

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة فرحات عباس- سطيف-1
UNIVERSITE FERHAT ABBAS -SETIF-1

THESE

Présentée à la Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Option : Génie Electrochimique

Par

Mr. KETFI Bouzid

THEME

**PREPARATION DE COMPLEXES DE METAUX DE TRANSITION
BASE DE SCHIFF-APPLICATION A L'ELECTROCATALYSE.**

Soutenue le : 25 / 10 / 2017 devant le jury composé de :

BOUZERAFA Brahim	Prof.	Université Ferhat ABBAS Sétif-1	Président
OURARI Ali	Prof.	Université Ferhat ABBAS Sétif-1	Rapporteur
ABDI Djamila	Prof.	Université Ferhat ABBAS Sétif-1	Examinatrice
TELLI Laid	Prof.	Université Md BOUDIAF M'sila	Examineur
MOKRANI Cheikh	M.C.A	Université Md BOUDIAF M'sila	Examineur
BAHLOUL Ahmed	M.C.A	Université A/El-IBRAHIMI B. B. A	Examineur
ZERROUAL Larbi	Prof.	Université Ferhat ABBAS Sétif-1	Invité

Remerciements

Le travail faisant l'objet de cette thèse a été réalisé au sein du Laboratoire d'Electrochimie d'Ingénierie Moléculaire et de Catalyse Redox (LEIMCR) de la Faculté de Technologie de l'Université Ferhat ABBAS- Sétif-1, sous la direction du Professeur A. OURARI.

Ce travail de recherche a été effectué sous la direction du Professeur Ali OURARI, je tiens à lui exprimer ma profonde et respectueuse gratitude pour le soutien constant, sa disponibilité régulière. Je tiens énormément à souligner ses qualités humaines, sa serviabilité et son enthousiasme qui m'ont aidé à surmonter beaucoup de difficultés.

Que Monsieur le Professeur Brahim BOUZERAFA, de l'Université Ferhat ABBAS Sétif-1, trouve l'expression de ma profonde reconnaissance d'avoir accepté de présider ce jury.

Je désire témoigner toute ma gratitude à Monsieur Larbi ZERROUAL, Professeur à l'Université Ferhat ABBAS Sétif-1, pour sa collaboration. C'est un plaisir pour moi qu'il ait accepté de participer au jury de ma thèse.

Je remercie vivement Madame Djamila ABDI, Professeur à l'Université Ferhat ABBAS Sétif-1, Messieurs; Laid TELLI, Professeur à l'Université Mohamed BOUDIAF M'sila, Cheikh MOKRANI, Maître de conférences A à l'Université Mohamed BOUDIAF M'sila, Ahmed BAHLOUL, Maître de conférences A à l'Université A/El-IBRAHIMI Bordj Bou Arreridj d'avoir acceptés de juger ce travail.

Mes remerciements s'adressent enfin l'ensemble du personnel technique et administratif du département de génie des procédés de l'Université Ferhat ABBAS de Sétif-1 pour leur disponibilité et leur gentillesse.

Je ne saurais oublier de remercier l'équipe du laboratoire qui a su faire régner une ambiance de travail et d'amitié pendant toute la durée de ma présence au laboratoire.

Liste d'abréviations

H ₂ DHB	Ligand symétrique à base de 2,5-dihydroxybenzaldéhyde
H ₂ DHAP	Ligand symétrique à base de 2,5-dihydroxyacétophénone
EtOH	Ethanol
CCM	Chromatographie sur Couche Mince
UV-Vis	Ultraviolet-Visible
IR	Infra-Rouge
RMN ¹ H	Résonance Magnétique Nucléaire du proton
RMN ¹³ C	Résonance Magnétique Nucléaire du carbone
SM	Spectrométrie de masse
MEB-EDX	Macroscopie électronique à balayage couplé avec microscopie à dispersion d'énergie X
VC	Voltammétrie cyclique
DPV	Voltammétrie impulsionnelle différentielle
AB	Anhydride benzoïque
DMF	N,N-diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
E _{1/2}	Potentiel de demi-vague
ΔE	Différence de Potentiels anodique et cathodique
E _{pa}	Potentiels de pic anodique
E _{pc}	Potentiels de pic cathodique
EA	Electrode auxiliaire
ER	Electrode de référence
ET	Electrode de travail
Ag / AgCl	Electrode d'argent / Chlorure d'argent
ECS	Electrode au calomel saturé
EPC	Electrode à pâte de carbone
ITO	Oxyde d'indium dopé à l'étain
I _{pa}	Courant de pic anodique
I _{pc}	Courant de pic cathodique
L	Ligand donneur
M	Métal
m/z	Masse/charge en spectrométrie de masse
Me	Méthyle
MeOH	Méthanol
ppm	Partie par million
R	Radical organique
R _f	Rapport frontal
TBAP	Tétraabutylammonium perchlorate
TMS	Tétraméthylsilane (CH ₃) ₄ Si
v	Vitesse de balayage
X	Halogénure
λ	Longueur d'onde
ρ	Rendement molaire
R ²	Coefficient de détermination
RSD	DéviatiOn relative standard
s	Ecart type
SD	DéviatiOn standard, c'est l'écart type divisé par la moyenne des mesures
S/N	Rapport signal/bruit

Table des matières

Table des matières

Introduction générale.....	1
Références.....	4

Chapitre I : Etude bibliographique

I. 1. Introduction	5
I. 2. Généralités	5
I. 2. 1. Définition d'une base de Schiff	5
I. 2. 2. Définition d'un complexe base de Schiff	6
I. 2. 3. Les électrodes chimiquement modifiées (ECMs).....	8
I. 2. 3. a. Définition	8
I. 2. 3. b. Intérêt des ECMs.....	9
I. 2. 3. c. Les différents types d'électrodes chimiquement modifiées	11
I. 2. 3. c. i. Les électrodes à pâte de carbone chimiquement modifiées	11
I. 2. 3. c. ii. Les électrodes chimiquement modifiées par autoassemblage ou greffage..	11
I. 2. 3. c. iii. Les électrodes solides chimiquement modifiées par un film polymérique.	11
I. 2. 4. Capteurs électrochimiques.....	13
I. 2. 4. 1. Capteurs ampérométriques	13
I. 2. 4. 2. Capteurs potentiométriques	17
I. 2. 4. 3. Capteurs conductimétriques	17
I. 3. Exemples sur les applications des complexes bases de Schiff en électrocatalyse.	18

I. 4. Conclusion.....	26
I. 5. Références du chapitre I.....	27
 <u>Chapitre II : Méthodes et techniques expérimentales</u>	
II. 1. Introduction.....	30
II. 2. Chromatographie Sur Couche Mince (CCM)	30
II. 3. Spectroscopie d'absorption ultraviolette-visible (UV-Vis).....	30
II. 4. Spectroscopie d'absorption infra rouge (IR).....	32
II. 5. Spectroscopie de Masse(SM).....	32
II. 6. Résonance Magnétique Nucléaire du Proton RMN ^1H	34
II. 7. Voltammétrie à balayage linéaire et cyclique	35
II. 8. Voltammétrie impulsionnelle différentielle (DPV).....	36
II. 9. Ampérométrie.....	37
II. 10. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	39
II. 10. 1. Les électrons secondaires.....	40
II. 10. 2. Les électrons rétro-diffusés.....	40
II. 10. 3. Les rayons X (ou photons X)	40
II. 11. Microscope à force atomique (AFM)	40
II. 11. 1. Principe	40
II. 11. 2. Modes de fonctionnement	42
II. 12. Références du chapitre II	43

Chapitre III: Synthèses et caractérisations spectroscopiques

III. 1. Introduction	44
III. 2. Synthèses des ligands et complexes bases de Schiff	44
III. 2. 1. Réactifs et solvants utilisés	44
III. 2. 2. Synthèse des ligands bases de Schiff	44
III. 2. 2. 1. Synthèse de ligand (H ₂ DHB): N,N'-bis(2,5-dihydroxybenzylidène)-1,2-diaminoéthane.....	45
III. 2. 2. 2. Synthèse de ligand H ₂ DHAP: bis(2,5-dihydroxyacétophénone) éthylènediamine	46
III. 2. 3. Synthèse des complexes bases de Schiff	46
III. 2. 3. 1. Synthèse des complexes de cuivre [Cu ^{II} -DHB] et [Cu ^{II} -DHAP].....	47
III. 2. 3. 2. Synthèses des complexes de nickel [Ni ^{II} -DHAP] et [Ni ^{II} -DHAP]	48
III. 2. 3. 3. Synthèse de complexe de manganèse [Mn ^{III} -DHAP]CL.....	48
III. 3. Caractérisations et identification des structures	49
III. 3.1. Analyse par UV-Vis.....	49
III. 3. 2. Analyse par IR	52
III. 3. 3. Analyse par RMN ¹ H et RMN ¹³ C.....	57
III. 3. 4. Analyse par spectroscopie de masse (SM).....	59
III. 4. Conclusion	60
III. 5. Références du chapitre III.....	62

Chapitre IV : Etude électrochimique des ligands et complexes

IV. 1. Introduction.....	64
IV. 2. Appareils et electrodes	64
IV. 2. 1. Electrodes de travail	65
IV. 2. 2. Electrode auxiliaire.....	65
IV. 2. 3. Electrodes de référence.....	66
IV. 3. Conditions opératoires générales	66
VI. 3. 1. Electrolyte support	66
IV. 3. 2. Dispositifs expérimentaux	66
IV. 4. Comportement électrochimique des ligands et complexes.....	67
IV. 4. 1. Ligand H ₂ DHB.....	68
IV. 4. 2. Ligand H ₂ DHAP	71
IV. 4. 3. Complexe Ni ^{II} -DHB	74
IV. 4. 4. Complexe Ni ^{II} -DHAP.....	76
IV. 4. 5. Complexe Cu ^{II} -DHAP	78
IV. 4. 6. Complexe Mn ^{III} Cl-DHAP	81
IV. 5. Conclusion	86
IV. 6. Références du chapitre IV.....	87

