracé de la fonction $i_p = f(\sqrt{v})$ montre une variation linéaire (voir l'annexe figure.6) cela permet de conclure que la réaction électrochimique à l'interface électrode-électrolyte est contrôlée par la diffusion de l'espèce électroactive, dans notre cas d'étude c'est le dérivé N-ferrocénylméthyl-N- phénylbenzamide.

IV.5. ETUDE ÉLECTROCHIMIQUE DES DERIVÉS N-FERROCÉNYLMÉTHYL-N-PHÉNYL BENZAMIDES

IV.5.1. ÉTUDE ÉLECTROCHIMIQUE DE N'-FERROCÉNYLMÉTHYL-N'-PHÉNYLACETOHYDRAZIDE SUR ÉLECTRODE FIXE (PLATINE ET CARBONE VITREUX)

On applique les mêmes conditions expérimentales pour le dérivé N'-ferrocénylméthyl-N'-phénylacétohydrazide on obtient les voltamogrammes (annexe figure7). Les paramètres électrochimiques calculés à partir de voltamogrammes sont regroupés dans le tableau IV.9.

Milieu	type de l'électrode	V mV/s	i_{pa} $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	i_{pc} $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	E_{pa} mV	E_{pc} mV	$E_{pa}-E_{pc}$ mV	$E_{1/2}$ mV	$\left \frac{i_a}{i_c}\right $
CH ₂ Cl ₂	platine	50	5,44	-5,57	596,5	427,5	169	483	0,98
		100	7,71	-8,04	603	416	187	483	0,96
		300	12,38	-13,71	630	405	225	495	0,90
		500	15,47	-17,64	645	390	255	500	0,88
	carbone vitreux	50	14,45	-14,69	621	430	191	501,5	0,98
		100	19,66	-21	626	415	211	503	0,94
		300	32,53	-34,93	663	390	273	516	0,93
		500	40,94	-43,7	685	370	315	525	0,94
CH ₃ CN	platine	50	5,51	-5,22	476,5	384	92,5	399,5	1,06
		100	7,47	-7,06	470	392	78	400	1,06
		300	12,03	-12,07	474	378	96	405	1,00
		500	15,23	-15,25	480	385	95	406	1,00
	carbone vitreux	50	12,13	-11,01	477	395,5	81,5	406,5	1,10
		100	16,07	-15,5	474	395	79	405	1,04
		300	26,92	-26,72	483	384	99	407	1,01
		500	32,82	-33,63	485	380	105	410	0,98
EtOH _{aq}	platine	50	8,87	-7,52	346,5	268,5	78	268	1,18
		100	11,68	-10,1	343	270	73	274	1,16
		300	18,15	-17,41	351	264	87	279	1,04
		500	22,5	-22,1	355	260	95	282	1,02
	carbone vitreux	50	15,75	-15,7	342	267	75	275,5	1,00
		100	22,15	-22,11	345	266	79	280	1,00
		300	36,68	-37,4	354	255	99	285	0,98
		500	46,4	-47	360	255	105	287	0,99

Tableau IV.9. Paramètres électrochimiques calculés à partir des Voltamogramme de N'-N'-ferrocénylméthyl-N'-phénylacétohydrazide enregistré sur une électrode de **platine** et une électrode de **carbone vitreux** dans le en trois milieux

En entamant la comparaison des valeurs de potentiel de demi-vague de composé étudié avec celui de ferrocène (voir le tableau IV.1) on remarque qu'il est déplacé vers les valeurs les plus positives. Ainsi, le composé étudié devient difficilement oxydable.

On constate, à partir du tableau IV-9, que le rapport $\left| \frac{i_a}{i_c} \right|$ est très proche de 1, le couplé étudié constitue alors un système rapide et réversible.

Pour bien préciser le mécanisme réactionnel à l'interface électrode-électrolyte on étudie la variation de la densité de courant cathodique et anodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.

Tableau IV.10. Variation de la densité de courant cathodique et anodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage

type de l'électrode	v mV/s	\sqrt{v}	$i_{pa} \mu\text{A}/\text{cm}^2$			$i_{pc} \mu\text{A}/\text{cm}^2$		
			CH ₂ Cl ₂	CH ₃ CN	EtOH _{aq}	CH ₂ Cl ₂	CH ₃ CN	EtOH _{aq}
Platine	50	7.071	5,44	5,51	8,87	-5,57	-5,22	-7,52
	100	10	7,71	7,47	11,68	-8,04	-7,06	-10,1
	300	17.32	12,38	12,03	18,15	-13,71	-12,07	-17,41
	500	22.36	15,47	15,23	22,5	-17,64	-15,25	-22,1
carbone vitreux	50	7.071	14,45	12,13	15,75	-14,69	-11,01	-15,7
	100	10	19,66	16,07	22,15	-21	-15,5	-22,11
	300	17.32	32,53	26,92	36,68	-34,93	-26,72	-37,4
	500	22.36	40,94	32,82	46,4	-43,7	-33,63	-47

On voit que le tracé de la fonction $i_p = f(\sqrt{v})$ présente une variation linéaire (voir l'annexe figure8) ce qui permet de déduire que la réaction électrochimique à l'interface électrode-électrolyte est contrôlée par la diffusion de l'espèce électroactive, il s'agit dans notre cas d'étude du dérivé N'-ferrécénylméthyl-N'-phénylacétohydrazide.

IV.5.2. ÉTUDE ÉLECTROCHIMIQUE DE N'-FERROCÉNYLMÉTHYL-N'-PHÉNYLPROPIONOHYDRAZIDE

SUR ÉLECTRODE FIXE (PLATINE ET CARBONE VITREUX)

On place dans les mêmes conditions expérimentales le dérivé N'-ferrocénylméthyl-N'-phénylpropionohydrazide, cela conduit à obtenir les voltamogrammes (voir l'annexe figure9). Les paramètres électrochimiques calculés à partir de voltamogrammes sont placés dans le tableau IV.11.

Milieu	type de l'électrode	V mV/s	i_{pa} $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	i_{pc} $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	E_{pa} mV	E_{pc} mV	$E_{pa}-E_{pc}$ mV	$E_{1/2}$ mV	$\left \frac{i_a}{i_c}\right $
CH ₂ Cl ₂	platine	50	6,9	-6,8	621,5	433,5	188	526,5	1,01
		100	8,75	-8,64	650	430	220	512	1,01
		300	11,86	-12,81	633	402	231	505	0,93
		500	14,61	-15,74	655	400	255	515	0,93
	carbone vitreux	50	12,52	-12,83	591	414	177	480	0,98
		100	16,91	-17,1	613	402	211	486	0,99
		300	26,6	-28,41	654	375	279	504	0,94
		500	33,1	-36,3	680	355	325	516	0,91
CH ₃ CN	platine	50	5,61	-5,35	462	391	71	398	1,05
		100	7,71	-7,46	471	382	89	399	1,03
		300	12,37	-12,32	474	381	93	402	1,00
		500	15,54	-15,74	480	390	90	403	0,99
	carbone vitreux	50	11,98	-11,66	481,5	391	90,5	406	1,03
		100	16	-16,24	471	392	79	404	0,99
		300	26	-27,1	486	387	99	408	0,96
		500	32,6	-34,9	490	385	105	410	0,93
EtOH _{aq}	platine	50	8,78	-7,24	352,5	281	71,5	285	1,21
		100	11,62	-10,15	368	279	89	287	1,14
		300	18,18	-16,72	378	261	117	303	1,09
		500	22,65	-22,5	380	260	120	305	1,01
	carbone vitreux	50	15,12	-15	357,5	265,5	92	283,5	1,01
		100	20,78	-21	368	250	118	289	0,99
		300	34,12	-35,7	387	240	147	300	0,96
		500	43,8	-45,65	395	235	160	305	0,96

Tableau IV.11. Paramètres électrochimiques calculés à partir des Voltamogramme de N'-ferrocénylméthyl-N'-phénylpropionohydrazide enregistré sur une électrode de **platine** et une électrode de **carbone vitreux** dans le en trois milieux

En établissant la comparaison des valeurs de potentiel de demi-vague de composé étudié avec celui de ferrocène (voir le tableau IV.1) on remarque qu'il est déplacé vers les valeurs les plus positives. Le composé étudié devient difficilement oxydable.

A partir du tableau IV-11, on constate que le rapport $\left| \frac{i_a}{i_c} \right|$ est très proche de 1, le couplé étudié constitue alors un système rapide et réversible.

Afin de préciser le mécanisme réactionnel à l'interface électrode-électrolyte, on examine la variation de la densité de courant cathodique et anodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.

Tableau IV.12. Variation de la densité de courant cathodique et anodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage

type de l'électrode	v mV/s	\sqrt{v}	$i_{pa} \mu\text{A}/\text{cm}^2$			$i_{pc} \mu\text{A}/\text{cm}^2$		
			CH ₂ Cl ₂	CH ₃ CN	EtOH _{aq}	CH ₂ Cl ₂	CH ₃ CN	EtOH _{aq}
platine	50	7.071	6,9	5,61	8,78	-6,8	-5,35	-7,24
	100	10	8,75	7,71	11,62	-8,64	-7,46	-10,15
	300	17.32	11,86	12,37	18,18	-12,81	-12,32	-16,72
	500	22.36	14,61	15,54	22,65	-15,74	-15,74	-22,5
carbone vitreux	50	7.071	12,52	11,98	15,12	-12,83	-11,66	-15
	100	10	16,91	16	20,78	-17,1	-16,24	-21
	300	17.32	26,6	26	34,12	-28,41	-27,1	-35,7
	500	22.36	33,1	32,6	43,8	-36,3	-34,9	-45,65

Le tracé de la fonction $i_p = f(\sqrt{v})$ montre une variation linéaire (voir l'annexe figure10) , ainsi une constatation est faite ; la réaction électrochimique à l'interface électrode-électrolyte est contrôlée par la diffusion de l'espèce électroactive, dans notre cas d'étude c'est le dérivé N'-ferrocénylméthyl-N'-phénylpropionohydrazide.

IV.5.3. ÉTUDE ÉLECTROCHIMIQUE DE N'-FERROCÉNYLMÉTHYL-N'-PHÉNYLBENZOHYDRAZIDE

SUR ÉLECTRODE FIXE (PLATINE ET CARBONE VITREUX)

En mettant dans les mêmes conditions expérimentales le dérivé N'-ferrocénylméthyl-N'-phénylbenzohydrazide, on obtient les voltamogrammes (voir l'annexe figure11). Les paramètres électrochimiques calculés à partir de voltamogrammes sont regroupés dans le tableau IV.13.

Milieu	type de l'électrode	V mV/s	i_{pa} $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	i_{pc} $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	E_{pa} mV	E_{pc} mV	$E_{pa}-E_{pc}$ mV	$E_{1/2}$ mV	$\left \frac{i_a}{i_c}\right $
CH ₂ Cl ₂	platine	50	6,1	-5,9	559	443,5	115,5	481	1,03
		100	8,13	-8	569	433	136	485	1,02
		300	12,97	-13,32	597	414	183	499	0,97
		500	16	-17	620	405	215	505	0,94
	carbone vitreux	50	11,5	-10,82	582,5	447	135,5	496,5	1,06
		100	15,77	-15,33	596	431	165	501	1,03
		300	25,4	-25,6	636	405	231	516	0,99
		500	31,68	-33,66	660	385	275	525	0,94
CH ₃ CN	platine	50	7,45	-7,72	460,5	386,5	74	401	0,97
		100	10,25	-10,81	461	385	76	402	0,95
		300	16,6	-17,26	474	381	93	405	0,96
		500	20,6	-21,7	475	380	95	411	0,95
	carbone vitreux	50	17,2	-17,47	465	392	73	402	0,98
		100	23	-24	468	391	77	408	0,96
		300	38	-39,8	474	381	93	409	0,95
		500	48,12	-51	480	385	95	412	0,94
EtOH _{aq}	platine	50	9	-8,1	353	268,5	84,5	279,5	1,11
		100	11,1	-9,9	374	265	109	284	1,12
		300	16,88	-15,85	372	258	114	295	1,06
		500	21	-21	375	250	125	301	1,00
	carbone vitreux	50	13,93	-14,4	367,5	270	97,5	295,5	0,97
		100	19,4	-19,8	372	258	114	297	0,98
		300	31,8	-31,8	381	252	129	306	1,00
		500	40,4	-40,6	395	250	145	310	1,00

Tableau IV.13. Paramètres électrochimiques calculés à partir des Voltamogramme de N'-N'-ferrocénylméthyl-N'-phénylbenzohydrazide enregistré sur une électrode de **platine** et une électrode de **carbone vitreux** dans le en trois milieux

En comparant les valeurs de potentiel de demi-vague de composé étudié avec celui de ferrocène (voir le tableau IV.1) on constate qu'il est déplacé vers les valeurs les plus positives. Le composé étudié devient difficilement oxydable.

On voit, à partir de notre tableau IV-13, illustré ci-dessous, que la relation $\left| \frac{i_a}{i_c} \right|$ est très proche de 1, ce qui montre que le couplé étudié constitue alors un système rapide et réversible.

Pour déterminer le mécanisme réactionnel à l'interface électrode-électrolyte, on examine la variation de la densité de courant cathodique et anodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.

Tableau IV.14. Variation de la densité de courant cathodique et anodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage

type de l'électrode	v mV/s	\sqrt{v}	$i_{pa} \mu\text{A}/\text{cm}^2$			$i_{pc} \mu\text{A}/\text{cm}^2$		
			CH ₂ Cl ₂	CH ₃ CN	EtOH _{aq}	CH ₂ Cl ₂	CH ₃ CN	EtOH _{aq}
platine	50	7.071	6,1	7,45	9	-5,9	-7,72	-8,1
	100	10	8,13	10,25	11,1	-8	-10,81	-9,9
	300	17.32	12,97	16,6	16,88	-13,32	-17,26	-15,85
	500	22.36	16	20,6	21	-17	-21,7	-21
carbone vitreux	50	7.071	11,5	17,2	13,93	-10,82	-17,47	-14,4
	100	10	15,77	23	19,4	-15,33	-24	-19,8
	300	17.32	25,4	38	31,8	-25,6	-39,8	-31,8
	500	22.36	31,68	48,12	40,4	-33,66	-51	-40,6

On remarque que le tracé de la fonction $i_p = f(\sqrt{v})$ montre une variation linéaire (voir l'annexe figure12) ce qui nous permet de conclure que la réaction électrochimique à l'interface électrode-électrolyte est contrôlée par la diffusion de l'espèce électroactive, dans notre cas d'étude c'est le dérivé N'-ferrocénylméthyl-N'-phénylbenzohydrazide.

IV.6.ÉTUDE ÉLECTROCHIMIQUE DE N-NITROBENZÉNE N- FERROCÉNYLMÉTHYLAMIDE SUR ÉLECTRODE FIXE (PLATINE ET CARBONE VITREUX)

Avec l'application des mêmes conditions expérimentales pour le dérivé N-nitrobenzène N-ferrocénylméthylamide, on obtient les voltammogrammes (voir l'annexe figure13). Les paramètres électrochimiques calculés à partir de voltammogrammes sont regroupés dans le tableau IV.15.

Milieu	type de l'électrode	V mV/s	i_{pa} $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	i_{pc} $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	E_{pa} mV	E_{pc} mV	$E_{pa}-E_{pc}$ mV	$E_{1/2}$ mV	$\left \frac{i_a}{i_c}\right $
CH ₂ Cl ₂	platine	50	11.12	-11.24	567	463	104	494	0.99
		100	14.11	-14.17	568	454	114	494	0.99
		300	23	-24.55	591	444	147	507	0.94
		500	28.44	-30.33	610	435	175	515	0.94
	carbone vitreux	50	19.77	-21.19	580	468	112	506	0.94
		100	26.94	-27.97	589	455	134	508	0.96
		300	44.75	-46.2	624	441	183	525	0.97
		500	55.72	-58.4	635	425	210	530	0.95
CH ₃ CN	platine	50	9.72	-9.81	490	413.5	76.5	428.5	0.99
		100	13.31	-13.11	487	414	73	428	1.01
		300	21.14	-21.3	489	411	78	428	0.99
		500	27.62	-27.66	485	410	75	427	1
	carbone vitreux	50	21.17	-21.2	471.5	401	70.5	410	1
		100	29	-28.88	472	392	80	410	1
		300	49.27	-49.76	492	393	99	425	1
		500	61.77	-62.9	500	395	105	426	0.98
EtOH _{aq}	platine	50	4.63	-4.6	307.5	235.5	72	241	1.01
		100	6.2	-6.13	313	230	83	255	1.01
		300	9.6	-10.28	324	222	102	250	0.95
		500	12.15	-12.83	325	220	105	250	0.95
	carbone vitreux	50	8.65	-8.58	316.5	229	87.5	252	1.01
		100	12.33	-12.14	310	233	77	246	1.02
		300	19.67	-19.81	324	228	96	252	0.99
		500	24.75	-25.2	335	230	105	255	0.98

Tableau IV.15. Paramètres électrochimiques calculés à partir des Voltammogramme de N- N-nitrobenzène N- ferrocénylméthylamide enregistré sur une électrode de **platine** et une électrode de **carbone vitreux** dans le en trois milieux

On fait une comparaison des valeurs de potentiel de demi-vague de composé étudié avec celui de ferrocène (voir le tableau IV.1) on remarque qu'il est déplacé vers les valeurs les plus positives. Ainsi, le composé étudié devient difficilement oxydable.

On constate, à partir du tableau IV-15, que le rapport $\left| \frac{i_a}{i_c} \right|$ est très proche de 1, le couplé étudié constitue alors un système rapide et réversible.

Afin de déterminer le mécanisme réactionnel à l'interface électrode-électrolyte, on étudie la variation de la densité de courant cathodique et anodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.

Tableau IV.16. Variation de la densité de courant cathodique et anodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage

type de l'électrode	v mV/s	\sqrt{v}	$i_{pa} \mu\text{A}/\text{cm}^2$			$i_{pc} \mu\text{A}/\text{cm}^2$		
			CH ₂ Cl ₂	CH ₃ CN	EtOH _{aq}	CH ₂ Cl ₂	CH ₃ CN	EtOH _{aq}
platine	50	7.071	11.12	9.72	4.63	-11.24	-9.81	-4.6
	100	10	14.11	13.31	6.2	-14.17	-13.11	-6.13
	300	17.32	23	21.14	9.6	-24.55	-21.3	-10.28
	500	22.36	28.44	27.62	12.15	-30.33	-27.66	-12.83
carbone vitreux	50	7.071	19.77	21.17	8.65	-21.19	-21.2	-8.58
	100	10	26.94	29	12.33	-27.97	-28.88	-12.14
	300	17.32	44.75	49.27	19.67	-46.2	-49.76	-19.81
	500	22.36	55.72	61.77	24.75	-58.4	-62.9	-25.2

Le tracé de la fonction $i_p = f(\sqrt{v})$ montre une variation linéaire (voir l'annexe figure14) cela permet de constater que la réaction électrochimique à l'interface électrode-électrolyte est contrôlée par la diffusion de l'espèce électroactive, dans notre cas d'étude c'est le dérivé N-nitrobenzène N-ferrocénylméthylamide.

IV.7.CONCLUSION

L'étude de comportement électrochimique des dérivés N-acyl- N-phényl ferrocénylméthylamides et N-Acyl-N'- Alkylferrocénylméthylhydrazides sur deux électrodes (platine et carbone vitreux) et dans trois milieux (dichlorométhane, acétonitrile, H₂SO₄ / éthanol) a montré qu'il constitue un système rapide, réversible et monoélectronique.

Le mécanisme de la réaction d'oxydoréduction du couple ferrocène/ferrocénium est contrôlé par diffusion des réactifs, le tracé de la densité de courant des pics anodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage de potentiel est linéaire.

Les valeurs $\Delta p_a - \Delta p_c$ est très grand par rapport à la valeur idéale (60 mV) pour un système mono-électronique, Cet écart peut être attribué d'une part à la résistance non compensée de la solution et d'autre part à la cinétique lente de transfert électronique.

ΔE_p pour les dérivés dans l'acétonitrile et le dichlorométhane est plus grand que dans H₂SO₄ / éthanol, cette différence peut être attribuée à la différence de coefficient de diffusion des dérivés dans chaque milieu ou à la différence de la résistance de chaque milieu.

La valeur de $E_{1/2}$ pour les dérivés étudiés est plus grande que celle du ferrocène. Cette différence peut être expliquée par l'effet électroattracteur des groupements N-alkylbenzoamide et N'-alkylbenzohydrazide ajouté au ferrocène.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] B. Trémillon, *Electrochimie analytique et réactions en solution tome 2*, Masson Paris Milan Barcelone 1993.
- [2] ANDER, TALLEC, «*électrochimie organique synthèse et mécanismes*»; ED Masson (1985), 59-63, 77 et 80.
- [3] Allen J. BARD et Larry R. FAULKNER, *Electrochimie Principes, méthodes et applications*; MASSON (1983), 241-247.
- [4] S. Pace, T. Van Hoof, M. Hou, C. Buess-Herman, F. Reniers, *Surf. Interface Anal.* 36 (2004) 1078
- [5] Jean-Claude Catoné *Techniques de l'Ingénieur, traité Constantes physicochimiques* © K 800-3,4.
- [6] A. Sevcik, *Coll. Czech. Chem. Com.* **13**, 349, (1948).
- [7] R.S. Nicholson et I. Shain, *Anal. Chem.* **36**, 706, (1964).
- [8] H. Matsuda et Y. Ayabe, *Zeit. Elektrochem.* **59**, 494, (1955).
- [9] M. Breitenbach, K. H. Heckner, *J. Electroanal. Chem.*, **43**, 267, (1973).
- [10] G. E. Ashirias, A G. MacDiarmid, A J. Epstein, *Synrh Met.*, **29**, 157, (1989).
- [11] Neghmouche N S, Khelef A, Lanez T. *Rev. sci. fond. app.* 2009; vol. 1 N°. 1: 23-30
- [12] Neghmouche N S, Khelef A, Lanez T. *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences RJPBCS.* 2010; vol. 1 N°. 1: 76-82
- [13] A.J. Bard and L.R. Faulkner. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd Ed., Wiley, New York, USA, (2001) pp. 226-260.

V.1. INTRODUCTION

La radiocristallographie est devenue l'instrument par excellence de l'étude de la matière à l'échelle de la molécule et de l'atome.

L'application des RX aux résolutions structurales cristallines pose un problème aux cristallographes qui est la collection des données de diffraction. Avant, les intensités étaient mesurées par des méthodes classiques sur des films photographiques, se basant sur l'intensité de noircissement des taches de diffraction. Cette méthode simple mais laborieuse a permis la résolution d'un grand nombre de structures.

La généralisation de l'informatique et de l'automatisme, a donné naissance à des appareils de hautes performances pour les calculs et les mesures. Le Diffractomètre automatique à 4 cercles et la chaîne de programmes de calcul, sont les outils indispensables à tout cristallographe voulant faire des investigations dans le domaine de la résolution structurale.

V.2. DIFFRACTION DES RAYONS X PAR UN MONOCRISTAL

Le cristal est un solide à structure constituée d'atomes ordonnés dans un réseau périodique et symétrique. Il a des propriétés de symétrie avec des axes directs et inverses, des miroirs, des plans et des centres de symétrie.

Un cristal peut être isotrope (même indice de réfraction de la lumière dans toutes les directions) ou anisotrope (deux indices différents dans deux directions perpendiculaires).

Dans un cristal les plans réticulaires sont séparés par des distances caractéristiques (d_{hkl}) selon la nature du cristal et la famille de plans considérée. Dans ces plans, les atomes sont associés à des nœuds, lesquels forment le réseau cristallin (figure V.1).

Un faisceau de rayons X incident de longueur d'onde λ ne sera réfléchi par une famille de plan (h, k, l) que dans la mesure où il rencontre ces plans sous un certain angle θ dit angle de Bragg (Figure V-1) tel que :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (1)$$

λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X,

d: distance de deux plans réticulaires,

θ : angle d'incidence des rayons X

n: L'ordre de la réflexion.

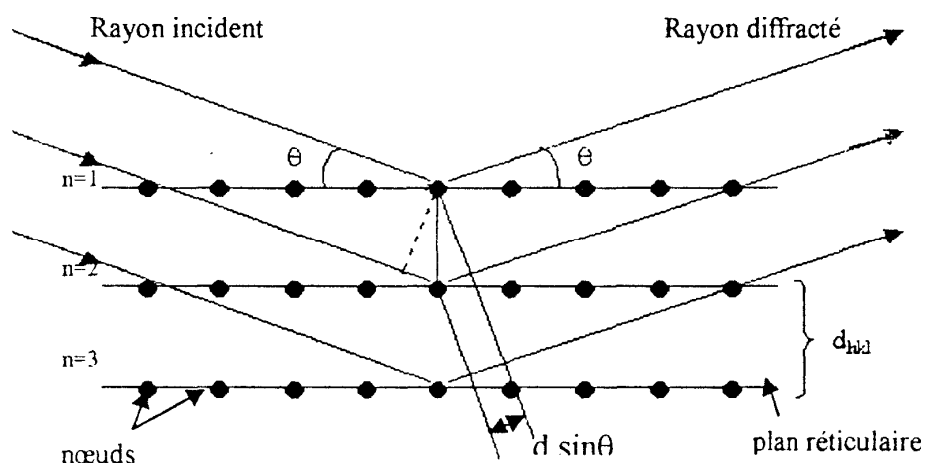


Figure V.1 : Principe de la diffraction X

V.3. RÉOLUTION STRUCTURALE SUR MONOCRISTAL

La diffraction des rayons X sur monocristal constitue le meilleur outil, sans équivoque, pour l'investigation des architectures moléculaires (structures cristallines). Cette technique a connu actuellement un développement spectaculaire. Elle sera utilisée pour l'étude de la structure des organométalliques.

Pour effectuer une résolution structurale complète sur monocristal, il faut suivre des étapes bien précisées ; le schéma IV.1 montre le principe de la détermination d'une structure cristalline à partir d'un monocristal [1].

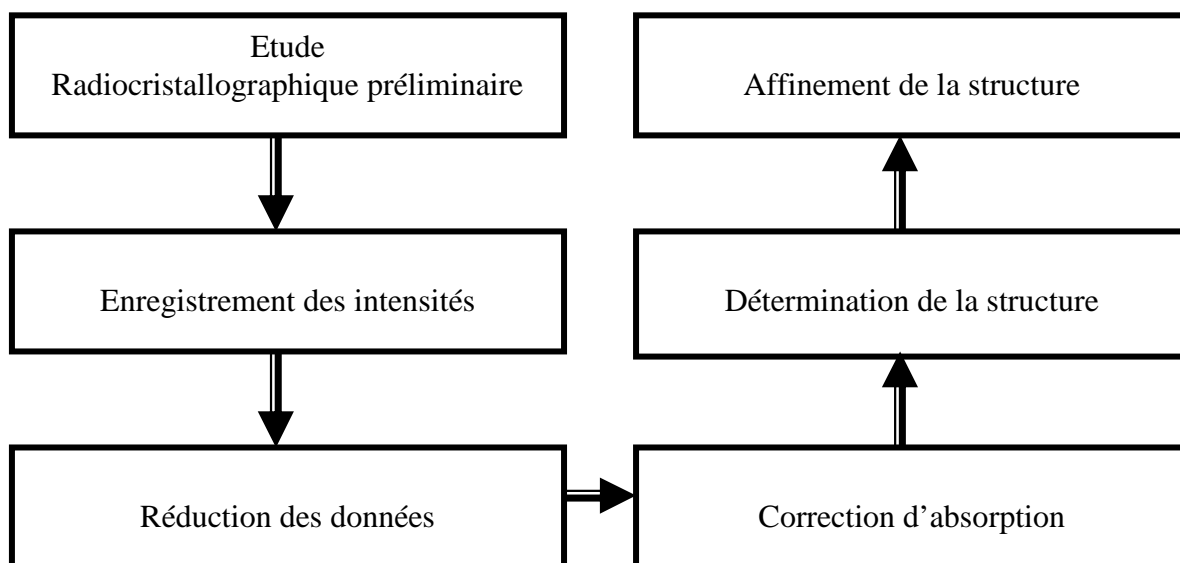


Schéma V.1 : principe de la détermination d'une structure cristalline à partir d'un monocristal

V.4. ETUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE PRÉLIMINAIRE

V.4.1. CHOIX DU CRISTAL

Les tailles des monocristaux utilisés pour la détermination des structures cristallines se situent en général dans l'intervalle 100 - 600 microns. Deux effets contradictoires prévalent à la définition de cet intervalle:

- Il faut que le cristal présente un volume diffractant suffisant pour espérer avoir des données de bonne qualité.

- Il faut que le cristal soit suffisamment petit pour être homogène dans le faisceau de RX.

Avant de procéder au montage d'un cristal, il peut être fort utile de faire une observation de celui-ci en lumière polarisée. Tout "cristal" qui présente une figure d'irisation est à écarter car il n'est sûrement pas monocristallin.

Si le cristal n'est pas stable à l'air il peut être introduit dans un capillaire [1].

V.4.2. LA SÉLECTION ET LE MONTAGE DES MONOCRISTAUX

Le choix du monocristal et son montage sur le goniomètre sont des opérations très délicates qui requièrent beaucoup de patience, de ténacité et surtout de doigté.

Pour ce faire, voici résumées ci-après, les étapes que nous avons suivies :

► Les cristaux sont tout d'abord observés au microscope sous lumière polarisée.

Le choix du cristal résulte d'un compromis entre la nécessité d'obtenir un phénomène de diffraction assez intense et celle d'atténuer au maximum les effets de l'absorption.

S'il présente des imperfections sur une de ses faces après l'enregistrement des paramètres, on devra indexer les faces et faire une correction d'absorption.

► Avec d'infimes précautions, car les cristaux sont très fragiles, en utilisant souvent de l'huile de paraffine (nujol); on isolera ceux susceptibles d'être retenus pour le montage.

Pour réduire les effets d'absorption et éviter les chevauchements (macles), nos cristaux doivent avoir une taille de l'ordre de 0.2 à 0.5 mm et une forme assez régulière. L'image suivante est un exemple de cristaux sélectionnés pour la diffraction :

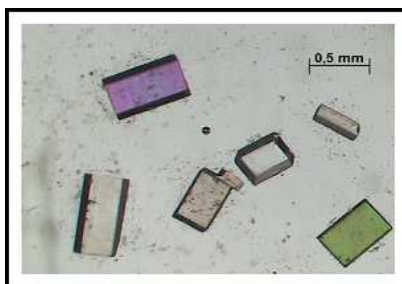


Image V.1. Cristaux sélectionnés pour la diffraction

Le cristal du complexe à base de Fer, avait une forme cubique, un bon cliché de diffraction; celui de la structure à base de manganèse avait une forme irrégulière, on a du le tailler (pour aplanir les faces) et le couper (pour normaliser les dimensions), tandis que celui du polymère à base de nickel, il avait une forme cubique.

► Le cristal retenu paraissant bon, nous passons à l'étape du montage qui n'est pas des moindres car, elle nécessite un grand doigté et beaucoup de patience.

Le cristal est collé au moyen d'une colle liquide ou de la graisse, de préférence sur un capillaire (image V.2a), lui-même fixé sur un support ou tige de montage (image V.2b), le tout ne doit pas dépasser 30

mm et ce afin de porter idéalement le cristal au centre du goniomètre.

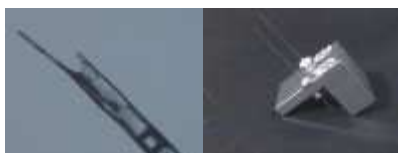


Image V.2. a-un cristal collé sur un capillaire. B- tige de montage

L'ensemble est maintenu à l'aide de pâte à modeler et mis à l'abri de la poussière, il sera monté sur une tête goniométrique (image V.3), schématisée ci-après, dont le but est d'aligner le cristal avec le centre du diffractomètre.



Image V.3. une tête goniométrique

V.4.3. RÉGLAGE DU CRISTAL ET LA RECHERCHE DE LA MAILLE

Après centrage optique du cristal, opération qui permet de faire coïncider l'origine du repère goniométrique avec l'origine du réseau réciproque la recherche des réflexions (au maximum 25) se fait par l'exploration systématique de l'espace réciproque. Cette exploration se fait à l'aide du programme Search à partir des positions initiales θ et χ . La recherche doit se faire dans des zones différentes de l'espace réciproque obtenues en modifiant l'angle χ de départ afin d'avoir une bonne répartition pour la détermination des paramètres de la maille cristalline et de la matrice d'orientation. Un programme d'indexation automatique permet de déterminer les paramètres de la maille et les indices h, k, l , des réflexions enregistrées.

V.5. ENREGISTREMENT DES INTENSITÉS DIFFRACTÉES

V.5.1. DISPOSITIF

L'enregistrement des intensités diffractées par le monocristal a été réalisé à l'aide d'un diffractomètre automatique à quatre cercles. Ce diffractomètre est constitué de :

- Un goniomètre à 4 cercles.
- Une source de rayons X
- Un système de détection.
- Un ordinateur qui pilote et contrôle le diffractomètre pendant toute la durée de la collection des données grâce au logiciel CAD-4[2].



Figure V.2- Diffractomètre KAPPA CCD

Les quatre cercles correspondent à 4 rotations appelées $\varphi, \omega, \chi, 2\theta$. Les trois premiers concernant le mouvement du cristal, et la quatrième concerne le détecteur. Les rotations (φ, ω , et χ) ont pour objet d'amener chaque nœud du réseau réciproque dans le

plan du cercle équatorial de la sphère d'Ewald. Le cercle 2θ centré sur le cristal, fait tourner le détecteur dans un plan horizontal pour intercepter le rayon diffracté ainsi il recueille chaque rayon diffracté.

V.5.2. LA COLLECTE DES INTENSITÉS

C'est une procédure relativement complexe qui nécessite, en plus de la connaissance de la matrice d'orientation, la détermination de plusieurs paramètres. Le but de cette opération est d'obtenir la mesure de l'ensemble des réflexions comprises dans un intervalle θ_{\min} - θ_{\max} .

La valeur de θ_{\max} (résolution), qui dépend de la qualité du cristal, est un des paramètres à déterminer avant de procéder à la collecte. Il en va de même du nombre des réflexes à mesurer (qui dépend de θ_{\max} , du volume de la maille, de la symétrie...). Mais la plupart des cas, c'est un ensemble des plusieurs milliers des réflexions qui doivent être mesurées dans les conditions standards d'une collecte (un milliers de mesures par 24 heures) c'est une opération qui, en général, va immobiliser le diffractomètre pendant plusieurs jours : d'où la nécessité impérative de ne démarrer une collecte que si on a réuni toutes les conditions pour que la mesure conduise à une structure de qualité.

V.6. RÉDUCTION DES DONNÉES

Les intensités diffractées sont enregistrées sur un diffractomètre automatique ENRAF-NONIUS MACH3 en utilisant une radiation $\text{MoK}\alpha$. Les résultats de l'enregistrement (paramètre de la maille, matrice d'orientation et les intensités mesurées pour chaque réflexion (hkl)) sont stockés dans le fichier.dat.

Les intensités diffractées constituent la matière brute de la quelle dérive la structure cristalline.

En effet, ces intensités diffractées sont liées aux facteurs des structures observés par la relation:

$$I_{hkl} = |F_{\text{obs}hkl}|^2 \quad (2)$$

Au niveau expérimental, les mesures de ces intensités sont affectées de plusieurs erreurs. Les unes sont liées à l'angle de diffraction (polarisation et lorentz), et les autres sont liées à la nature du cristal (absorption ...)

La correction de ces intensités est d'une importance capitale dans la détermination des structures cristallines.

Après l'enregistrement des intensités à l'aide d'un diffractomètre automatique, un autre programme utilise le fichier cad4.dat pour calculer l'intensité brute I_{raw} de chaque réflexion

L'intensité des pics de diffractions subit une correction du fond continu et s'exprime par la relation suivante :

$$I_{raw} = \frac{ATN(C - RB)}{NPI} \quad (3)$$

Avec :

ATN : le coefficient d'atténuation.

C : L'intensité brute en nombre de coups total mesurés par le compteur.

B : nombre de comptage total sur le fond continu.

R : rapport du temps de comptage de la réflexion avec le temps de comptage du fond continu (souvent pris égal à 2).

NPI : vitesse de balayage

V.7. CORRECTION D'ABSORPTION

C'est une étape importante dans la détermination d'une structure cristalline qui se répercute sur la qualité des résultats obtenus.

L'absorption des rayons X par la matière a la formule classique traduisant l'absorption d'une onde électromagnétique [3]. Si I_0 est l'intensité incidente et I l'intensité transmise après traversée d'une épaisseur L :

$$I/I_0 = \exp^{-\mu L} \quad (4)$$

Avec μ coefficient d'absorption linéaire.

En utilisant l'expression d'absorption précédente, le rapport des intensités diffractées avec et sans absorption est donné par[4] :

$$T = \oint \exp^{-\mu(I_1 + I_2)} dv \quad (5)$$

I_1 et I_2 sont respectivement la longueur du trajet du rayon X avant et après la diffraction pour un petit volume dv

V : étant le volume du cristal

T : est appelé facteur de transmission, il évalue la fraction d'intensité transmise par le cristal. C'est un nombre inférieur à l'unité. La correction d'absorption consiste à diviser par T l'intensité mesurée.

Tout le problème réside dans la connaissance de T (ce dernier devra être calculé autant de fois qu'il y a des plans diffractant enregistrés). De nombreuses méthodes ingénieuses ont été élaborées pour résoudre ce problème. Deux méthodes de correction d'absorption sont

proposées par le MOLEN : la méthode numérique et la méthode semi-empirique, leur utilisation dépend de la forme du cristal.

* La méthode d'intégration numérique se subdivise en deux programmes :

1- Programme ABSCOR (absorption correction) [5]

Cette méthode d'intégration de Busing et Levy [6] est utilisée pour les cristaux à faces indéxables.

2- Programme SAC (sphérique absorption correction) :

Ce programme est appliqué sur les cristaux de forme sphérique. Dans la pratique le facteur T est déterminé pour un certain nombre de valeurs de θ (entre 0° et 90° avec un pas de 5°) pour les valeurs de $\mu R < 10$ avec μ le coefficient linéaire d'absorption (cm^{-1}) et R le rayon du cristal (cm).

Le programme "SAC" utilise les valeurs de T (pour un μR donné) International Tables for X-Ray Crystallography, Vol.II, Tableau 5..3.6B [7]

* La méthode semi-empirique est utilisée pour les cristaux de forme quelconque. Elle repose sur les deux programmes :

1 - Programme Psi-Scan :

Plusieurs méthodes pratiques utilisant le changement d'intensité d'une réflexion avec un balayage φ pour déterminer le facteur de transmission T [8] [9] [10] [11] cette méthode a été utilisée pour la première fois par Fumas [12].

Le balayage en φ fait par la rotation du cristal autour de la normale au plan réciproque diffractant, cela le maintient en position de Bragg mais le faisceau voit différemment la géométrie du cristal [13] (possibilité de mesurer une même réflexion dans des rotations différentes).

La méthode de correction semi-empirique de North, Phillips et Scott Mathews[14] (Psi-Scan) requiert la mesure des angles azimutaux φ pour une simple réflexion en effectuant une rotation du cristal autour de l'axe du goniomètre φ . Une courbe de transmission en fonction de φ est obtenue et fournit une correction des données.

2- Programme DIFABS :

La méthode de correction DIFABS [15] utilise les facteurs de transmission développés en série de fourrier pour modéliser la différence entre les facteurs de structure observés et les facteurs de structure calculés. Les coefficients de fourrier sont obtenus en minimisant la somme des carrés des résidus R_j ($\sum R_j^2$).

Cette méthode de correction n'exige pas la connaissance des dimensions du cristal ou du coefficient d'absorption, elle nécessite que la structure soit résolue et que la plupart des atomes trouvés soient affinés en mode isotrope. C'est une méthode artificielle de correction des F_{hkl} .

V.8. DÉTERMINATION DE LA STRUCTURE

La détermination de la structure d'un cristal c'est la recherche de la densité électronique en tout point de la maille. Or la densité électronique ρ en tout point de coordonnées x, y, z peut se calculer à partir de synthèses de Fourier. En effet, la densité électronique du cristal est une fonction périodique tridimensionnelle qui peut se développer en série de Fourier et les coefficients du développement sont les facteurs de structure (à un facteur constant près):

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F(hkl)| \cos[2\pi(hx + ky + lz) - \Phi(hkl)] \quad (6)$$

L'angle Φ est la phase du facteur de structure F .

V.9. AFFINEMENT DE LA STRUCTURE

Les structures obtenues sont affinées pour minimiser l'écart type entre les intensités mesurées et calculées.