Chapitre V : Applications des complexes à l'électro-catalyse

Partie A : Détections électrochimiques des ions nitrites et bromates par Cu^{II}-DHB89

V. 1. Introduction	89
--------------------------	----

V. 2. Généralités sur les éléments à analyser: nitrites et bromates.....	90
V. 2.1. Toxicité des nitrites.....	90
V. 2.2. Toxicité des bromates	91
V. 3. Expérimental	92
V. 3.1. Réactifs et appareils	92
V. 3.2. Préparation des électrodes à pâte de carbone modifiées par complexe de cuivre	92
V. 4. Résultats et discussion	93
V. 4.1. Effet de pH	93
V. 4.2. Comportement électrochimique d'électrode Cu-EPC	94
V. 4.3. Activité électrocatalytique de la Cu-EPC.....	95
V. 4.3.1. Effet électrocatalytique sur la réduction des nitrites.....	95
V. 4.3.2. Réponse ampérométrique de NO_2^- sur l'électrode modifiée Cu-EPC.....	97
V. 4.3.3. Voltammétrie d'impulsion différentielle pour la détermination des nitrites...	98
V. 4.3.4. Effet électrocatalytique sur la réduction des bromate.....	99
V. 4.3.5. Réponse ampérométrique de BrO_3^- sur l'électrode modifiée Cu-EPC.	100
V. 4.3.6. Voltammétrie d'impulsion différentielle pour la détermination des bromates.....	101
V. 4.3.7. Effet d'interférence.....	102
V. 5. Conclusion	105
V. 6. Références du chapitre V, Partie A.....	106

Partie B : Oxydation électrocatalytique des alcools par complexe de nickel Ni^{II}-DHB.....	108
V. 1. Introduction.....	108
V. 2 .expérimental.....	109
V. 2. 1. Réactifs et appareils.....	109
V. 2 .2. Modification d'électrode d'ITO par le complexe de nickel ($[\text{Ni}^{\text{II}}\text{-DHB}]^{2+}$). ...	110
V. 2. 3. Caractérisation de surface de l'électrode modifiée ..	110
V. 2. 4. Test électrocatalytique de l'électrode modifiée.....	110
V. 3. Résultats et discussion.....	110
V. 3. 1. Elaboration de l'électrode modifiée poly-$(\text{Ni}^{\text{II}}\text{-DHB})/\text{ITO}$.....	110
V. 3. 2. Caractérisation du film poly-$[\text{Ni}^{\text{II}}\text{-DHB}]^{2+}$ par AFM et EDX	112
V. 3. 3. Stabilité de l'électrode modifiée poly-$(\text{Ni}^{\text{II}}\text{-DHB})/\text{ITO}$	114
V. 3. 4. Oxydation du méthanol.....	116
V. 3. 5. Oxydation d'autres alcools aliphatiques.....	118
V. 4. Conclusion.....	120
V. 5. Références du chapitre V, Partie B.....	121
Conclusion générale et perspectives.....	124

Introduction générale

L'analyse de l'état de traces et d'ultra-traces constitue depuis de longues années un moteur de progrès important en chimie analytique. La détection des éléments traces a toute son importance dans deux domaines: l'environnement et la médecine. En effet, la présence de ces éléments dans la nature influe directement sur la santé des êtres vivants.

L'importance des éléments traces est de plus en plus reconnue, d'une part à cause de l'amélioration des techniques analytiques, d'autre part à cause de la connaissance de plus en plus accrue du rôle de ces éléments. Il est nécessaire de pouvoir les identifier et les quantifier au niveau de traces et d'ultra-traces à l'aide de méthodes d'analyses fiables, sensibles et reproductibles et si possible peu coûteuses. Le développement de nouvelles méthodes de détection et de dosage de ces espèces cibles est donc un objectif de première importance. Le choix d'une méthode dépendra en particulier de la nature du milieu étudié, du nombre d'éléments à doser et de leurs concentrations, du nombre d'analyses à effectuer, de la rapidité exigée de l'analyse, de la précision imposée au dosage et enfin de l'appareillage dont on dispose ou dont on peut disposer [1].

L'électrochimie se présente notamment comme une méthode d'analyse intéressante qui relie des mesures électriques à des paramètres chimiques. L'exploitation analytique des lois de cinétique électrochimique a trouvé écho dans un grand nombre de domaines, comme l'environnement, l'agroalimentaire, l'industrie et l'analyse biomédicale [2-4]. En effet, l'analyse en laboratoire est souvent coûteuse et nécessite beaucoup de temps (prélèvement, transport et stockage des échantillons à analyser, coût du prétraitement et de l'équipement, personnel qualifié). Ces méthodes électrochimiques présentent de nombreux avantages comparées aux méthodes spectrométriques, l'équipement étant moins coûteux et les mesures pouvant être réalisées directement sur site [5]. De plus, les techniques spectroscopiques analysent la quantité totale en analyte tandis que les techniques voltammétriques permettent d'analyser les métaux ou d'autres substrats sous différents nombre d'oxydation. Enfin, les techniques spectroscopiques ne permettent l'analyse que des métaux, des sulfures et des composés du phosphore en solution tandis que les techniques voltammétriques permettent d'analyser aussi des anions, des composés organiques et en général tout composé électroactif.

Le principe de base d'une mesure électrochimique repose sur le fait que certaines molécules ou ions peuvent échanger des électrons avec une électrode, ceci dans des conditions analytiques bien définies en particulier par le potentiel auquel cet échange a lieu [6]. Parmi les méthodes électrochimiques les plus utilisés, la voltammétrie cyclique,

l'ampérométrie et la voltammétrie à impulsion différentielle (DPV) Cette dernière technique est une méthode électrochimique précise, sensible et sélective [7], ainsi occupe une place particulière car ses applications peuvent être extrêmement variées, aussi bien dans le domaine de l'analyse minérale que dans celui de l'analyse organique [8]. La voltammétrie à impulsion différentielle a permis d'accroître les possibilités d'analyse avec des limites de détection pouvant atteindre, selon les cas, des concentrations en solution de 10^{-9} à 10^{-12} M [9].

Les anions nitrite (NO_2^-), nitrate (NO_3^-) et bromates (BrO_3^-) présentes en excès dans la nature, ces substances provoquent de sérieux problèmes environnementaux. Le besoin en détecteurs sensibles et sélectifs de ces composés est d'une importance cruciale. Ce besoin qu'entraîne la croissante sévérité des normes dans tous les domaines de chimie et biochimie (environnement, alimentation, pharmacie, sécurité domestique et industrielle...) a incité les scientifiques à développer des techniques chimiques et électrochimiques d'analyse de ces substances de plus en plus performantes.

La détermination quantitative et qualitative des alcools aliphatiques à chaîne courte, en particulier le méthanol et l'éthanol, présente un grand intérêt des chercheurs à cause de leurs diversités d'applications, notamment dans la fermentation, la production de l'hydrogène et la préparation des piles à combustibles.

Les électrodes chimiquement modifiées occupent une position importante dans l'électro-analyse et l'électro-catalyse tant par leur faible coût et leur mise en œuvre aisée que par leurs performances électrochimiques en analyses organiques et inorganiques [10, 11].

Dans le cadre de ce travail seront présentées deux nouvelles électrodes chimiquement modifiées (ECMs) par des complexes base de Schiff de métaux de transition, la première c'est une électrode à pâte de carbone modifiée par le complexe de cuivre **$\text{Cu}^{\text{II}}-(\text{N},\text{N}'\text{-bis(2,5-dihydroxybenzylidène)-1,2-diaminoéthane})$** , cette électrode est préparée par la méthode du mélange direct permettant la détermination des anions tels que les nitrites et les bromates dans l'eau. La deuxième électrode est modifiée par l'électropolymérisation de complexe de nickel **$\text{Ni}^{\text{II}}-(\text{N},\text{N}'\text{-bis(2,5-dihydroxybenzylidène)-1,2-diaminoéthane})$** sur électrode d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO), cette électrode modifiée est testée à l'électro-catalyse des alcools aliphatiques en particulièrement le méthanol, l'éthanol et le 2-méthyl-1-propanol.

Ce manuscrit est composé de cinq chapitres.

Le premier chapitre, présente un rappel bibliographique sur la préparation des bases de Schiff. Ainsi, une mise au point non exhaustive sur les complexes bases de Schiff symétriques est décrite, suivie par des travaux récents concernant la synthèse et l'identification des complexes base de Schiff symétriques et leurs applications dans le domaine de la catalyse et de l'électro-catalyse.

Les méthodes de caractérisations spectroscopiques, morphologiques et électrochimiques sont regroupées dans le deuxième chapitre.

Les modes opératoires de la synthèse réalisée ainsi que les caractérisations physico-chimiques et l'identification structurale de nouveaux complexes mononucléaires de nickel, cuivre et manganèse obtenus avec les ligands de type N_2O_2 tétradentâtes symétriques sont regroupés dans le troisième chapitre de ce manuscrit.

Nous présenterons au chapitre IV les résultats de l'étude du comportement électrochimique des complexes pour la détermination de leurs caractéristiques électrochimiques.

Enfin, le cinquième chapitre est divisé en deux parties, la première partie est consacrée à la détermination des nitrites et bromates dans un milieu acide ($pH = 2$) à l'aide d'une électrode à pâte de carbone (EPC) modifiée par le complexe de cuivre ($[Cu^{II}\text{-DHB}]^{2+}$), cette électrode est préparée par la méthode de mélange direct. Nous avons étudiés dans la deuxième partie l'électropolymérisation de complexe base de Schiff tétradentâte de nickel ($[Ni^{II}\text{-DHB}]^{2+}$) sur des électrodes d'ITO, ainsi que l'applications des ces électrodes modifiées dans les réactions d'électro-oxydation des alcools aliphatiques dans un milieu basique ($pH = 12$).

Références de l'introduction générale

- [1] M. Pinta. "Méthodes physico-chimiques utilisées dans la détermination des traces", *Extrait de la revue du GAMS*, **2** (1965) 179.
- [2] J. Castillo, S. Gáspár, S. Leth, M. Niculescu, A. Mortari, I. Bontidean, V. Soukharev, S.A. Dorneanu, A.D. Ryabov, E. Csöregi, *Sens. Actuat. B*, **102** (2004) 179.
- [3] I.J. Allan, B. Vrana, R. Greenwood, G.A. Mills, B. Roig, C. Gonzalez, *Talanta*, **69** (2006) 302.
- [4] C. Spegel, A. Heiskanen, L.H.D. Skjolding, J. Emnéus. *Electroanalysis*, **20** (2008) 680.
- [5] M.-L. Tercier, J. Buffle, F. Graziottin, *Electroanalysis*, **10** (1998) 355.
- [6] P. Brossier, L. Authier, M. Dequaire, C. Grossiord, F. Vienney, *Immuno-analyse & Biologie spécialisée*, **19** (2004) 121.
- [7] R.J.C. Brown, M.R. Roberts, D.J.L. Brett, *Analy. Chimi. Acta*, **635** (2009) 1.
- [8] P.A.M. Farias, A.K. Ohara, I. Takase, S.L.C. Ferreira, J.S. Gold, *Talanta*, **40** (1993) 1167.
- [9] D. Hauchard, "Polarographie-techniques polarographiques en analyse", *Techniques de l'Ingénieur*, **2135** (2008) 1.
- [10] S.A Ozkan, *Pharmaceutical Analysis*, **5** (2009) 127.
- [11] C. Urbaniczky, K. Lundstrom, *J. Electroanal. Chem.*, **167** (1984) 169.

Chapitre I

Etude bibliographique

I. 1. Introduction

On présentera dans ce, dans un premier temps, un rappel théorique sur les ligands bases de Schiff et leurs complexes correspondants. Dans un deuxième temps, un rappel bibliographique sur les principaux travaux et les études concernant la synthèse chimique des ligands bases de Schiff et leurs complexes avec les ions de métaux de transition comme (Ni, Cu, Fe...) ainsi que leurs caractérisation par les différentes méthodes d'analyse; spectroscopiques et électrochimiques. Aussi un aspect théorique sur les électrodes chimiquement modifiées (ECMs) et les différents types de transducteurs électrochimiques servant à la détection des polluants souvent présents dans l'eau tels que les nitrates, nitrites, bromates et iodates...etc.

I. 2. Généralités

I. 2. 1. Définition d'une base de Schiff

Une base de Schiff est définie comme tout produit comportant une fonction imine dont l'un des constituants sur le carbone ou sur l'azote, est un groupement aromatique [1]. Ce produit résulte de la réaction entre un azote nucléophile provenant d'une amine primaire et un composé carbonyle, suivie de l'élimination d'une molécule d'eau selon le schéma réactionnel suivant:

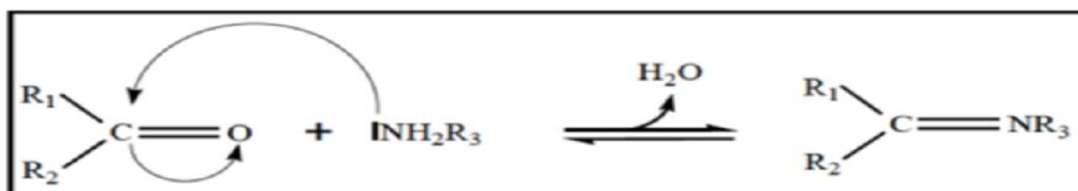


Schéma I. 1. Réaction générale de formation d'une base de Schiff [1].

Les bases de Schiff les plus étudiées, sont obtenues par condensation de salicylaldéhyde ou de ses dérivés avec une diamine selon le schéma I. 2 suivant:

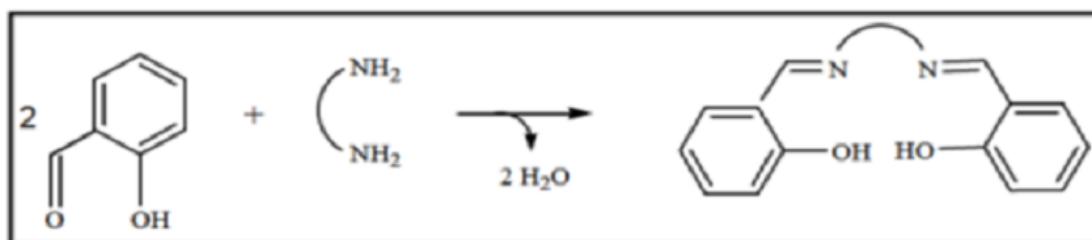


Schéma I. 2. Réaction entre le salicylaldéhyde et une diamine [2].

Ces ligands symétriques ont été décrits avec différents substituants en ortho et en para des fonctions phénol ainsi qu'avec des connecteurs variés [2]. Par extension les complexes correspondants sont appelés des complexes symétriques, ils sont connus pour être de bons chélateurs de métaux [3-5]. En effet, la déprotonation des deux fonctions phénol du ligand fournit deux charges négatives, ce qui permet d'obtenir des complexes neutres à partir de dications. D'autre part les ligands bases de Schiff tétradentates sont les plus étudiées en vue de l'obtention des complexes car elles présentent une grande habilité à coordonner les ions métalliques, et les complexes ainsi formés s'avèrent être stabilisés par leurs structures relatives.

I. 2. 2. Définition d'un complexe base de Schiff

Un complexe est un édifice polyatomique qui est constitué d'un cation métallique central, entouré d'ion(s) ou de molécule(s) associés à l'atome central par des liaisons chimiques ou des liaisons de coordinence. Nous utilisons aussi le terme composé de coordination pour caractériser les complexes. Certains complexes constitués un ou plusieurs centres métalliques comme il est exposés dans les Schémas donnés ci-dessous:

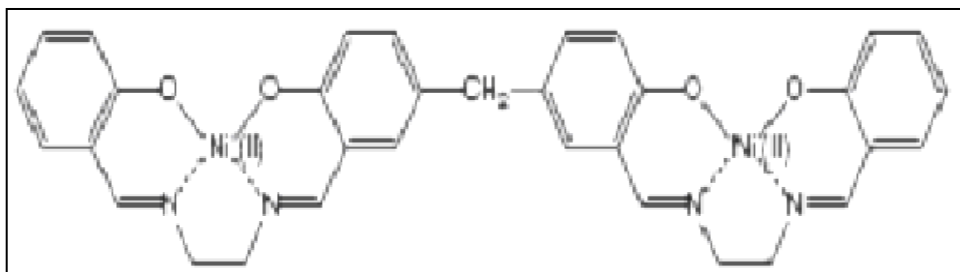


Schéma I. 3. Complexe binucléaire de **Ni (II)** [6, 7].

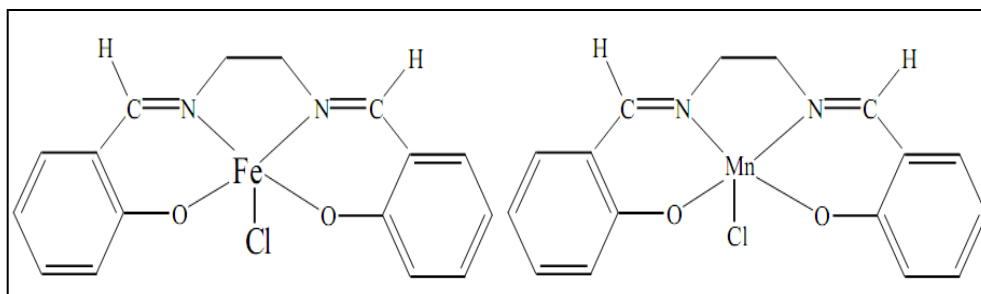


Schéma I. 4. Complexes mononucléaire de **Fe (III)** et **Mn(III)** [8].

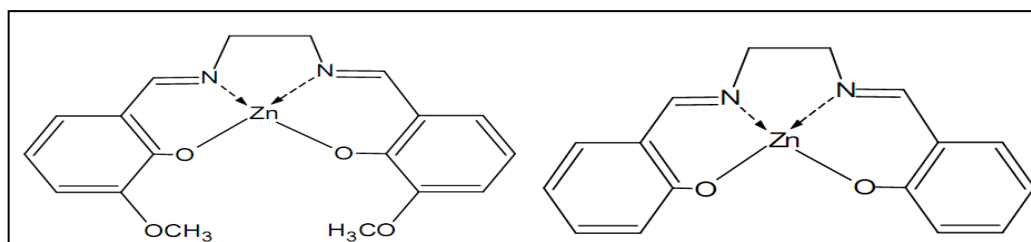


Schéma I. 5. Structure des complexes de base de Schiff symétrique du zinc.