Les étapes successives de l'affinement d'une structure cristalline dépendent du ou des programmes utilisés pour cet affinement et pour la génération des synthèses de Fourier. Les méthodes d'affinement se répartissent en deux groupes :

- Les méthodes basées sur l'utilisation des séries de Fourier
- Les méthodes de moindres carrés.

Deux principes importants doivent être respectés pour toutes les méthodes d'affinement :

- D'abord le modèle doit être chimiquement raisonnable.
- La conduite à adopter dépend des données et de leur qualité en particulier [1].

V.9.1. QUALITÉ DE LA STRUCTURE

L'évolution de l'affinement peut être vérifié par les facteurs de reliabilité R (facteur non pondéré) et R_w (facteur pondéré) défini par :

$$R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} \quad \text{et} \quad \omega R2 = \left[\frac{\sum [\omega (F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [\omega (F_o^2)^2]} \right]^{1/2} \quad (7)$$

Avec :

F_o : est le facteur de structure observé.

F_c : est le facteur de structure calculé.

ω : pondération de la réflexion i.

La valeur de R dans le cas idéal à la fin de l'affinement doit être nulle, mais pratique elle peut atteindre quelques centièmes en raison des multiples erreurs qui affectent les mesures.

L'écart entre le modèle calculé et le modèle réel est décrit par le facteur G.O.F (Goodness of fit) défini par :

$$\text{GoF} = S = \left(\frac{\sum [\omega (F_{\text{obs}}^2 - F_{\text{cal}}^2)^2]}{(n - p)} \right)^{1/2} \quad (8)$$

Une structure correctement affinée se traduit par :

- Une certaine homogénéité des paramètres de déplacements thermiques.
- L'absence de message du type "non-positive definite" lors de raffinement des paramètres de déplacements thermiques anisotropes.
- L'absence de résidus de densité électronique significatifs dans la synthèse de Fourier-différence finale.
- L'absence de réflexions de forte intensité dans la liste des intensités les plus mal calculées.
- Un facteur s (goodness of fit) voisin de l'unité, lié à un choix correct du schéma de pondération.

V.9.2. QUELQUES CONSEILS OU AVERTISSEMENTS POUR CONDUIRE UN AFFINEMENT

- Dans le cas d'un affinement par moindres carrés, en début d'affinement, ne jamais affiner l'échelle et les facteurs de déplacements thermiques simultanément.
- Pour les groupes polaires (non centrosymétriques) il faut fixer l'origine en bloquant la ou les coordonnées appropriées d'un atome lourd.
- Pour les atomes situés en positions spéciales (symétries quadratique, hexagonale et cubique) il faut introduire des contraintes sur les coordonnées (se fait automatiquement dans certains programmes).
- Pour l'affinement des facteurs de déplacements thermiques anisotropes introduire les contraintes propres à chaque site (se fait également automatiquement dans certains programmes). Ces contraintes sont explicitées dans Acta Cryst. 20 (1966) 147-150 ou dans "International Tables for Crystallography, Vol. C, Mathematical, Physical and Chemical Tables, A.J.C. Wilson & E. Prince, ICluver Academic Publishers, London 1999.
- Affiner les structures avec un schéma de pondération raisonnable. Pour les programmes qui affinent sur les F, utiliser un schéma unitaire au départ puis opter pour des schémas statistiques en fin d'affinement. Pour les programmes qui affinent sur les F, des schémas de pondération statistiques doivent être utilisés pour tous les cycles.
- Inclure une correction d'extinction secondaire dans le modèle si nécessaire. L'extinction secondaire provient d'un problème de diffraction multiple qui tend à réduire les intensités mesurées et tout particulièrement les plus fortes situées aux petits angles. Cet effet est plus prononcé pour les données issues de cristaux de grande taille. Très souvent une correction d'absorption, même empirique, suffit à corriger partiellement les effets de l'extinction secondaire.
- Il est impossible de déterminer par les méthodes de diffraction classiques la configuration absolue d'une structure chirale. Le problème peut être résolu en prenant en compte la diffusion anormale. Si le groupe est non centrosymétrique, il faut vérifier la configuration absolue (affinement du paramètre Flack x dans SHELXL ; $x = 0$ si la configuration absolue est correcte, $x = 1$ si la configuration doit être inversée) et la possibilité de macles (options TWIN et BASF dans SHELXL).

V.10. LES DIFFÉRENTS LOGICIELS UTILISÉS POUR L'ÉTUDE DES STRUCTURES

Pendant les 15 dernières années, les techniques de résolution des structures sur des monocristaux ont considérablement évolué. Les avancées récentes (technologiques et informatiques) permettant maintenant de localiser des molécules plus complexes (protéines) et accélérer le temps d'exécution [16].

Plusieurs méthodes et logiciels ont prouvé leur efficacité pour réussir dans les différentes étapes du processus de résolution structurale pour les données de la diffraction X par les monocristaux.

Deux principes de résolution sont à la base de la plupart des logiciels: les méthodes directes et la méthode de Patterson. Pour cela, les auteurs ont adopté simplement la tendance générale dans la détermination de structure des monocristaux, en utilisant la Patterson et les méthodes directes, incluant leurs améliorations les plus récentes. Par exemple, le nouveau SHELXS-97 [17] inclut de nouveaux développements dans les deux méthodes. La série de programmes SHELX (versions SHELX-76, -86, -93, -97 ou -TL) sont utilisées dans des 50% de déterminations de structure de petites molécules (pour les monocristaux aussi bien que pour les poudres).

Dans les années 1948-1987, la méthode de Patterson a dominé les méthodes directes avec un rapport de 16/6. Depuis 1988, la tendance est renversée avec un rapport de 79/139.

L'affinement des structures est habituellement effectué par les synthèses de Fourier appliquées aux " $|F_{\text{obs}}|$ ". Peu de programmes sont capables de donner une synthèse de Fourier comme un résultat.

V.10.1. LA MÉTHODE DE L'ATOME LOURD

La méthode de l'atome lourd est efficace dans le cas où le motif cristallin renfermerait un atome qui est nettement plus lourd que les autres. Cette méthode est basée sur le calcul de la fonction de Patterson qui est par définition la transformée de Fourier du carré du facteur de structure, comme le montre la relation [18]:

$$P(uvw) = \frac{1}{v} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}|^2 \exp(hu + kv + lw) \quad (9)$$

v : étant le volume de la maille.

Contrairement à la densité électronique $\rho(xyz)$ (La transformée de Fourier du facteur de structure) dont les maxima conduisent aux positions atomiques, les pics de Patterson

conduisent aux distances inter atomiques, c'est à dire un pic de Patterson de coordonnée (uvw) indique qu'ils existent deux atomes de coordonnées $(x_1y_1z_1)$ et $(x_2y_2z_2)$ Avec :

$$U = X_1 - X_2$$

$$v = y_1 - y_2$$

$$W = Z_1 - Z_2$$

V.10.2. LES MÉTHODES DIRECTES

Les méthodes directes sont basées sur les calculs de statistique et de probabilité, pour la détermination des phases. La connaissance des phases permet alors de calculer la densité électronique et déduire les positions atomiques. Les programmes utilisés pour ces calculs sont [19] [20] :

Normal : ce programme permet de calculer les facteurs de structure normalisés $E(hkl)$ suivant

la relation :

$$E(hkl) = \frac{F_{hkl}}{\sum_1^n fj} \quad (10)$$

N: nombre d'atomes par maille.

fj : facteur de diffusion atomique de l'atome j.

Les deux méthodes de résolution (méthode de Patterson et les méthodes directes) permettent de localiser les atomes lourds ou relativement lourds. Les synthèses de Fourier différence (Le programme DFOUR) sont décrites par la relation suivante :

$$\rho_{obs} - \rho_{cal} = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_0| - |F_c| \exp - 2\pi i(hx + ky + lz) \quad (11)$$

ρ_c : est la densité électronique calculée à partir des positions déterminées lors de la résolution, c'est à dire à partir des facteurs de structure calculés F_c .

ρ_0 : est la densité électronique calculée à partir des facteurs de structure observés F_0 .

Les facteurs de diffusion atomiques utilisés par les différents programmes sont ceux donnés dans «International Tables for X-Ray Crystallography», Vol.IV, Tableau 2.2B [21].

V.11. WINGX

La diffraction des rayons X sur monocristal constitue le meilleur outil, sans équivoque, pour l'investigation des architectures moléculaires (structures cristallines). Cette technique a connu actuellement un développement spectaculaire. Elle sera utilisée pour l'étude de la structure d'un solide minérale.

Généralement, la résolution d'une structure cristalline à partir des données de diffraction des rayons X se fait soit : par la méthode de Patterson ou par la méthode directe (résolution des problèmes de phase des réflexions). Ceci conduit à un model partiel ou complet qui sera affiné et complété en utilisant la méthode de moindres carrés. Au cours des affinements, on doit minimiser le facteur de reliabilité R défini par la relation V.7.

La détermination structurale sera faite à l'aide du Programme WINGX écrit par Louis J. Farrugia ; département de chimie, université de Glasgow. Glasgow G128QQ, UK. En fait WinGX (boite noire) est une interface Windows qui regroupe l'ensemble des logiciels nécessaires aux traitements de la plupart des problèmes cristallographiques entre autres le SHELX.

La figure suivante montre la fenêtre de WinGX avec les différentes entrées possibles :



Figure V.3. fenêtre du programme WinGX

File : éditeur de texte et de fichier.

Model : logiciels d'analyse de la qualité des données (plot de Wilson).

Data : logiciels de traitement des données (symétrie, profil, groupe d'espace...).

Absorb : logiciels de correction d'absorption

Solve : logiciels de résolution des structures (SHELXS-...).

Refine : logiciels d'affinement (SHELXL-97...).

Maps : calcul de la synthèse de Fourier

Graphics : logiciels de dessin

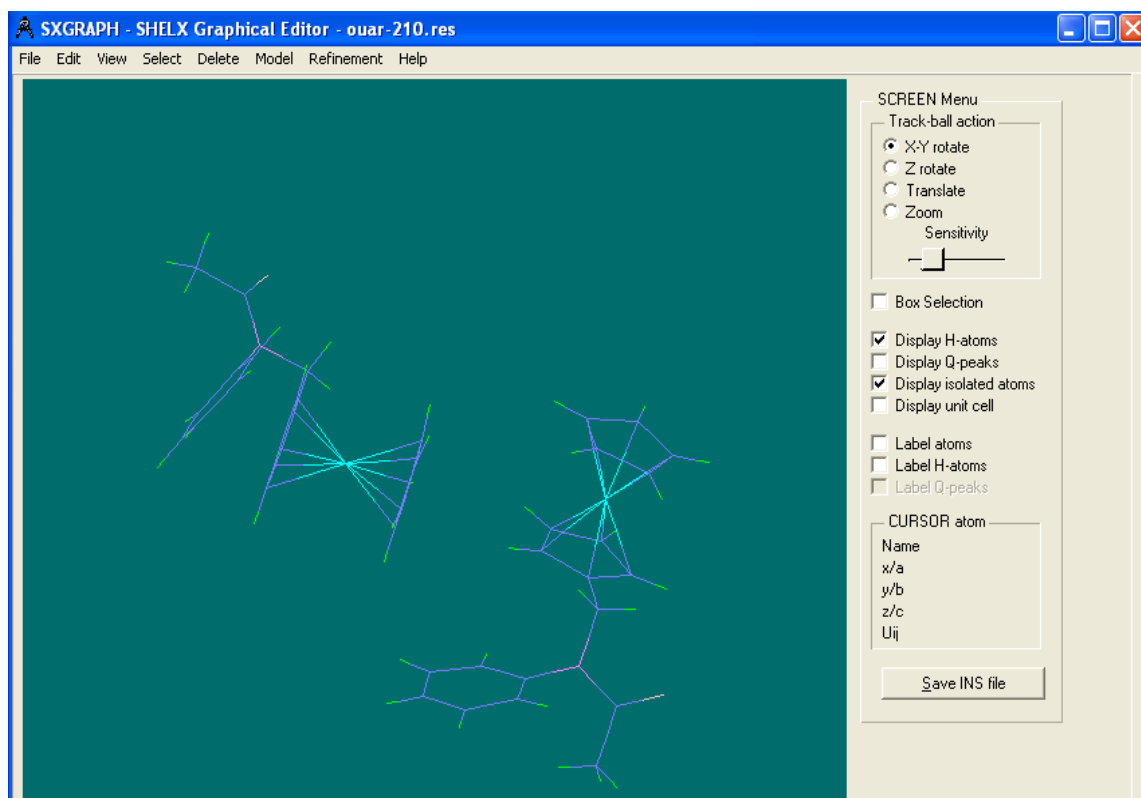
Analyse : calcul géométriques des distances ; angles ; polyèdres,...)

Publish : crée le fichier xxxx.cif nécessaire pour la publication dans Acta Cryst

Help : aide des logiciels

V.12. SHELX 97

SHELX est un logiciel pour la résolution, l'analyse et l'affinement des structures. Il utilise les données expérimentales de la diffraction des rayons X ou des neutrons, par les monocristaux, les cristaux maclés et les poudres cristallines.



Les algorithmes et leurs améliorations sont bien sûr rigoureusement corrects et conformes avec les méthodes modernes de pratique cristallographique. SHELX est largement utilisé et peut aussi servir comme une interface à d'autres programmes.

V.12.1. EVOLUTION DE SHELX

La première version de SHELX a été écrite à la fin des années 60, mais il a été distribué seulement en 1976. Une mise à jour a été effectuée après le développement des méthodes directes de détermination de structure. La réécriture de la partie d'affinement par

moindres carrés a été réalisée en 93. SHELX-86 et SHELXL-97[25] sont maintenant utilisés dans la détermination de plus de 50% de toutes les structures cristallines de petites molécules. Bien que SHELX ait été initialement proposé seulement pour les structures à petites molécules, des versions SHELX-93 et 97 sont maintenant utilisées pour l'affinement des macromolécules (protéines) [22] [23] [24] .

V.12.2. POSSIBILITÉS DU PROGRAMME SHELX-97

SHELX-97 est un des logiciels récents; il comporte un ensemble des programmes permettant:

- a. Le contrôle du groupe d'espace.
- b. L'interprétation de la fonction de Patterson.
- c. L'utilisation des méthodes directes pour déterminer les phases.
- d. Le calcul de F_{hkl} , synthèse de fourrier différence.
- e. L'affinement des structures.
- f. L'analyse géométrique des structures (distances, angles, angles de torsion); la méthode des moindres carrés (matrice compléter, bloc diagonal) avec la possibilité d'attribuer l'action d'anisotropie des vibrations thermiques des atomes, des extinctions secondaires.
- g. L'affichage des différents résultats.

V.12.3. DESCRIPTION DE SHELLX97

SHELX-97 comprend les cinq programmes exécutables suivants:

SHELXS: Pour la résolution structurale par la fonction de Patterson et par les méthodes directes

SHELXL: Pour l'affinement des structures (SHELXH pour l'affinement des Larges structures).

CIFTAB: Pour l'affichages des résultats dans le format CIF.

SHELXA: Pour la correction d'absorption.

SHELXPRO: Programme d'interface pour les protéines.

Parmi ces cinq programmes, seulement SHELXS et SHELXL ont une grande importance.

Pour exécuter les deux programmes SHELXS et SHELXL, on a besoin de deux fichiers d'entrée standards (sous forme ASCII) de sorte que des fichiers d'entrée puissent être facilement transférés entre différents ordinateurs PC: Un fichier des réflexions name.hkl est un fichier qui contient les informations et les instructions nécessaires pour l'exécution des

programmes. Après exécution, il y a création de deux fichiers: name.res qui contient les résultats peut être édité ou renommé name.ins pour le prochain affinement de structure en utilisant SHELXL; name.lst où sont stockés les détails des différents cycles de l'affinement de la structure.

VI.12.4. LE FICHER NAME.HKL

Le fichier name.hkl se compose d'une ligne par réflexion écrit dans le format (I4, 2F8.I4) pour h, k, l, F_o^2 , $\sigma(F_o^2)$, et (facultativement) le batch number (numéro séquentiel). Ce fichier doit être terminé par une ligne a: h= k= l= 0, $F_o^2= 0$, $\sigma(F_o^2)=0$. Le batch number sert à distinguer les groupes de réflexions mesurées indépendamment pour lesquelles des facteurs d'échelle sont différents. Ce fichier name.hkl est lu quand l'instruction HKLF est présente à la fin du fichier name.ins. En général, le fichier name.hkl doit contenir toutes les réflexions mesurées sans rejet des absences systématiques ou des réflexions équivalentes.

VI.12.5. LE FICHER NAME.INS

Le fichier name.ins de SHELXL est semblable à celui de SHELXS mais comporte d'autres instructions telles que:

L.S. Pour définir le nombre des cycles d'affinement.

BOND Pour le calcul des distances interatomiques et les angles des liaisons.

FMAP 2 Pour le calcul de la synthèse de la densité électronique différence.

PLAN n Pour faire ressortir les n premiers pics intenses de la synthèse de Fourier différence.

OMIT Permet d'éliminer des réflexions données de faible intensité.

ACTA Pour créer les fichiers name.fcf et name.cif dans lesquels sont regroupés tous les résultats de la résolution structurale dans un format destiné à publier le travail.

Les instructions citées sont essentielles et nécessaires pour l'exécution du premier affinement.

Le fichier name.ins d'instructions dans lequel sont respectées les conditions suivantes:

- Toutes les instructions débutent avec un mot de quatre caractères (ou moins).
- Les chiffres et toute autre information suivant un format libre.
- L'instruction désirée peut être écrite en majuscule ou en minuscule.
- Des interlignes peuvent être ajoutés pour améliorer la lisibilité.
- Tous les caractères après '!' ou '=' dans une ligne d'instruction sont ignorés.

Les instructions TITL, CELL, ZERR, LATT, SYMM, SFAC et UNIT doivent être données dans cet ordre; et toutes les instructions complémentaires doivent être insérées entre UNIT et la dernière instruction, qui est toujours HKLF.

VI.12.6.XCAD4

Dans le cas où les données expérimentales seraient enregistrées initialement dans un format autre que celui adopté par SHELX, il faut procéder à un changement des données. Pour le cas du format des données enregistrées à l'aide d'un diffractomètre ENRAF-NONIUS CAD4, un petit programme appelé xcad4 créé par le professeur K. Harms[26] permet de convertir les données vers le format spécifique de SHELX.

Ce programme donne directement les F_{obs}^2 et $\sigma(F_{obs}^2)$ corrigées du facteur de Lorentz-polarisation suivant les relations:

$$F_{obs}^2 = \frac{I_{raw}}{LP} \quad (12) \quad \sigma(F_{obs}^2) = \frac{A \cdot \sqrt{C^2 + R^2} \cdot B}{NPI \cdot LP} \quad (13)$$

D'autres informations telles que les paramètres du cristal (a , b , c , α , β , γ , et leur écart type) sont aussi donnés et stockés dans le fichier name.p4p, nécessaire pour SHELX. Par contre les paramètres d'enregistrement (h_{min} , h_{max} , θ_{min} , θ_{max} , la matrice d'orientation) sont stockés dans un 2^{ème} fichier xcad4.lst.

V.12.7. CHRONOLOGIE DES INSTRUCTIONS DANS LE FICHER NAME.INS

Deux types de fichiers peuvent être exécutés par SHELXS, l'un pour les méthodes directes et l'autre pour la méthode de Patterson. La structure du fichier name.ins est semblable (à quelques détails près) pour les deux types de fichiers. Les instructions dans les fichiers name.ins respectent la chronologie présentée dans le tableau I.

Tableau I: Les instructions dans les deux types de fichiers name.ins

Méthodes Directes	La méthode de Patterson
TITL	TITL
CELL	CELL
ZERR	ZERR
LATT	LATT
SYMM	SYMM
SFAC	SFAC
UNIT	UNIT
TREF	PATT
HKLF	HKLF

Remarque: Le fichier name.hkl est le même dans les deux cas

VI.12.8. AFFINEMENT PAR SHELXL EN FONCTION DE F^2

Traditionnellement la plupart des structures cristallines ont été affinées en fonction de F . Pour un monocristal de bonne qualité les paramètres géométriques obtenus par l'affinement basé sur toutes les valeurs F_o^2 sont identiques à ceux obtenus par l'affinement en fonction de F où les valeurs de F_o telle que $F_o < 3 \sigma(F_o)$ sont négligées [27].

Les valeurs des facteurs de reliabilité obtenus par un affinement basé sur tous les F_o^2 sont supérieurs à celles obtenus par un affinement en fonction des valeurs $F > 4\sigma(F)$. Il est difficile d'affiner en fonction de toutes les valeurs de F en raison de la difficulté d'estimer $\sigma(F)$ à partir de $\sigma(F^2)$ quand les F^2 sont nuls ou (en raison des erreurs expérimentales) négatifs.

Lors de la collecte des données expérimentales, les intensités de réflexions sont mesurées et leur écart type, qui après les diverses corrections donnent F_o^2 et $\sigma(F_o^2)$. L'instruction HKLF3 permet à SHELXL, dans le cas d'un fichier des données expérimentales basé sur F_o , de transformer cet F_o (F_o^2) en $F^2(\sigma(F^2))$ et d'effectuer l'affinement.

Remarque: L'utilisation d'un seuil pour ignorer des réflexions de faible intensité peut présenter des influences qui affectent principalement les paramètres d'agitation thermique. Dans l'affinement final toute donnée expérimentale doit être utilisée sans omettre les réflexions au-dessous d'un seuil donné, excepté les réflexions qui souffrent des erreurs systématiques.

VI.12.9. TRAITEMENT INITIAL DES INTENSITÉS DES RÉFLEXIONS

SHELXL rejette automatiquement les réflexions systématiquement absentes. Les réflexions restantes et moyennées sont contrôlées par l'instruction MERG. Habituellement l'instruction MERG 2 utilisée par défaut convient à des structures de petites molécules; les intensités des réflexions équivalentes sont moyennées et les indices convertis en équivalents par symétrie.

Deux critères définis par:

$$R_{\sigma} = \frac{\sum [\sigma(F_{obs}^2)]}{\sum [F_{obs}^2]} \quad \text{et} \quad R_{int} = \frac{\sum |F_{obs}^2 - F_{obs(moyen)}^2|}{\sum [F_{obs}^2]} \quad (14)$$

Sont utilisés respectivement pour s'assurer de la bonne qualité du monocristal étudié et lors du choix du groupe d'espace. Pour des valeurs de $R_{int} < 0.1$, le choix du groupe d'espace est judicieux et pour des valeurs de $R_{\sigma} > 0.1$ les intensités des réflexions sont très faibles et les résultats obtenus ne reflètent pas la réalité.

VI.12.10. LES FACTEURS DE RELIABILITÉS ET LE POIDS DE PONDÉRATION

La détermination des structures cristallines consiste en général à comparer les intensités des réflexions observées expérimentalement, avec les intensités des réflexions calculées à partir d'un modèle proposé. Pour vérifier la convergence des deux modèles, des facteurs de reliabilités sont définis par la relation V.7

Plus la concordance entre les F_{obs} et les F_{calc} est meilleure plus les valeurs de $R1$ et de $wR2$ tendent vers zéro.

Le facteur de pondération $\omega = 1 / [\sigma^2 (F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ où $P = [2F_c^2 + \text{Max}(F_o^2, 0)]/3$ Avec a et b des constantes, est utilisé pour mieux juger la convergence entre le modèle expérimental et le modèle théorique proposé [28].

Un autre facteur (GOF= Goodness of Fit) défini par la relation V.8 où n et p sont respectivement le nombre des réflexions et le nombre total des paramètres affinés, permet d'apprécier la qualité de l'affinement effectué. Plus sa valeur est petite, plus l'affinement est bon.

VI.12.11. SYNTHÈSE DE FOURIER

La synthèse de densité électronique ou encore synthèse de Fourier différence est présentée sous forme d'une liste de pics qui peut être éditée et utilisée dans les prochains affinements dans le but de déterminer des nouvelles positions atomiques. Il est recommandé qu'une synthèse de densité électronique différence soit exécutée à la fin de chaque affinement car en étudiant l'intensité des pics, on peut déduire éventuellement des nouvelles positions atomiques. Si les intensités des pics de la synthèse de Fourier différence sont trop faibles, cela veut dire que tous les atomes de l'unité asymétriques ont été déjà positionnés.

VI.12.12. VARIABLES LIBRES ET DÉSORDRE

L'un des avantages de SHELXL est d'utiliser le concept des variables libres (fv). Une variable libre est un paramètre affiné qui peut être employé pour utiliser une variété de contraintes additionnelles, par exemple aux taux d'occupation, aux facteurs d'agitation thermique ou au désordre.

Les valeurs de départ pour tous les variables libres sont introduites à l'aide de l'instruction FVAR. L'ordre des variables commence à partir de 2, puisque le premier rang est réservé automatiquement au facteur d'échelle global.

VI.12.13. TABLEAUX

Lors des affinements intermédiaires plusieurs paramètres peuvent être édités sous de tableaux à l'aide des instructions suivantes:

BOND Pour afficher la longueur des liaisons et les angles de liaisons.

CONF Pour afficher les angles de torsion.

BIND Pour ajouter des liaisons spécifiques.

FREE Pour éliminer des liaisons spécifiques.

EQIV Pour déclarer n'importe quel atome équivalent par symétrie.

VI.13. PROGRAMME D'INTERFACE

Le logiciel SHELX-97 inclut plusieurs programmes auxiliaires tel que: SHELXA [29], SHELXPRO et CIFTAB [22].

Shelxpro : Ce programme est une interface entre SHELXL, et SHELXS ainsi que plusieurs autres programmes utilisés dans le domaine de la cristallographie. Il est surtout destiné à l'analyse des structures macromoléculaires (protéines).

Shelxa: Le programme de correction d'absorption SHELXA basé sur les valeurs des coefficients de la série de Fourier est comme le programme DIFABS [30] un moyen rapide de vérification de la convergence de la résolution structurale.

L'exécution de SHELXA, nécessite un premier fichier name.fcf que l'on peut créer par SHELXL ° l'aide l'instruction LIST 4 et un deuxième name.raw obtenu en renommant le fichier name.hkl.

Les restrictions suivantes s'appliquent à l'utilisation de SHELXA:

- a) La structure ne doit pas présenter de macles.
- b) Si une permutation d'axes est effectuée dans le fichier name.ins, elle doit être appliquée dans le fichier name.hkl

Ciftab: CIFTAB est un programme qui permet d'enregistrer les résultats de la résolution structurale dans le format CIF (Crystal Information File) destiné à faciliter la transmission des données cristallographiques à travers les réseaux informatiques. Ce programme permet d'obtenir les résultats sous forme de tableaux destinés à être publiés dans les journaux spécialisés. Le format CIF fournit également une possibilité de transfert des données à partir d'un programme à un autre.

L'instruction ACTA dans SHELXL crée les fichiers name.fcf et name.cif qui contiennent respectivement les données concernant les réflexions et toutes les données qui concernent les résultats.

Ces deux fichiers contiennent théoriquement toutes les informations (à quelques détails près) qui concernent la structure étudiée. Les informations telles que: couleur du cristal, origine du cristal, température de fusion.... Peuvent être ajoutés à la main au fichier name.cif.

Les fichiers du type name.cif constituent la source des bases de données CSD (Organic Cristal Structure Database) et ICSD (Inorganic Cristal Structure Database).

VI.14. LA CORRECTION D'ABSORPTION

L'utilisation du programme WinGX[31] permet d'effectuer plusieurs types de corrections d'absorption et de comparer les résultats entre eux.

Les principaux facteurs affectés par la correction d'absorption sont les paramètres thermiques anisotropiques[32].

Il y a trois méthodologies de base pour appliquer une correction d'absorption aux intensités des réflexions enregistrées.

1. Correction numérique exacte: analytique[33], Gaussienne [34], sphérique et cylindrique.
2. Correction Semi-empiriques: Psi-Scans [35], CAMEL-JOCKEY [36] et Multiscan [37].
3. Correction affinée: DIFABS, XABS2 [38] et SHELXA.

Les Méthodes Numériques:

Il est consenti généralement que les meilleures corrections d'absorption sont fournies par les méthodes analytiques ou Gaussienne. Ces deux méthodes exigent l'indexation des faces cristallines.

Les corrections sphériques et cylindriques sont aussi des méthodes numériques, elles s'appliquent aux cristaux dont la morphologie externe est sphérique ou cylindrique, elles sont peu utilisées vu que les cristaux peuvent être broyés sous forme sphérique, mais beaucoup de composés ne supportent pas ce traitement mécanique.

Les Méthodes Semi-Empiriques:

Les méthodes semi-empiriques Multiscan de Blessing, CAMEL-JOCKEY et Psi-Scan de North et al sont basées sur des mesures d'intensités expérimentales supplémentaires qui doivent être effectuées pendant l'enregistrement.

La méthode Multiscan est implantée dans les programmes utilisant la correction d'absorption: PLATON [39], SORTAV [40] et SADABS [41]. La méthode la plus utilisée est Psi-Scan de North et al vu la facilité d'acquisition des mesures expérimentales exigées.

Les Corrections affinées:

Les méthodes de correction d'absorption affinées DIFABS, XABS2 et SHELXA sont seulement utilisées dans les derniers cycles de l'affinement de la structure, car elles utilisent des données calculées sur la base du model de structure proposée.

VI.15. LES AVANTAGES DU PROGRAMME SHELX-97

L'usage d'un logiciel particulier dépend de plusieurs facteurs: Coût et fonds disponibles, facilité d'usage, données expérimentales nécessaires, système informatique d'exploitation (VMS, UNIX, MAC, MS DOS...) et existent de programmes d'interface entre ce logiciel et d'autres programmes.

Les principaux avantages de SHELX-97 sont:

- Performantes des méthodes (directes, Patterson) utilisées.
- Possibilité de combiner méthodes directes et méthode de Patterson.
- Possibilité d'utilisation du programme PATSEE [42] pour l'orientation de la Molécule asymétrique dans la maille.
- Méthode d'affinement récemment améliorée.
- Facilité d'exécution des instructions.
- Création des fichiers name.cif destinés à la publication et l'échange à travers les réseaux informatiques.
- Utilisé pour les structures de petites et des grandes molécules.

A cause de tous ces avantages, SHELX prend la première place parmi les logiciels utilisés pour la résolution et l'affinement des structures cristallines.

VI. ETUDE STRUCTURALE DES DÉRIVÉS FERROCÉNIQUES

VI.1. INTRODUCTION

Dans ces dernières années, la conception de nouveaux dérivés ferrocéniques avait un intérêt considérable, en raison de leur utilité dans la synthèse organique [43], synthèse asymétrique [44] et la chimie médicinale [45]. Notre objectif est la synthèse des dérivés ferrocéniques contenant du groupement N-éthyl-N-phénylacylamides qui provient du fait que les composés similaires, tels que les N-(ferrocénylméthyl) benzène-carboxamide possède un large éventail d'activités biologiques [46]. En outre, les dérivés ferrocénique contenant le groupement N-éthyl-N-phénylacylamide sont capables de subir une transformation facile en une variété de dérivés ferrocéniques fonctionnellement utiles. L'incorporation du groupement N-éthyl-N-phénylacylamide au férrocène pourrait fournir de nouveaux dérivés d'une grande importante activité biologique - actifs contre un certain nombre de tumeurs – [47]. Dans ce chapitre nous proposons la synthèse et la caractérisation par diffraction des rayons X d'une série de composés ferrocéniques.

VI.2. RÉOLUTION ET AFFINEMENT DE LA STRUCTURE N-PHÉNYL-N-ACÉTYL FERROCÉNYLMÉTHYLAMINE (6A)

Pour les trois amides ferrocénique que nous allons étudier dans ce chapitre nous avons les mêmes conditions de collections de données, de mesures et d'affinement des structures.

Les intensités ont été collectées sur un diffractomètre à 4 cercles Nonius Kappa CCD[48] à température ambiante, utilisant la radiation $K\alpha$ de Mo ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$).

La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd. Les atomes lourd ont été localisés par la méthode de Patterson les autres atomes ont été localisés en appliquant des séries de Fourier différences tridimensionnelles.

L'étude structurale et la présentation des résultats numériques et graphiques ont été réalisées à l'aide de l'ensemble des programmes disponibles dans WinGX dans le groupe d'espace P21/n du système monoclinique avec les paramètres de maille indiqués dans le Tableau-ci-dessus.

Le modèle structural du composé a été proposé par le programme SIR (Semi Invariants Représentation) [49]. L'affinement final de la structure par le programme conduit

aux facteurs de reliabilité non pondéré $R = 4.8\%$ et pondéré $R_w = 15.7\%$ avec une estimation de la variance de 1.06.

Les graphiques ont été réalisés par les deux programmes Ortep[50] et Mercury[51] .

Les conditions d'enregistrement des intensités diffractées, les données cristallographiques et les résultats d'affinement sont rassemblées dans le tableau-VI.1.

Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermique isotrope et anisotrope, les angles de liaisons, les principales valeurs des distances interatomiques sont consignés respectivement dans les tableaux 2, 3 et 4.

Tableau VI.1 : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement

<p><u>Données cristallographiques :</u></p> <p>Formule : $C_{19} H_{19} Fe N O$</p> <p>$M_r = 333.20$</p> <p>Système : Triclinique</p> <p>Groupe d'espace : P-1</p> <p>$a = 7.3440 (10) \text{ \AA}$</p> <p>$b = 14.8310 (10) \text{ \AA}$</p> <p>$c = 15.2670 (10) \text{ \AA}$</p> <p>$\alpha = 79.0940 (10)^\circ$</p> <p>$\beta = 79.6270 (10)^\circ$</p> <p>$\gamma = 87.5080 (10)^\circ$</p> <p>Volume: $v = 1606.1(3) \text{ \AA}^3$</p> <p>Nombre de motifs par maille : $Z = 2$</p> <p>Densité calculée : 1.378 g cm^{-3}</p> <p>Coefficient d'absorption: 0.94 mm^{-1}</p> <p>Dimension (mm^3) : $0.1 \times 0.07 \times 0.05$</p> <p>Couleur : orange</p> <p>Forme : aiguille</p>	<p><u>Conditions d'enregistrements :</u></p> <p>Diffractomètre Nonius Kappa CCD</p> <p>Balayage $w/2\theta$</p> <p>$\theta_{\max} = 30^\circ$</p> <p>Radiation $K\alpha$ Mo $\lambda K\alpha = 0.71073 \text{ \AA}$</p> <p>9865 réflexions mesurées</p> <p>$F(000) = 696$</p> <p><u>Affinement :</u></p> <p>$R = 0.0481$</p> <p>$R_w = 0.1574$</p> <p>$S = 1.0620$</p>
--	--

Tableau VI.2 : coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents

Atome	X	Y	Z	U _{eq}
Fe1	0.4404 (4)	0.07270 (18)	0.3203 (2)	0.0504 (10)
O1	0.040(2)	0.0388 (13)	0.1065 (12)	0.098(8)
N1	0.807(2)	0.1250 (12)	0.0511 (11)	0.060(6)
C1	0.212(4)	0.0119 (19)	0.2970 (19)	0.095(12)
C2	0.163(2)	0.0517 (12)	0.3718 (15)	0.049(7)
C3	0.282(3)	0.0076 (14)	0.4374 (15)	0.065(8)
C4	0.393(3)	-0.0574 (14)	0.3914 (17)	0.069(9)
C5	0.363(3)	-0.0509 (16)	0.3080 (18)	0.084(10)
C6	0.497(3)	0.1890 (13)	0.2251 (15)	0.066(8)
C7	0.499(3)	0.2081 (14)	0.3076 (17)	0.079(9)
C8	0.631(3)	0.1546 (13)	0.3475 (15)	0.068(8)
C9	0.727(2)	0.0921 (12)	0.2873 (11)	0.036(6)
C10	0.629(2)	0.1198 (11)	0.2103 (13)	0.051(7)
C11	0.673(3)	0.0763 (14)	0.1262 (14)	0.066(8)
C12	0.741(3)	0.1915 (14)	-0.0173 (15)	0.058(8)
C13	0.677(3)	0.2773 (12)	0.0026 (14)	0.061(8)
C14	0.598(4)	0.3370 (15)	-0.0586 (18)	0.081(10)
C15	0.603(3)	0.3158 (15)	-0.1417 (19)	0.077(10)
C16	0.672(4)	0.235(2)	-0.162(2)	0.110(14)
C17	0.736(3)	0.1721 (15)	-0.0948 (17)	0.066(10)
C18	0.994(4)	0.1008 (16)	0.0513 (16)	0.074(10)
C19	0.134(3)	0.1553 (16)	-0.0251 (17)	0.085(10)

VI.2.1. DESCRIPTION DE LA STRUCTURE :

La structure de N-phényl-N-acétyl ferrocénylméthylamine de formule générale $C_{19}H_{19}FeNO$, est composée d'une molécule de ferrocène qui est composé d'un atome de fer entouré par dix atomes de carbone, un atome d'azote est relié aux trois groupements ; méthylène, phényle et acyle (fig.1). La (fig.2) représente le contenu de la maille cristalline.

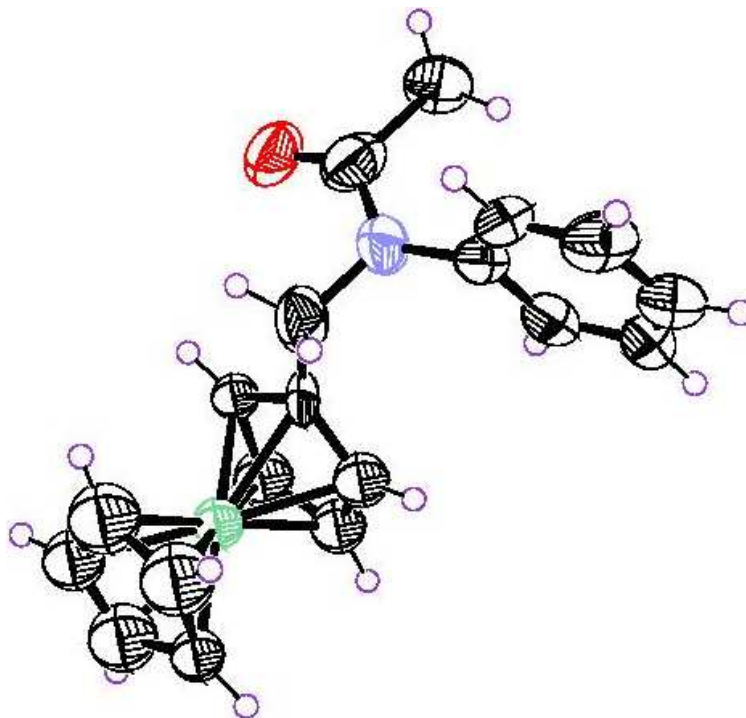


Figure 1: Ortep de la molécule de N-phényl-N-acétyl ferrocénylméthylamine

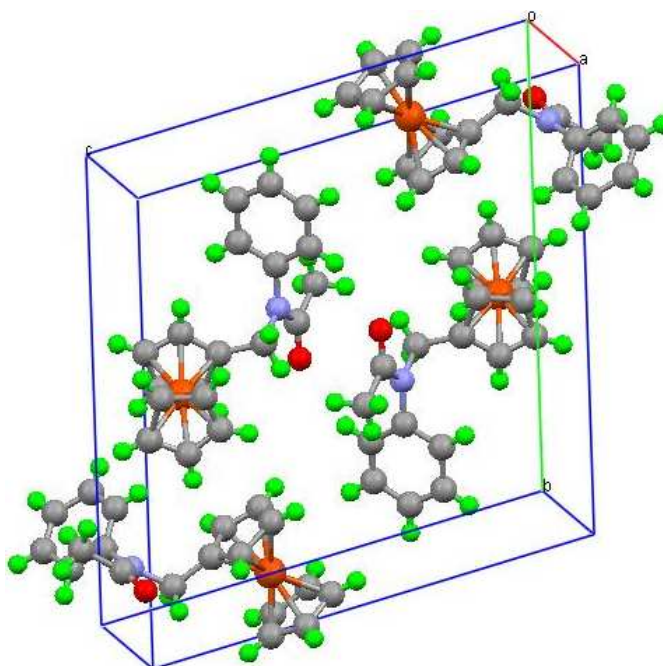


Figure 2: Contenu de la maille cristalline de N-phényl-N-acétyl ferrocénylméthylamine

Les figures 3a et 3b représentent deux projections sur le plan (\bar{b}, \bar{c}) et le plan (\bar{a}, \bar{b}) .