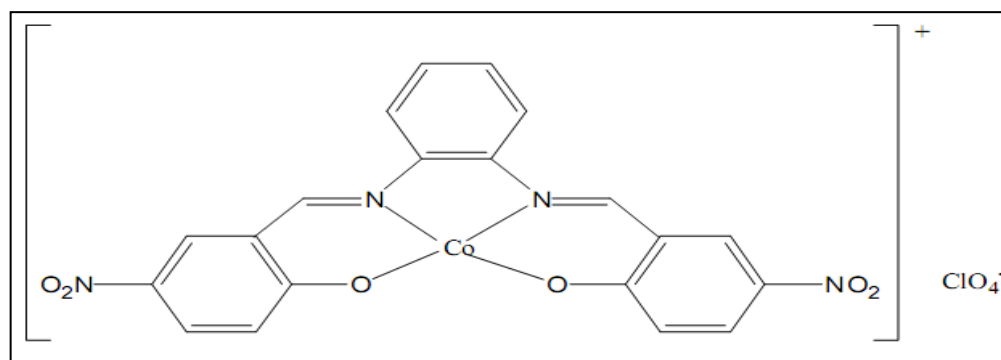


Schéma I. 6. Complexe base de Schiff de cobalt [9].

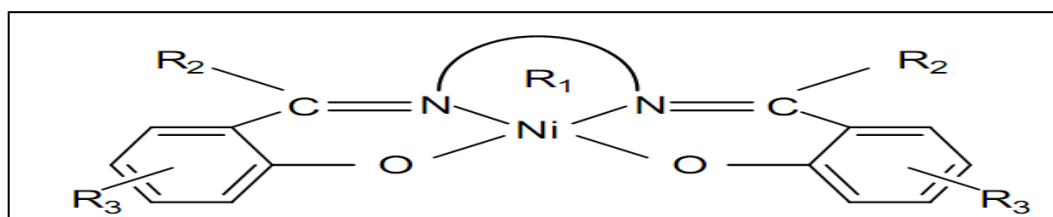


Schéma I. 7. Structure de complexes de Ni(II) [10].

Complexe Bases de Schiff	R ₁	R ₂	R ₃
- [Ni (salen)]	CH ₂ CH ₂	H	H
- [Ni (salpd)]	CH ₂ CH ₂ CH ₂	H	H
- [Ni (salbd)]	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂	H	H
- [Ni (salph)]	Phényle	H	H
- [Ni (salophCl ₂)]	4,5-Dichlorophenyl	H	H

Nature des substituants utilisés.

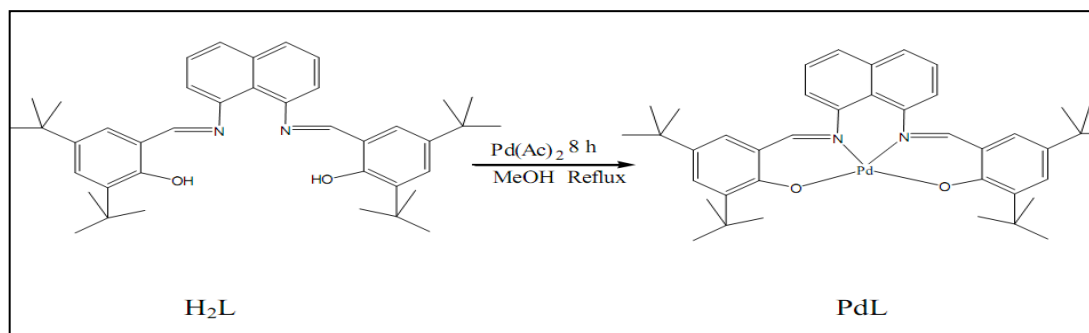


Schéma I. 8. Structure de complexe base de Schiff de palladium [11].

I. 2. 3. Les électrodes chimiquement modifiées (ECMs)

I. 2. 3. a. Définition

Le contrôle des propriétés physiques et chimiques de l'interface électrode/électrolyte permet d'améliorer, voire de contrôler la réactivité et la sélectivité d'une réaction électrochimique. Ce contrôle est en particulier rendu possible par une modification de l'électrode, en immobilisant irréversiblement une espèce chimique à sa surface. L'électrode ainsi modifiée acquiert les propriétés chimiques et électrochimiques du système immobilisé (molécule simple, assemblage moléculaire, matériau macromoléculaire, matériau hybride organique-inorganique, etc.).

Le terme général d'électrode chimiquement modifiée (ECM) [12] désigne toute électrode à la surface de laquelle une espèce chimique aux propriétés spécifiques (groupe rédox, catalyseur, photosensibilisateur, complexant, colorant, etc.) a été délibérément fixée. Les pionniers dans ce domaine ont été Lane et Hubbard [13] qui, en 1973, ont démontré l'influence importante de la modification d'électrodes de platine, par adsorption de dérivés éthyléniques, sur la cinétique de réactions électrochimiques. A la suite de ces premiers travaux, les méthodes qui ont été d'abord développées pour préparer des ECMs ont fait appel à l'adsorption ou la fixation covalente (greffage) de molécules simples, conduisant à la modification de la surface de l'électrode par une monocouche de réactif. Cependant, la technique de modification d'électrodes qui a été la plus développée depuis la fin des années 70 est celle basée sur le dépôt de multicouches de réactif, opération généralement réalisée par l'adsorption de films de polymères à la surface de l'électrode, qui permet d'obtenir de véritables matériaux moléculaires d'électrode de structure tridimensionnelle. Ces modifications peuvent être en particulier réalisées soit par adsorption d'un polymère synthétisé par voie chimique, soit par

électropolymérisation d'un monomère. Toutes ces méthodes de modification d'électrodes, ainsi que les diverses techniques de caractérisation et les multiples applications potentielles des ECMs, ont fait l'objet d'excellentes revues exhaustives [14, 15]. Il faut aussi noter que, malgré la grande popularité des électrodes modifiées par des films de polymères, le greffage de monocouches d'espèces chimiques à la surface d'électrodes a récemment connu un fort regain d'intérêt. Il s'agit en particulier de la technique d'auto-assemblage sur électrode d'or de dérivés contenant une fonction thiol ou disulfure [16]. Le greffage sur électrode de carbone par oxydation ou réduction électrochimique de diverses fonctions organiques est aussi actuellement l'objet d'un nouvel intérêt [17].

Dans ce contexte, les ECMs sont une voie prometteuse pour la conception de systèmes analytiques pour la détection des divers polluants de l'eau potable, parmi eux on peut citer les nitrates, bromates, nitrites et iodates...etc.

I. 2. 3. b. Intérêt des ECMs

Les électrodes chimiquement modifiées permettent le développement de procédures analytiques utilisant des réactifs immobilisés (molécules complexantes, matériau d'électrode anionique ou cationique...). Un des avantages de ces systèmes est qu'ils nécessitent l'utilisation d'un minimum de quantité de réactifs qui sont souvent coûteux, pour réaliser telles analyses. Un autre avantage est la sélectivité des ECMs. En effet, par un choix judicieux du réactif immobilisé, il est possible de contrôler la sélectivité de l'analyse en opérant préférentiellement au voisinage du de zéro en potentiel. De plus, les ECMs permettent d'augmenter la sensibilité grâce à l'usage de la préconcentration lorsque l'investigation s'effectue sur des traces se trouvant à la limite de la détection de la méthode utilisée. Pendant cette étape d'accumulation, l'espèce cible est préconcentrée dans un petit volume à la surface de l'électrode, ce qui permet de mesurer de très faibles concentrations. L'étape de préconcentration est aussi une étape de séparation, extrayant l'espèce cible du milieu. Cette étape est semblable à la préconcentration électrolytique [18] employée lors de la technique de redissolution anodique ou cathodique sur électrode conventionnelle. Mais, dans le cas des ECMs, elle présente l'avantage d'être réalisée en circuit ouvert.

Ainsi, par leur capacité à concentrer sélectivement ou spécifiquement les cations ou sels métalliques, et à collecter ces espèces à la surface de l'électrode, l'utilisation des

ECMs est très séduisante pour l'analyse de traces par différentes méthodes électrochimiques : Voltammétrie cyclique, voltammétrie à impulsion différentielle et voltammétrie à balayage carré, en particulier.

Il faut toutefois noter que pendant l'analyse voltammétrique l'espèce cible peut ne pas être redissoute dans la solution d'analyse et l'électrode modifiée doit alors être régénérée chimiquement afin d'être de nouveau utilisable.

Le tableau **I. 1** compare cette approche avec la méthode voltammétrique par redissolution sur électrode solide conventionnelle.

Tableau I. 1. Comparaison entre la voltammétrie par redissolution conventionnelle et de la technique «ECM et préconcentration».

Techniques	Voltammétrie par redissolution (Stripping Voltammetry)	ECM et préconcentration (Accumulating CME)
Etape de préconcentration	Electrolytique, par formation d'un amalgame ou d'un sel insoluble avec l'électrode.	Chimique (quelques fois combinée avec une électrolyse).
Mesure voltammétrique	Anodique ou cathodique.	Anodique ou cathodique.
Redissolution de l'espèce cible	Oui.	Pas toujours.
L'électrode peut-elle être réutilisée ?	Oui, mais il est préférable que la surface de l'électrode soit renouvelée.	Oui, mais elle peut nécessiter une étape de régénération chimique.

Les ECMs représentent donc l'interface indispensable entre l'échantillon et la mesure; de cette façon, elles permettent de contrôler la sélectivité, d'augmenter la sensibilité et leur méthode de préparation va influencer la stabilité du système.

I. 2. 3. c. Les différents types d'électrodes chimiquement modifiées

I. 2. 3. c. i. Les électrodes à pâte de carbone chimiquement modifiées

Les électrodes à pâte de carbone (EPC) sont un exemple d'électrodes composites, fabriquées à partir d'une mixture de plusieurs composés. Cette méthode a été décrite pour la première fois par Adams en 1958 [19]. Les EPCs sont préparées en mélangeant de la poudre de carbone avec un liant adapté comme de la paraffine liquide ou de la graisse de silicone. La pâte mixée est ensuite mise en forme dans un corps d'électrode, comme une seringue en plastique ou un tube de verre. Une électrode modifiée à pâte de carbone (EPCCM) est obtenue par ajout d'un réactif chimique à la mixture [20, 21]. La surface d'une telle électrode peut être renouvelée par essuyage léger.

I. 2. 3. c. ii. Les électrodes chimiquement modifiées par autoassemblage ou greffage

La modification d'une surface d'or par des monocouches auto-assemblées a suscité beaucoup d'intérêt depuis la première publication, en 1983 (Nuzzo et Allara [22]), décrivant cette technique d'immobilisation. La formation de monocouches auto-assemblées est réalisée spontanément par simple trempage d'une électrode d'or dans une solution contenant un dérivé thiol ou disulfure. Comme la modification par adsorption, cette technique permet d'obtenir un recouvrement maximal d'une fine monocouche. De nombreuses revues traitent de l'application de ce type d'électrode chimiquement modifiée en électrochimie analytique [23-25].

Les électrodes à base de silice peuvent aussi être modifiées chimiquement par greffage de silanes. En effet, les matériaux à base de silice présentent de nombreux avantages (capacité d'adsorption, propriétés acido-basiques, stabilité thermiques) qui peuvent être exploités lors de l'étape de préconcentration des ions métalliques. Une grande variété de groupements chimiques peut ainsi être greffée, permettant ainsi d'obtenir un large éventail de propriété de surface [26].

I. 2. 3. c. iii. Les électrodes solides chimiquement modifiées par un film polymérique

La modification d'une électrode solide par un film de polymère permet de former des multicouches d'espèces actives à sa surface. Typiquement, les polymères utilisés pour la modification chimique d'électrode ont un groupement électrochimiquement ou chimiquement actif, comme par exemple des sites rédox ou chélatants. Nous avons choisi de résumer brièvement ici uniquement le cas des électrodes modifiées par des polymères conducteurs. Tous les polymères conjugués possédant des propriétés de

reconnaissance moléculaire peuvent être divisés en plusieurs catégories suivant leur structure de base comme le montre dans le schéma I. 9. Dans les structures Ia et Ib, le groupement récepteur est lié de façon covalente mais non flexible au squelette polymérique, alors que dans la structure II le groupement récepteur possède plusieurs degrés de liberté vis-à-vis du squelette polymérique. Les structures III à VI ont des subsituants rédox ou/et récepteur liés aussi de façon flexible au film polymérique. Dans la structure VII, le récepteur est un contre ion inséré à l'intérieur du film polymérique sans création de liaison covalente avec le polymère [27].

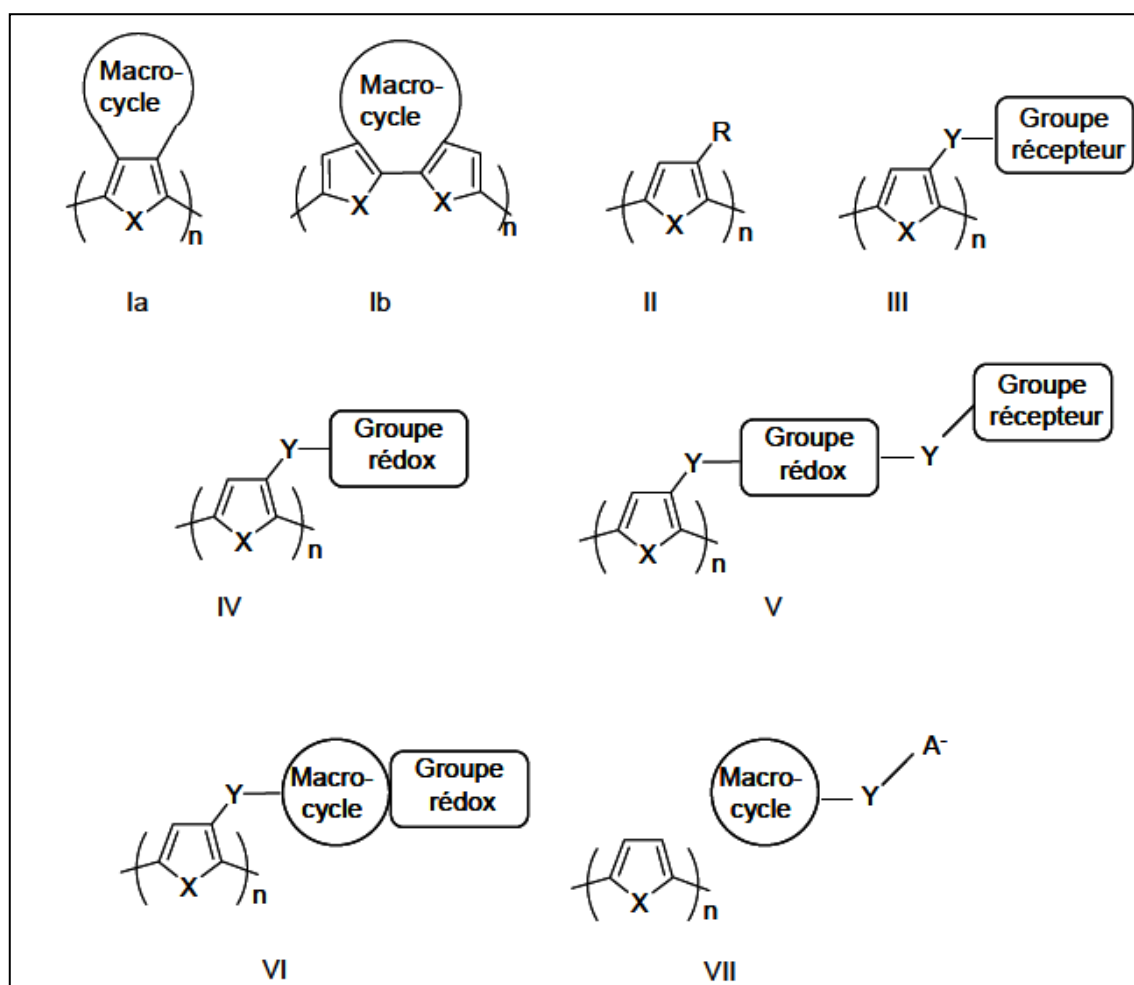


Schéma I. 9. Structures générales de polymères conjugués possédant des propriétés de reconnaissance. $X = N, S$ ou $CH=CH$; $Y =$ espaceur [27].

Beaucoup de revues exposent les progrès effectués dans l'élaboration de films polymériques conducteurs [20]. Une multitude de groupes fonctionnels peuvent être liés à l'unité pyrrolique [28] et de nombreuses applications de ces électrodes chimiquement

modifiées sont alors possibles [29]. Wallace a développé plus particulièrement leur utilisation en analyse de contrôle pour l'environnement [30].

I. 2. 4. Capteurs électrochimiques

Nous allons classer les capteurs électrochimiques selon leur mode de transduction: ampérométrique, potentiométrique ou conductimétrique comme dans le schéma I. 10. Les capteurs potentiométriques et ampérométriques sont les plus répandus mais il y a peu de travaux portant sur les capteurs conductimétriques. Toutefois, depuis les années 1980s, les capteurs conductimétriques commencent à être à leur tour de plus en plus utilisés compte tenu de leur facilité d'élaboration.

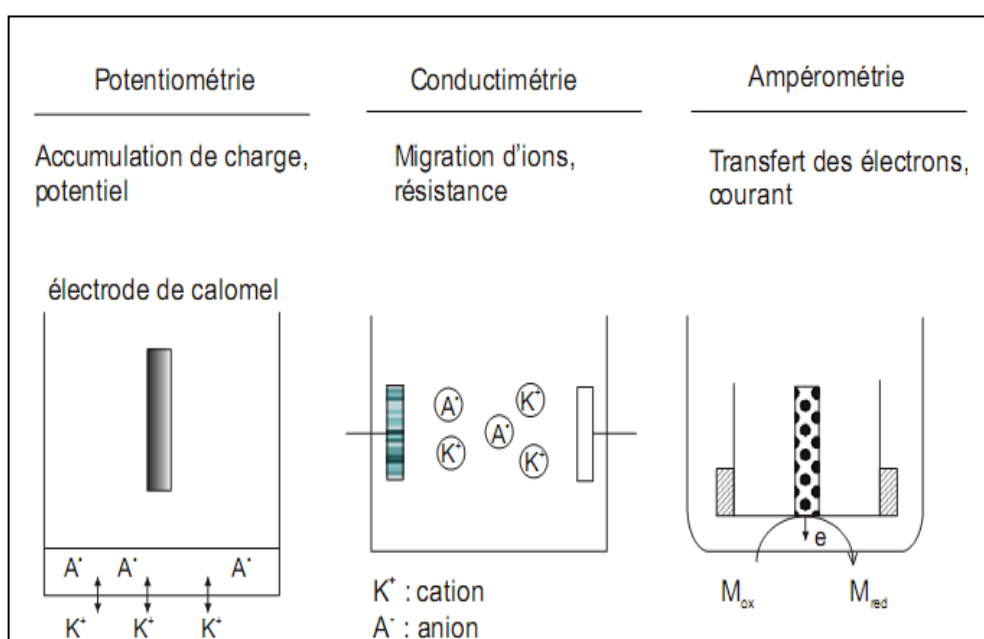


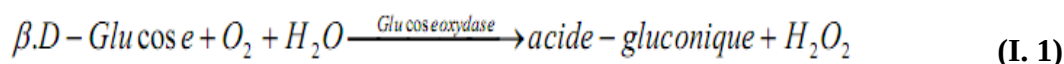
Schéma I. 10. Détection électrochimique

I. 2. 4. 1. Capteurs ampérométriques

L'ampérométrie est une technique qui repose sur la détermination de l'intensité de courant qui traverse une cellule électrochimique à un potentiel imposé. Elle est fonction de la concentration des corps électroactifs qui seront oxydés ou réduits à une électrode indicatrice, la seconde étant en général une électrode de référence. Il est donc possible, après étalonnage, de déterminer la concentration de certains corps présents, par la mesure de l'intensité.