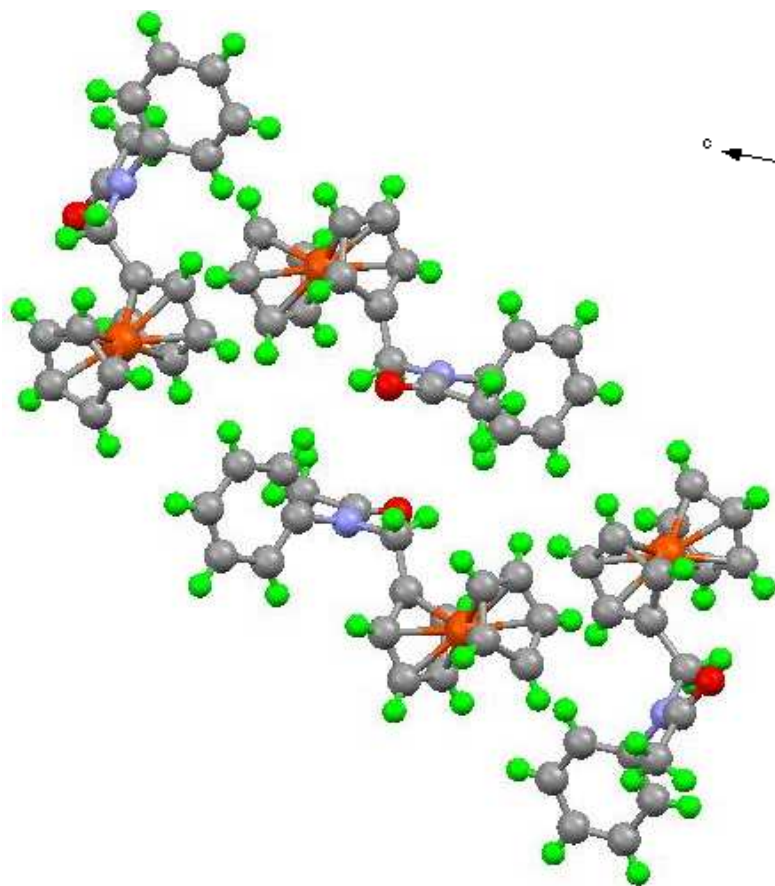


Figure 3a : projection de la maille cristalline sur le plan (\bar{b}, \bar{c})

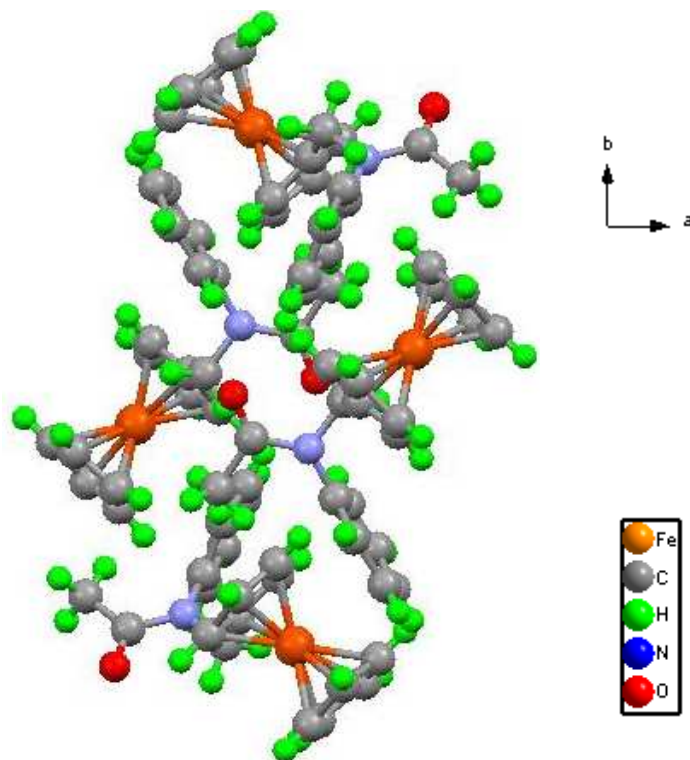


Figure 3b : projection de la maille cristalline sur le plan (\bar{a}, \bar{b})

VI.2.2. ENVIRONNEMENT DES ATOMES

VI.2.2.A. ENVIRONNEMENT DE L'ATOME DE FER

L'atome de fer possède une coordinance 10, il est environné par 10 atomes de carbone à des distances variant entre 1.99 Å et 2.088 Å. Ces valeurs sont en très bon accord avec celles trouvées dans la littérature. Les distances C-C varient entre 1.31 Å et 1.49 Å. Les angles des liaisons C-Fe-C varient entre 38.1° et 170°. Le tableau 3 rassemble les valeurs des distances et angles caractérisant le ferrocène et les figures 4a, 4b, 4c présentent l'environnement du fer.

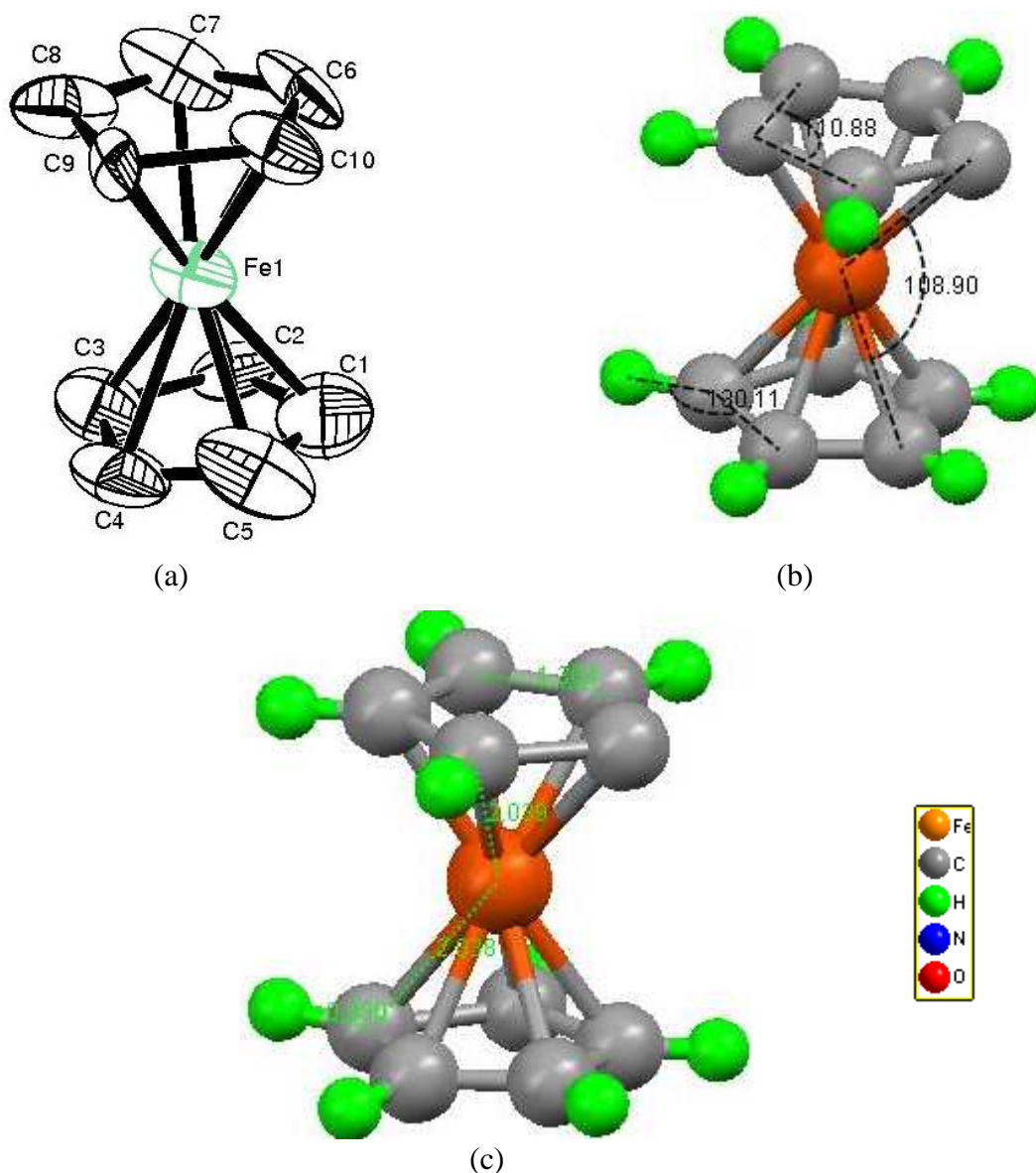


Figure 4a : environnement de fer (ortep)

Figure 4b ; 4c : distances et angles de liaison

Tableau VI.3: Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) Du ferrocène :

Distances (Å)	Angles de liaisons (°)	
Fe-C1=2.05(3)	C1 -Fe1 -C2 =38.8(10)	C3 -Fe1 -C8 =110.8(9)
Fe-C2=2.056(17)	C4 -Fe1 -C9 =108.1(8)	C3 -Fe1 -C9 =130.1(8)
Fe-C3=2.04(2)	C1 -Fe1 -C3 =67.7(10)	C3 -Fe1 -C10 =170.0(8)
Fe-C4=2.03(2)	C4 -Fe1 -C10 =130.3(8)	C4 -Fe1 -C5 =38.1(10)
Fe-C5=1.99(2)	C1 -Fe1 -C4 =65.6(10)	C4 -Fe1 -C6 =167.4(9)
Fe-C6=2.03(2)	C5 -Fe1 -C6 =130.2(10)	C4 -Fe1 -C7 =153.7(10)
Fe-C7=2.03(2)	C1 -Fe1 -C5 =41.3(10)	C4 -Fe1 -C8 =121.5(9)
Fe-C8=2.03(2)	C5 -Fe1 -C7 =167.8(10)	C2 -C1 -C5 =110(2)
Fe-C9=2.088(15)	C1 -Fe1 -C6 =108.5(10)	Fe1-C1 -C2 =70.8(14)
Fe-C10=2.002(18)	C5 -Fe1 -C8 =149.9(9)	Fe1-C1 -C5 =67.1(15)
C1-C2=1.37(3)	C1 -Fe1 -C7 =130.1(10)	Fe1-C2 -C1 =70.3(15)
C1-C5=1.43(4)	C5 -Fe1 -C9 =113.4(8)	Fe1-C2 -C3 =68.1(10)
C2-C3=1.48(3)	C1 -Fe1 -C8 =168.4(10)	C1 -C2 -C3 =106.0(18)
C3-C4=1.44(3)	C5 -Fe1 -C10 =107.4(9)	Fe1-C3 -C2 =69.4(11)
C4-C5=1.31(4)	C1 -Fe1 -C9 =147.6(9)	Fe1-C3 -C4 =69.2(13)
C6-C7=1.34(3)	C6 -Fe1 -C7 =38.5(9)	C2 -C3 -C4 =104.1(18)
C6-C10=1.40(3)	C1 -Fe1 -C10 =115.9(9)	C3 -C4 -C5 =112(2)
C7-C8=1.38(3)	C6 -Fe1 -C8 =66.4(9)	Fe1-C4 -C3 =69.6(12)
C8-C9=1.49(3)	C2 -Fe1 -C3 =42.5(9)	Fe1-C4 -C5 =69.2(14)
C9-C10=1.47(2)	C6 -Fe1 -C9 =70.4(8)	C1 -C5 -C4 =108(2)
	C2 -Fe1 -C4 =68.5(8)	Fe1-C5 -C4 =72.7(14)
	C6 -Fe1 -C10 =40.6(8)	Fe1-C5 -C1 =71.6(15)
	C2 -Fe1 -C5 =69.0(9)	C7 -C6 -C10 =108.1(19)
	C7 -Fe1 -C8 =39.6(9)	Fe1-C6 -C7 70.7(13)
	C2 -Fe1 -C6 =114.6(8)	Fe1-C6 -C10 68.5(11)
	C7 -Fe1 -C9 =70.1(8)	Fe1-C7 -C8 70.2(12)
	C2 -Fe1 -C7 =109.4(8)	Fe1-C7 -C6 70.8(13)
	C7 -Fe1 -C10 = 66.8(8)	C6 -C7 -C8 110(2)
	C2 -Fe1 -C8 =132.3(8)	Fe1-C8 -C9 70.7(10)
	C8 -Fe1 -C9 =42.4(8)	Fe1-C8 -C7 70.2(13)
	C2 -Fe1 -C9 =171.8(8)	C7 -C8 -C9 111.1(19)
	C8 -Fe1 -C10 =67.7(8)	Fe1-C9 -C10 65.9(9)
	C2 -Fe1 -C10 =145.8(8)	C8 -C9 -C10 98.9(14)
	C9 -Fe1 -C10 =42.0(7)	Fe1-C9 -C8 66.9(10)
	C3 -Fe1 -C4 =41.3(9)	Fe1-C10-C11 124.8(13)
	C3 -Fe1 -C5 =68.7(10)	Fe1-C10-C6 71.0(11)
	C3 -Fe1 -C6 =148.8(9)	Fe1-C10-C9 72.1(10)
	C3 -Fe1 -C7 =118.9(9)	C6 -C10-C9 111.9(17)

VI.2.2.B. ENVIRONNEMENT DE L'ATOME D'AZOTE

L'atome d'azote est entouré par 9 atomes de carbone et un atome d'oxygène, le tableau 4 rassemble les valeurs des distances et angles caractérisant l'environnement de l'azote. Et les figures 5a, 5b, 5c présentent l'environnement de l'azote et les distances et les angles de liaison.

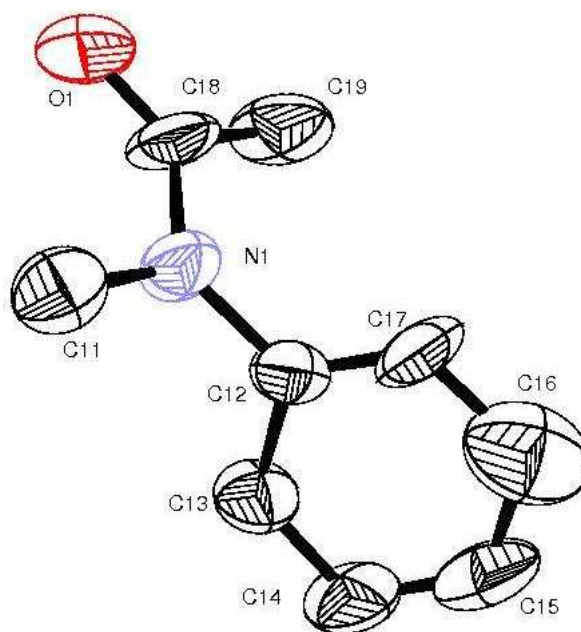


Figure 5a : environnement de l'azote

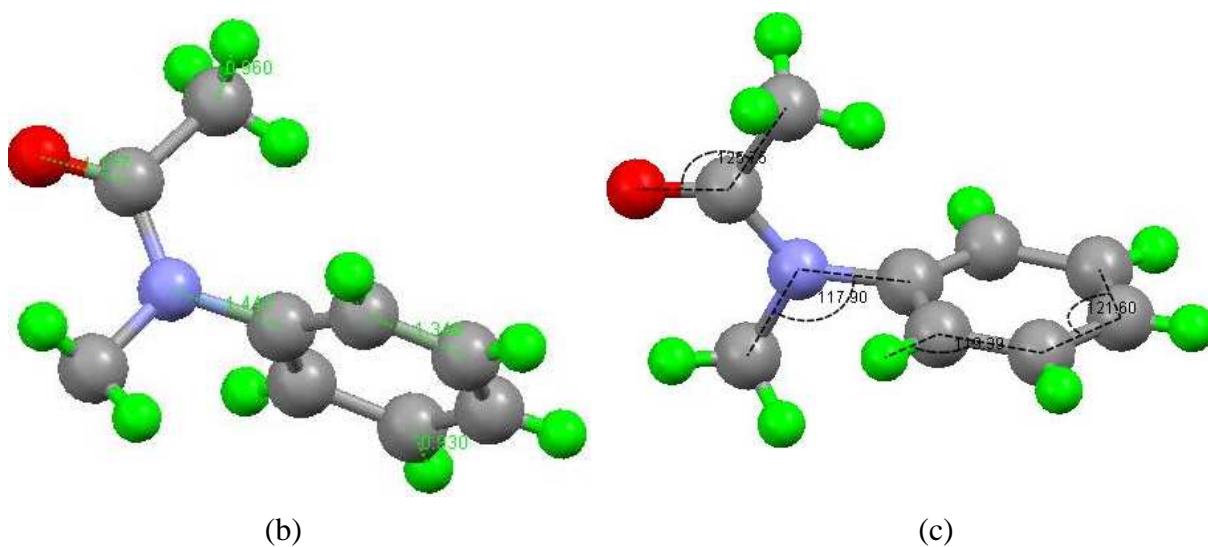


Figure 5b, 5c: distances et angles de liaison

Tableau VI.4: Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) Du Méthylène-N-phényléacétamide:

Distances (Å)	Angles de liaisons (°)	
C10-C11=1.52(3)	C12-N1-C18=124.7(18)	N1-C12-C17=120(2)
C12-C17 =1.27(3)	C11-N1-C12=119.0(16)	C13-C12-C17=120(2)
C12-C13=1.40(3)	C11-N1-C18=116.3(17)	C12-C13-C14=120(2)
C13-C14=1.35(3)	N1-C18-C19=116(2)	C13-C14-C15=118(2)
C14-C15=1.36(4)	Fe1-C10-C11=124.8(13)	C14-C15-C16=122(2)
C15-C16=1.35(4)	C6-C10-C11=126.3(17)	C15-C16-C17=118(3)
C16-C17=1.38(4)	C9-C10-C11=121.8(15)	C12-C17-C16=121(2)
C18-C19=1.53(4)	N1-C11-C10=116.0(17)	O1-C18-N1=122(2)
O1-C18=1.20(3)	N1-C12-C13=119.3(19)	O1-C18-C19=122(2)
N1-C11=1.46(3)		
N1-C12=1.43(3)		
N1-C18=1.40(3)		

VI.2.3. DESCRIPTION DE L'EMPILEMENT

La figure 6a montre la projection d'une portion du réseau suivant l'axe \vec{a} en légère perspective. Cette disposition montre une succession de couches infinies qui se développent parallèlement à la rangée [111]. Ces couches sont maintenues entre elles par des interactions de Van Der Waals. En réalité, ces couches sont formées par un double feuillet de ferrocène. Ces feuillets se répètent le long de l'axe \vec{a} (fig 6b).

La projection sur le plan (\vec{a}, \vec{b}) montre des couches de polyèdres de ferrocène à $b=0$ et $b=1/2$; entre ces couches de ferrocène se trouvent les parties organiques.

Figure 6a:
enchaînement sur
le plan (\vec{b}, \vec{c})

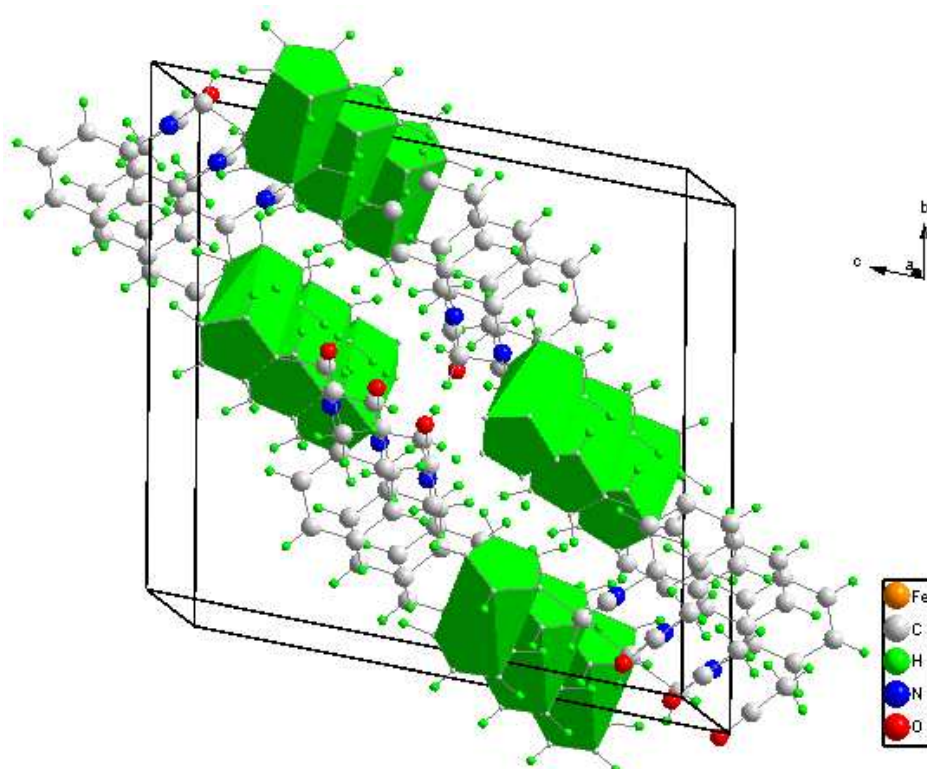


Figure6b: enchaînement sur le plan (\vec{a}, \vec{c})

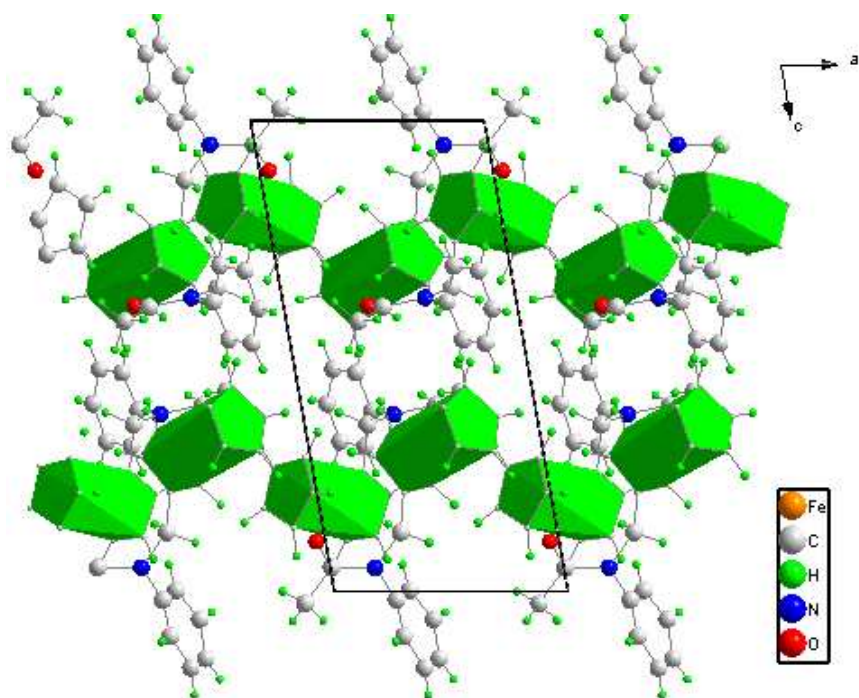
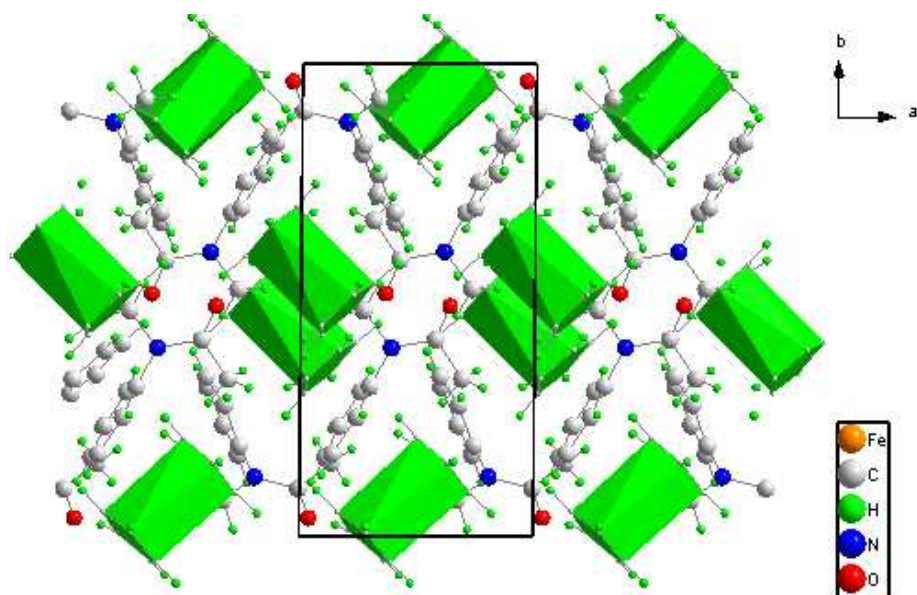


Figure6C: enchaînement sur le plan (\vec{a}, \vec{b})



VI.2.4. LA COHÉSION CRISTALLINE

L'ensemble de la structure est maintenue par des liaisons hydrogène de type C-H ...O qui assurent la cohésion de l'édifice cristallin. Le tableau suivant représente les distances des liaisons hydrogène.

Tableau VI.5: les liaisons hydrogène

Donneur-H-accepteur	D-H(Å)	H-A(Å)	D-A(Å)	D-H...A(°)
C(11)-H(16A)...O(1)	0.97	2.35	2.70	100
C(30)-H(19B)...O(2)	0.97	2.30	2.66	101
C(1)-H(26)...O(1)	0.93	2.39	2.32	172
C(17)-H(36)...O(1)	0.93	2.58	3.48	162
C(36)-H(40)...O(2)	0.93	2.55	3.43	156
C(24)-H(115)...O(2)	0.93	2.47	3.38	167

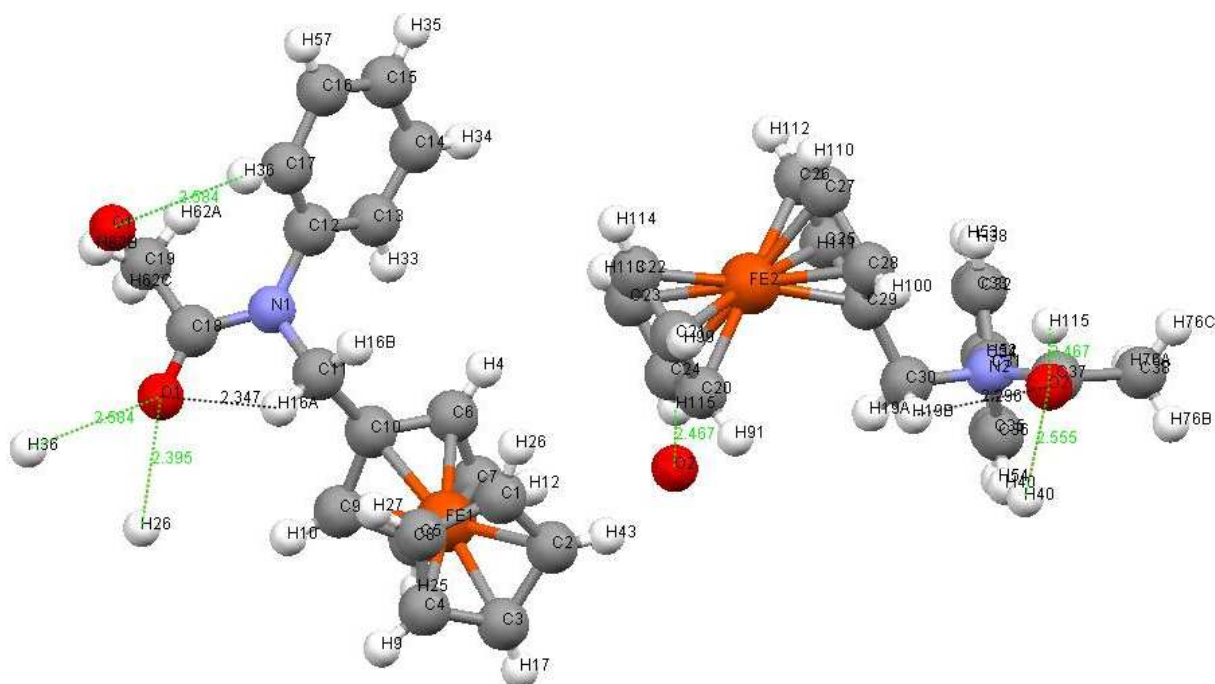


Figure7: liaisons hydrogène de la molécule *N*-phényl-*N*-acétyl ferrocénylméthylamine

VI.3. RÉOLUTION ET AFFINEMENT DE LA STRUCTURE N-PHÉNYL-N-ÉTHANOYL FERROCÉNYLMÉTHYLAMINE (6B)

Les intensités ont été collectées sur un diffractomètre à 4 cercles Nonius Kappa CCD[48] à température ambiante, utilisant la radiation $K\alpha$ de Mo ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$).

La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd. Les atomes lourds ont été localisés par la méthode de Patterson; les autres atomes ont été localisés en appliquant des séries de Fourier différences tridimensionnelles.

Les détails concernant les données cristallographiques, la collection des données et l'affinement sont regroupés dans les tableaux suivants. Tous les atomes non hydrogène ont été affinés anisotropiquement, les atomes d'hydrogène ont été placés sur des positions calculées (0.89– 1.07 \AA).

La structure a été déterminée, après traitement de l'ensemble des données de diffraction, à l'aide de la chaîne de programmes WingX, où le modèle structural a été proposé par le programme Sir 92[49].

L'affinement des coordonnées de tous les atomes en tenant compte des facteurs d'agitation thermique anisotropes a donné les valeurs suivantes ($R = 0.0345$, $R_w = 0.094$, $GOOF = 1.02$).

Les résultats des affinements sont rassemblés dans le tableau 1.

Les positions atomiques et les facteurs d'agitations thermiques isotropes équivalents sont consignés dans le tableau 2.

Tous les calculs ont été effectués à l'aide de la chaîne de programme WingX et les illustrations graphiques ont été réalisées à l'aide des programmes de dessin ORTEP[50] MERCURY[51] et DIAMOND.

Tableau VI.6 : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement

<p><u>Données cristallographiques :</u></p> <p>Formule : C₂₀ H₂₁ Fe N O</p> <p>Mr = 347.23</p> <p>Système : Monoclinic</p> <p>Groupe d'espace : P21/n</p> <p>a= 13.243(5) Å</p> <p>b=7.983(5) Å</p> <p>c=15.248(5) Å</p> <p>α= 90°</p> <p>β= 94.873(5) °</p> <p>γ= 90°</p> <p>Volume: v= 1606.2(13) Å³</p> <p>Nombre de motifs par maille : Z= 4</p> <p>Densité calculée : 1.436 g cm⁻³</p> <p>Coefficient d'absorption: 0.943 mm⁻¹</p> <p>Dimension (mm³) : 0.30 × 0.10 × 0.10</p> <p>Couleur : jaune orange</p> <p>Forme : aiguille</p>	<p><u>Conditions d'enregistrements :</u></p> <p>Diffractomètre Nonius Kappa CCD</p> <p>Balayage w/2θ</p> <p>Radiation Kα Mo λKα =0.71073 Å</p> <p>17305 réflexions mesurées</p> <p>F(000)= 728</p> <p>θ_{max} = 27.5°, θ_{min} = 2.0°</p> <p>h = -17→17</p> <p>k = 0→10</p> <p>l = 0→19</p> <p><u>Affinement :</u></p> <p>R=0.0345</p> <p>Rω=0.094</p> <p>S=1.02</p>
--	--

Tableau VI.7 : coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents

Atome	X	Y	Z	U _{eq}
Fe1	-0.07205(2)	0.49470(4)	0.32287(2)	0.0120(1)
O1	-0.02583(12)	-0.0370(2)	0.12249(11)	0.0219(5)
N1	0.07872(14)	0.1884(2)	0.12672(12)	0.0141(5)
C1	-0.1314(2)	0.6766(4)	0.24094(19)	0.0336(9)
C2	-0.10901(19)	0.7424(3)	0.3267(2)	0.0333(9)
C3	-0.16722(19)	0.6518(3)	0.38479(17)	0.0258(8)
C4	-0.22434(18)	0.5321(3)	0.33426(18)	0.0241(8)
C5	-0.20237(19)	0.5469(3)	0.24608(18)	0.0291(8)
C6	0.07576(16)	0.4581(3)	0.29898(15)	0.0149(6)
C7	0.06561(17)	0.4483(3)	0.39130(15)	0.0180(7)
C8	-0.00390(18)	0.3169(3)	0.40553(15)	0.0194(7)
C9	-0.03620(17)	0.2442(3)	0.32206(15)	0.0162(6)
C10	0.01261(16)	0.3326(3)	0.25563(14)	0.0136(6)
C11	-0.00066(17)	0.2992(3)	0.15814(14)	0.0157(6)
C12	0.17262(17)	0.2652(3)	0.10723(15)	0.0141(6)
C13	0.18984(17)	0.2980(3)	0.02023(15)	0.0176(6)
C14	0.27883(18)	0.3783(3)	0.00174(17)	0.0218(7)
C15	0.34874(18)	0.4293(3)	0.06959(17)	0.0216(7)
C16	0.33187(18)	0.3946(3)	0.15642(16)	0.0215(7)
C17	0.24400(17)	0.3110(3)	0.17538(15)	0.0169(7)
C18	0.05741(17)	0.0230(3)	0.11059(14)	0.0152(6)
C19	0.14211(17)	-0.0825(3)	0.07880(16)	0.0185(7)
C20	0.11800(19)	-0.2690(3)	0.08018(17)	0.0234(8)

VI.3.1. DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

Le dérivé a été préparé au Laboratoire de Valorisation et Promotion des Ressources Saharienne VPRS de l'Université Kasdi Marbah de Ouargla, et analysés par diffraction des rayons X. Le composé cristallise dans le groupe d'espace P21/n du système monoclinique avec les paramètres de maille : $a= 13.243(5) \text{ \AA}$, $b=7.983(5) \text{ \AA}$, $c=15.248(5) \text{ \AA}$, $\beta= 94.873(5)^\circ$.

Dans le dérivé N-phényl-N-éthanoyle ferrocénylméthylamine [$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{NO})$], les deux cyclopentadiényle (Cp) de férocène sont presque parallèles l'une à l'autre, formant un angle dièdre de $3,7(1)^\circ$. Le groupe amide l'Éthylène-N-phénylécitamide est pratiquement perpendiculaire au plan de l'anneau Cp substitué, avec un angle de torsion C-N-C-C de $101,3(2)^\circ$, et les atomes N et O dont l'éthanoyle groupe sont coplanaires, avec un angle de torsion C-N-C-O de $-0,7(3)^\circ$. La figure 4a représente la structure. La (fig.2) représente le contenu de la maille cristalline.

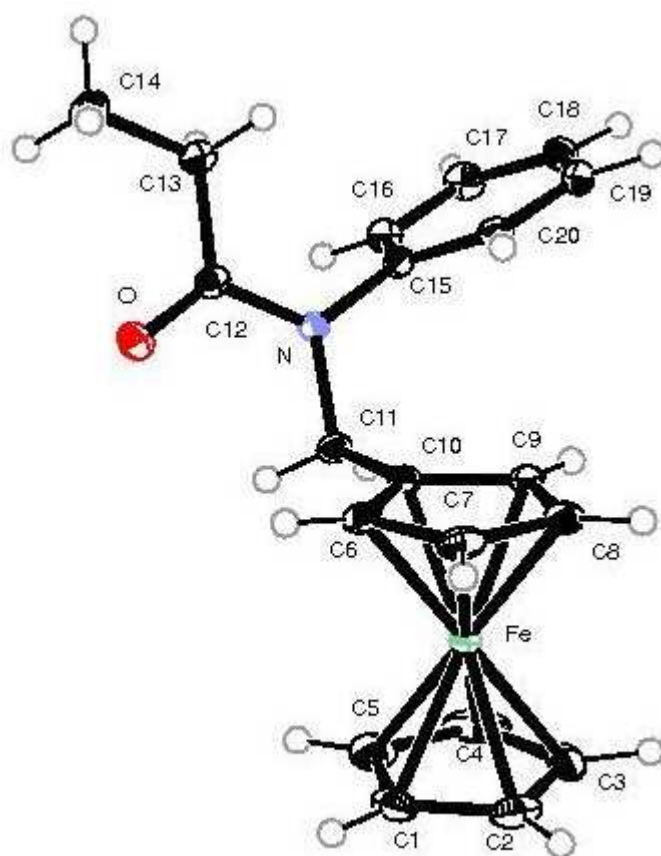


Figure 1: Ortep de la molécule de N-phényl-N-éthanoyle ferrocénylméthylamine

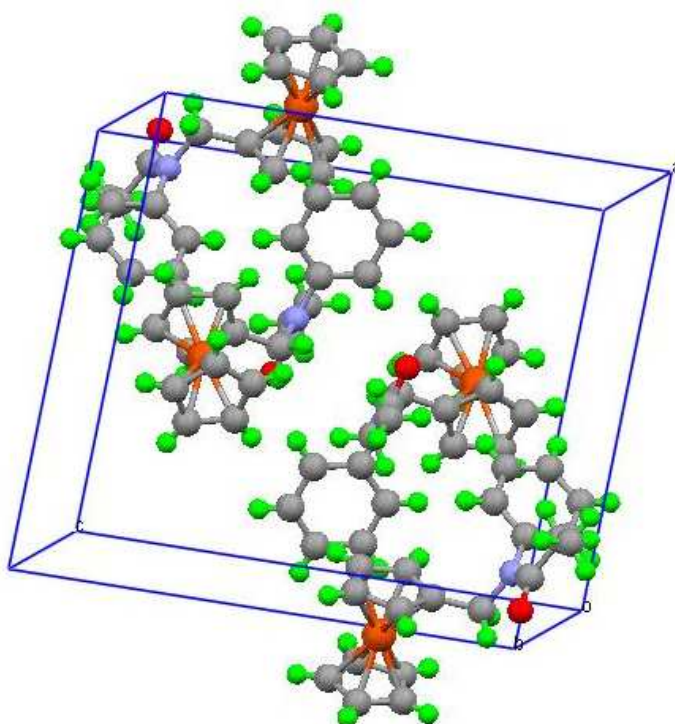


Figure 2: Contenu de la maille cristalline de *N*-phényl-*N*-éthanoyl ferrocénylméthylamine

Les figures 3a et 3b représentent deux projections sur le plan (\bar{b}, \bar{c}) et le plan (\bar{a}, \bar{b}) .

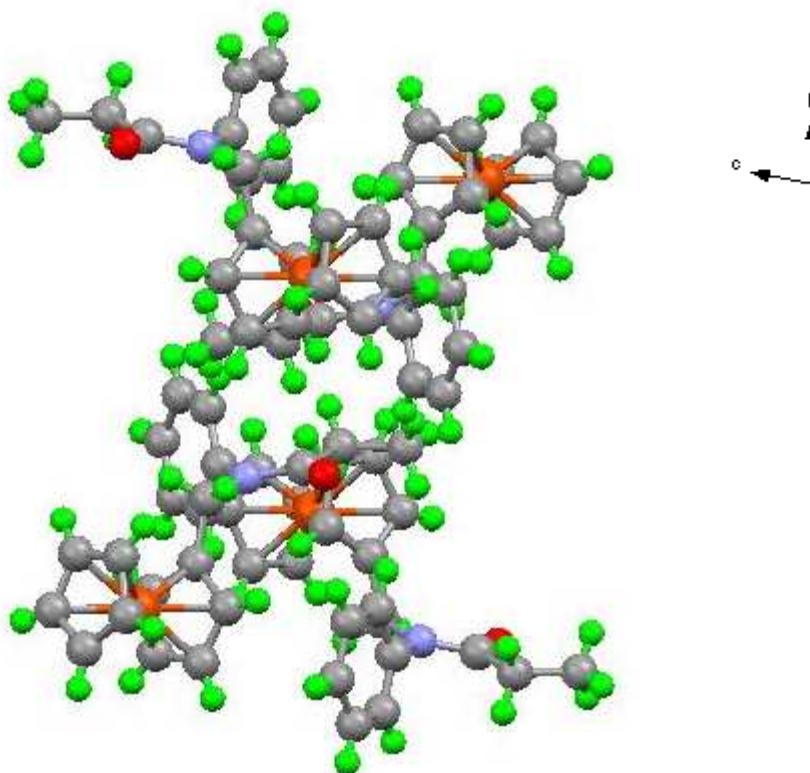


Figure 3a : projection de la maille cristalline sur le plan (\bar{b}, \bar{c})

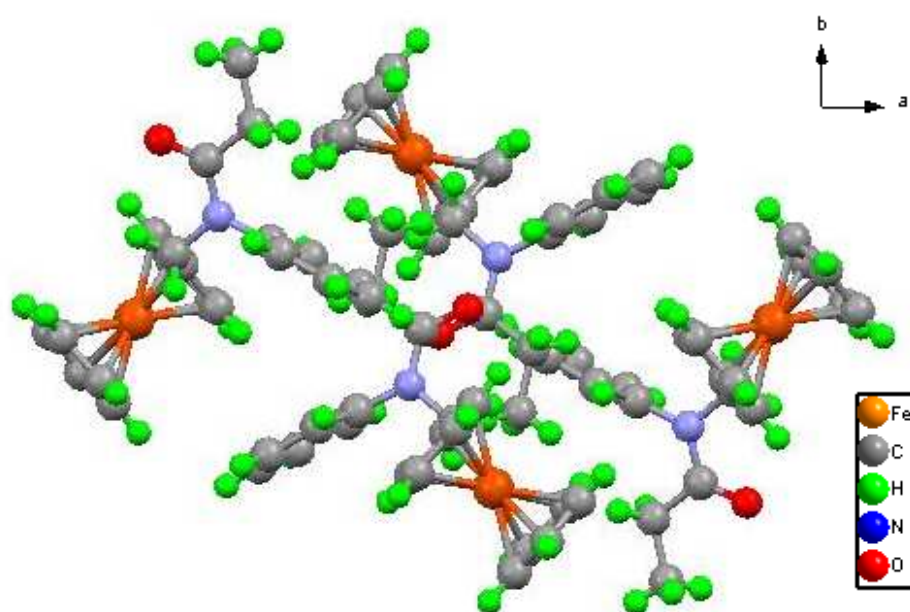


Figure 3b : projection de la maille cristalline sur le plan (\vec{a}, \vec{b})

Les distances C-C dans les deux cycles cyclopentadiényle, varient entre 1.405Å et 1.433Å. Ces valeurs sont en très bon accord avec celles trouvées dans la littérature. Les distances Fe-C varient entre 2.030Å et 2.063Å. Les angles des liaisons C-Fe-C varient entre 39.91° et 178.55° d'autre part, l'atome d'azote est entouré par 10 atomes de carbone et un atome d'oxygène, le tableau VI.8 rassemble les valeurs des distances et angles caractérisant le N-phényl-N-éthanoyl ferrocénylméthylamine.