Il existe trois générations de capteurs ampérométriques.

Dans la première génération de biocapteurs ampérométriques développé par L. Clark [31] (Schéma I. 12), l'analyte enzymatiquement généré est directement oxydé ou réduit au niveau de l'électrode. Par exemple dans le cas où le biorécepteur est le glucose oxydase (GOD), la réaction rédox du glucose est donnée par l'équation I. 1.



D'après cette réaction on voit que, le capteur peut mesurer soit la consommation d'oxygène, soit la production d'eau oxygénée, schéma I. 11 [32, 33].

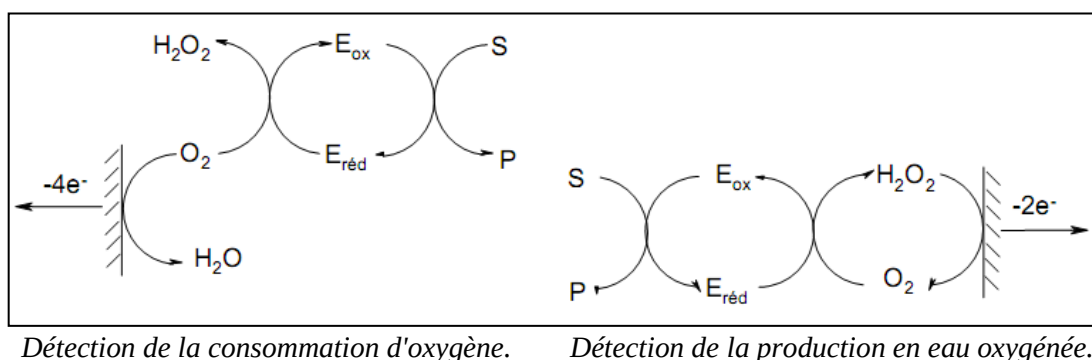


Schéma I. 11. Capteurs ampérométriques de première génération.

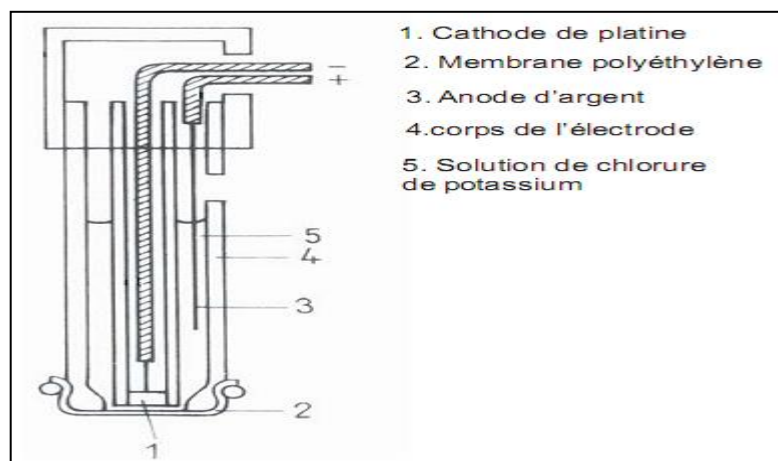


Schéma I. 12. Biocapteur de type de Clark [31].

La deuxième génération de biocapteurs ampérométriques, schéma I. 13, a été développée pour réduire les phénomènes d'interférences en abaissant le potentiel de détection des espèces électroactives. M est le médiateur sous forme oxydée (ox) ou réduite (réd).

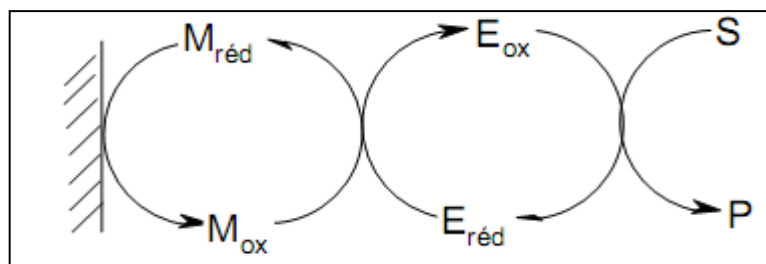
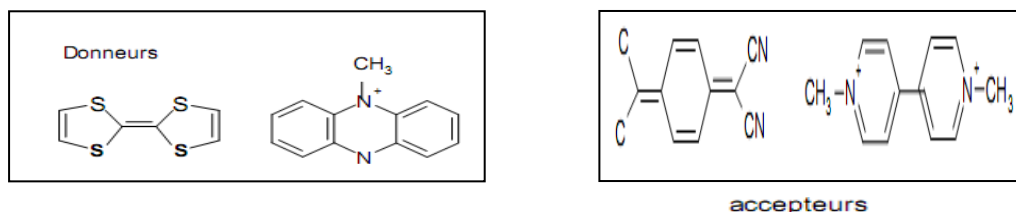


Schéma I. 13. Biocapteur ampérométrique de deuxième génération.

Pour ce faire on utilise des médiateurs rédox artificiels [34, 35] comme le ferrocène, les quinones, le ferricyanure, le phénazine-méthosulfate, le tétrathiafulvalène (TTF), et le tétracyanoquinodiméthane (TCNQ), schéma I. 14. Ces médiateurs peuvent être simplement absorbés à la surface de l'électrode, emprisonnés dans les mailles du polymère [36, 37], du sol-gel [38, 39] ou greffés sur celui-ci.



Tétracyanoquinodiméthane (TCNQ), Méthylviologène (MV²⁺), Tétrathiafulvalène (TTF), N-méthylphénazinium (NMP⁺)

Schéma I. 14. Médiateur sous forme réduite (donneur) ou oxydée (accepteur).

Enfin, en troisième génération de capteur est, schéma I. 15. Dans cette génération, l'agent modificateur est directement (enzyme dans les biocapteurs) connectée à l'électrode afin de simplifier le transfert d'électrons. Ce système permet alors s'affranchir des problèmes d'interférences rencontrés lors de dosage dans des milieux complexe [40, 41].

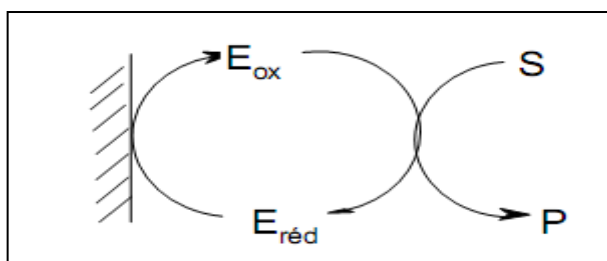


Schéma I. 15. Transfert d'électron du capteur troisième génération.

L'ampérométrie est le mode le plus utilisé pour les capteurs électrochimiques ou biocapteurs enzymatiques. La majorité des dispositifs commercialisés [42-46] sont des électrodes ampérométriques.

De nombreux brevets ont été déposés sur ce type de biocapteurs et les applications sont très variables [47-50]. Des exemples de biocapteurs ampérométriques à base d'enzymes servant à la détection des polluants dans l'eau sont présentés dans le tableau I. 2.

Tableau I. 2. Exemples des capteurs ampérométriques pour la détection des polluants.

Electrode	Modificateur	Produits détectés [limites de détection]	Réf.
Micro-électrode de verre/SCE/Pt	Tyrosinase	3,4-dichlorophénol, Chloroisopropylphenylcarbamate, 3-chloroaniline : [4 μ M, 2 μ M, 2 μ M]	51
		Diazinon, dichlovos : [5 μ M, 75 nM]	52
Electrode d'oxygène de type de Clark	PPD	Malathion, parathionméthyl, paraoxon : [5 nM, 2 nM, 5 nM]	53
Paire de Platine	ADDE	Dithiocarbamate : [5 nM]	54
Electrode d'or	PEDOT	Nitrites: [0.1 μ M]	55
Electrode de palladium	OGR	Nitrites: [15.64 nM]	56
Cu-NDs	OGR	Nitrites: [0.40 μ M]	57
Cu/CNTMC	CS	Nitrites: [0.024 μ M]	58
Co ₃ O ₄	OGR	Nitrites: [0.14 μ M]	59
EPC	[Cu-DHS] ⁺²	Nitrites: [0.05 μ M] Bromates: [0.01 μ M]	Notre travail

Abréviation dans le tableau I. 2: ECS: Electrode Calomel Standard, PPD: Phosphatase acide, ADDE: Aldéhyde déshydrogénase, PEDOT: Poly-(éthylènedioxythiophène), OGR: Oxide Graphène Réduit, CNTMC: Carbone nanotube multicouches, CS: Chitosan. EPC: Electrode à pate de carbone.