Tableau VI.8 : Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) Du dérivé N-phényl-N-éthanoyl ferrocénylméthylamine :

Distances (Å)		Angles de liaisons (°)			
Fe-C1	2.030(3)	C1-Fe -C2	40.76(12)	C3 -Fe-C9	138.13(9)
Fe-C2	2.039(3)	C4-Fe -C9	111.69(9)	C2-C1-C5	108.1(2)
Fe-C3	2.063(3)	C1-Fe -C3	68.10(11)	C3-Fe -C10	175.56(9)
Fe-C4	2.061(3)	C4-Fe -C10	135.76(9)	C4-Fe -C5	40.02(11)
Fe-C5	2.045(3)	C1-Fe -C4	67.52(10)	Fe-C2-C3	70.64(14)
Fe-C6	2.042(3)	C5-Fe -C6	134.61(10)	C4-Fe-C6	174.58(10)
Fe-C7	2.056(3)	C1-Fe -C5	40.34(11)	C1-C2-C3	107.7(2)
Fe-C8	2.055(3)	C5-Fe -C7	175.17(10)	C4-Fe -C7	144.63(10)
		C1-Fe -C6	108.63(10)	Fe-C3-C2	68.85(14)

Fe-C9	2.056(3)	C5-Fe -C8	142.87(10)	C4-Fe-C8	115.49(10)
Fe-C10	2.044(3)	C1-Fe -C7	136.19(10)	Fe-C3-C4	69.97(14)
C1-C2	1.417(4)	C5-Fe -C9	112.27(9)	Fe-C2-C1	69.27(16)
C1-C5	1.405(4)	C1-Fe -C8	176.69(10)	Fe-C1-C2	69.97(16)
C2-C3	1.421(4)	C5-Fe -C10	108.31(10)	Fe-C1-C5	70.39(17)
C3-C4	1.407(4)	C1-Fe -C9	140.34(11)	C2-C3 -C4	107.4(2)
C4-C5	1.405(4)	C6-Fe -C7	40.77(9)	Fe-C4-C3	70.13(14)
C6-C7	1.428(3)	C1-Fe -C10	110.15(10)	Fe-C4-C5	69.37(14)
C6-C10	1.430(3)	C6-Fe -C8	68.47(9)	C3-C4-C5	108.8(2)
C7-C8	1.424(3)	C2-Fe -C3	40.52(10)	Fe-C5-C1	69.27(16)
C8-C9	1.431(3)	C6-Fe -C9	68.56(9)	Fe-C5-C4	70.61(15)
C9-C10	1.433(3)	C2-Fe -C4	67.55(10)	C1-C5-C4	108.0(2)
O-C18	1.229(3)	C6-Fe -C10	40.98(9)	Fe -C6-C7	70.12(13)
N-C11	1.484(3)	C2-Fe -C5	68.02(10)	Fe-C6-C10	69.58(12)
N-C12	1.440(3)	C7-Fe -C8	40.54(9)	C7-C6-C10	108.5(2)
N-C18	1.368(3)	C2-Fe -C6	112.33(10)	Fe-C7-C6	69.11(13)
C10-C11	1.506(3)	C7-Fe -C9	68.44(9)	Fe-C7-C8	69.71(13)
C12-C13	1.390(3)	C2-Fe-C7	111.40(10)	C6-C7 -C8	107.9(2)
C12-C17	1.393(3)	C7-Fe -C10	68.90(9)	Fe-C8-C7	69.75(13)
C13-C14	1.391(3)	C2-Fe -C8	138.25(11)	Fe-C8-C9	69.64(13)
C14-C15	1.389(4)	C8-Fe -C9	40.74(9)	C7-C8-C9	108.2(2)
C15-C16	1.389(4)	C2-Fe -C9	178.55(11)	Fe-C9-C8	69.62(14)
C16-C17	1.393(3)	C8-Fe -C10	68.86(9)	Fe-C9-C10	69.11(13)
C18-C19	1.515(3)	C2-Fe -C10	140.49(10)	C8-C9-C10	108.1(2)
C19-C20	1.523(4)	C9-Fe -C10	40.91(9)	Fe -C10-C6	69.44(13)
		C3-Fe -C4	39.91(10)	Fe-C10-C9	69.98(13)
		C3-Fe -C5	67.63(10)	C6-C10-C9	107.42(19)
		C3-Fe-C6	143.21(10)	C12-C17-C16	119.8(2)
		C3-Fe-C7	115.29(10)	O-C18-N	12.6(2)
		C3-Fe-C8	113.12(10)	Fe-C10-C11	125.75(16)
		C11-N-C12	117.43(17)	C6-C10-C9	17.42(19)
		C11-N-C18	119.49(18)	C6-C10-C11	126.5(2)
		C12-N-C18	122.85(18)	C9-C10-C11	126.1(2)
		C13-C12-C17	120.4(2)	N-C11-C10	113.44(18)
		C12-C13-C14	119.4(2)	N-C12-C13	119.5(2)
		C13-C14-C15	120.4(2)	N-C12-C17	120.1(2)
		C14-C15-C16	120.0(2)	O-C18-C19	121.9(2)
		C15-C16-C17	119.9(2)	N-C18-C19	116.56(19)
				C18-C19-C20	112.16(19)

VI.3.3. DESCRIPTION DE L'EMPILEMENT

La figure 6b montre la projection d'une portion du réseau suivant l'axe \vec{b} en légère perspective. Cette disposition montre une succession de couches infinies qui se développent parallèlement à la rangée [111]. Ces couches sont maintenues entre elles par des interactions de Van Der Waals. En réalité, ces couches sont formées par un double feuillet de ferrocène. Ces feuillets se répètent le long de l'axe \vec{b} (fig 6a).

La projection sur le plan (\vec{a}, \vec{b}) montre des couches de polyèdres de ferrocène à $b=0$ et $b=1/2$; entre ces couches de ferrocène se trouvent les parties organiques.

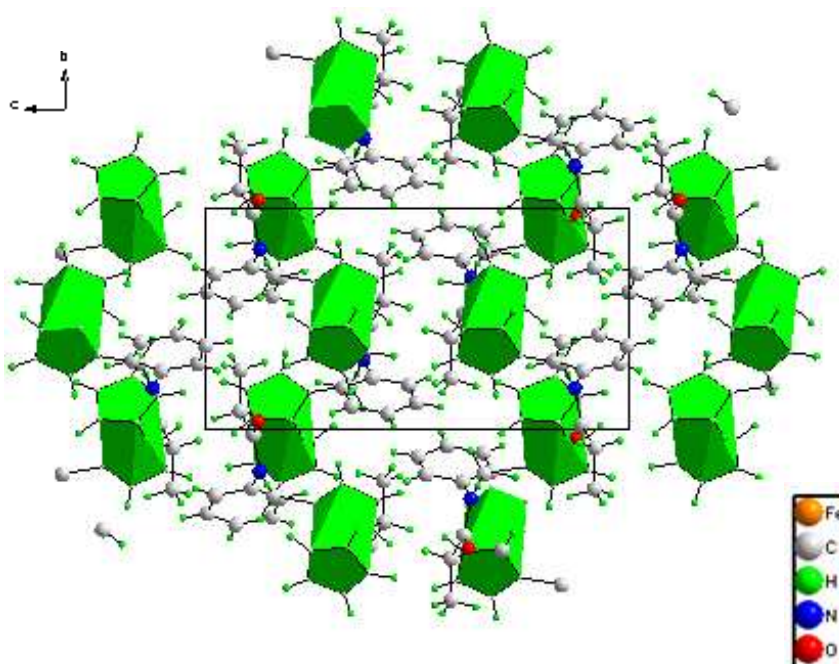


Figure 6a:
enchaînement sur le
plan (\vec{b}, \vec{c})

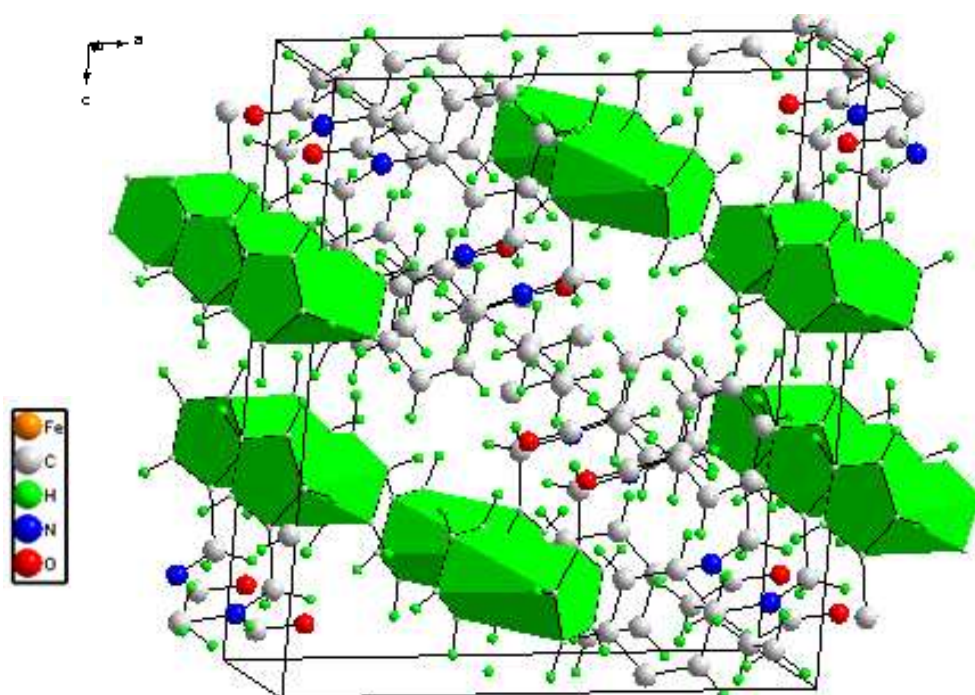


Figure 6b:
enchaînement
sur le plan (\vec{a}, \vec{c})

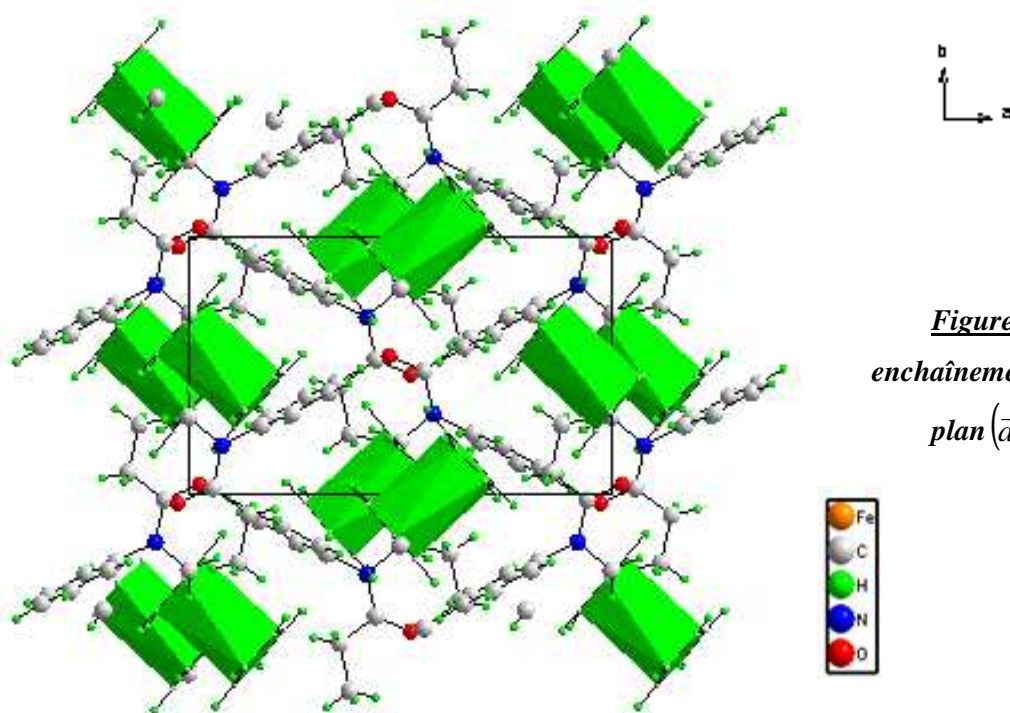


Figure 6C:
enchaînement sur le
plan (\bar{a}, \bar{b})

VI.2.4. LA COHÉSION CRISTALLINE

L'ensemble de la structure est maintenue par des liaisons hydrogène de type C-H ...O qui assurent la cohésion de l'édifice cristallin. Le tableau suivant représente les distances des liaisons hydrogène.

Tableau VI.9: les liaisons hydrogène

Donneur-H-accepteur	D-H(Å)	H-A(Å)	D-A(Å)	D-H...A(°)
C4—H4 · · · O ⁱ	1.07	2.50	3.292 (4)	130

Code de symétrie : (i) $x, y+1, z$.

VI.4. RÉOLUTION ET AFFINEMENT DE LA STRUCTURE N-PHÉNYL-N-BENZOYL FERROCÉNYLMÉTHYLAMINE (6C)

La structure a été déterminée, après traitement de l'ensemble des données de diffraction, à l'aide de la chaîne de programmes WingX, où le modèle structural a été proposé par le programme Sir 92[49].

L'affinement des coordonnées de tous les atomes en tenant compte des facteurs d'agitation thermique anisotropes a donné les valeurs suivantes ($R = 0.0399$, $R_w = 0.1228$, $GOOF = 1.087$). Les résultats des affinements sont rassemblés dans le tableau VI.10.

Les positions atomiques et les facteurs d'agitations thermiques isotropes équivalents sont consignés dans le tableau VI.11.

Tous les calculs ont été effectués à l'aide de la chaîne de programme WingX et les illustrations graphiques ont été réalisées à l'aide des programmes de dessin ORTEP[50], MERCURY[51] et DIAMOND.

Tableau VI.10 : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement

<u>Données cristallographiques :</u>	<u>Conditions d'enregistrements :</u>
Formule : $C_{24} H_{21} Fe N O$	Diffractomètre Nonius Kappa CCD
$M_r = 395.27$	Radiation $K\alpha$ Mo $\lambda_{K\alpha} = 0.71073 \text{ \AA}$
Système : Orthorhombic	15771 réflexions mesurées
Groupe d'espace : Pca21	3220 réflexions utilisées
$a = 9.381(5) \text{ \AA}$	Mode de balayage $\omega/2\theta$
$b = 9.703(5) \text{ \AA}$	$\theta_{\max} = 25.02^\circ$, $\theta_{\min} = 2.93^\circ$
$c = 20.660(5) \text{ \AA}$	$h = -11 \rightarrow 11$
$\alpha = 90^\circ$	$k = -11 \rightarrow 11$
$\beta = 90^\circ$	$l = -24 \rightarrow 24$
$\gamma = 90^\circ$	$F(000) = 824$
Volume: $v = 1880.6(15) \text{ \AA}^3$	
Nombre de motifs par maille : $Z = 4$	<u>Affinement :</u>
Densité calculée : 1.396 g cm^{-3}	$R = 0.0326$
Coefficient d'absorption: 0.815 mm^{-1}	$R_w = 0.0807$
Dimension (mm^3) : $0.01 \times 0.1 \times 0.05$	$S = 1.099$
Couleur : dorée	
Forme : aiguille	

Tableau VI.11 : coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents

Atome	X	Y	Z	U _{eq}
Fe	0.51478(4)	0.16493(8)	0.10895(2)	0.0139(1)
O	0.5674(2)	0.1654(4)	0.34846(11)	0.0214(7)
N	0.7706(3)	0.2090(3)	0.29110(14)	0.0154(8)
C1	0.5126(4)	0.3100(5)	0.03477(19)	0.0233(11)
C2	0.4185(5)	0.1969(5)	0.02135(19)	0.0316(15)
C3	0.3134(4)	0.1911(5)	0.0712(2)	0.0349(15)
C4	0.3441(5)	0.3014(5)	0.1156(2)	0.0283(12)
C5	0.4664(4)	0.3750(4)	0.09336(19)	0.0198(11)
C6	0.7249(4)	0.1207(4)	0.12810(16)	0.0169(9)
C7	0.6568(4)	0.0042(4)	0.09657(18)	0.0191(10)
C8	0.5396(4)	-0.0404(4)	0.13634(19)	0.0198(11)
C9	0.5352(4)	0.0495(4)	0.19189(18)	0.0175(10)
C10	0.6495(3)	0.1492(5)	0.18725(15)	0.0149(9)
C11	0.6854(4)	0.2623(4)	0.23561(16)	0.0153(9)
C12	0.9245(4)	0.2224(4)	0.28887(17)	0.0153(9)
C13	1.0033(4)	0.1383(4)	0.24665(18)	0.0193(13)
C14	1.1526(4)	0.1468(6)	0.24697(19)	0.0269(13)
C15	1.2225(4)	0.2383(5)	0.2888(2)	0.0273(13)
C16	1.1426(4)	0.3260(5)	0.3289(2)	0.0249(11)
C17	0.9934(4)	0.3197(5)	0.32904(19)	0.0199(11)
C18	0.6987(3)	0.1632(5)	0.34518(14)	0.0170(8)
C19	0.7887(4)	0.1061(4)	0.40013(17)	0.0179(10)
C20	0.7612(4)	0.1541(6)	0.46254(16)	0.0242(10)
C21	0.8417(5)	0.1036(5)	0.51403(19)	0.0310(13)
C22	0.9467(5)	0.0035(6)	0.5045(2)	0.0330(14)
C23	0.9718(5)	-0.0479(6)	0.4425(2)	0.0303(14)
C24	0.8932(5)	0.0027(5)	0.39056(19)	0.0235(11)

VI.4.1. DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

La structure de N-phényl-N-benzoyl ferrocénylméthylamine de formule générale $C_{24}H_{21}FeNO$, est composée d'une molécule de ferrocène qui est composé d'un atome de fer entouré par dix atomes de carbone, un atome d'azote est relié aux trois groupements ; deux phényles et acyle (fig.1). La (fig.2) représente le contenu de la maille cristalline.

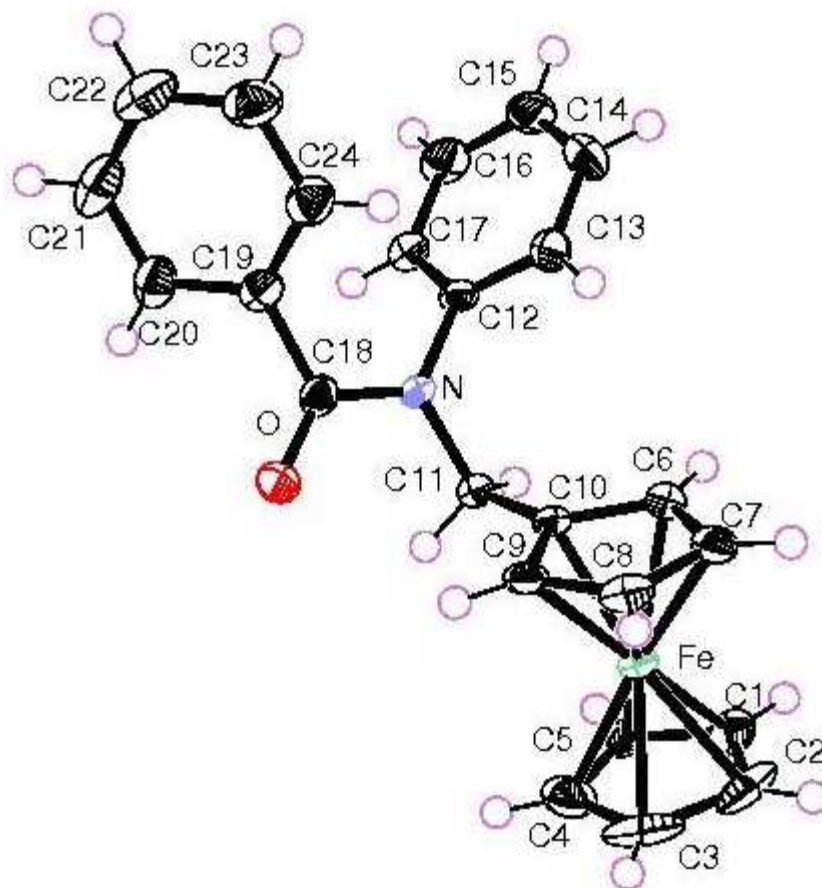


Figure 1: Ortep de la molécule de N-phényl-N-benzoyl ferrocénylméthylamine

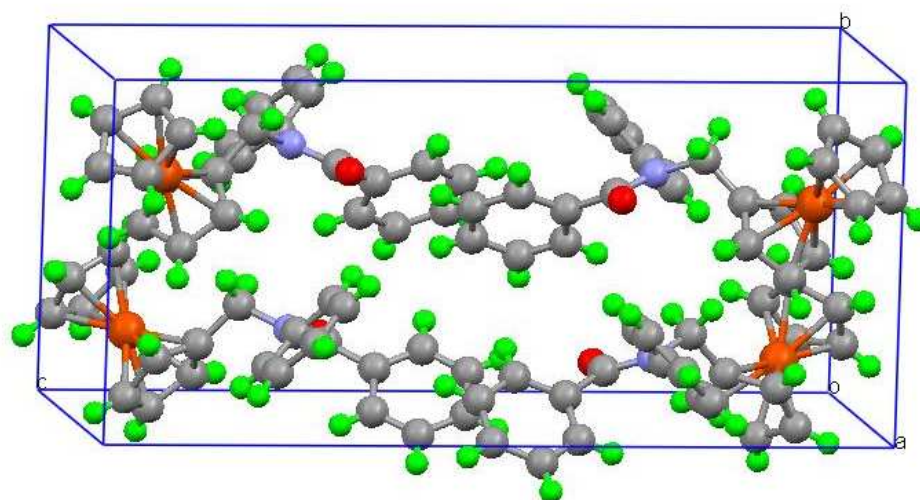


Figure 2: Contenu de la maille cristalline de N-phényl-N-benzoyl ferrocénylméthylamine

Les figures 3a, 3b et 3c représentent trois projections sur le plan (\bar{b}, \bar{c}) , (\bar{a}, \bar{c}) et le plan (\bar{a}, \bar{b}) .

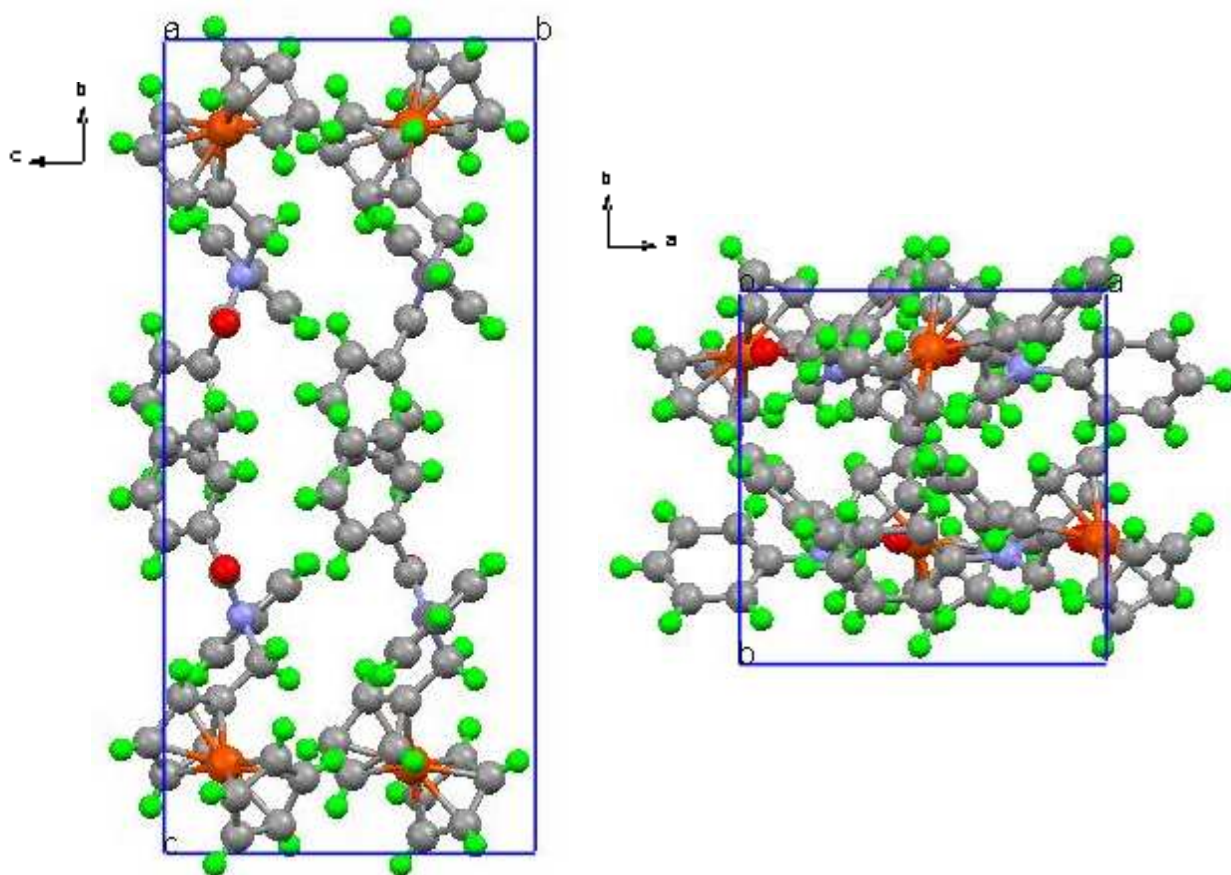


Figure 3a,3b : projection de la maille cristalline sur le plan (\bar{b}, \bar{c}) et (\bar{a}, \bar{b})

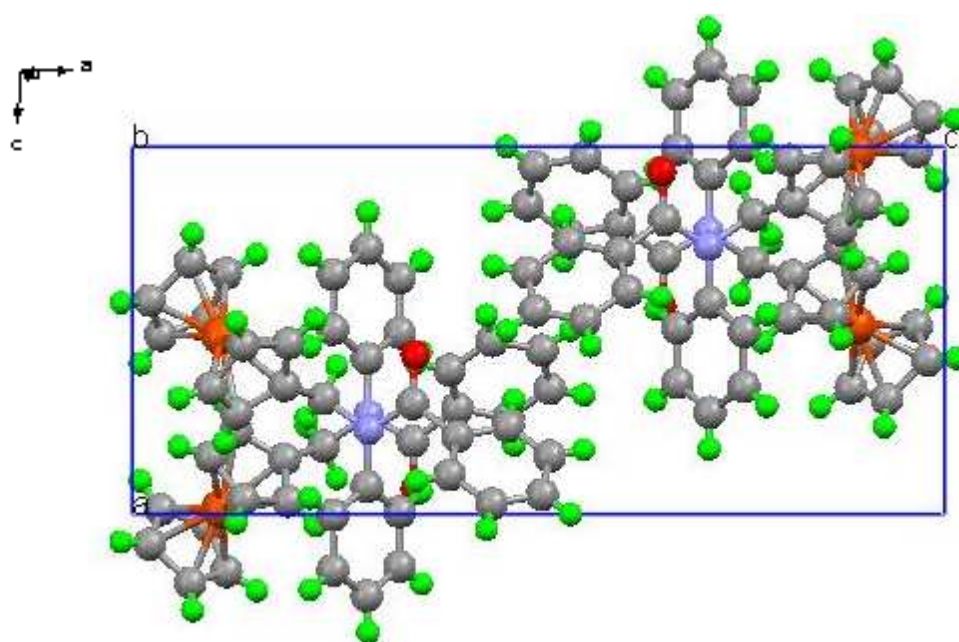


Figure 3c : projection de la maille cristalline sur le plan (\bar{a}, \bar{c})

VI.4.2. ENVIRONNEMENT DES ATOMES

VI.4.2.A. ENVIRONNEMENT DE L'ATOME DE FER

L'atome de fer possède une coordinance 10, il est environné par 10 atomes de carbone à des distances variant entre 2.031Å et 2.063Å. Ces valeurs sont en très bon accord avec celles trouvées dans la littérature. Les distances C-C varient entre 1.410Å et 1.433Å. Les angles des liaisons C-Fe-C varient entre 40.10° et 170.78°. Le tableau 3 rassemble les valeurs des distances et angles caractérisant le ferrocène .et les figures 4a, 4b, 4c présentent l'environnement du fer.

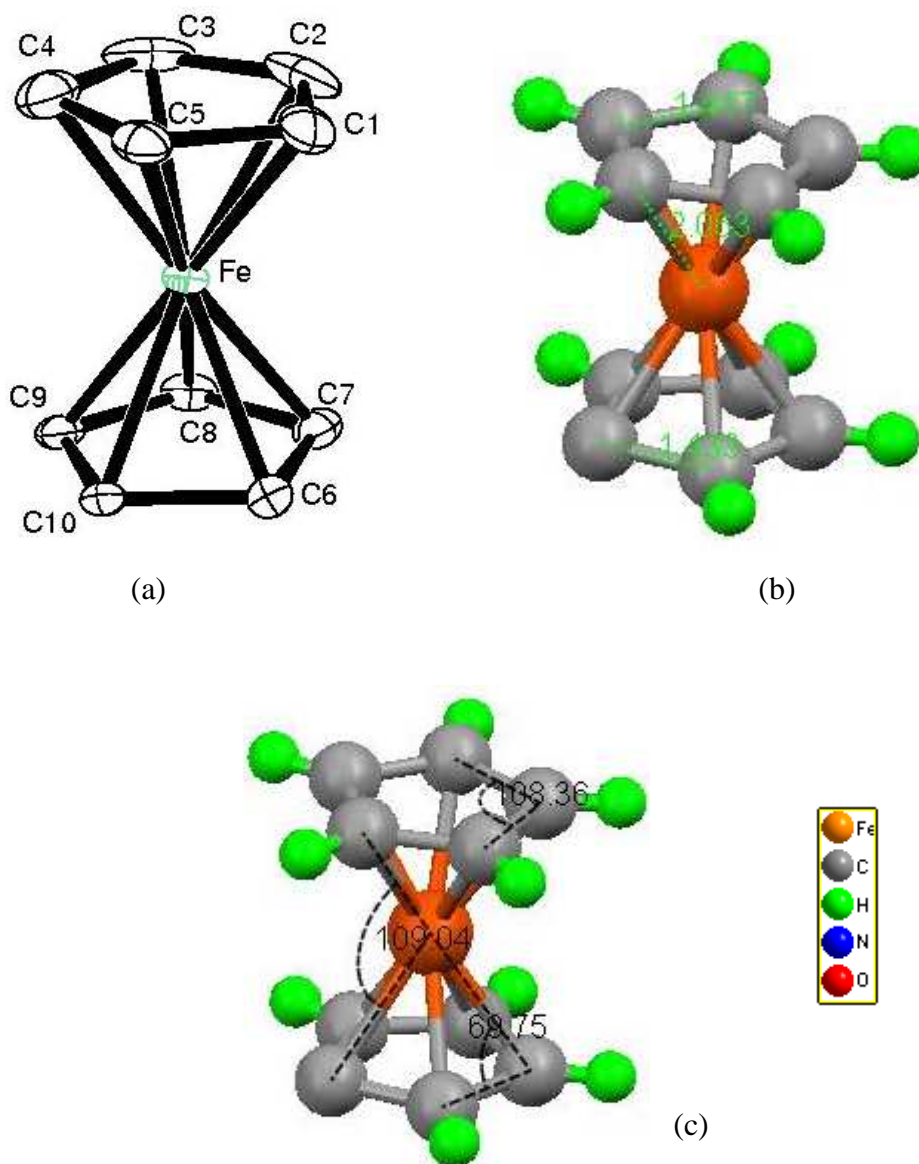


Figure4a : environnement de fer (ortep)

Figure4b ;4c : distances et angles de liaison

Tableau VI.12: Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) Du ferrocène :

Distances (Å)		Angles de liaisons (°)			
Fe-C1	2.056(4)	C1-Fe-C2	40.28(18)	C3-Fe-C8	108.98(17)
Fe-C2	2.040(4)	C4-Fe-C9	110.68(16)	C3-Fe-C9	118.04(16)
Fe-C3	2.044(4)	C1-Fe-C3	68.07(16)	C3-Fe-C10	150.39(14)
Fe-C4	2.052(5)	C4-Fe-C10	117.80(16)	C4-Fe-C5	40.10(17)
Fe-C5	2.063(4)	C1-Fe-C4	67.78(16)	C4-Fe-C6	149.20(17)
Fe-C6	2.038(4)	C5-Fe-C6	115.94(15)	C4-Fe-C7	169.58(17)
Fe-C7	2.031(4)	C1-Fe-C5	40.41(16)	C4-Fe-C8	132.05(17)
Fe-C8	2.037(4)	C5-Fe-C7	147.54(15)	Fe-C1-C2	69.2(2)
Fe-C9	2.039(4)	C1-Fe-C6	106.91(15)	Fe-C1-C5	70.1(2)
Fe-C10	2.050(3)	C5-Fe-C8	170.78(15)	C2-C1-C5	107.9(3)
C1-C2	1.410(6)	C1-Fe-C7	114.38(16)	Fe-C2-C1	70.5(2)
C1-C5	1.423(6)	C5-Fe-C9	131.85(15)	Fe-C2-C3	69.8(2)
C2-C3	1.420(6)	C1-Fe-C8	147.63(17)	C1-C2-C3	108.3(4)
C3-C4	1.418(6)	C5-Fe-C10	109.04(17)	Fe-C3-C2	69.5(2)
C4-C5	1.411(6)	C1-Fe-C9	169.52(16)	Fe-C3-C4	70.0(2)
C6-C7	1.428(5)	C6-Fe-C7	41.10(15)	C2-C3-C4	107.5(4)
C6-C10	1.433(5)	C1-Fe-C10	129.87(16)	Fe-C4-C3	69.5(2)
C7-C8	1.429(5)	C6-Fe-C8	68.99(15)	Fe-C4-C5	70.4(2)
C8-C9	1.428(5)	C2-Fe-C3	40.70(17)	C3-C4-C5	108.4(4)
C9-C10	1.425(5)	C6-Fe-C9	68.77(14)	Fe-C5-C1	69.5(2)
		C2-Fe-C4	68.03(17)	Fe-C5-C4	69.5(2)
		C6-Fe-C10	41.04(13)	C1-C5-C4	107.9(3)
		C2-Fe-C5	67.86(17)	Fe-C6-C7	69.2(2)
		C7-Fe-C8	41.12(15)	Fe-C6-C10	69.93(19)
		C2-Fe-C6	128.58(16)	C7-C6-C10	108.4(3)
		C7-Fe-C9	69.13(15)	Fe-C7-C6	69.7(2)
		C2-Fe-C7	106.59(17)	Fe-C7-C8	69.7(2)
		C7-Fe-C10	69.32(16)	C6-C7-C8	107.8(3)
		C2-Fe-C8	115.92(17)	Fe-C8-C7	69.2(2)
		C8-Fe-C9	41.02(15)	Fe-C8-C9	69.6(2)
		C2-Fe-C9	149.77(17)	C7-C8-C9	107.9(3)
		C8-Fe-C10	69.07(17)	Fe-C9-C8	69.4(2)
		C2-Fe-C10	167.82(16)	Fe-C9-C10	70.0(2)
		C9-Fe-C10	40.79(15)	C8-C9-C10	108.6(3)
		C3-Fe-C4	40.50(18)	Fe-C10-C6	69.03(19)
		C3-Fe-C5	67.91(17)	Fe-C10-C9	69.18(19)
		C3-Fe-C6	167.97(15)	Fe-C10-C11	127.5(3)
		C3-Fe-C7	129.74(17)	C6-C10-C9	107.3(3)

VI.4.2.B. ENVIRONNEMENT DE L'ATOME D'AZOTE

L'atome d'azote est entouré par 12 atomes de carbone et un atome d'oxygène, le tableau 4 rassemble les valeurs des distances et angles caractérisant l'environnement de l'azote. Et les figures 5a, 5b, 5c présentent l'environnement de l'azote et les distances et les angles de liaison.

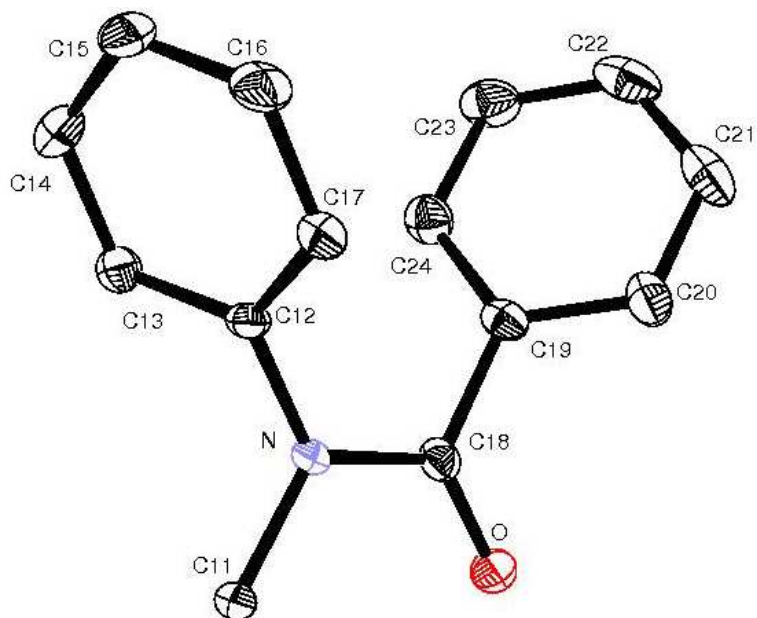


Figure 5a : environnement de l'azote

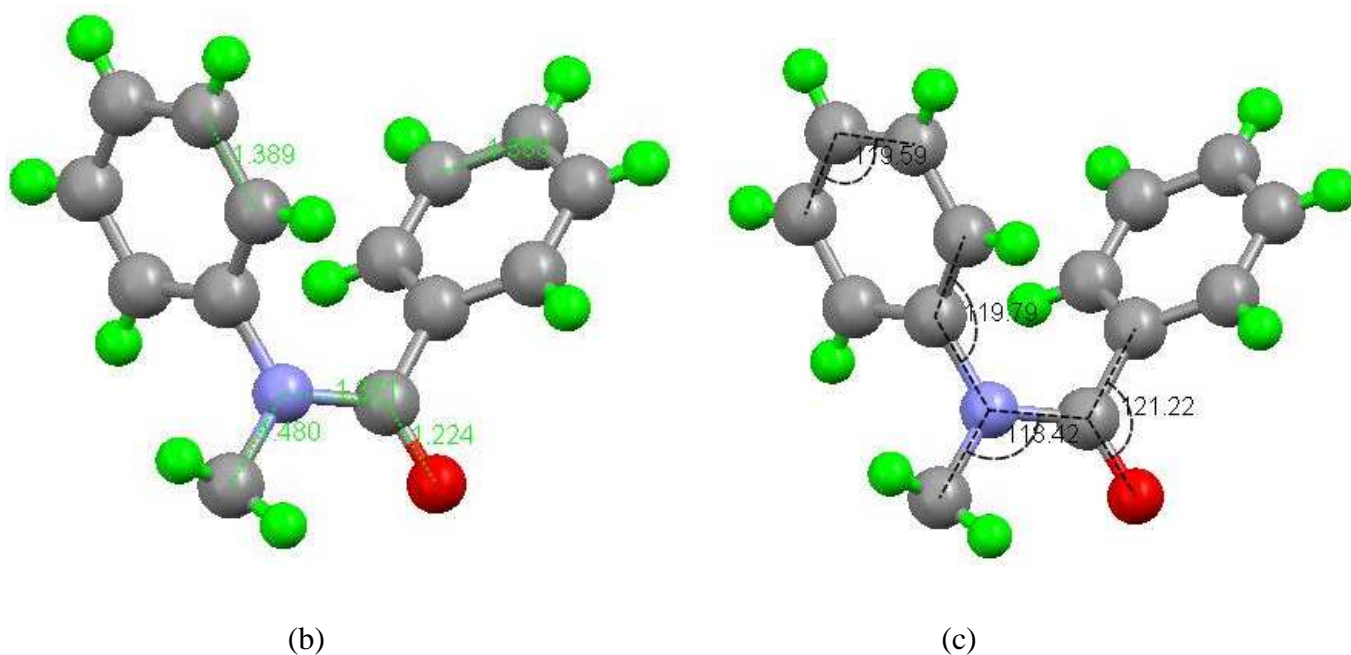


Figure 5b, 5c: distances et angles de liaison

Tableau VI.13: Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) Du Benzoyle-N-phényleacétamide:

Distances (Å)		Angles de liaisons (°)			
C14-C15	1.385(6)	C11-N-C12	118.6(3)	C19-C20-C21	119.9(4)
C15-C16	1.388(6)	C11-N-C18	118.4(3)	C20-C21-C22	120.8(4)
C16-C17	1.390(5)	C12-N-C18	122.7(3)	C21-C22-C23	119.5(4)
C18-C19	1.510(5)	C13-C12-C17	120.5(3)	C22-C23-C24	120.3(5)
C19-C20	1.389(5)	C12-C13-C14	119.4(4)	C19-C24-C23	120.2(4)
C19-C24	1.393(6)	C13-C14-C15	120.5(4)	C6-C10-C11	126.3(3)
C20-C21	1.385(6)	C14-C15-C16	119.6(4)	C9-C10-C11	126.4(3)
C21-C22	1.375(7)	C15-C16-C17	120.7(4)	N-C11-C10	113.0(3)
C22-C23	1.388(6)	C12-C17-C16	119.1(4)	N-C12-C13	119.7(3)
C23-C24	1.383(6)	O-C18-N	121.8(3)	N-C12-C17	119.8(3)
O-C18	1.224(3)	O-C18-C19	121.2(3)		
N-C11	1.481(5)	N-C18-C19	117.0(3)		
N-C12	1.438(5)	C18-C19-C20	118.5(3)		
N-C18	1.371(4)	C18-C19-C24	122.1(3)		
C10-C11	1.501(5)	C20-C19-C24	119.3(4)		
C12-C13	1.389(5)				
C12-C17	1.395(6)				
C13-C14	1.392(5)				

VI.4.3. DESCRIPTION DE L'EMPILEMENT

La projection sur le plan (\vec{c}, \vec{b}) montre une succession de couches infinies qui se développent parallèlement à l'axe \vec{c} (figure 6a); entre ces couches de ferrocène se trouvent les parties organiques.

La projection sur le plan (\vec{a}, \vec{b}) montre un agencement des polyèdres de ferrocène en zigzag situées approximativement à $b=0$ et $b=1/2$. Ces différentes molécules sont retenues entre elles par des interactions de type Van Der Waals et ponts hydrogènes.

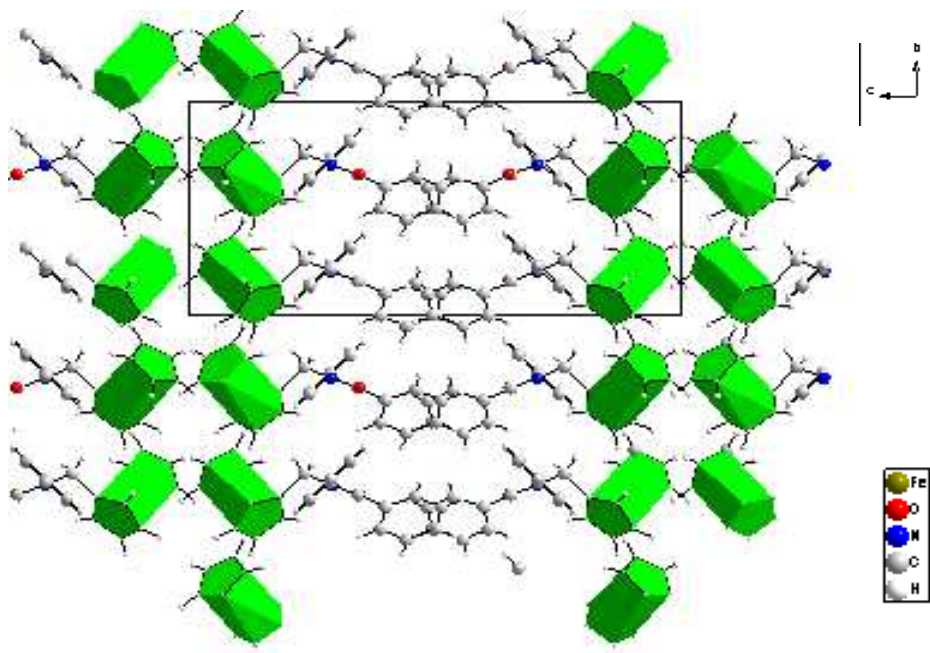


Figure6a:
 enchaînement sur
 le plan (\bar{b}, \bar{c})

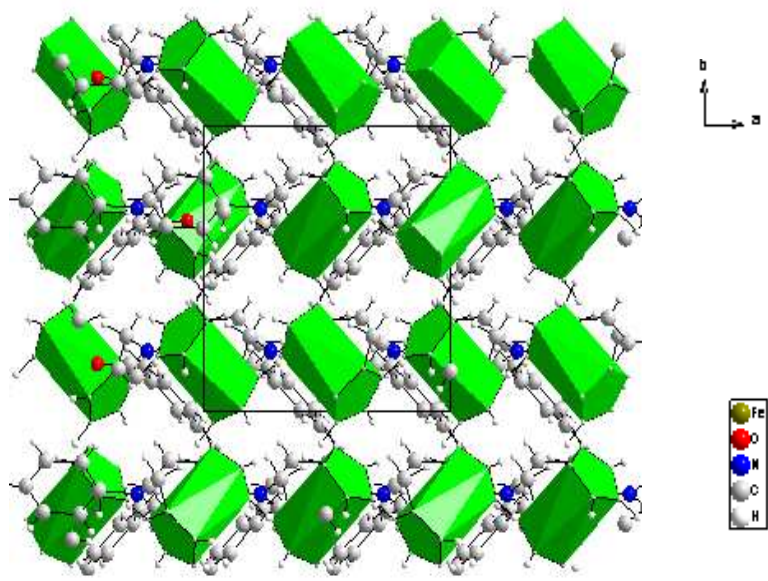


Figure6C: enchaînement
 sur le plan (\bar{a}, \bar{b})

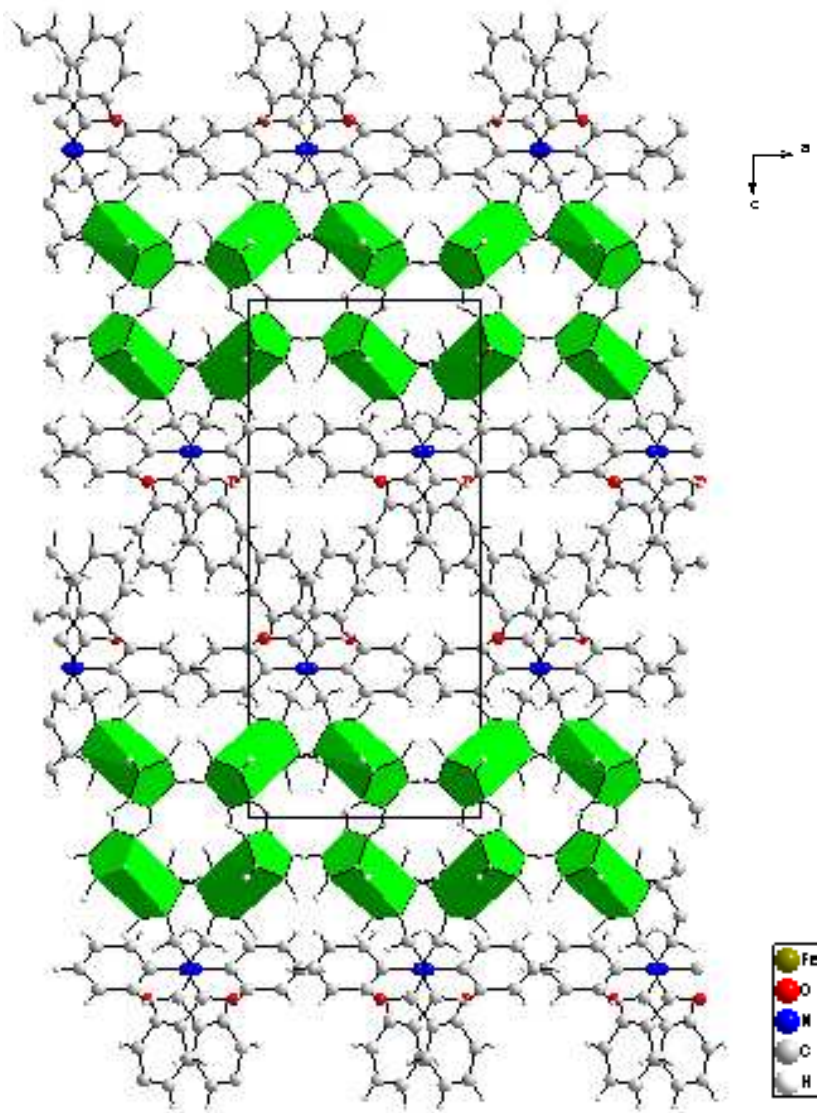


figure6b: enchaînement sur le plan (\vec{a}, \vec{c})

VI.5. ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DE LA STRUCTURE N-(FERROCÈNYLMÉTHYL)-2-NITROBENZÈNAMINE (11)

VI.5.1. ENREGISTREMENT DES INTENSITÉS

Les intensités des réflexions ont été enregistrées à l'aide d'un diffractomètre automatique Nonius Kappa CCD [48]. muni d'une anticathode en molybdène ($\lambda K\alpha = 0.71073 \text{ \AA}$) et d'un monochromateur à lame de graphite selon le mode de balayage $\omega/2\theta$. La collection des données menée sur un cristal de couleur marron et de dimension $0.3 \times 0.1 \times 0.1 \text{ mm}^3$ a été réalisée à température ambiante.

VI.5.2. RÉOLUTION ET AFFINEMENT DE LA STRUCTURE

Etant donné le volume et la composition chimique du cristal, aucune correction d'absorption n'a été effectuée sur les intensités.

L'étude structurale et la présentation des résultats numériques et graphiques ont été réalisées à l'aide de l'ensemble des programmes disponibles dans WinGX dans le groupe d'espace P21/n du système monoclinique avec les paramètres de maille indiqués dans le Tableau-ci-dessus. Tous les atomes non hydrogène ont été affinés anisotropiquement, les atomes d'hydrogène ont été placés sur des positions calculées ($C-H = 0.93 \text{ \AA}$ pour les H atomes aromatique, et $C-H = 0.97 \text{ \AA}$ pour les H atomes de méthylène). et leurs facteur d'agitation thermique a été défini comme isotrope tel que $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(C)$.

Le modèle structural du composé a été proposé par le programme SIR92 (Semi Invariants Représentation) [49]. L'affinement final de la structure par le programme conduit aux facteurs de reliabilité non pondéré $R = 2.5\%$ et pondéré $R_w = 6.9\%$ avec une estimée de la variance de 1.05.

Les illustrations graphiques ont été réalisées à l'aide des deux programmes de dessin : ORTEP[50] et Mercury[51].

Les conditions d'enregistrement des intensités diffractées, les données cristallographiques et les résultats d'affinement sont rassemblés dans le tableau 1.

Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermiques isotrope et anisotrope, les angles de liaisons, les principales valeurs des distances interatomiques sont consignés respectivement dans les tableaux VI.14,15.

Tableau VI.14 : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement

<p><u>Données cristallographiques :</u></p> <p>Formule : [Fe(C₅H₅)(C₁₂H₁₁N₂O₂)]</p> <p>Mr = 336.17</p> <p>Système : Monoclinic,</p> <p>Groupe d'espace : P2₁/a</p> <p>a= 10.3609 (3) Å</p> <p>b= 7.8700 (2) Å</p> <p>c= 17.7948 (7) Å</p> <p>α=90°</p> <p>β=93.043 (2)°</p> <p>γ=90°</p> <p>Volume: v=1448.95 (8)Å³</p> <p>Nombre de motifs par maille : Z= 4</p> <p>Densité calculée : 1.541 g cm⁻³</p> <p>Coefficient d'absorption: 1.05 mm⁻¹</p> <p>Dimension (mm³) : 0.3 × 0.1 × 0.1</p> <p>Couleur : Rouge</p> <p>Forme : aiguille</p> <p>F(000)= 696</p>	<p><u>Conditions d'enregistrements :</u></p> <p>Diffractomètre Nonius Kappa CCD</p> <p>Balayage w/2θ</p> <p>Radiation Kα Mo λKα =0.71073 Å</p> <p>14651 réflexions mesurées</p> <p>3204 réflexions utilisées</p> <p>Mode de balayage ω/2θ</p> <p>θmax = 27.4°, θmin = 1.2°</p> <p>h = -13→13</p> <p>k = -10→10</p> <p>l = -22→22</p> <p><u>Affinement :</u></p> <p>R= 0.025</p> <p>Rω= 0.069</p> <p>S=1.05</p>
--	--

Tableau VI.15 : coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents

Atome	X	Y	Z	Uiso*/Ueq
Fe	0.175327 (16)	0.49618 (2)	0.136596 (10)	0.01155 (8)
O1	-0.08310 (11)	-0.31659 (13)	0.38282 (7)	0.0288 (3)
O2	0.09259 (10)	-0.23198 (13)	0.33170 (7)	0.0277 (3)
N1	0.13730 (11)	0.09690 (15)	0.31440 (7)	0.0173 (2)
N2	-0.00760 (11)	-0.20171 (15)	0.36602 (7)	0.0190 (2)
C1	0.34295 (12)	0.55527 (19)	0.08304 (8)	0.0196 (3)
H1	0.3849	0.4876	0.0491	0.024*
C2	0.24330 (13)	0.67691 (19)	0.06407 (9)	0.0219 (3)
H2	0.2089	0.7022	0.0160	0.026*
C3	0.20652 (13)	0.75263 (18)	0.13377 (10)	0.0244 (3)
H3	0.1437	0.8360	0.1382	0.029*
C4	0.28328 (13)	0.67775 (19)	0.19565 (9)	0.0224 (3)
H4	0.2788	0.7042	0.2464	0.027*
C5	0.36735 (12)	0.55548 (19)	0.16420 (9)	0.0195 (3)
H5	0.4272	0.4879	0.1911	0.023*
C6	0.13517 (12)	0.24086 (17)	0.12877 (8)	0.0155 (3)
H6	0.1914	0.1558	0.1147	0.019*
C7	0.04727 (12)	0.33367 (17)	0.07798 (8)	0.0163 (3)
H7	0.0373	0.3199	0.0261	0.020*
C8	-0.02175 (12)	0.45125 (18)	0.12293 (8)	0.0162 (3)
H8	-0.0848	0.5271	0.1049	0.019*
C9	0.02341 (11)	0.43195 (17)	0.20148 (8)	0.0153 (3)
H9	-0.0059	0.4929	0.2420	0.018*
C10	0.12191 (11)	0.30137 (16)	0.20541 (8)	0.0144 (3)
C11	0.19956 (12)	0.23941 (18)	0.27600 (8)	0.0173 (3)
H11A	0.2846	0.2037	0.2619	0.021*

H11B	0.2111	0.3334	0.3110	0.021*
C12	0.03771 (12)	0.11221 (16)	0.36170 (7)	0.0141 (3)
C13	-0.00039 (12)	0.27404 (17)	0.38947 (8)	0.0161 (3)
H13	0.0417	0.3709	0.3735	0.019*
C14	-0.09834 (13)	0.29185 (17)	0.43954 (8)	0.0181 (3)
H14	-0.1180	0.3994	0.4573	0.022*
C15	-0.16826 (13)	0.15031 (18)	0.46392 (8)	0.0201 (3)
H15	-0.2335	0.1634	0.4974	0.024*
C16	-0.13745 (14)	-0.00804 (16)	0.43693 (9)	0.0191 (3)
H16	-0.1841	-0.1025	0.4514	0.023*
C17	-0.03569 (13)	-0.02881 (17)	0.38750 (8)	0.0157 (3)
H10	0.1571 (19)	-0.001 (2)	0.3026 (12)	0.028 (5)*

VI.5.3. DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

Les cristaux de dérivé ont été préparé au Laboratoire de Valorisation et Promotion des Ressources Saharienne VPRS de l'Université Kasdi Merbah de Ouargla, et analysés par diffraction des rayons X. Le composé cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/a$ du système monoclinique avec les paramètres de maille : $a= 10.3609 (3) \text{ \AA}$, $b= 7.8700 (2) \text{ \AA}$, $c= 17.7948 (7) \text{ \AA}$, $\beta=93.043 (2)^\circ$.

La structure de N-(ferrocénylméthyl)-2-nitrobenzèneamine de formule générale $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2)]$, est composée de deux entités; une molécule de ferrocène définie par deux cyclopentadiényle (Cp) sont presque éclipsé et parallèle, l'angle diédrale entre eux étant $2,54 (1)^\circ$. L'un des anneaux Cp est substitué par un nitrobenzèneamine groupe qui est essentiellement perpendiculaire Cp substitué, avec un N-C(H₂)-C-C Angle de torsion de $89,8 (2)^\circ$ Les deux entités de molécule ont des distances et des angles normaux.

Les distances C-C dans les deux cycles cyclopentadiényle, varient entre 1.43\AA et 1.45\AA . Ces valeurs sont en très bon accord avec celles trouvées dans la littérature. Les distances Fe-C varient entre 2.04\AA et 2.08\AA . Les angles des liaisons C-Fe-C varient entre 40.49° et 174.23° d'autre part les distances C-C dans le nitrobenzèneamine groupe oscillent entre 1.379\AA et 1.43\AA sont en accord avec les valeur typique aromatique de 1.38\AA [53] Le tableau VI.16

rassemble les valeurs des distances et angles caractérisant le dérivé N-(ferrocénylméthyl)-2-nitrobenzèneamine. et la figure 1,2 présentent L'ortep de la molécule et le contenu de la maille.

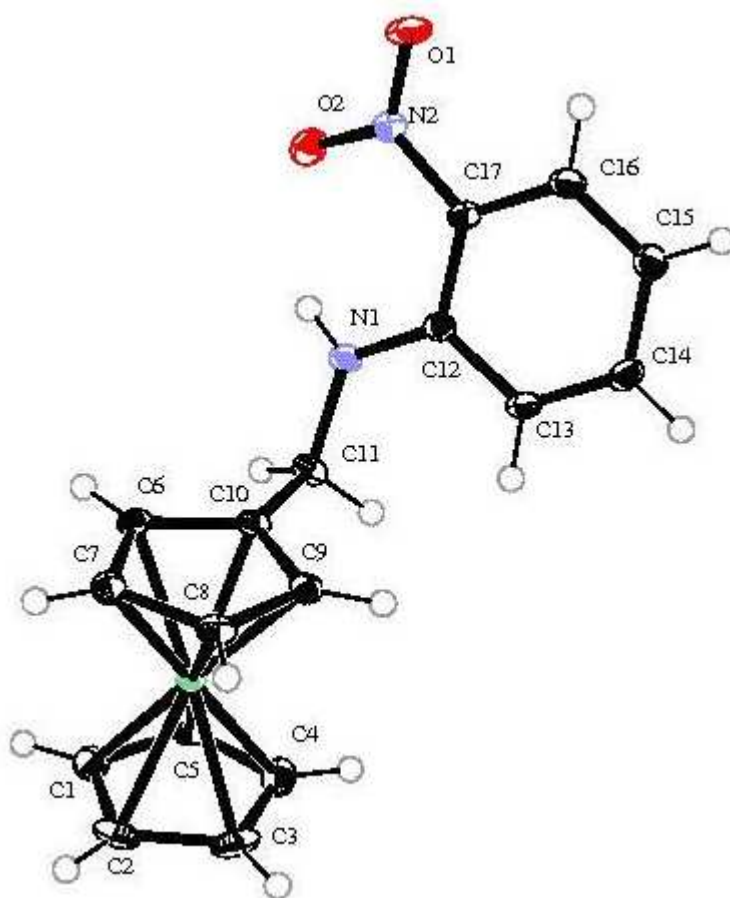


Figure 1: Ortep de la molécule de N-(ferrocénylméthyl)-2-nitrobenzèneamine

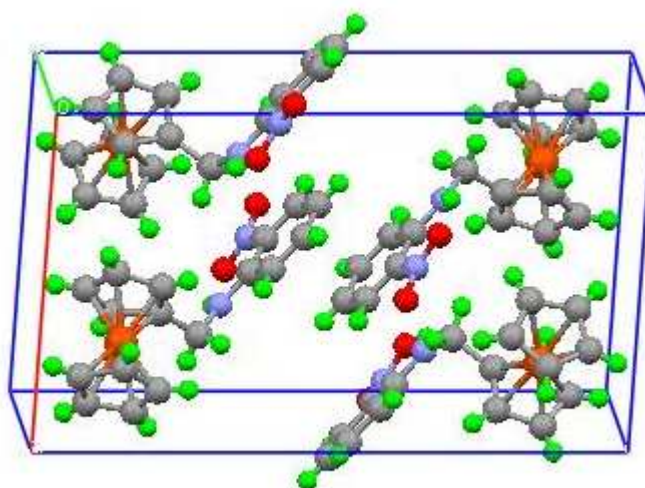


Figure 2: Contenu de la maille cristalline de N-(ferrocénylméthyl)-2-nitrobenzèneamine

Les figures 3a, 3b et 3c représentent trois projections sur le plan (\vec{b}, \vec{c}) , (\vec{a}, \vec{c}) et le plan (\vec{a}, \vec{b}) .

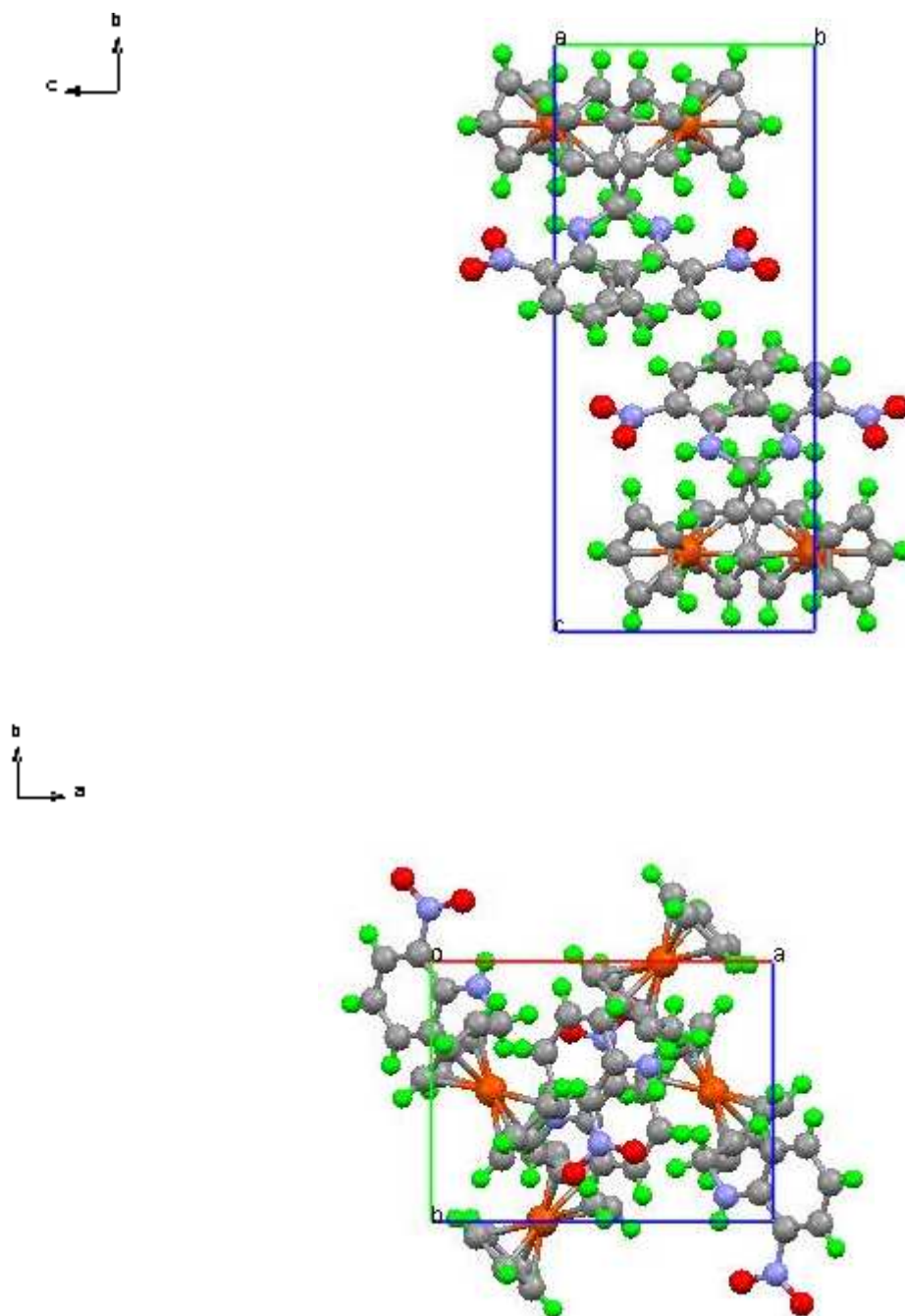


Figure 3a,3b : projection de la maille cristalline sur le plan (\vec{b}, \vec{c}) et (\vec{a}, \vec{b})

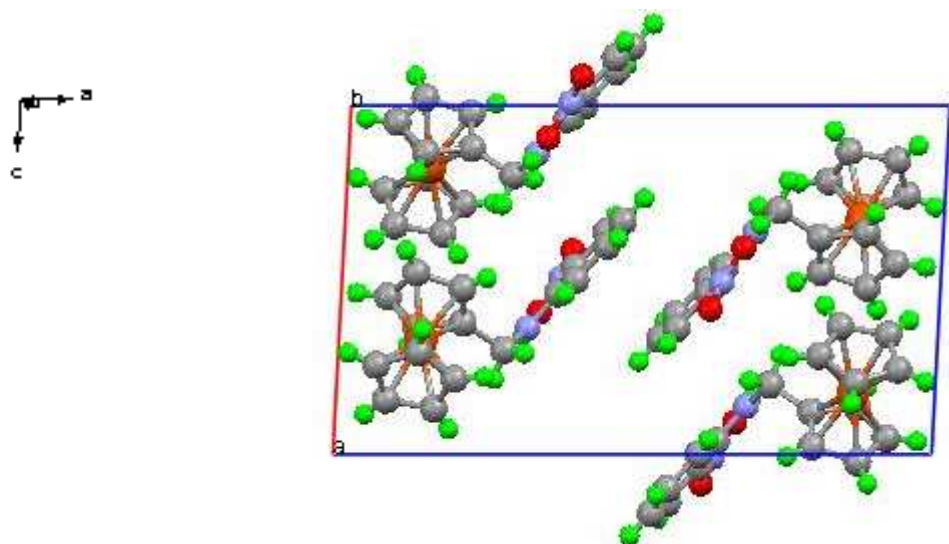


Figure 3c : projection de la maille cristalline sur le plan (\vec{a}, \vec{c})

Tableau VI.16: Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°):

Distances (Å)	Angles de liaisons (°)	
Fe—C3 2.0450 (14)	C3—Fe—C6 174.23 (6)	Fe—C3—H3 125.6
Fe—C6 2.0552 (13)	C3—Fe—C10 142.98 (6)	C5—C4—C3 107.29 (13)
Fe—C10 2.0562 (13)	C6—Fe—C10 41.54 (5)	C5—C4—Fe 70.17 (8)
Fe—C9 2.0638 (12)	C3—Fe—C9 112.44 (6)	C3—C4—Fe 68.56 (8)
Fe—C4 2.0669 (14)	C6—Fe—C9 68.95 (5)	C5—C4—H4 126.4
Fe—C2 2.0691 (14)	C10—Fe—C9 41.13 (5)	C3—C4—H4 126.4
Fe—C8 2.0738 (12)	C3—Fe—C4 41.26 (6)	Fe—C4—H4 126.5
Fe—C5 2.0769 (13)	C6—Fe—C4 144.34 (6)	C4—C5—C1 108.18 (13)
Fe—C1 2.0776 (13)	C10—Fe—C4 111.60 (6)	C4—C5—Fe 69.41 (7)
Fe—C7 2.0826 (13)	C9—Fe—C4 107.04 (6)	C1—C5—Fe 69.55 (7)
O1—N2 1.2423 (15)	C3—Fe—C2 41.13 (6)	C4—C5—H5 125.9
O2—N2 1.2549 (15)	C6—Fe—C2 134.76 (6)	C1—C5—H5 125.9
N1—C12 1.3711 (17)	C10—Fe—C2 174.42 (5)	Fe—C5—H5 126.7
N1—C11 1.4790 (17)	C9—Fe—C2 144.32 (6)	C7—C6—C10 109.39 (11)
N1—H10 0.830 (18)	C4—Fe—C2 69.45 (6)	C7—C6—Fe 70.56 (7)
N2—C17 1.4471 (17)	C3—Fe—C8 108.74 (6)	C10—C6—Fe 69.27 (7)
C1—C2 1.435 (2)	C6—Fe—C8 68.34 (5)	C7—C6—H6 125.3
C1—C5 1.453 (2)	C10—Fe—C8 69.41 (5)	C10—C6—H6 125.3
C1—H1 0.9300	C9—Fe—C8 41.27 (5)	Fe—C6—H6 126.5
C2—C3 1.445 (2)	C4—Fe—C8 132.87 (6)	C8—C7—C6 107.01 (12)
C2—H2 0.9300	C2—Fe—C8 114.18 (5)	C8—C7—Fe 69.43 (7)
C3—C4 1.449 (2)	C3—Fe—C5 68.49 (6)	C6—C7—Fe 68.52 (7)
C3—H3 0.9300	C6—Fe—C5 115.06 (6)	C8—C7—H7 126.5
C4—C5 1.432 (2)	C10—Fe—C5 108.15 (5)	C6—C7—H7 126.5

C4—H4 0.9300	C9—Fe—C5 132.24 (6)	Fe—C7—H7 127.1
C5—H5 0.9300	C4—Fe—C5 40.42 (6)	C7—C8—C9 108.81 (12)
C6—C7 1.4466 (19)	C2—Fe—C5 68.87 (6)	C7—C8—Fe 70.09 (7)
C6—C10 1.4579 (19)	C8—Fe—C5 172.26 (6)	C9—C8—Fe 69.00 (7)
C6—H6 0.9300	C3—Fe—C1 68.33 (6)	C7—C8—H8 125.6
C7—C8 1.4382 (19)	C6—Fe—C1 111.03 (5)	C9—C8—H8 125.6
C7—H7 0.9300	C10—Fe—C1 134.27 (5)	Fe—C8—H8 126.9
C8—C9 1.458 (2)	C9—Fe—C1 172.94 (6)	C10—C9—C8 108.04 (12)
C8—H8 0.9300	C4—Fe—C1 68.62 (6)	C10—C9—Fe 69.15 (7)
C9—C10 1.4474 (18)	C2—Fe—C1 40.50 (6)	C8—C9—Fe 69.73 (7)
C9—H9 0.9300	C8—Fe—C1 145.71 (6)	C10—C9—H9 126.0
C10—C11 1.5348 (18)	C5—Fe—C1 40.94 (6)	C8—C9—H9 126.0
C11—H11A 0.9700	C3—Fe—C7 133.71 (6)	Fe—C9—H9 126.7
C11—H11B 0.9700	C6—Fe—C7 40.92 (5)	C9—C10—C6 106.74 (11)
C12—C13 1.4292(18)	C10—Fe—C7 69.88 (5)	C9—C10—C11 127.06 (12)
C12—C17 1.4346 (18)	C9—Fe—C7 69.22 (5)	C6—C10—C11 126.19 (11)
C13—C14 1.3926 (19)	C4—Fe—C7 172.91 (5)	C9—C10—Fe 69.71 (7)
C13—H13 0.9300	C2—Fe—C7 109.79 (6)	C6—C10—Fe 69.19 (7)
C14—C15 1.4096 (19)	C8—Fe—C7 40.49 (5)	C11—C10—Fe 125.33 (8)
C14—H14 0.9300	C5—Fe—C7 146.44 (6)	N1—C11—C10 113.36 (10)
C15—C16 1.3790 (19)	C1—Fe—C7 115.69 (6)	N1—C11—H11A 108.9
C15—H15 0.9300	C12—N1—C11 125.30 (12)	C10—C11—H11A 108.9
C16—C17 1.4179 (19)	C12—N1—H10 116.2 (13)	N1—C11—H11B 108.9
C16—H16 0.9300	C11—N1—H10 118.1 (13)	C10—C11—H11B 108.9
	O1—N2—O2 121.78 (12)	H11A—C11—H11B 107.7
	O1—N2—C17 118.86 (11)	N1—C12—C13 121.41 (12)
	O2—N2—C17 119.36 (11)	N1—C12—C17 123.88 (12)
	C2—C1—C5 108.55 (12)	C13—C12—C17 114.71 (11)
	C2—C1—Fe 69.43 (7)	C14—C13—C12 122.34 (12)
	C5—C1—Fe 69.51 (7)	C14—C13—H13 118.8
	C2—C1—H1 125.7	C12—C13—H13 118.8
	C5—C1—H1 125.7	C13—C14—C15 121.41 (12)
	Fe—C1—H1 126.9	C13—C14—H14 119.3
	C1—C2—C3 107.00 (13)	C15—C14—H14 119.3
	C1—C2—Fe 70.07 (8)	C16—C15—C14 118.34 (12)
	C3—C2—Fe 68.54 (8)	C16—C15—H15 120.8
	C1—C2—H2 126.5	C14—C15—H15 120.8
	C3—C2—H2 126.5	C15—C16—C17 120.91 (12)
	Fe—C2—H2 126.4	C15—C16—H16 119.5
	C2—C3—C4 108.99 (12)	C17—C16—H16 119.5
	C2—C3—Fe 70.33 (8)	C16—C17—C12 122.25 (12)
	C4—C3—Fe 70.18 (8)	C16—C17—N2 116.03 (11)
	C2—C3—H3 125.5	C12—C17—N2 121.70 (12)
	C4—C3—H3 125.5	

VI.5.4. DESCRIPTION DE L'EMPILEMENT

La figure 6b montre une succession de couches infinies qui se développent parallèlement à l'axe \vec{b} . Ces couches sont formées par un double feuillet de ferrocène. Ces feuillets se répètent le long de l'axe \vec{c} (fig 6c) ; entre ces couches de ferrocène se trouvent les parties organiques.

La projection sur le plan (\vec{a}, \vec{b}) montre la disposition des polyèdres de ferrocène en couches situées approximativement à $b=0$ et $b=1/2$. De même, on peut envisager un agencement des couches en zigzag situées approximativement à $a=1/3$ et $a=2/3$. Ces différents molécules sont retenues entre elles par des interaction de type Van Der Waals et ponts hydrogènes.

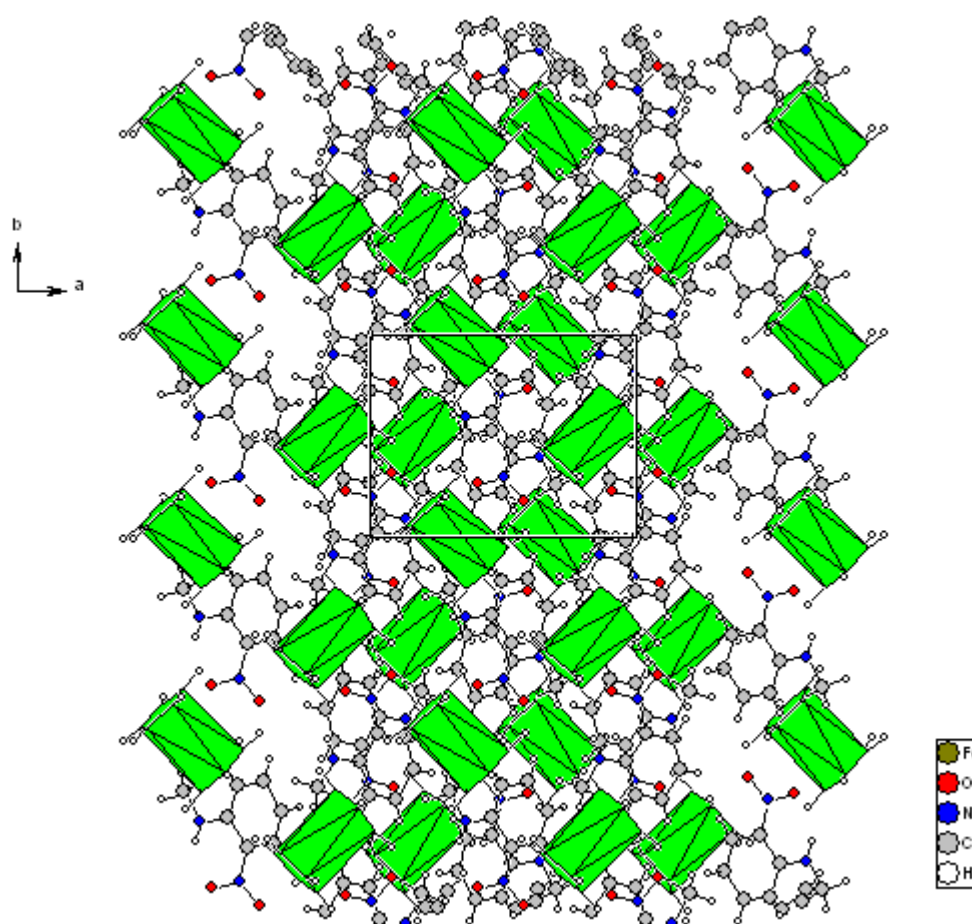


Figure 6a: enchaînement sur le plan (\vec{a}, \vec{b})

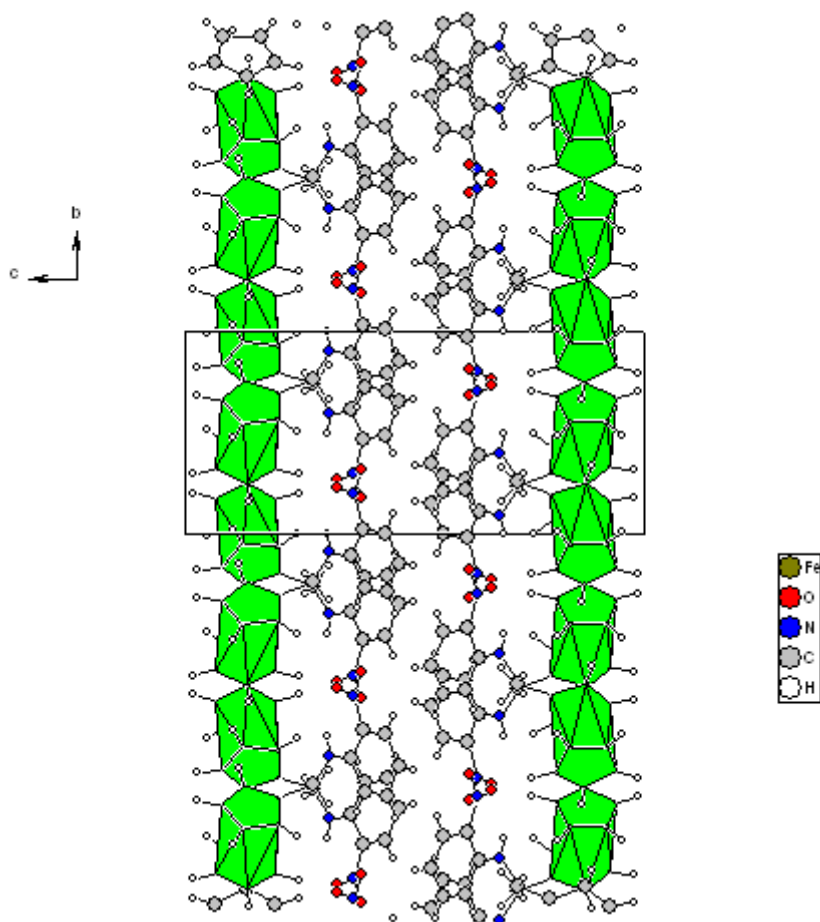


Figure6b: enchaînement sur le plan (\bar{b}, \bar{c})

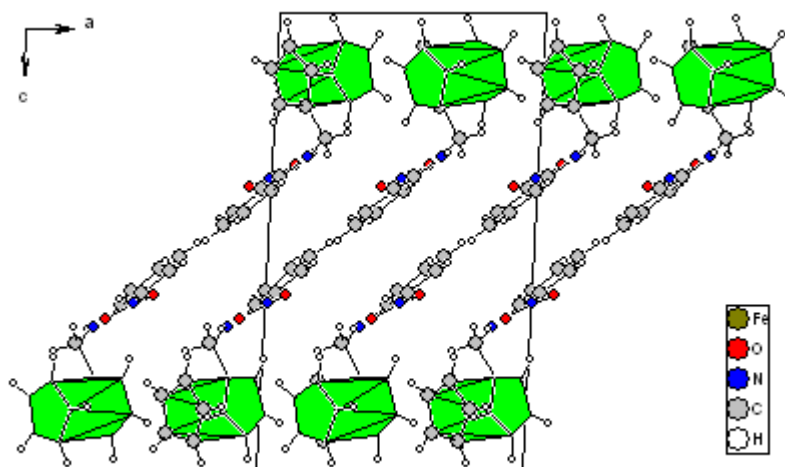


figure6c: enchaînement sur le plan (\bar{a}, \bar{c})

VI.5.5. LA COHÉSION CRISTALLINE

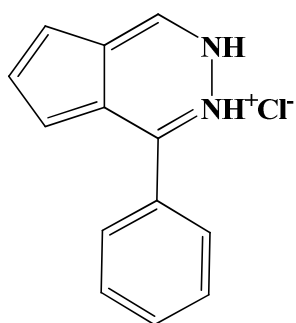
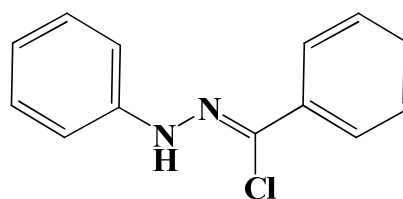
L'ensemble de la structure est maintenue par des interactions intermoléculaires de type N—H...O, N—H...N, et des liaisons hydrogènes de type C-H ...O qui assurent la cohésion de l'édifice cristallin. L'ensemble des liaisons hydrogènes est reporté dans le tableau suivant.