I. 2. 4. 2. Capteurs potentiométriques

La potentiométrie est une méthode électrochimique basée sur la mesure de la différence de potentiel entre une électrode de mesure et une électrode de référence. La détermination des potentiels des électrodes permet de mesurer directement la concentration de l'analyte à doser.

Dans ce type de système, un équilibre local est établi à la surface du capteur et conduit à la génération d'un potentiel proportionnel au logarithme de la concentration (activité) de l'échantillon selon la loi de Nernst (équation **I. 2**):

$$E_P = E^{\circ}_{\text{Ox/Red}} + (RT/nF) * \ln a_{\text{Ox}}/a_{\text{Red}} \quad (\text{I. 2})$$

Où E_P représente le potentiel du couple rédox; $E^{\circ}_{\text{Ox/Red}}$ le potentiel normal standard du couple rédox; R la constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$); $a_{\text{Ox}}/a_{\text{Red}}$ le rapport de l'activité de l'espèce déterminant le potentiel à l'état oxydé et à l'état réduit; T la température absolue en Kelvin.

1. 2. 4. 3. Capteurs conductimétriques

La conductimétrie est une technique électrochimique alternative à l'ampérométrie et à la potentiométrie [60]. La conductimétrie permet de mesurer les variations (consommation ou production) d'espèces chargées générées au cours des réactions.

La conductance d'un corps est donnée par l'équation **I. 3**:

$$G = \gamma * A/\lambda \quad (\text{I. 3})$$

La constante γ (en S.cm^{-1}) qui est la constante caractéristique d'un produit connu, est la conductance ou conductivité spécifique; A/λ (en cm) la constante géométrique de la cellule.

La mesure de la conductance d'un électrolyte s'effectue en immergeant dans la solution une cellule de mesure comprenant deux électrodes dont la surface A et la longueur λ sont données. L'étalonnage ou le contrôle de la cellule sont effectués en mesurant sa conductance G_e pour un électrolyte de conductivité γ_e connue: $k = G_e/\gamma_e$. Lorsque l'on connaît la constante de conductivité de la cellule k , on peut déterminer la conductivité γ d'un électrolyte quelconque, en mesurant la conductance G de la cellule immergée dans cette électrolyte: $\gamma = G/k$.

Cependant, des nombreux brevets récents montrent de nouvelles approches dans le développement des biocapteurs conductimétriques notamment dans le domaine biomédical pour la détermination du glucose dans le sang et l'urine. Par exemple un biocapteur proposé par C. Toshiba [61] dans lequel on a mis une membrane semi-conductrice de polyacétylène dopé de sels d'iode entre deux électrodes. Dans ce biocapteur, un mélange de deux enzymes de glucose oxydase et de peroxydase ont été immobilisée sur cette membrane polymérique. En présence du glucose, la réaction catalysée par les enzymes conduit à un changement de conductance de la membrane. Par ailleurs, la structure proposée dans le travail de K. W. J. Hu et P. O. Vogelhut [62] utilise une matrice de polypyrrole tétrachlororuthénate étalée sur une électrode en or dans laquelle est immobilisée du glucose oxydase. Le biocapteur de M. Kuroda et H. Osaxa [63] utilisant l'enzyme creanine deaminase permet la détermination de la créatinine, un des paramètres qui permet d'estimer le fonctionnement de rein.

I. 3. Exemples sur les applications des complexes bases de Schiff en électrocatalyse

La contamination de l'environnement par des différents polluants tels que les nitrites, bromates, iodates...etc. est actuellement un problème majeur. Il en résulte une demande croissante en moyens d'analyse de ces polluants, en particulier dans les milieux naturels (nappes souterraines, rivières et lacs), car il est nécessaire de pouvoir identifier les polluants chimiques présents dans l'environnement et de les quantifier au niveau de traces et d'ultra-traces à l'aide de méthodes d'analyses fiables, sensibles et reproductibles et si possible peu coûteuses. Parmi ces méthodes l'utilisation des électrodes chimiquement modifiées par des complexes bases de Schiff comme catalyseurs ou détecteurs ampérométriques sont très intéressants, comme est notifié ci-dessous:

En 2009, Xiu-Li Wang et coll. [64] ont élaboré une électrode à pate de carbone modifiée par complexe de cuivre ($\text{Cu}_2\text{-EPC}$) $[\text{Cu}_2(\text{bpp})(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, [bpp = 1,3-bis(4-pyridyl)propane]. Ces travaux ont étudiés la réduction électrocatalytique des ions nitrites (Figure I. 1) et bromates (Figure I. 2) dans une solution tampon phosphate à pH 2.

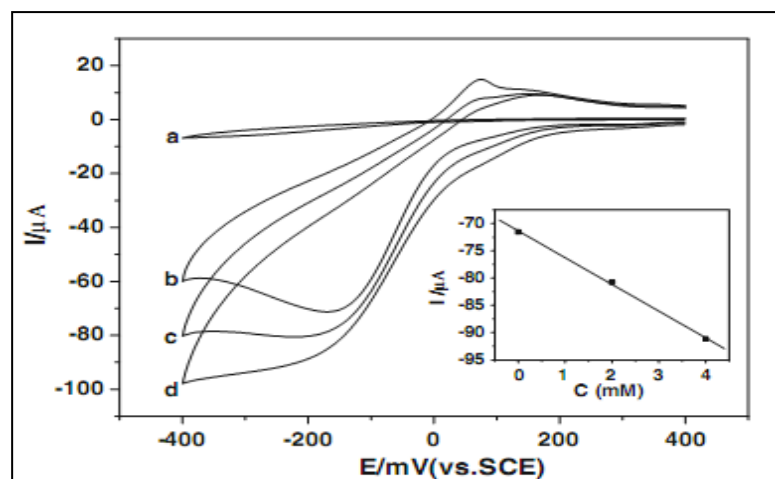


Figure I. 1. Voltammogrammes cycliques d'électrode EPC dans une solution tampon phosphate pH 2 contenant 2 mM NaNO_2 (a) et $\text{Cu}_2\text{-EPC}$ dans une solution tampon phosphate contenant des concentrations de NO_2^- : 0.0 (b), 2.0 (c), 4.0 (d). $v = 80 \text{ mV/s}$.

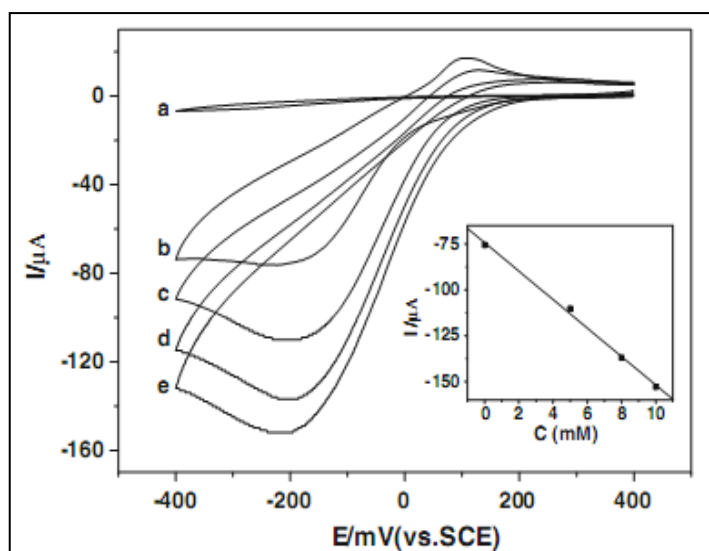


Figure I. 2. Voltammogrammes cycliques d'électrode EPC dans une solution tampon phosphate pH 2 contenant 2 mM KBrO_3 (a) et $\text{Cu}_2\text{-EPC}$ dans une solution tampon phosphate contenant des concentrations de BrO_3^- : 0.0 (b), 5.0 (c), 8.0 (d), 10 (e). $v = 100 \text{ mV/s}$. Encadré: variation des courants cathodiques en fonction de la concentration des bromates.

Abdollah Salimi et coll. [65] ont synthétisé des multicouches de carbone nanotube utilisé comme matrice d'incorporation de complexe base de Schiff de vanadium à la surface de carbone vitreux (V-CNTMC-CV), la réponse voltammétrique d'électrode de carbone vitreux modifiée par V-CNTMC est illustrée dans la Figure I. 3b puis leur application à la détection limite des ions iodates, periodates, bromates et nitrites (Figure I. 4).