Donneur-H-accepteur	D-H(Å)	H-A(Å)	D-A(Å)	D-H...A(°)
N1—H10.....O2	0.827 (16)	2.01 (2)	2.6511 (19)	133.3 (18)
N1—H10.....N2	0.827 (16)	2.624 (19)	2.961 (2)	106.0 (16)
C4—H4.....O2 ⁱ	0.93	2.57	3.283 (2)	134
C16—H16.....O1	0.93	2.36	2.683 (2)	100

Code de symétrie : (i) $x, y+1, z$.

VI.6. ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DE LA STRUCTURE 1-PHÉNYL-2H-CYCLOPENTA[D]PYRIDAZINE (12)

Les tentatives de synthèse de 1-phényl-2H-cyclopenta[d]pyridazine a été établies par B.Terki et T. Lanez [52]. Dans les premières tentatives pour connaître la structure de ce composé, ils ont interprété les spectres RMN ^1H et ^{13}C et ils ont proposé la structure présentée dans le schéma A qui suit :

**A****B**

Mais la seule méthode sans équivoque qui confirme la structure correcte du 1-phényl-2H-cyclopenta[d]pyridazine schéma – B est la méthode de diffraction par RX.

VI.6.1. ENREGISTREMENT DES INTENSITÉS

La collection des données a été effectuée à température ambiante sur un diffractomètre Kappa CCD utilisant la radiation K_{α} du Mo ($\lambda \text{ Mo } K_{\alpha} = 0.71073 \text{ \AA}$) dans un domaine angulaire allant de 1.62° - 29.97° en θ sur un cristal de dimensions (0.02 x 0.02 x 0.31) mm³. Sur les 6863 réflexions enregistrées dans le domaine (h : -10 \rightarrow 10 k : 0 \rightarrow 16 l : 0 \rightarrow 35), seules 1225 réflexions avec $I > 2 \sigma(I)$ ont été utilisées pour la résolution structurale. Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont consignées dans le tableau VI.17:

VI.6.2. RÉOLUTION ET AFFINEMENT DE LA STRUCTURE

La structure a été déterminée, après traitement de l'ensemble des données de diffraction, à l'aide de la chaîne de programmes WingX, où le modèle structural a été proposé par le programme Sir 92[49].

La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd. Les atomes lourds ont été localisés par la méthode de Patterson. Les autres atomes ont été localisés en appliquant des séries de Fourier différences tridimensionnelles.

L'affinement des coordonnées de tous les atomes en tenant compte des facteurs d'agitation thermique anisotropes a donné les valeurs suivantes ($R=0.0841$, $R_w=0.1468$, $S=0.882$).

Les résultats des affinements sont rassemblés dans le tableau VI.17.

Les positions atomiques et les facteurs d'agitations thermiques isotropes équivalents sont consignés dans le tableau VI.18.

Tous les calculs ont été effectués à l'aide de la chaîne de programme WingX et les illustrations graphiques ont été réalisées à l'aide des programmes de dessin Ortep [50], MERCURY[51] et DIAMOND.

Tableau VI.17 : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement

<u>Données cristallographiques :</u>	<u>Conditions d'enregistrements :</u>
Formule : C ₁₃ H ₁₁ Cl N ₂	Diffractomètre Enraf Nonius Mach3
Mr = 230.69	Balayage $w/2\theta$
Système : Monoclinic,	Radiation $K\alpha$ Mo $\lambda_{K\alpha} = 0.71073 \text{ \AA}$
Groupe d'espace : P2 ₁ /a	6863 réflexions mesurées
a = 7.57850 (3) Å	1225 réflexions utilisées
b = 11.86030 (2) Å	$\theta_{\max} = 29.97^\circ$, $\theta_{\min} = 1.62^\circ$
c = 25.14110 (7) Å	h = -10 → 10
$\alpha = 90^\circ$	k = 0 → 16
$\beta = 90^\circ$	l = 0 → 35
$\gamma = 90^\circ$	<u>Affinement :</u>
Volume: $v = 2259.76 (8) \text{ \AA}^3$	R = 0.0841
Nombre de motifs par maille : Z = 8	$R_w = 0.1468$
Densité calculée : 1.356 g cm^{-3}	S = 0.882
Coefficient d'absorption: 0.309 mm^{-1}	
Dimension (mm^3) : $0.3 \times 0.2 \times 0.2$	
Couleur : blanc	
Forme : aiguille	
F(000) = 960	

Tableau VI.18 : coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents

Atome	X	Y	Z	Uiso*/Ueq
Cl1	0.2763(12)	- 0.0188(6)	0.4023(3)	0.064(3)
N1	0.103(3)	0.1492(17)	0.3423(8)	0.077(9)
H6	0.15832	0.08962	0.33189	0.0925*
N2	0.062(3)	0.160(2)	0.3951(8)	0.071(9)
C1	0.104(4)	0.239(2)	0.2538(11)	0.063(13)
H1	0.17041	0.18094	0.23922	0.0749*
C2	0.055(4)	0.329(2)	0.2217(10)	0.067(11)
H2	0.09695	0.33366	0.18703	0.0795*
C3	-0.052(2)	0.409(2)	0.2405(9)	0.029(7)
H3	0.09599	0.46151	0.21643	0.0354*
C4	-0.100(4)	0.419(2)	0.2915(11)	0.052(9)
H4	-0.16253	0.48128	0.30420	0.0620*
C5	-0.048(4)	0.326(2)	0.3255(10)	0.054(10)
H5	-0.08205	0.32421	0.36104	0.0643*
C6	0.058(3)	0.234(2)	0.3036(11)	0.053(9)
C7	0.133(3)	0.0794(19)	0.4244(9)	0.031(7)
C8	0.099(3)	0.091(2)	0.4841(9)	0.027(8)
C9	-0.014(4)	0.165(2)	0.4984(11)	0.063(10)
H9	-0.07443	0.20511	0.47228	0.0749*
C10	-0.053(2)	0.188(2)	0.5550(10)	0.050(8)
H10	-0.12472	0.24662	0.56712	0.0594*
C11	0.042(4)	0.103(3)	0.5909(12)	0.080(14)
H11	0.02021	0.10494	0.62722	0.0918*
C12	0.158(4)	0.024(2)	0.5720(9)	0.063(9)
H12	0.20620	-0.03009	0.59432	0.0743*
C13	0.202(4)	0.028(2)	0.5167(10)	0.047(8)
H13	0.29908	-0.01144	0.50357	0.0568*

VI.5.3. DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

L'ortep de la molécule est présenté dans la figure 1 . ce dernier possède 13 atomes de carbone, 11 hydrogènes, 02 azotes et 01 chlore. La molécule est composé de deux cycles benzéniques qui sont reliés entre elle par un fragment (-NH-N-CCl-).

Le tableau VI.19 résume les distances inter atomiques et les angles de liaisons correspondants, ainsi que leurs écarts-type.

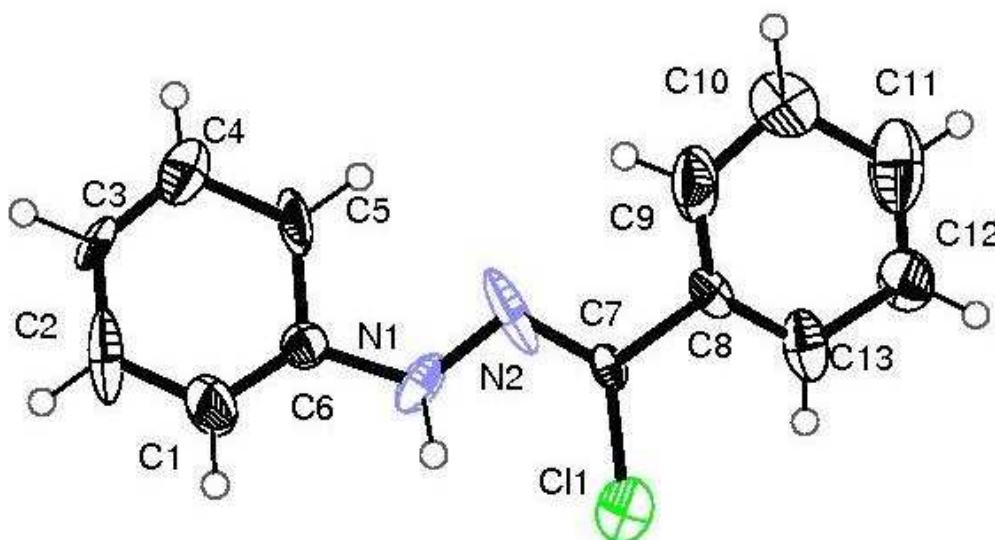


Figure 1: Ortep de la molécule de 1-phényl-2H-cyclopenta[d]pyridazine

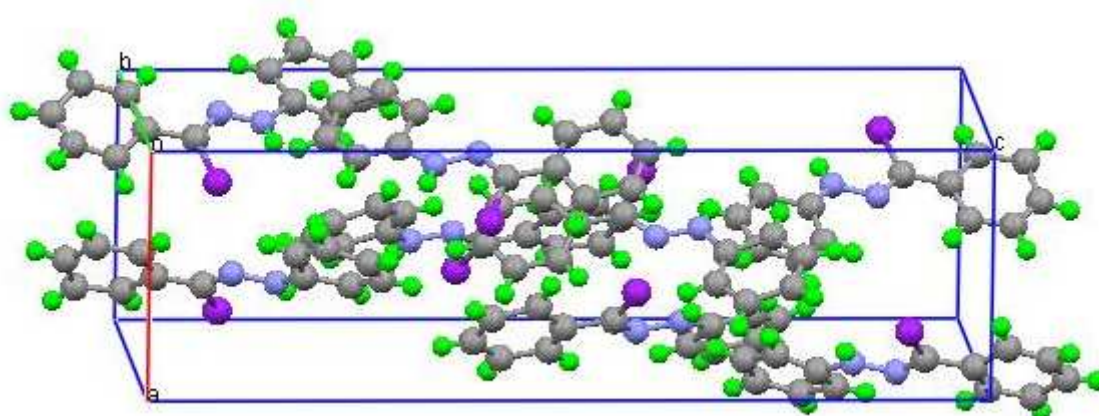


Figure 2: Contenu de la maille cristalline de 1-phényl-2H-cyclopenta[d]pyridazine

Les figures 3a,b,c représentent trois projections sur le plan (\vec{a}, \vec{c}) , (\vec{a}, \vec{b}) et le plan (\vec{b}, \vec{c}) .

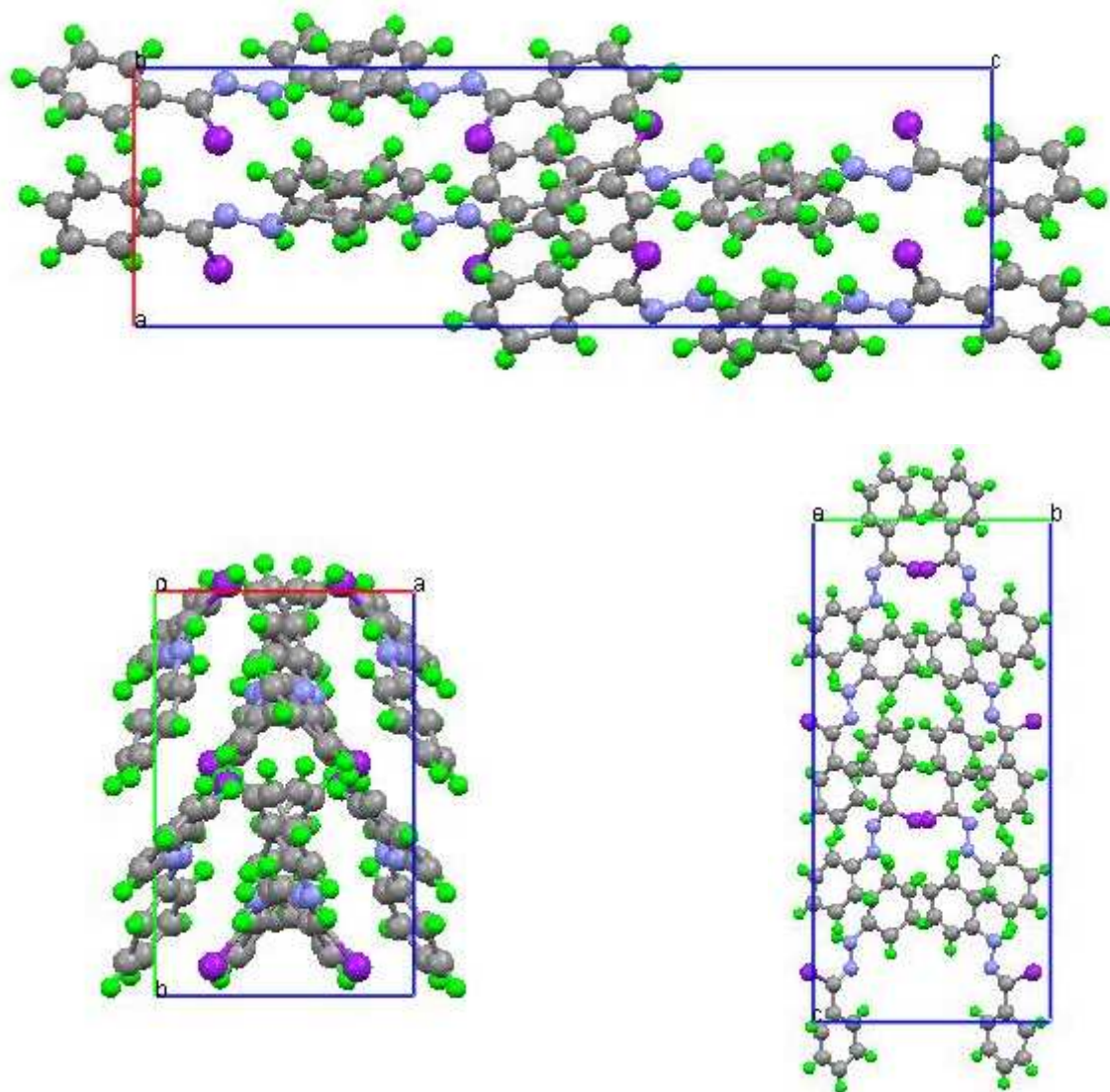


Figure 3 : projection de la maille cristalline sur le plan (\vec{a}, \vec{c}) , (\vec{a}, \vec{b}) et le plan (\vec{b}, \vec{c})

Tableau VI.19: Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°):

Distances (Å)			Angles de liaisons (°)							
C1	-C6	1.30(4)	N2	-N1	-C6	122(2)	N2	-N1	-H6	119.00
C1	-C2	1.39(4)	C7	-C8	-C9	117(2)	C6	-C1	-H1	119.00
C2	-C3	1.34(3)	N1	-N2	-C7	112(2)	C2	-C1	-H1	119.00
C3	-C4	1.34(4)	C7	-C8	-C13	117(2)	C3	-C2	-H2	120.00
C4	-C5	1.45(4)	C8	-C9	-C10	122(2)	C1	-C2	-H2	120.00
C5	-C6	1.46(4)	C9	-C10	-C11	111(2)	C2	-C3	-H3	118.00
C7	-C8	1.53(3)	C10	-C11	-C12	123(2)	C4	-C3	-H3	118.0
C8	-C13	1.36(4)	C11	-C12	-C13	118(2)	C5	-C4	-H4	123.0
C8	-C9	1.28(4)	C8	-C13	-C12	118(2)	C3	-C4	-H4	122.00
C9	-C10	1.48(4)	C2	-C1	-C6	122(2)	C4	-C5	-H5	121.00
C10	-C11	1.53(4)	C1	-C2	-C3	120(2)	C6	-C5	-H5	120.00
C11	-C12	1.37(4)	C2	-C3	-C4	125(2)	C8	-C9	-H9	119.00
C12	-C13	1.43(3)	C3	-C4	-C5	115(2)	C10	-C9	-H9	119.00
Cl1	-C7	1.69(2)	C4	-C5	-C6	120(2)	C11	-C10	-H10	125.00
N1	-C6	1.44(3)	C1	-C6	-C5	118(2)	C9	-C10	-H10	125.00
N1	-N2	1.37(3)	N1	-C6	-C5	113(2)	C12	-C11	-H11	118.00
C1	-H1	0.9300	N1	-C6	-C1	128(2)	C10	-C11	-H11	119.00
N2	-C7	1.32(3)	Cl1	-C7	-C8	119.6(17)	C13	-C12	-H12	121.00
C2	-H2	0.9300	Cl1	-C7	-N2	125.3(18)	C11	-C12	-H12	121.00
N1	-H6	0.8600	N2	-C7	-C8	114(2)	C8	-C13	-H13	121.00
C3	-H3	0.9300	C9	-C8	-C13	126(2)	C12	-C13	-H13	121.00
C4	-H4	0.9300					C6	-N1	-H6	119.00
C5	-H5	0.9300								
C9	-H9	0.9300								
C10	-H10	0.9300								
C11	-H11	0.9300								
C12	-H12	0.9300								
C13	-H13	0.9300								

Les distances carbone- carbone variant entre 1.28(4) Å et 1.53(4) Å (selon l'environnement et la nature de liaison C-C) . les cycles benzéniques ont une valeur moyenne de 1.37(4) Å ces distances sont comparables à celle trouvées dans la littérature [53]

La liaison C-Cl de 1.69(2)Å est plus courte de la valeur standard (1.77Å) ceci est probablement due à la résonance de cycle phényle.

Les distances carbone-hydrogène sont conformes aux distances trouvées dans la littérature, avec une moyenne de 0.93Å

Les angles C-C-C dans les cycles aromatiques varient entre 115(2) et 125(2) Å avec une moyenne de 120 Å.

VI.5.4. DESCRIPTION DE L'EMPILEMENT :

La projection de la structure sur le plan (a,b) (figure 4b), montre que les molécules se regroupent par des couches parallèles au plan (b,c). Ces couches sont situées à $a=0$ et $a=1/2$ et se répètent périodiquement le long de l'axe \vec{a} de la maille.

La figure 4a représente la projection de la structure sur le plan (b,c); on distingue très clairement l'arrangement des molécules dans le réseau.

Dans la figure 4c, nous avons représenté la projection de la structure sur le plan (a,c) où l'on remarque cette fois des couches approximativement parallèles à l'axe \vec{a} .

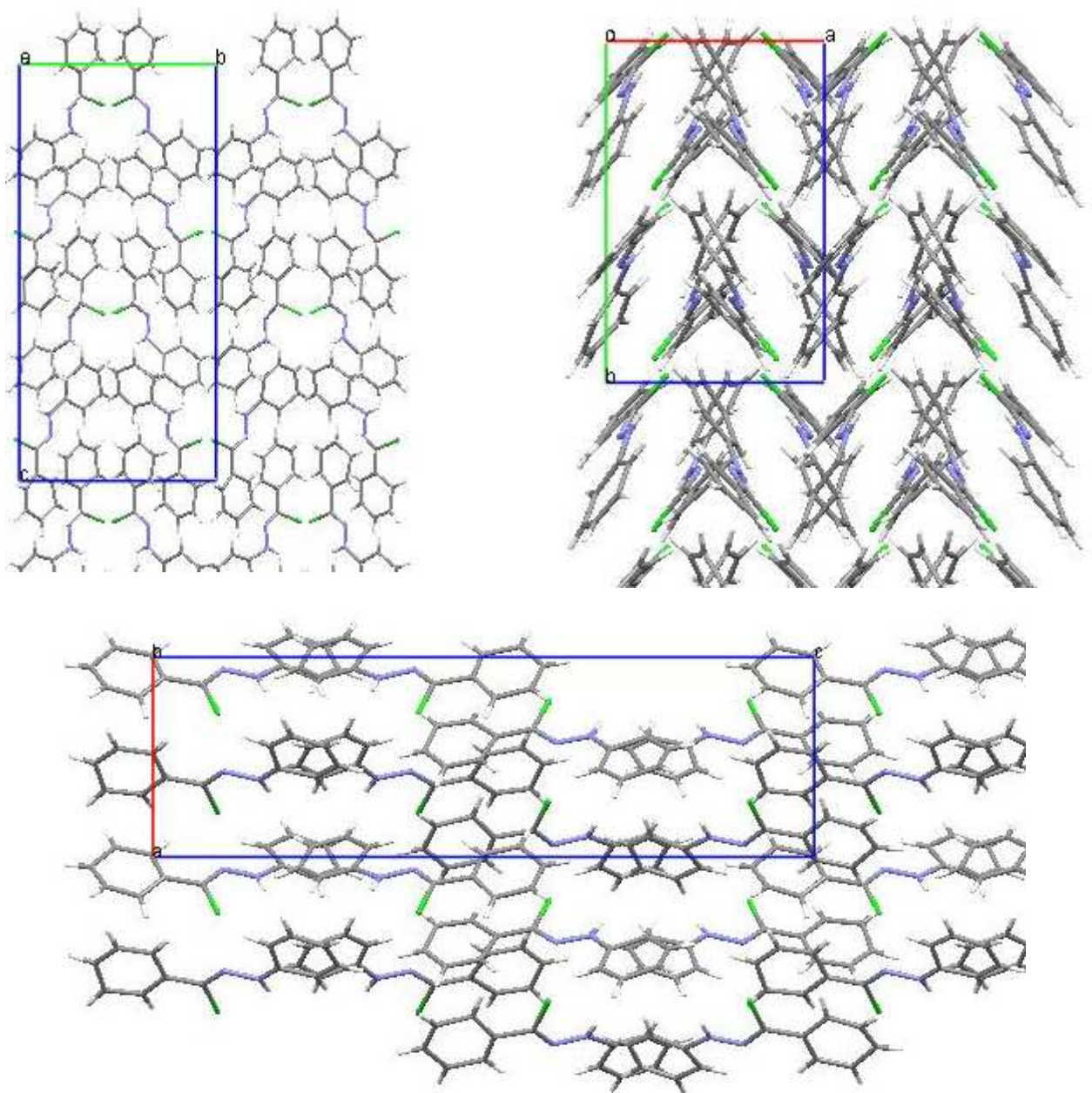


Figure4: enchaînement sur le plan (\vec{b}, \vec{c}) , (\vec{a}, \vec{b}) et (\vec{a}, \vec{c})

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] D. Avignant. Résolution structurale sur monocristal, Université Blaise Pascal, France (1998).
- [2]- *CAD4 express. ENRAF-NONIUS delf instruments X-Ray diffraction Delf ; Netherlands (1992)*
- [3]- J.P. Ebehart Méthodes physiques d'étude des minéraux et des matériaux solides, Doin Éditeurs Paris (1976)
- [4]- M.M Woalfson, An Introduction to X-Ray Crystallography, Cambridge University Press, London (1970)
- [5]- P. Coppens, L. Leiserowitz et D. Rabinovich Acta cryst .18, P.1035 (1965)
- [6]- W.R. Busing et H.A Levy Acta cryst.10, P.180 (1957)
- [7]- J.S. Kasper, K. Lonsdale International tables for X-Ray Cristallographie; Vol II 3^{ème} édition, the Kynoch press Birmingham, England (1972)
- [8]- G. Kopfmann, R. Huber, Acta cryst.A 24 P 348
- [9]- C. Katayama, N. Sakabe, K. Sakabe Acta cryst A 28, P 293 (1972)
- [10]- H.D. Flack, Acta cryst.A30, P.569 (1974)
- [11]- B. Lee, J.K. Luble, Acta cryst.A33, P.629 (1977)
- [12]- T.C. Furnaés, single crystal orientation instruction manual, yilwaukre;general electric company (1957)
- [13]- Y Jeannin Résolution d'une structure cristalline par rayons X, technique d'ingénieur, P(1075)
- [14]- A.C.T. North, D.C Phillips, F.S. Mathews, Acta cryst A 24, p351 (1968)
- [15]- N. Walker, D. Stuart, Acta cryst. A39, PI 58 (1983)
- [16]- A. Le Bail, Trends In Structure Determination By Powder Diffractometry. (1998).
- [17]- SHELXS-97- Program for Crystal Structure Solution (Release 97-2). G. M Sheldrick, Institut für Anorganische Chemie der Universität, Tammanstrasse 4, D-3400 Göttingen, Germany,(1998).
- [18]- H. Lipson. W. Cochran, the determination of crystal structures. Vol III, G. Bell and sons LTD. London (1968)
- [19]- C. Giacovazzo, Direct methods in crystallography, Academic press, London (1980)
- [20]- Main, woelfson, germain, Acta cryst(197 1)
- [21] - D.T. Cromer, J.T. Waber, International tables for X-Ray cristallography, Vol IV, the kynoch press, Birmingham England (1974)
- [22]- Manuel de SHELX-97
- [23]- Readme de SHELX-97
- [24]- G. M. Sheldrick. Macromolecular Application of SHELX, Göttingen University, Germany,(1998).
- [25]- SHELXL-97-Program for Crystal Structure Refinement (Release 97-2) G.M. Sheldrick, Institut für Anorganische Chemie der Universität, Tammanstrasse 4, D-3400 Göttingen, Germany, (1998).

- [26]- Xcad4, Program for computing data reduction of CAD4 diffractometer data, KHarms, University of Marburg, Germany, (1996).
- [27]- Manuel de SHELX-93.
- [28]- P. G. Jones, Assessing Accuracy in X-ray Structure Determination, Chemical Society Reviews, (1984), pp157-179.
- [29]- SHELXA, Suite of Programs for Crystal Structure Analysis (Release 97-2). G. M. Sheldrick, Institut für Anorganische Chemie der Universität, Tammanstrasse 4, D-3400 Göttingen, Germany, (1998).
- [30]- N. Walker and D. Stuart, Acta Crystallogr., Sect A, 39, (1983), 158-166.
- [31]- L. J. Farrugia, WinGx-Ver 1.61, An integrated system of Programs of the Solution, Refinement and analysis of single crystal X-Ray Diffraction Data, University of Glasgow (1998).
- [32]- K. N. Trueblood, H. B. Burgi, H. Burzlaff, J. D. Dunitz, C. M. Gramaccioni, H. H. Schulz, U. Shmueli and S. C. Abrahams, Acta Crystallogr., Sect. A, 52, (1996), 770-781.
- [33]- J. de Meulenaar and H. Tompa, Acta Crystallogr., Sect. A, 19, (1965), 1014-1018.
- [34]- P. Coppens in Crystallographic Computing ed F. R. Ahmed, S. R. Hall and C. P. Huber, Copenhagen, Munksgaard, (1970) pp 255-270.
- [35]- A. C. T. North, D. C. Phillips and F. S. Mathews, Acta Crystallogr., Sect A, 24 (1968), 351-359.
- [36]- H. D. Flack, Acta Crystallogr., Sect A, 30, (1974) 569-573. (b) H. D. Flack, J. Appl. Crystallogr. 8, (1975), 520-521. (c) H. D. Flack, Acta Crystallogr., Sect A, 33, (1977) 890-898.
- [37]- R. H. Blessing, Acta Crystallogr., Sect A, 51, (1995), 33-38.
- [38]- S. Parkin, B. Moezzi and H. Hope, J. Appl. Crystallogr. 28, (1995), 53-56.
- [39]- A. L. Spek, Acta Crystallogr., Sect A, 46, (1990), C34. (b) PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, A. L. Spek, (1998).
- [40]- R. H. Blessing, Cryst. Rev. 1, (1987), 3-58. (b) R. H. Blessing and D. A. Langs, J. Appl. Crystallogr. 20, 1987, 427-428.
- [41]- SADABS: Area-Detector Absorption Correction; Siemens Industrial Automatic, Inc, Madison, WI, (1996).
- [42]- PATSEE. E. Egert and G. M. Sheldrick, Acta Crystallogr., Sect A, 41, (1985), 262-268.
- [43]- Cano, J., Benito, A., Martínez-Mañez, R., Soto, J., Payá, J., Lloret, F., Julve, M., Marcos, M. D. & Sinn, E. (1995). Inorg. Chim. Acta, 231, 45-56.
- [44]- Torres, J. C., Pilli, R. A., Vargas, M. D., Violante, F. A., Garden, S. J. & Pinto, A. C. (2002). Tetrahedron, 58, 4487-4492.
- [45]- Argyropoulos, N. & Coutouli-Argyropoulou, E. (2002). J. Organomet. Chem. 654, 117-122.
- [46]- Kelly, P. N., Prete, A., Devoy, S., O'Rielly, I., Devery, R., Goel, A., Gallagher, J. F., Lough, A. J. & Kenny, P. T. M. (2007). J. Organomet. Chem. 692, 1327-1331.
- [47]- Shaabani, B. & Shaghghi, Z. (2010). Tetrahedron, 66, 3259-3264.

- [48]- Nonius (1998). COLLECT. Nonius BV, Delft, The Netherlands.
- [49]- Altomare, A., Cascarano, G., Giacovazzo, C., Guagliardi, A., Burla, M. C., Polidori, G. & Camalli, M. (1994). *J. Appl. Cryst.* 27, 435.
- [50]- L. J. Farrugia, Ortep, *J. Appl. Cryst.* 1997, 30, 565.
- [51]- C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G.P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van de Streek, Mercury, *J. Appl. Cryst.* 2006, 39, 453.
- [52] B.terki, synthèse cyclisation étude électrochimique et structurale de quelques N-Acyl-N'alkyl ferrocenyl méthyle hydrazide, thèse doctorat (2007) 64-68.
- [53] Schmaker, V.Waser, J. Mars R.E. and Bergman, G (1959). *Acta cryst* 12 pp 600-604.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Les objectifs de ce travail étaient de synthétiser des dérivés ferrocéniques et déterminer leurs structures cristallines par diffraction des rayons X. ainsi d'étudier leurs comportement électrochimiques dans différents milieux.

Dans une première étape, nous avons synthétisé et étudié la structure cristalline des quatre nouveaux dérivés, Ces dérivés ont été caractérisés par diffraction des rayons X sur monocristal à température ambiante. Nous avons déterminé à l'aide de la chaîne de programmes winGX un certain nombre de paramètres tel que : le groupe d'espace, les paramètres de la maille...puis nous avons montré que ces composés cristallisent dans différents systèmes cristallins et présentent des arrangements moléculaires différents dont la cohésion et la stabilité sont assurées par un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène.

Ensuite, nous avons étudié le comportement électrochimique des dérivés N-acyl- N-phényl ferrocénylméthylamides et N-Acyl-N'- Alkylferrocénylmethylhydrazides sur deux électrodes (platine et carbone vitreux) et dans trois milieux (dichlorométhane, acétonitrile, H₂SO₄/éthanol), cette étude a montré qu'il s'agit d'un système rapide, réversible et monoélectronique. Le mécanisme de la réaction d'oxydoréduction du couple ferrocène/ferrocénium est contrôlé par diffusion des réactifs, le tracé de la densité de courant des pics anodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage de potentiel est linéaire.

ΔE_p pour les dérivés dans l'acétonitrile et le dichlorométhane est plus grand que dans H₂SO₄ / éthanol, cette différence peut être attribuée à la différence de coefficient de diffusion des dérivés dans chaque milieu ou à la différence de la résistance de chaque milieu.

Les résultats obtenus donnent une grande importance pour la chimie de ferrocène, ce qui ouvre plusieurs perspectives de recherche dans ce domaine.

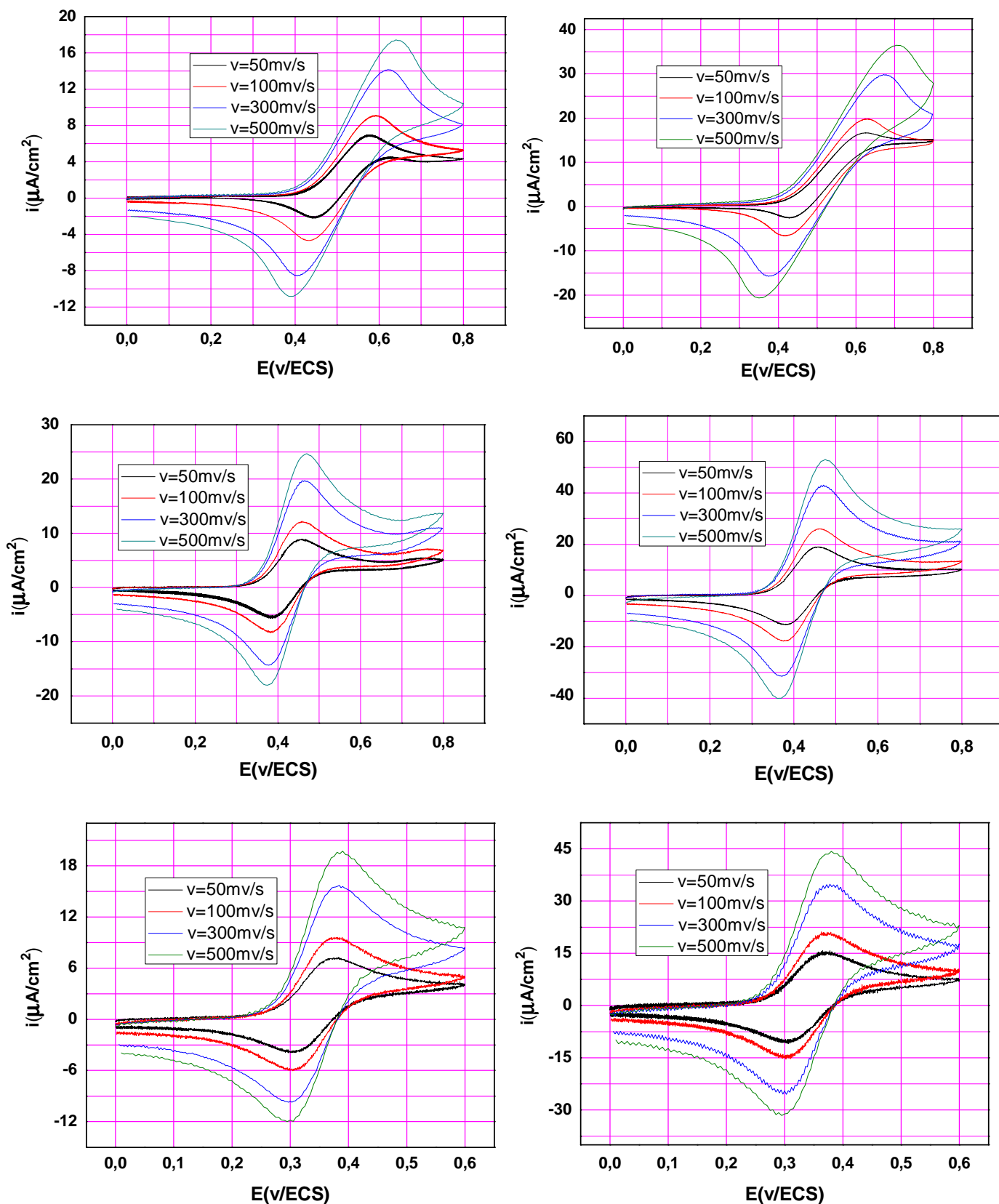
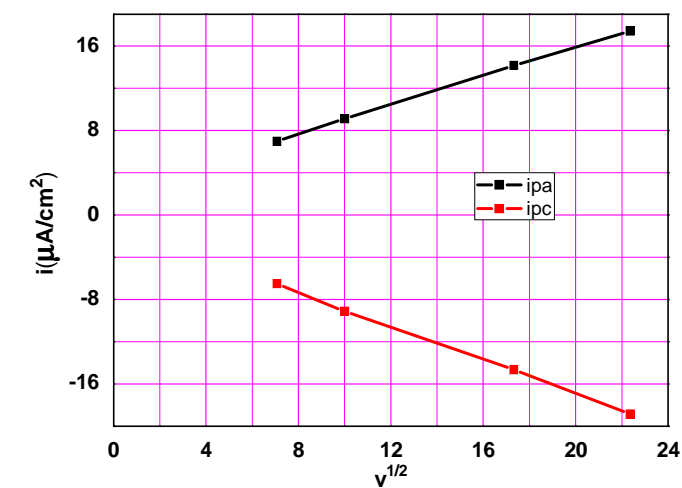
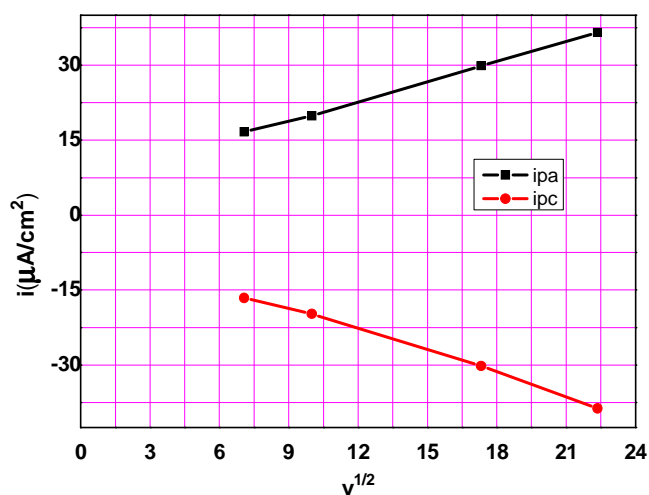
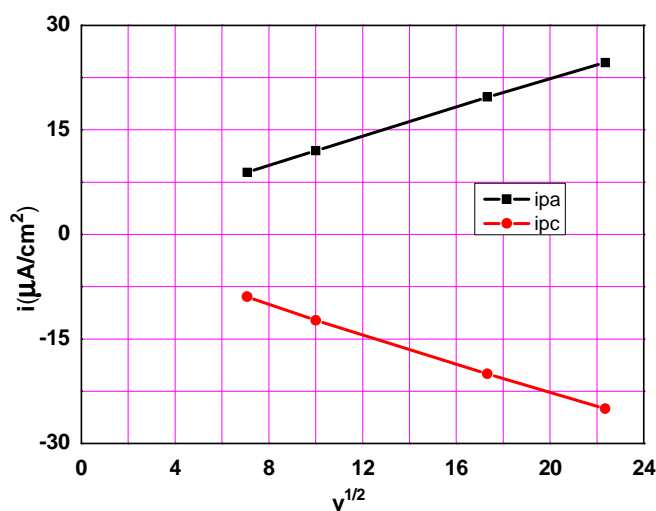


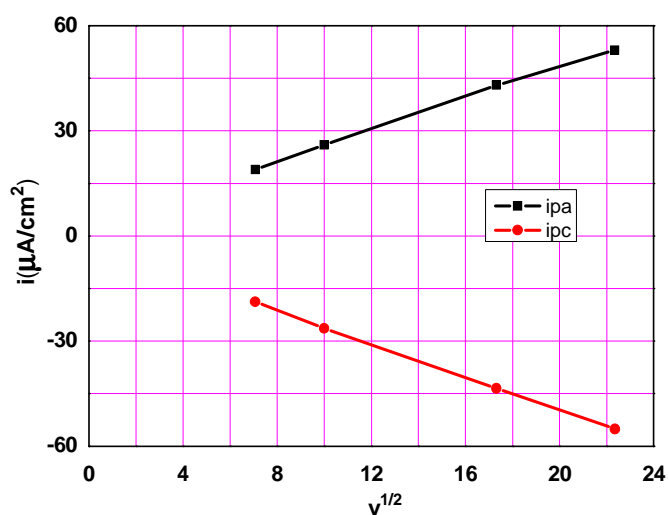
Figure 1 : Voltamogramme cyclique de dérivé *N*-ferrocénylméthyl-*N*-phénylacétamide enregistré sur une électrode de **platine** et une électrode de **carbone vitreux** dans le CH_2Cl_2 10^{-3} M (A) (B), CH_3CN 10^{-3} M (C) (D) et dans l'éthanol aqueux $2 \cdot 10^{-3}\text{ M}$ (E) (F) à différentes vitesse de balayage



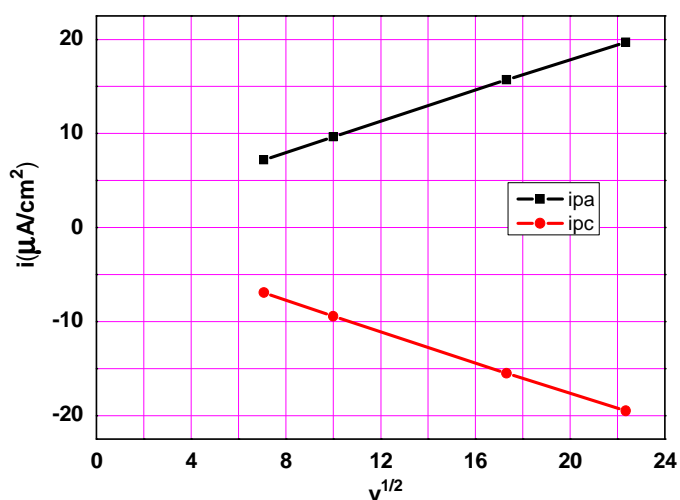
A : sur électrode de platine en milieu organique

B : sur électrode de carbone vitreux en milieu organique (CH_2Cl_2)

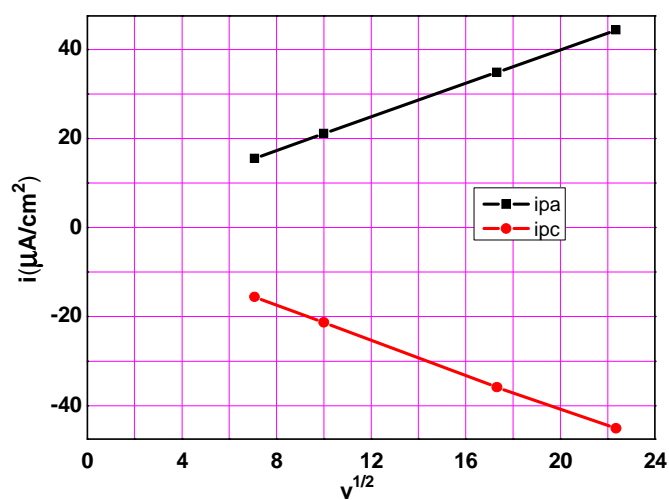
C : sur électrode de platine en milieu organique (acetonitrile)



D : sur électrode de carbone vitreux en milieu organique (acetonitrile)

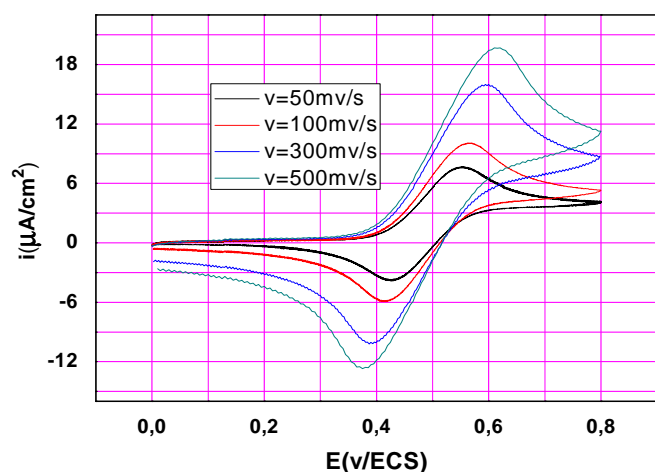


E : sur électrode de platine en milieu aqueux

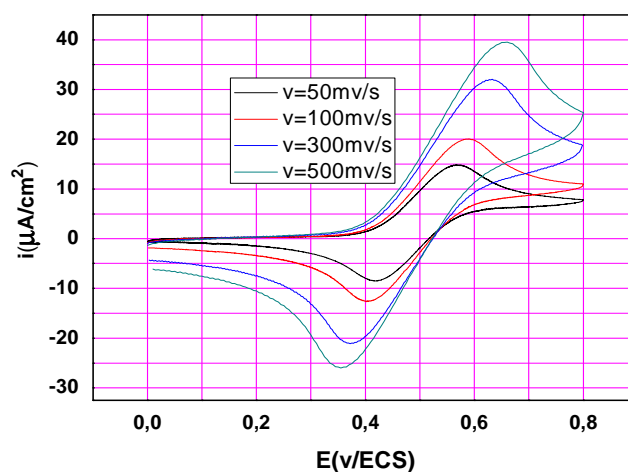


F : sur électrode de carbone vitreux en milieu aqueux

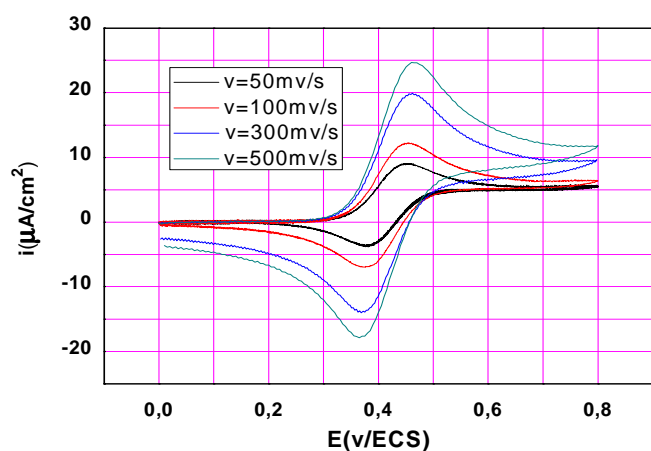
Figure 2 : variation de la densité de courant de pic en fonction de la vitesse de balayage



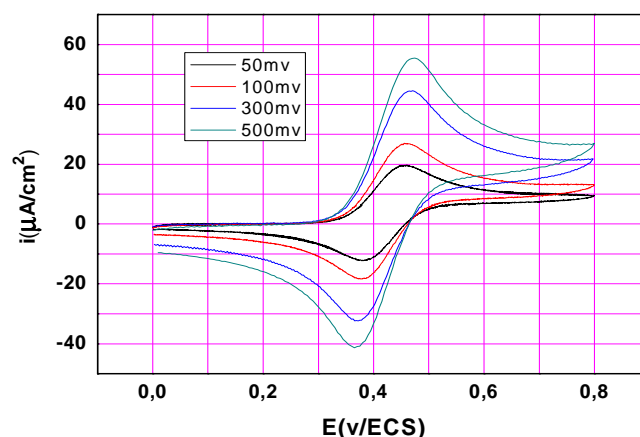
(A) sur électrode de platine en milieu organique



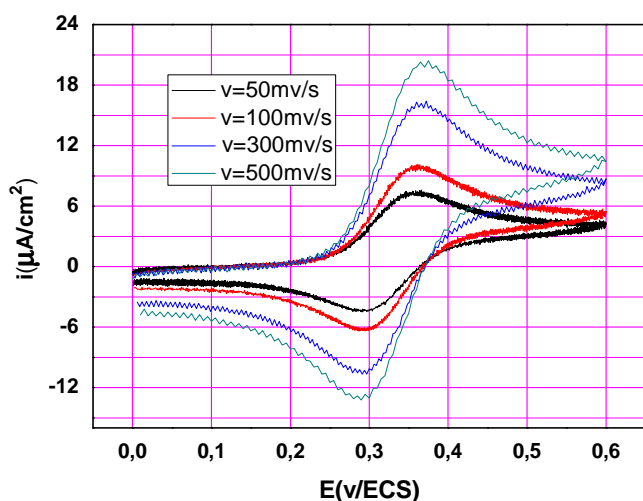
(B) sur électrode de carbone vitreux en milieu organique



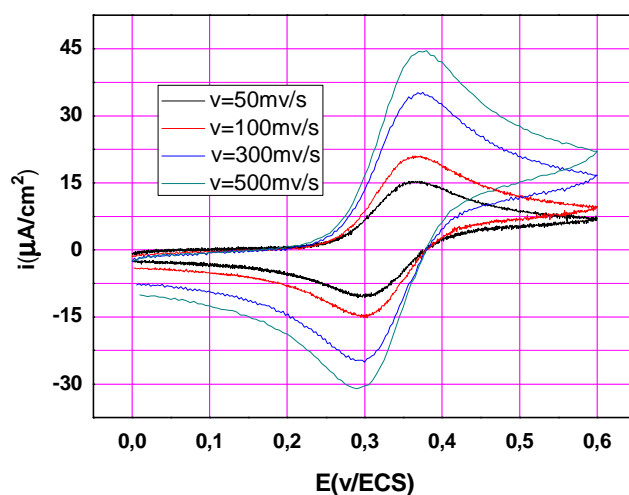
(C) sur électrode de platine en milieu organique (acétonitrile)



(D) sur électrode de carbone vitreux en milieu organique (acétonitrile)

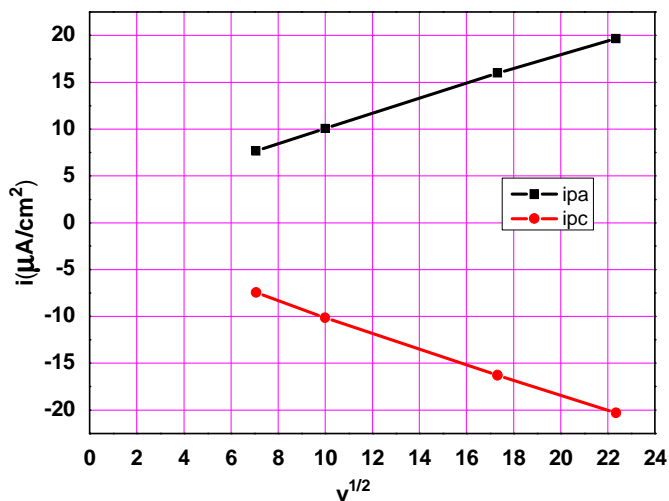
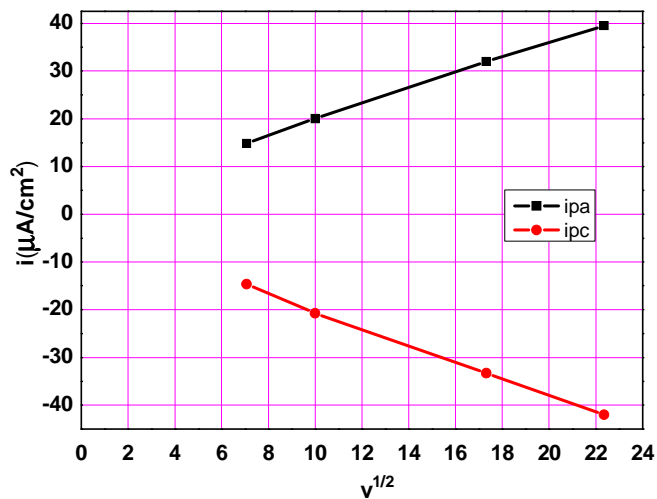
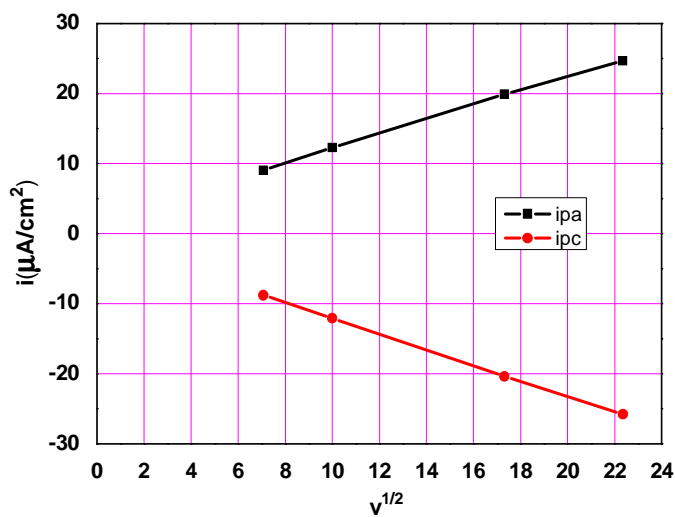


(E) sur électrode de platine en milieu aqueux

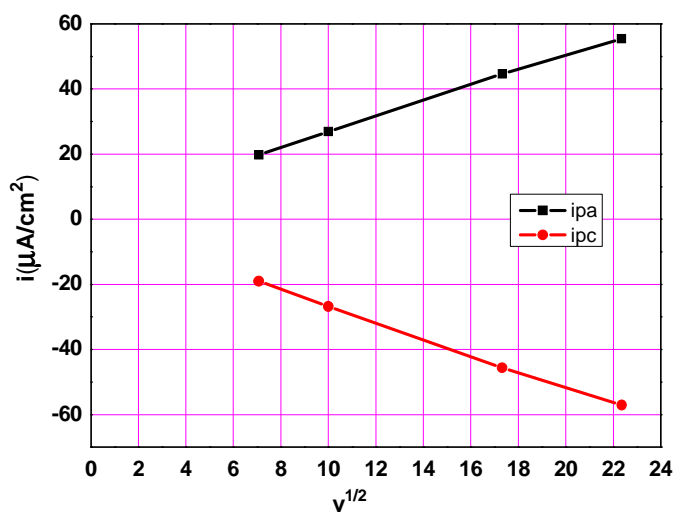


(F) sur électrode de carbone vitreux en milieu aqueux

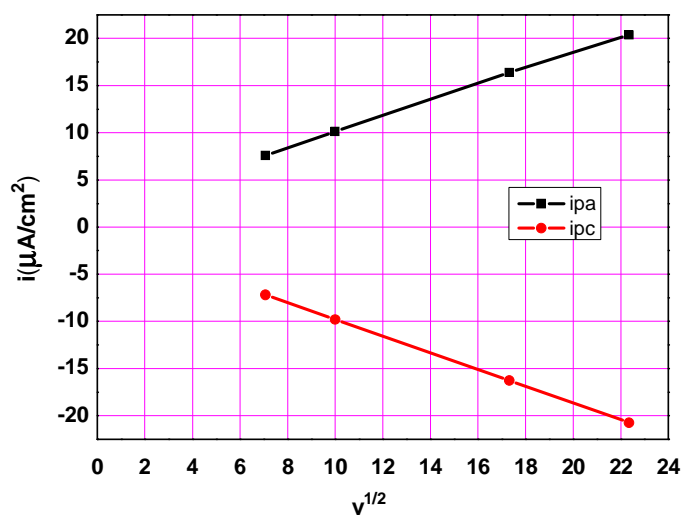
Figure 3 : Voltamogramme cyclique de dérivé *N*-ferrocénylméthyl-*N*-phénylpropionamide enregistré sur une électrode de **platine** et une électrode de **carbone vitreux** dans le CH_2Cl_2 10^{-3}M (A) (B), CH_3CN 10^{-3}M (C) (D) et dans l'éthanol aqueux $2 \cdot 10^{-3}\text{M}$ (E) (F) à différentes vitesse de balayage

A : sur électrode de platine en milieu organique (CH_2Cl_2)B : sur électrode de carbone vitreux en milieu organique (CH_2Cl_2)

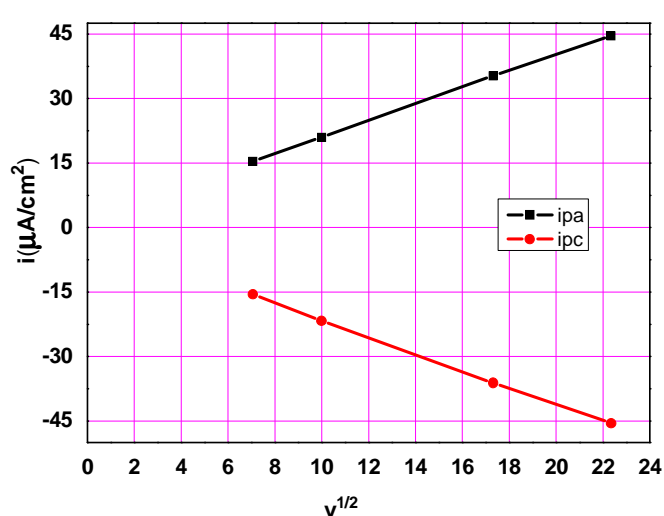
C : sur électrode de platine en milieu organique (acetonitrile)



D : sur électrode de carbone vitreux en milieu organique (acetonitrile)

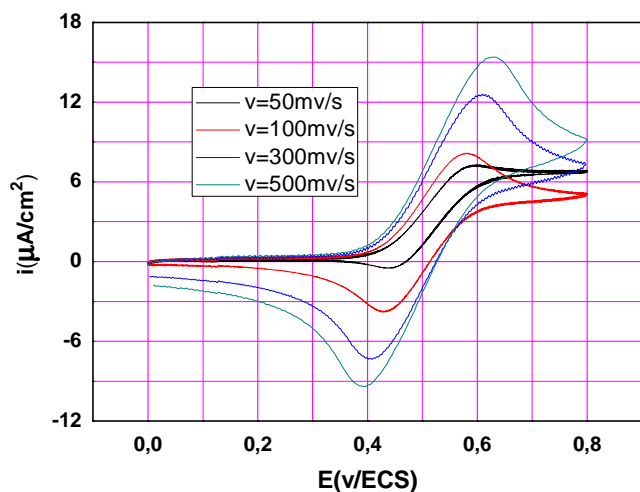


E : sur électrode de platine en milieu aqueux

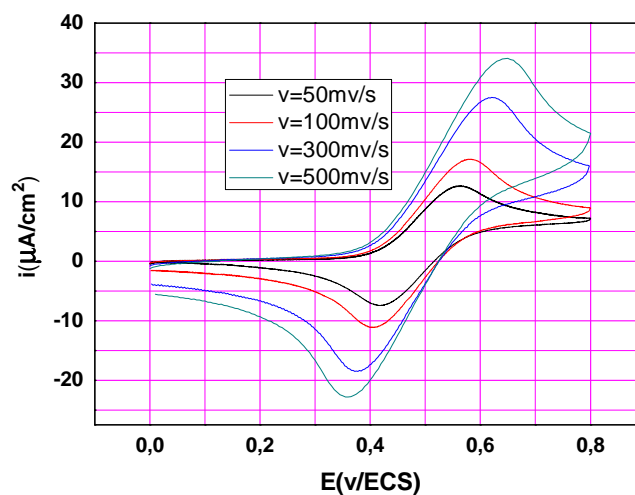


F : sur électrode de carbone vitreux en milieu aqueux

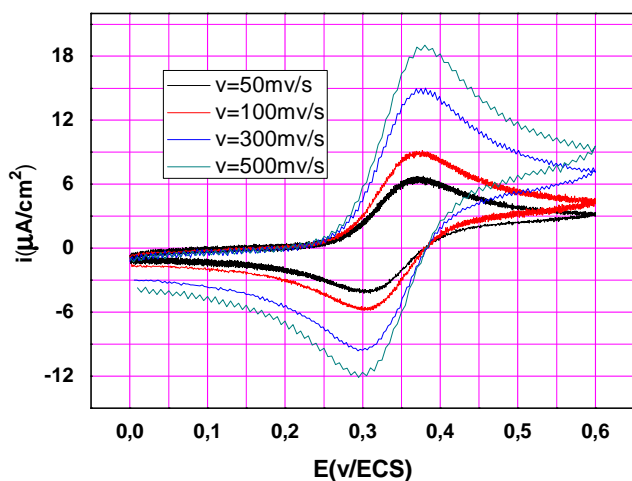
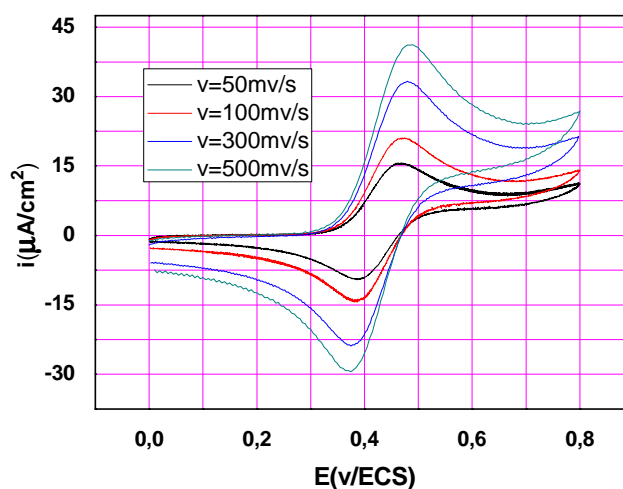
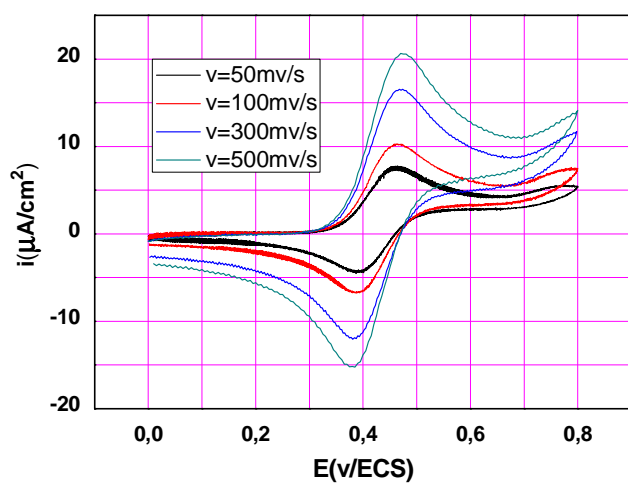
Figure 4 : variation de la densité de courant de pic en fonction de la vitesse de balayage



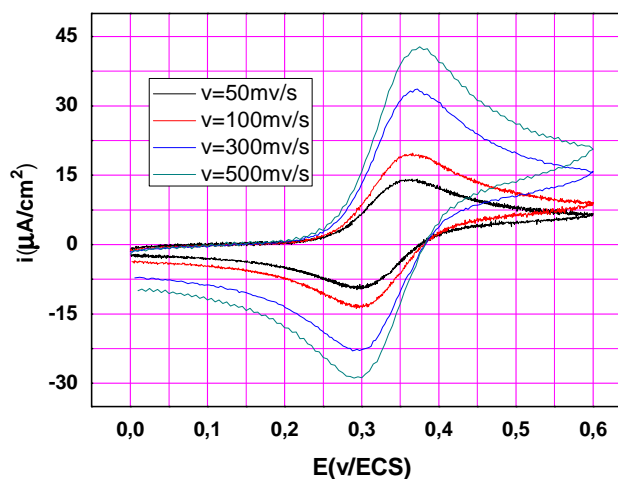
sur électrode de platine en milieu organique



sur électrode de carbone vitreux en milieu organique

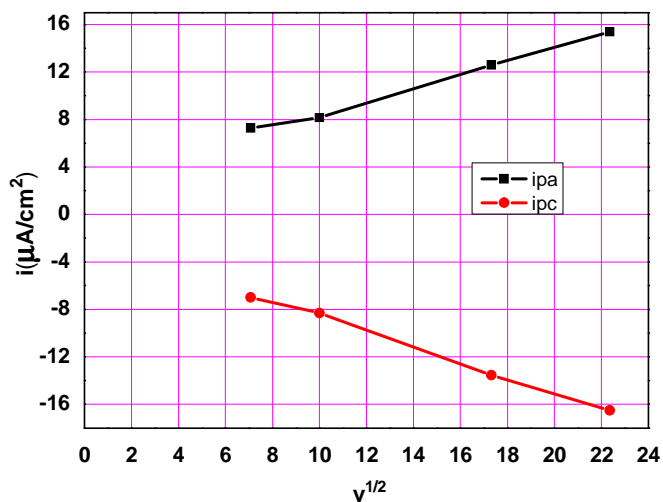
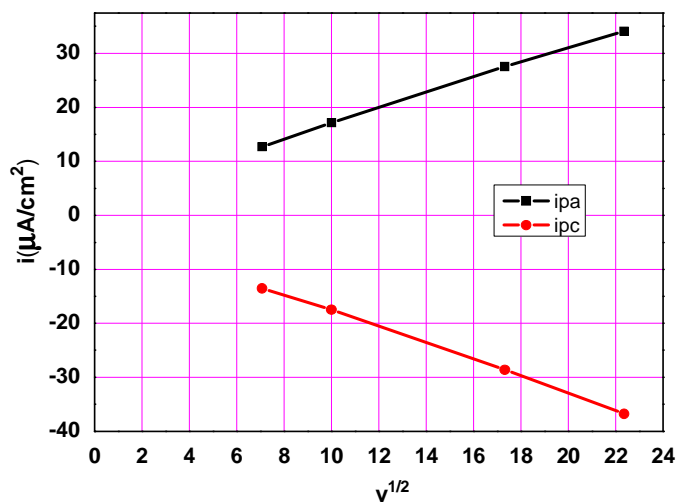
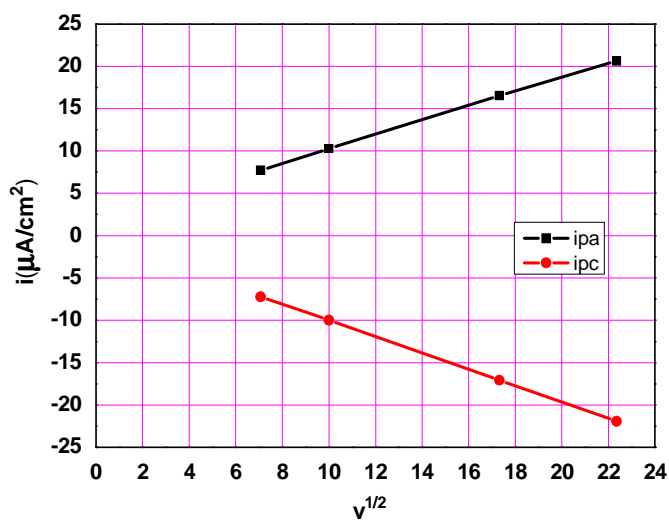


sur électrode de platine en milieu aqueux

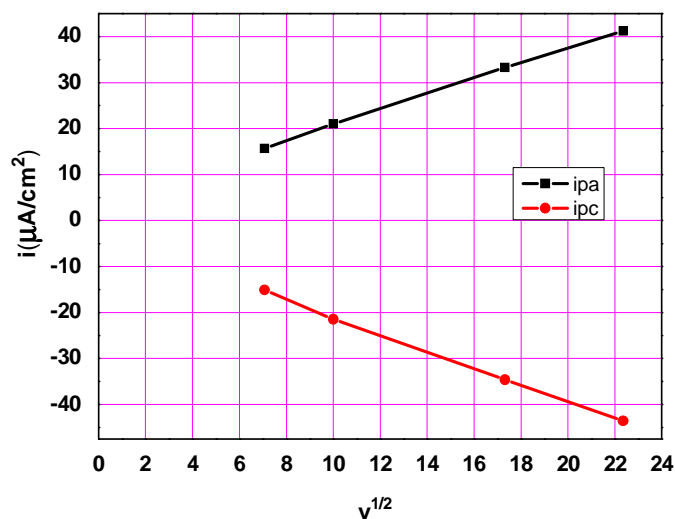


sur électrode de carbone vitreux en milieu aqueux

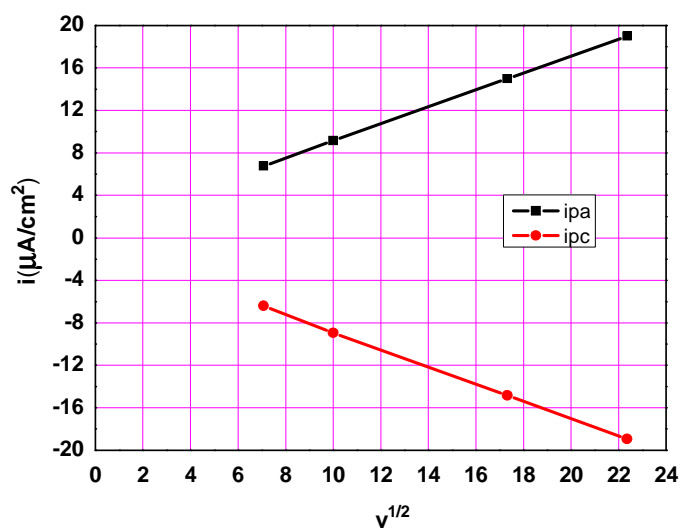
Figure 5 : Voltamogramme cyclique de dérivé *N*-ferrocénylméthyl-*N*-phénylbenzamide enregistré sur une électrode de **platine** et une électrode de **carbone vitreux** dans le CH_2Cl_2 10^{-3}M (A) (B), CH_3CN 10^{-3}M (C) (D) et dans l'éthanol aqueux $2 \cdot 10^{-3}\text{M}$ (E) (F) à différentes vitesse de balayage

A : sur électrode de platine en milieu organique (CH_2Cl_2)B : sur électrode de carbone vitreux en milieu organique (CH_2Cl_2)

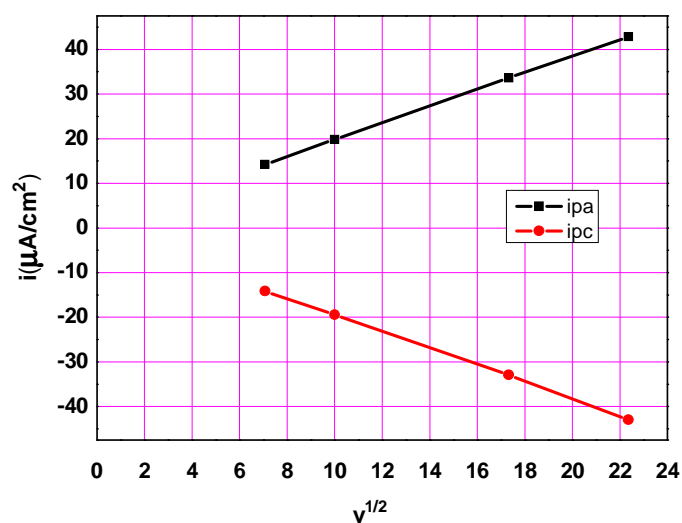
C : sur électrode de platine en milieu organique (acetonitrile)



D : sur électrode de carbone vitreux en milieu organique (acetonitrile)



E : sur électrode de platine en milieu aqueux



F : sur électrode de carbone vitreux en milieu aqueux

Figure 6 : variation de la densité de courant de pic en fonction de la vitesse de balayage

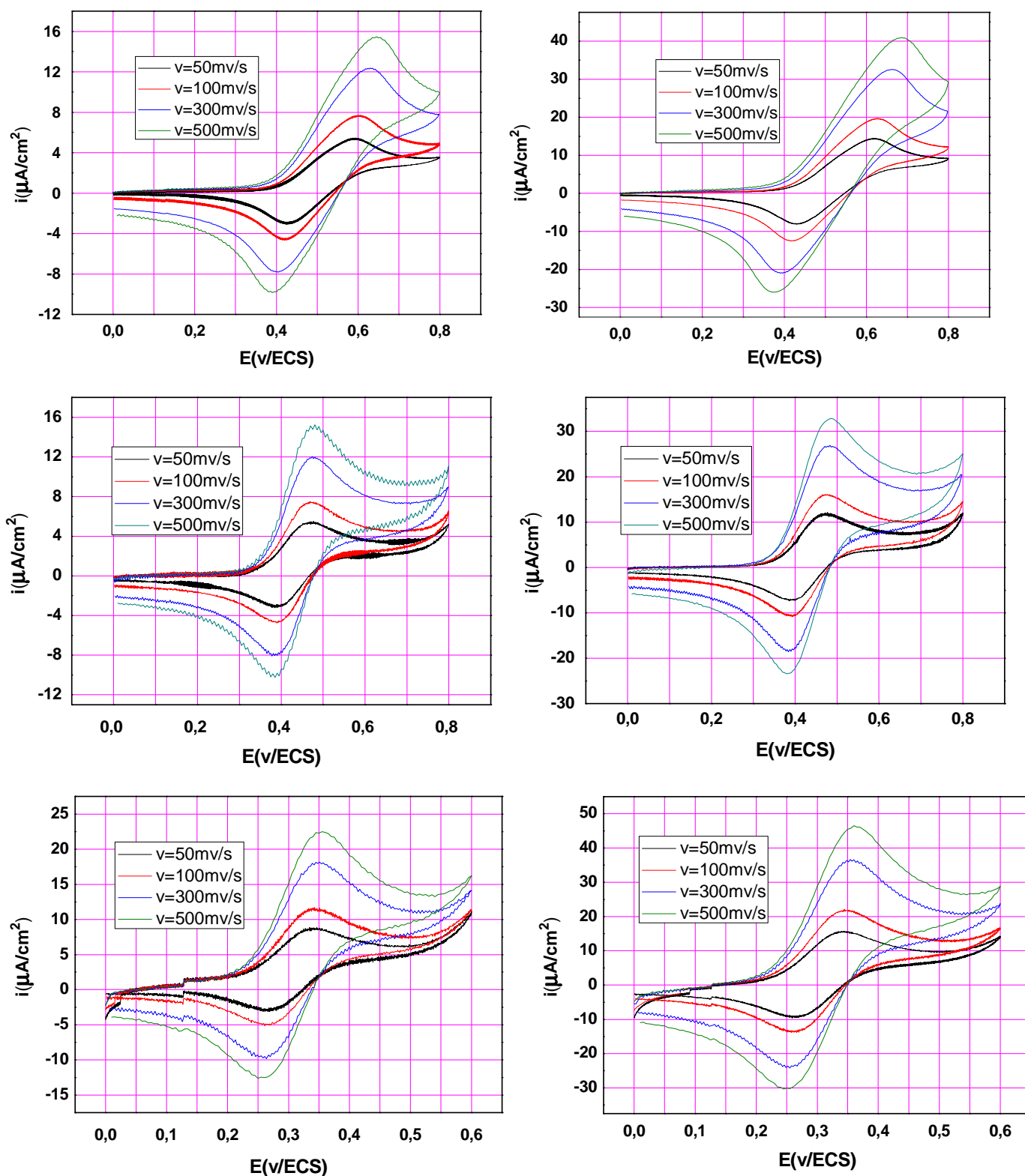
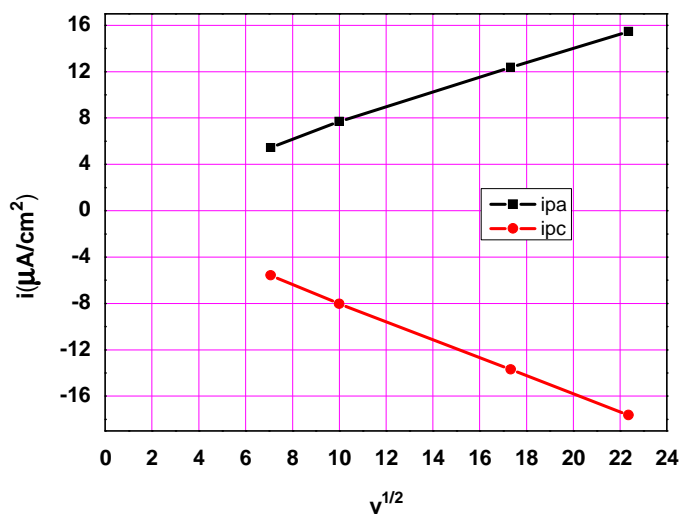
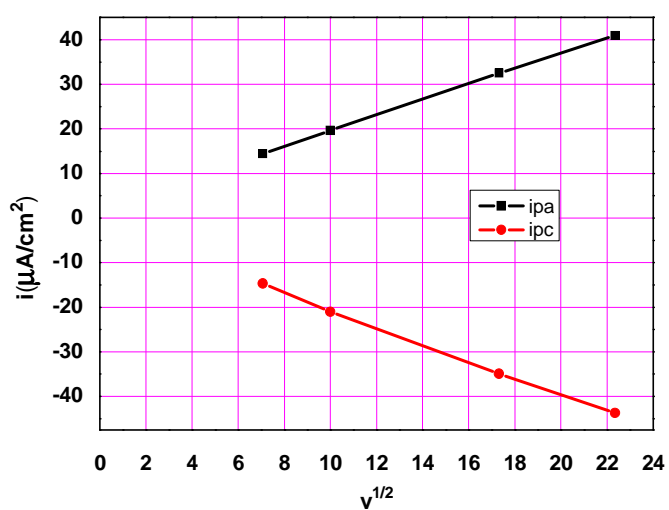
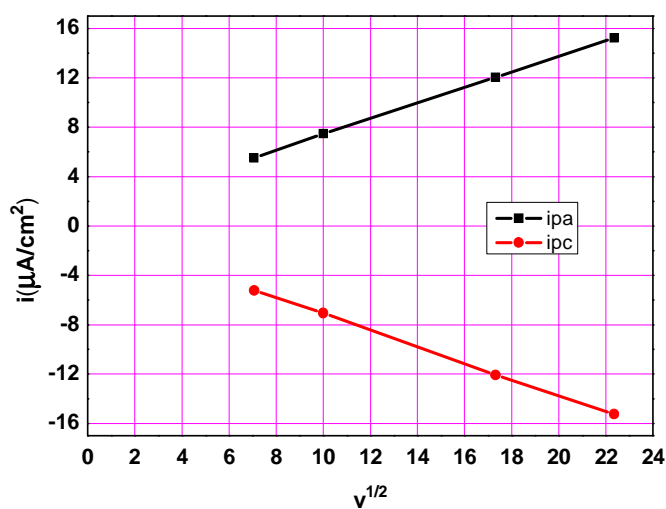
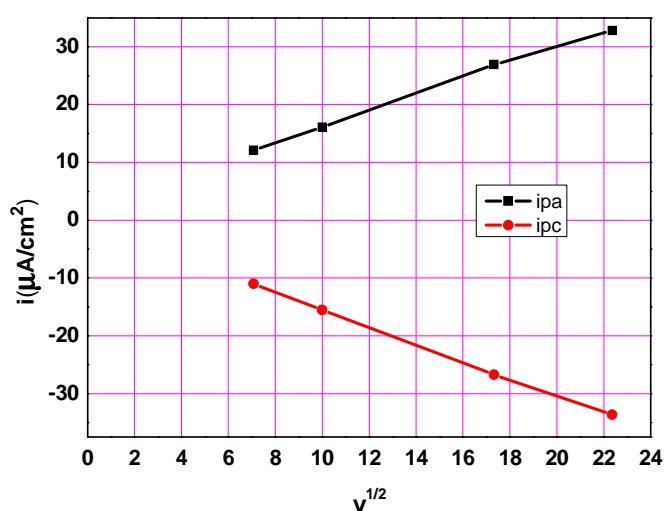


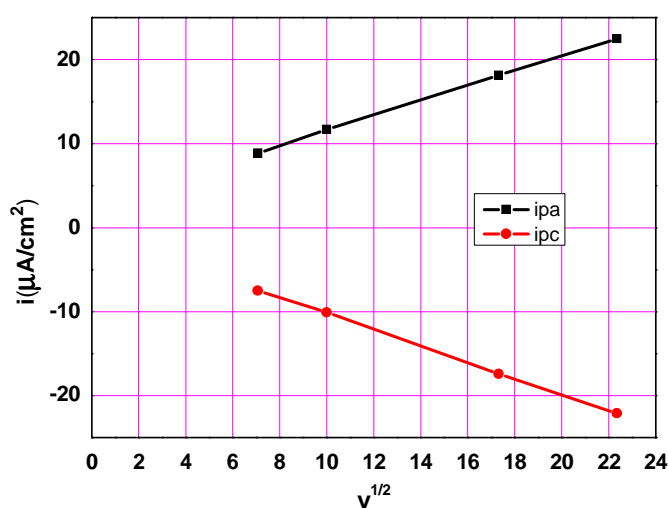
Figure 7 : Voltamogramme cyclique de dérivé *N'*-ferrocénylméthyl-*N'*-phénylacétohydrazide 3100 enregistré sur une électrode de **platine** et une électrode de **carbone vitreux** dans le CH_2Cl_2 10^{-3}M (A) (B), CH_3CN 10^{-3}M (C) (D) et dans l'éthanol aqueux $2 \cdot 10^{-3}\text{M}$ (E) (F) à différentes vitesse de balayage

A : sur électrode de platine en milieu organique (CH_2Cl_2)B : sur électrode de carbone vitreux en milieu organique (CH_2Cl_2)

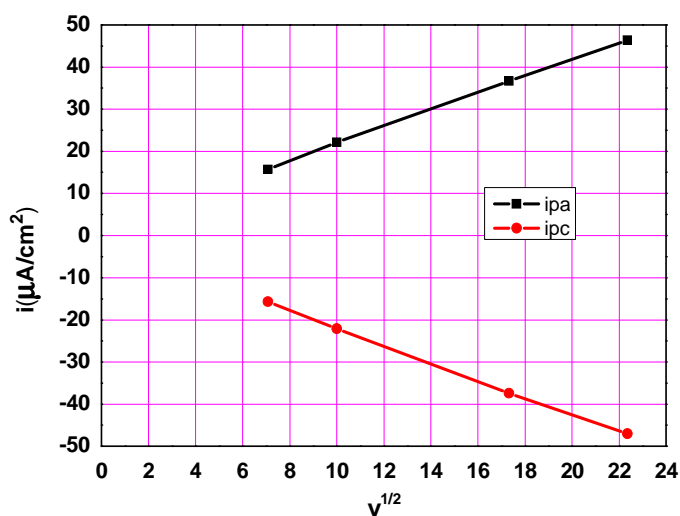
C : sur électrode de platine en milieu organique (acetonitrile)



D : sur électrode de carbone vitreux en milieu organique (acetonitrile)



E : sur électrode de platine en milieu aqueux



F : sur électrode de carbone vitreux en milieu aqueux

Figure 8 : variation de la densité de courant de pic en fonction de la vitesse de balayage

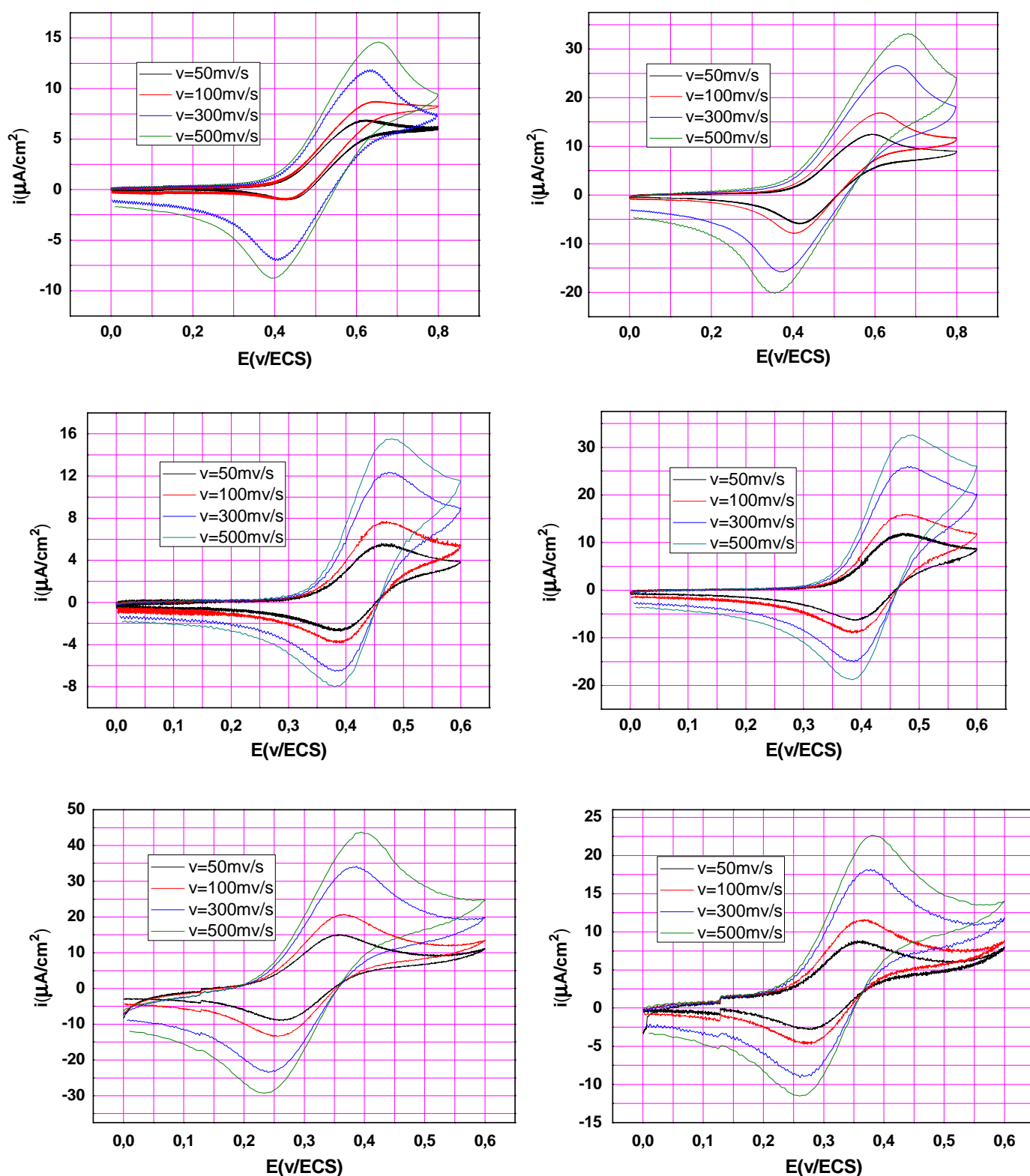
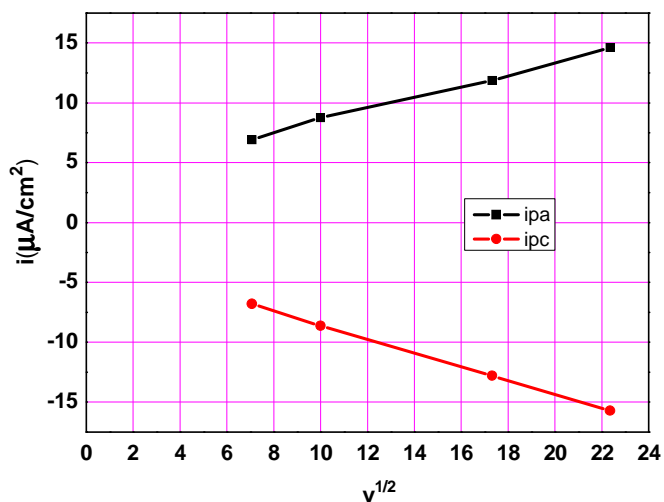
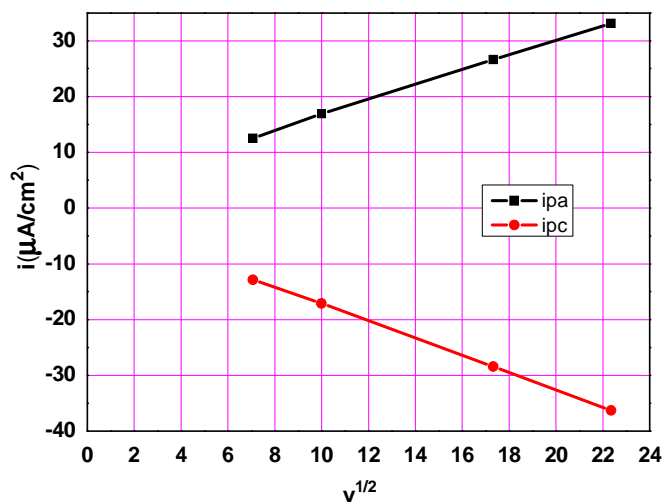
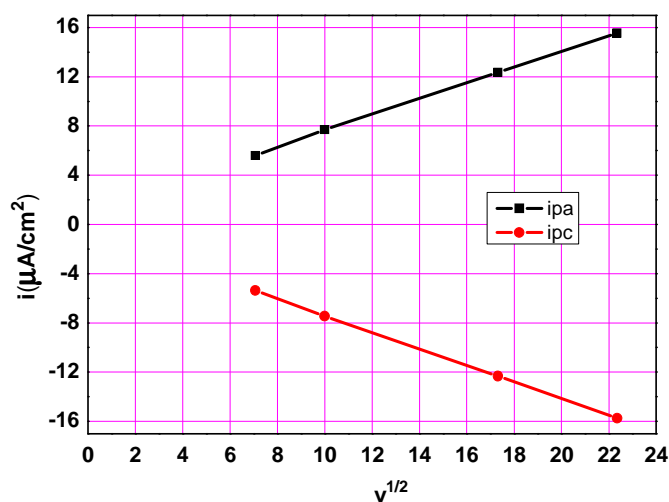
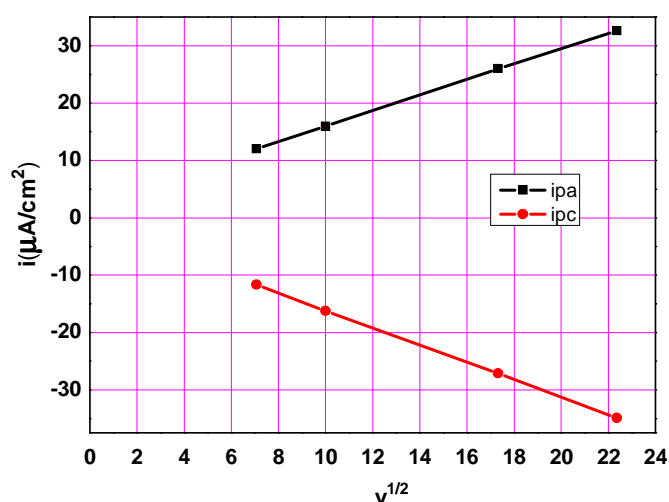


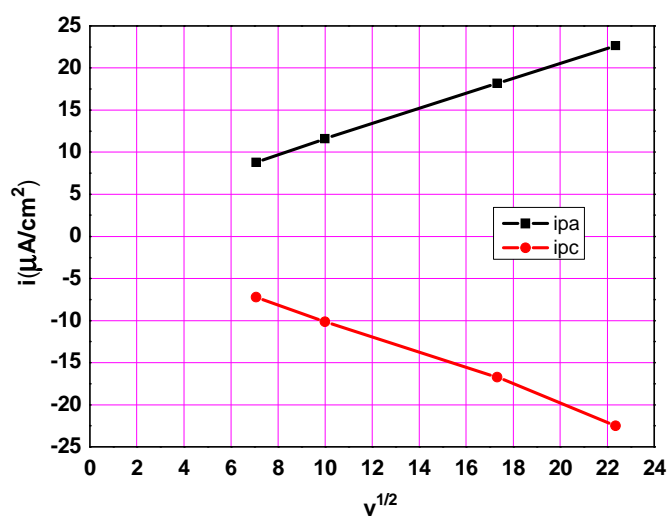
Figure 9 : Voltamogramme cyclique de dérivé *N'*-ferrocénylméthyl-*N'*-phénylpropionhydrazide 3200 enregistré sur une électrode de **platine** et une électrode de **carbone vitreux** dans le CH_2Cl_2 10^{-3}M (A) (B), CH_3CN 10^{-3}M (C) (D) et dans l'éthanol aqueux $2 \cdot 10^{-3}\text{M}$ (E) (F) à différentes vitesse de balayage

A : sur électrode de platine en milieu organique (CH_2Cl_2)B : sur électrode de carbone vitreux en milieu organique (CH_2Cl_2)

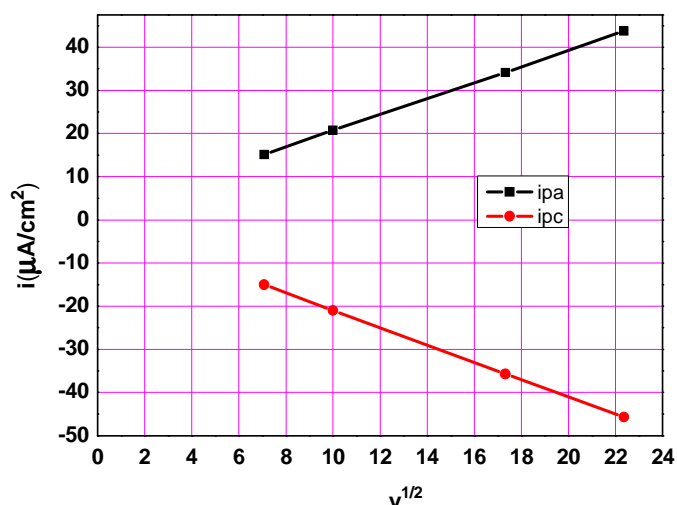
C : sur électrode de platine en milieu organique (acetonitrile)



D : sur électrode de carbone vitreux en milieu organique (acetonitrile)



E : sur électrode de platine en milieu aqueux



F : sur électrode de carbone vitreux en milieu aqueux

Figure 10 : variation de la densité de courant de pic en fonction de la vitesse de balayage

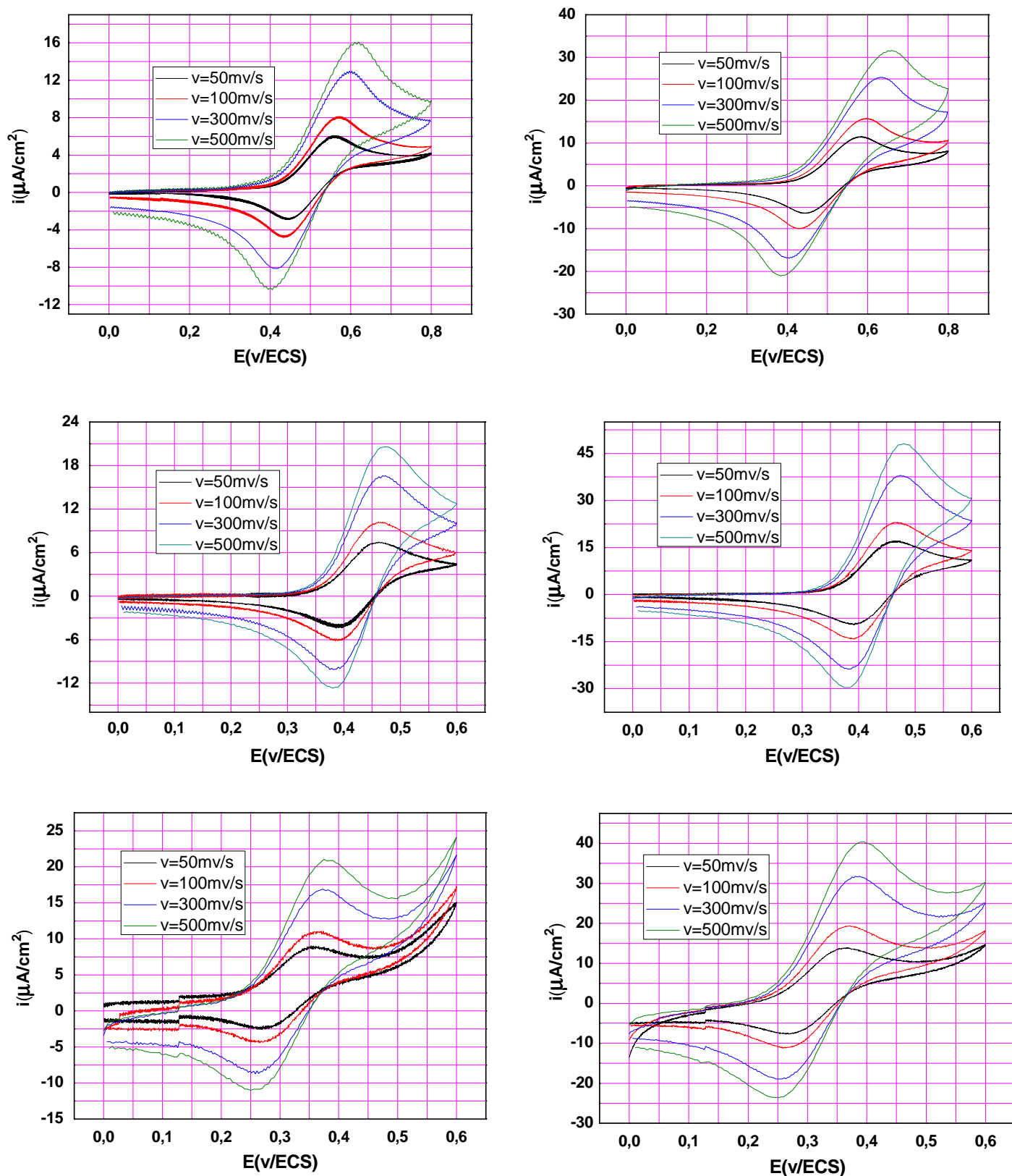
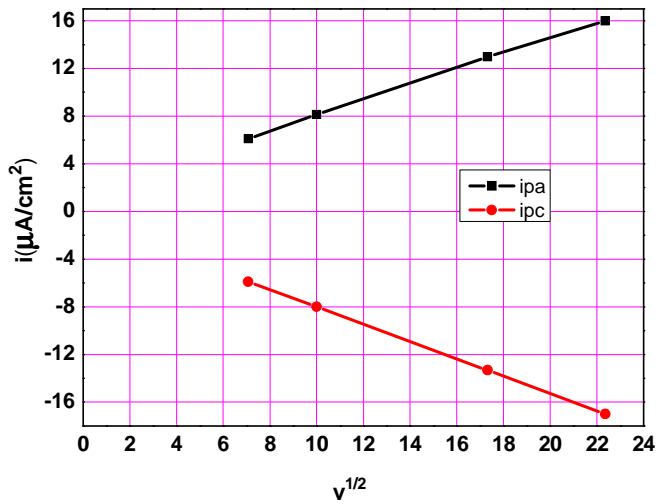
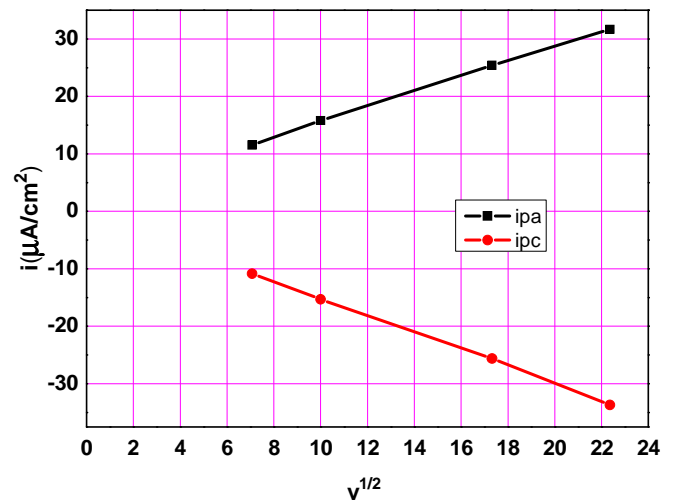
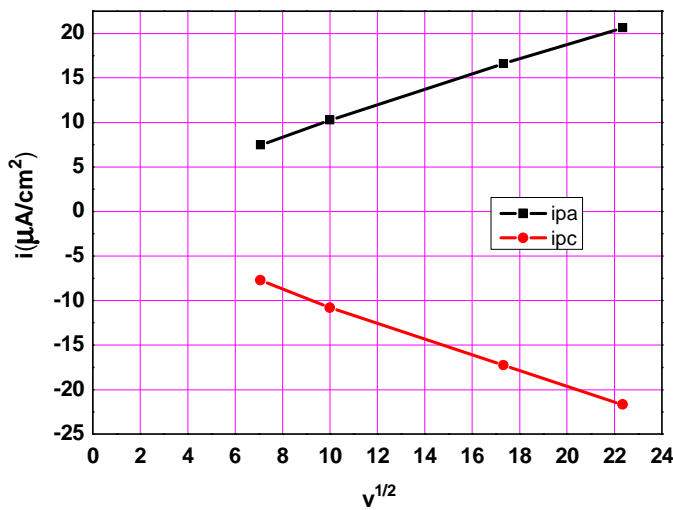
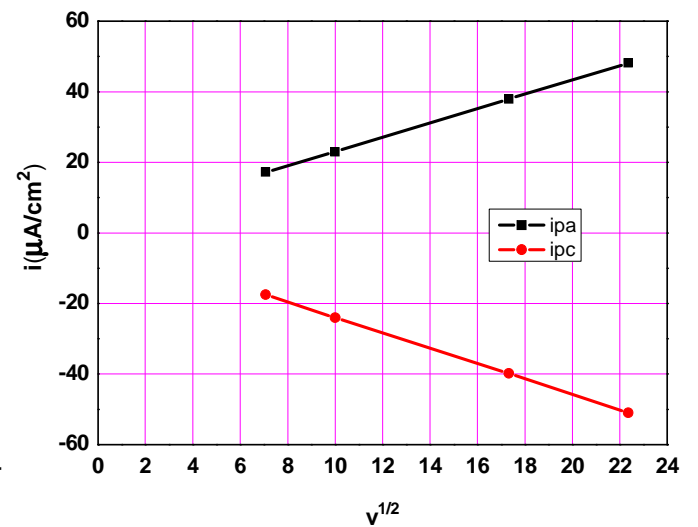


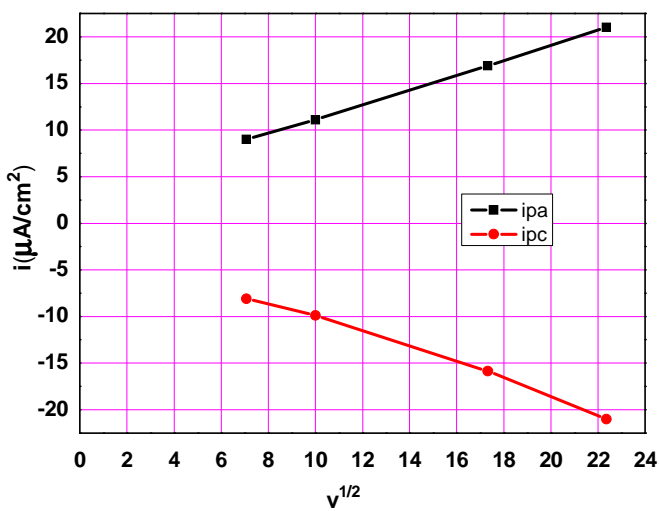
Figure 11 : Voltamogramme cyclique de dérivé *N'*-ferrocénylméthyl-*N'*-phénylbenzohydrazide 3300 enregistré sur une électrode de **platine** et une électrode de **carbone vitreux** dans le CH_2Cl_2 10^{-3}M (A) (B), CH_3CN 10^{-3}M (C) (D) et dans l'éthanol aqueux $2 \cdot 10^{-3}\text{M}$ (E) (F) à différentes vitesse de balayage

A : sur électrode de platine en milieu organique (CH_2Cl_2)B : sur électrode de carbone vitreux en milieu organique (CH_2Cl_2)

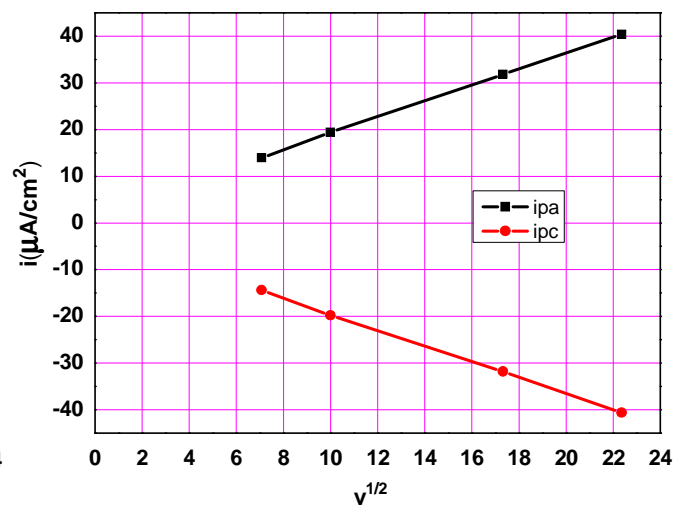
C : sur électrode de platine en milieu organique (acetonitrile)



D : sur électrode de carbone vitreux en milieu organique (acetonitrile)



E : sur électrode de platine en milieu aqueux



F : sur électrode de carbone vitreux en milieu aqueux

Figure 12 : variation de la densité de courant de pic en fonction de la vitesse de balayage

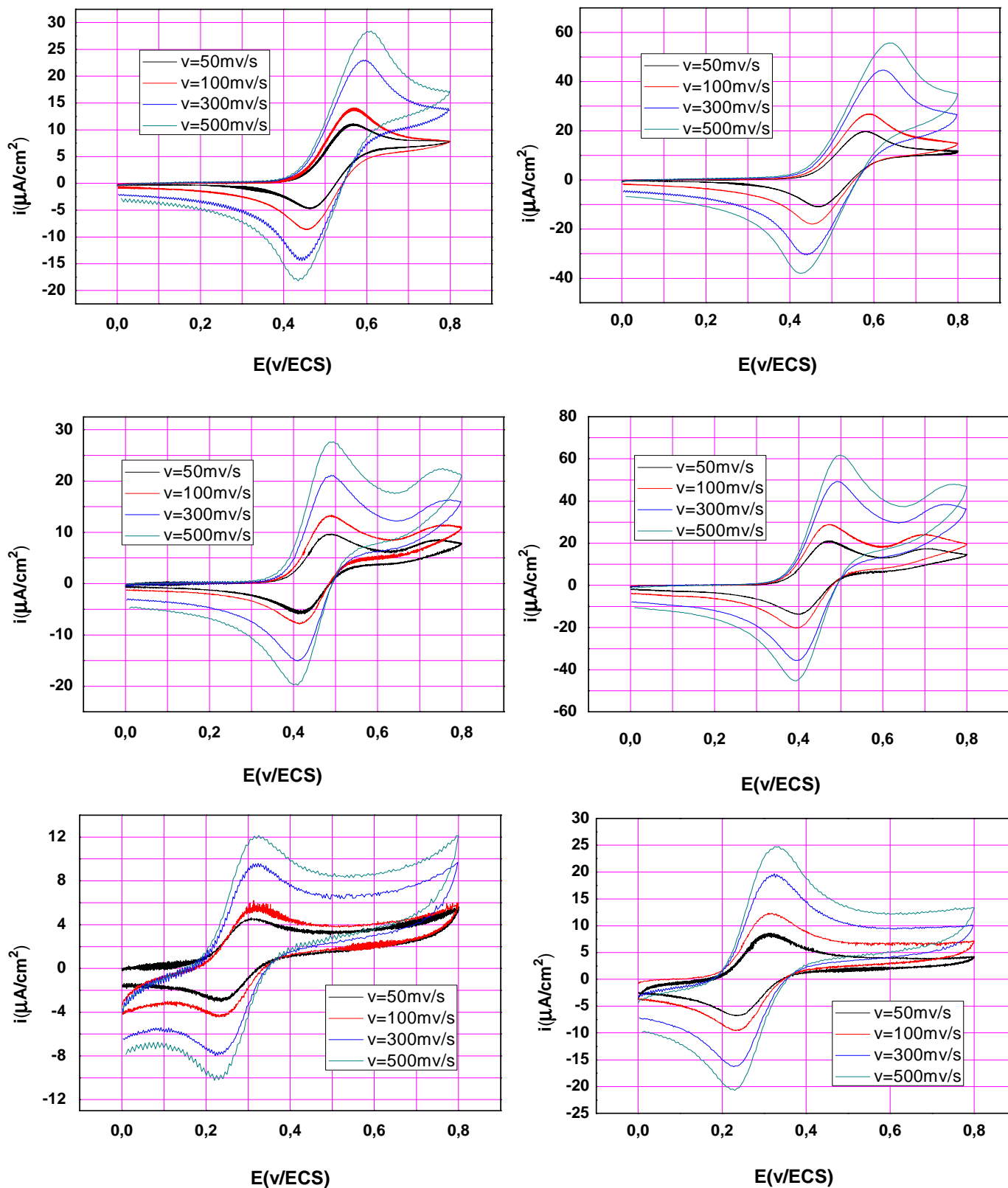
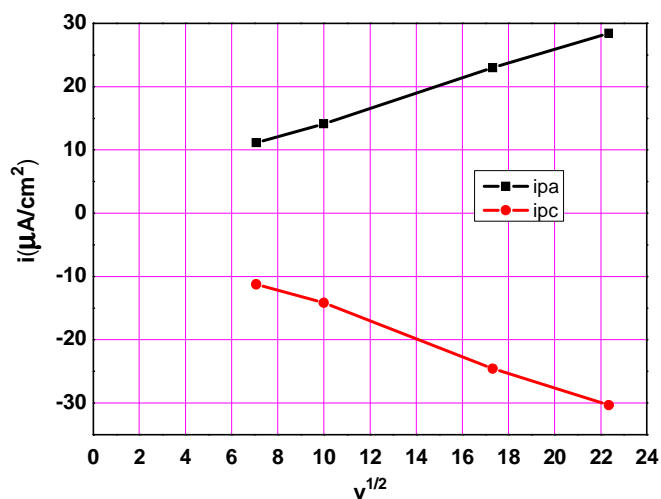
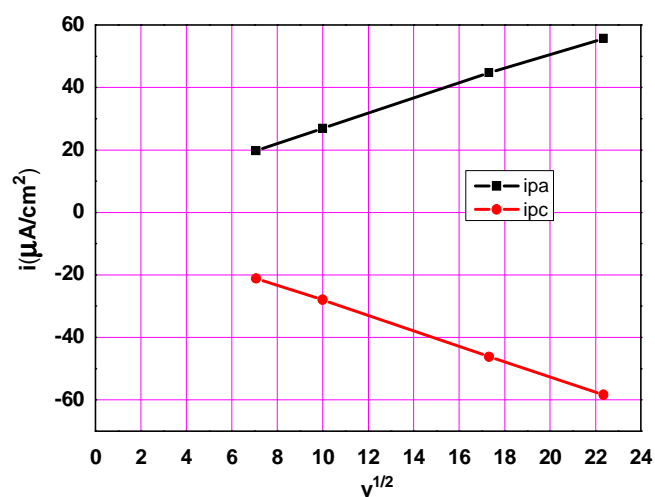
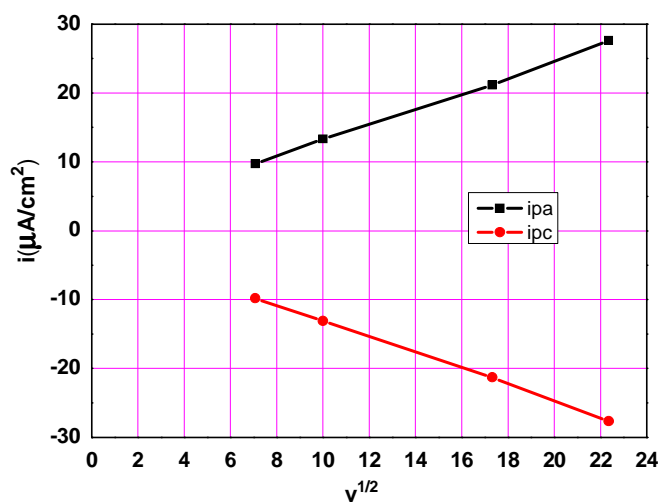
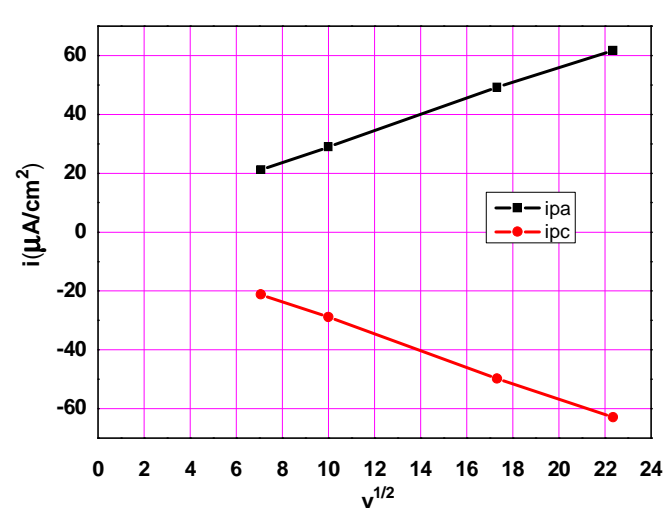


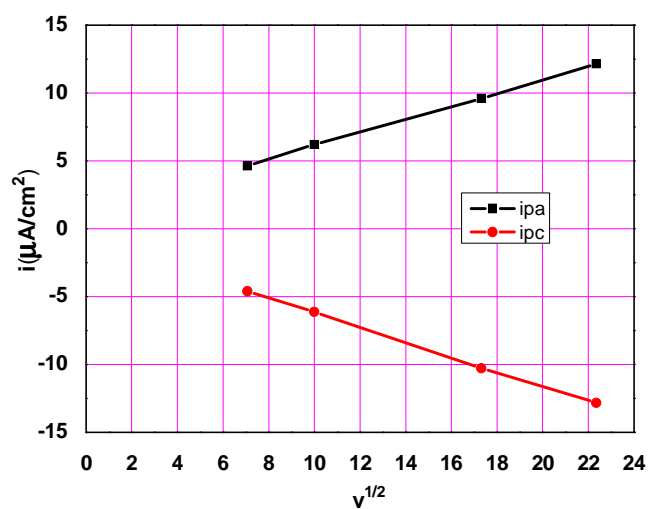
Figure 13 : Voltamogramme cyclique de dérivé *N*-nitrobenzène *N*-ferrocénylméthylamide 1000 enregistré sur une électrode de **platine** et une électrode de **carbone vitreux** dans le CH_2Cl_2 10^{-3}M (A) (B), CH_3CN 10^{-3}M (C) (D) et dans l'éthanol aqueux 2.10^{-3}M (E) (F) à différentes vitesse de balayage

A : sur électrode de platine en milieu organique(CH₂Cl₂)B : sur électrode de CV en milieu organique (CH₂Cl₂)

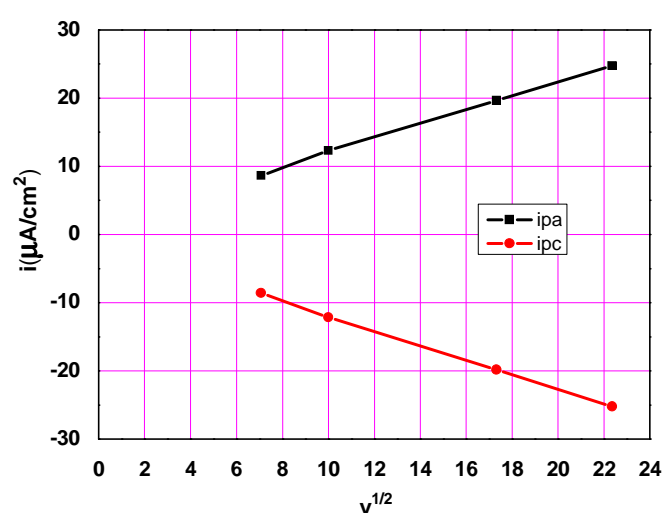
C : sur électrode de platine en milieu organique (acetonitrile)



D : sur électrode de CV en milieu organique (acetonitrile)



E : sur électrode de platine en milieu aqueux



F : sur électrode de CV en milieu aqueux

Figure 14 : variation de la densité de courant de pic en fonction de la vitesse de balayage

قمنا من خلال عملنا هذا بتحضير ثلاثة اميدات فيروسينية انطلاقا من تفاعل الملح الرباعي يوديد الفيروسينيل ميثيل -ثلاثي ميثيل امونيوم مع الانيلين متبوعا بتفاعل أسيلة بواسطة بلا ماء الحمض المناسب ، كما أننا قمنا بتحضير ثلاث هيدرازيدات فيروسينية بمعالجة يوديد الفيروسينيل ميثيل -ثلاثي ميثيل امونيوم بثلاث هيدرازيدات مختلفة.

هذه الاميدات والهيدرازيدات الفيروسينية تتبلور في مزيج ايثانول \ ماء معطية بلورات أحادية في اغلبها ثابتة حراريا و ترموديناميكيا, تحققنا مبدئيا من بنية هذه المركبات بدراسة طيفية بواسطة الرنين النووي المغناطيسي للبروتون والكربون.

الدراسة البلورية للمركبات الفيروسينية مكنتنا من معرفة دقيقة لجملة من المعطيات البلورية بعد أن تم جمع المعطيات باستعمال جهاز الانعراج ذو أربع حلقات Nonius Kappa CCD ومن ثم توصلنا إلى البنى البلورية للمركبات وتمثيل النتائج العددية والبيانية باستعمال مجموعة البرامج WingX.

السلوك الكهروكيميائي للمشتقات المصنعة تمت دراسته بطريقة الفولطامبيرومترية الحلقية في عدة أوساط (CH₂Cl₂-CH₃CN-H₂SO₄/EthOH) وباستعمال مسريين مختلفين ، حيث بينت هذه الدراسة التأثير الساحب للإلكترونات للمجموعات المستبدلة على الفيروسان، و جميعها أحدثت انزياح لقيم الكمون في الاتجاه الأكثر ايجابية بالنسبة لكمون الفيروسان. كما أن النتائج المتحصل عليها بينت بان أكسدة كل مركب من الهيدرازيدات أو الاميدات الفيروسينية تمت وفق سياق كهروكيميائي عكوس وأحادي الإلكترون نرنستي وأن جميعها محددة بانتقال شحني مسؤولة عنه ظاهرة الانتشار.

الكلمات الدالة: التحضير العضوي ، الدراسة البلورية ، مشتقات فيروسينية، الفولطامبيرومترية الحلقية.

Résumé

Dans ce travail trois amides ferrocéniques ont été synthétisés de la réaction du sel quaternaire de l'iodure de ferrocénylméthyltriméthylammonium et l'aniline suivi par acylation avec les anhydrides d'acides correspondants. Il s'agit des amides N-phényl-N-acétyl-, N-phényl-N-éthanoyle et N-phényl-N-benzoylferrocénylméthylamine, les produits obtenus sont caractérisés par RMN C¹³, H¹ et RX. d'autre part la synthèse des hydrazides ferrocéniques N'-ferrocénylméthyl-N'-phénylalcane(ou benzo)hydrazides a été réalisée en traitant l'iodure de ferrocénylméthyltriméthylammonium par les N'-phénylalcane(ou benzo)hydrazides.

Ces dérivés se recristallisent dans un mélange eau/éthanol en produisant des monocristaux plus ou moins stables.

La détermination structurale par diffraction des RX de composés synthétisés a permis une caractérisation complète et une description approfondie des dérivés, la collection des données a été réalisée à température ambiante sur un diffractomètre à 4 cercles Nonius Kappa CCD .

La détermination des structures et la présentation des résultats numériques et graphiques ont été réalisées à l'aide de l'ensemble des programmes disponibles dans WinGX.

Le comportement électrochimique de dérivés synthétisés a été mise en évidence par voltammétrie cyclique sur deux électrodes (platine et carbone vitreux) et dans trois milieux(dichlorométhane, acétonitrile, H₂SO₄/éthanol). Afin d'établir les influences électroniques des substituants sur le ferrocène et de comprendre le mécanisme réactionnel sur l'électrode. Les résultats obtenus ont montré que la réduction de chaque hydrazide et amide ferrocénique se déroule selon un processus électrochimiquement réversible monoélectronique, Nernstien et contrôlé par diffusion.

Mots clés : Synthèse, Diffraction des RX, dérivés ferrocéniques, voltammétrie Cyclique.