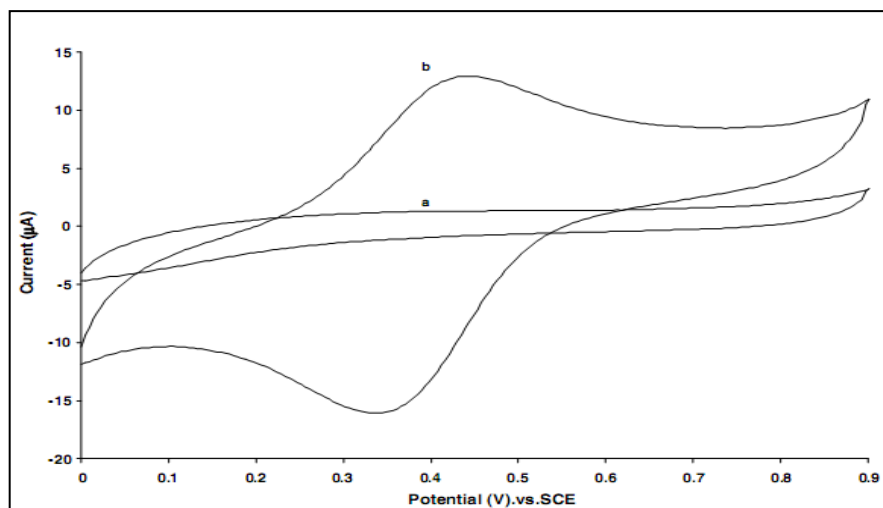


Figure I. 3. (a) Réponse voltamétrique d'électrode de carbone vitreux modifiée par CNTMC, (b) carbone vitreux modifiée par V-CNTMC, dans une solution tampon phosphate pH 2, $\nu = 100$ mV/s.

Ces travaux ont montré que les réponses ampérométriques des periodates, iodates, nitrites et bromates sont obtenus au même potentiel 0.3 V dans une solution tampon phosphate pH 2 au cours de l'injection individuelle de ces oxoanions.

Les paramètres analytiques des anions détectés par l'électrode de carbone vitreux modifiée par V-CNTMC sont résumés dans le tableau I. 3.

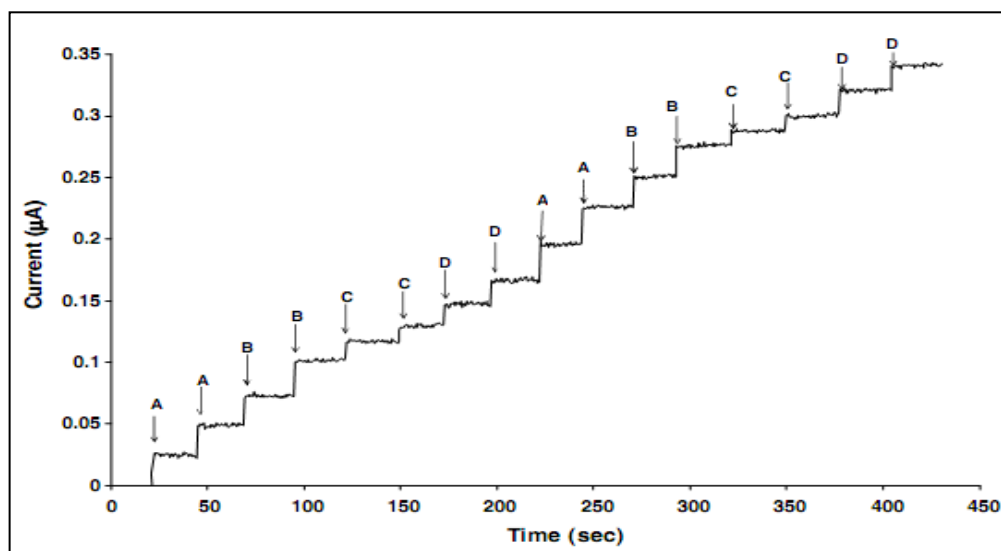


Figure I. 4. Réponses ampérométriques de réduction de periodates, iodates, nitrites et bromates sur V-CNTMC-CV dans une solution tampon phosphate pH 2 au cours de l'injection de $1 \mu\text{M}$ de periodates et iodates (A) et (B), (C) et (D) $10 \mu\text{M}$ de nitrites et bromates respectivement, $E = 0.25$ V/ ECS, $w = 2000$ t/min.

Tableau I. 3. Paramètres analytiques des anions détectés.

Substrats	D (cm ² s ⁻¹)	K _{cat} (M ⁻¹ s ⁻¹)	LD (μM)	Linéarité de concentration	Sensibilité
IO ₄ ⁻	1.08.10 ⁻⁵	8.4.10 ³	0.5	0.5 (μM)-0.1 (mM)	23.5
IO ₃ ⁻	1.89.10 ⁻⁵	8.83.10 ³	0.35	0.5 (μM)-0.5 (mM)	23.4
NO ₂ ⁻	5.64.10 ⁻⁵	6.03.10 ³	2.5	2.5 (μM)-4 (mM)	0.9
BrO ₃ ⁻	3.62.10 ⁻⁵	3.9.10 ³	2.0	2 (μM)-0.8 (mM)	2.0

En 2008 Reza Ojan et coll. [66] ont préparé une électrode à pate de carbone (EPC) à base de complexe de Cu(II)-hexacyanoferrate (CuHCF) est appliquée à la réduction électrocatalytique des nitrites dans une solution aqueuse de KNO₃ (0.1 M), comme est notifié ci-dessous:

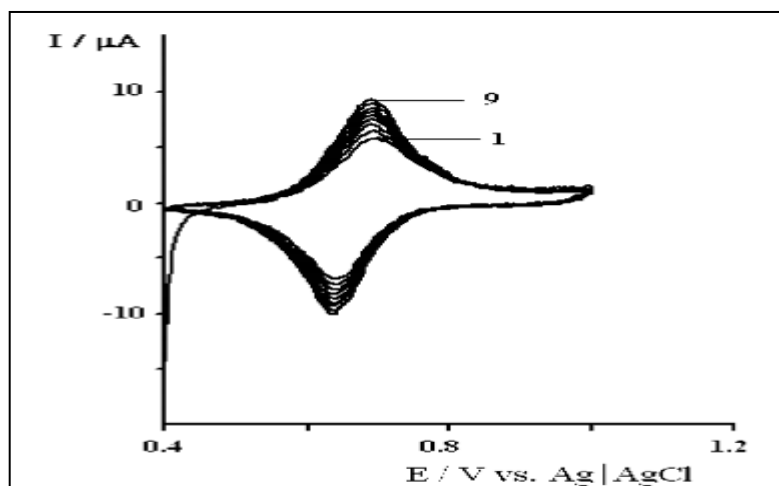


Figure I. 5. Voltammogrammes cycliques d'une électrode CuHCF/EPC dans une solution aqueuse KNO₃(0.1M), $\nu = 50$ mV/s.

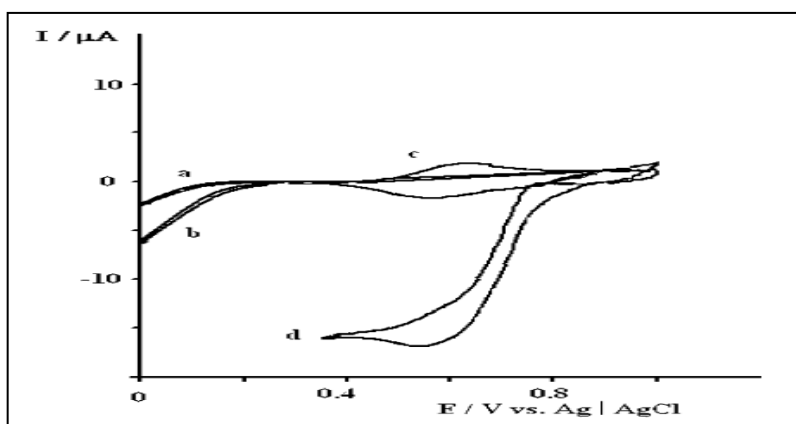


Figure I. 6. Voltammogrammes cycliques d'EPC en absence (a) et en présence (b) de 0.1 mM de nitrite, CuHCF/EPC en absence (c) et en présence (d) de 0.1 mM de nitrite, $\nu = 50$ mV/s.

Ces travaux ont montrés que les courants de pics cathodiques (I_{p_c}) du couple rédox $[Cu(II)-CN-Fe(III)]/Cu(II)-CN-Fe(II)]$ augmentent avec la croissance de concentration de nitrites et la disparition des courants de pics anodiques (I_{p_a}) correspondants, ces résultats indiquent que les nitrites sont réduits par le médiateur rédox immobilisé sur la surface de l'électrode EPC par mécanisme électrocatalytique (Figure I. 6).

A. Ramachandraiah et coll. [67] ont synthétisé des ligands tétradentates 4,4'-bis(salicylidèneimino)diphénylméthane (sal-dadpmX) et leurs complexes de type: $M_2(\text{sal-dadpmX})_2$, ($X = H, CH_3, OCH_3, Cl$ et $M = Cu(II), Ni(II), Co(II)$ et dioxouranium (VI). Ils ont montrés que ce ligand forme des complexes binucléaires de géométrie pseudo-tétraédrique avec le cuivre, des complexes polynucléaires avec le $Ni(II)$, $Co(II)$ et de géométrie octaédrique pour le dioxouranium (VI). Le comportement électrochimique du complexe $Cu(II)(\text{sal-dadpmX})_2$ étudié par voltammétrie cyclique montre la présence de deux couples rédox: le premier situé vers -0.35 V/ECS attribué au couple $Cu(II)/Cu(I)$ et le second vers $+0.45 \text{ V/ECS}$ pour le couple $Cu(III)/Cu(II)$.

L'étude de la réduction électrocatalytique des ions iodates a été effectuée en 2006 par J. R. C. da Rocha et coll. [68] ils ont préparé une électrode de carbone vitreux modifiée par film de tungstène $W(VI)$ (Figure I. 7). Les résultats de cette étude montrent que la réduction catalytique des ions iodates est contrôlée par procédés de transport de masse (Figure I. 8). Ainsi la limite de détection est $1.2 \mu\text{M}$ et le domaine de linéarité de concentration est $5 \mu\text{M}$ à 5 mM .

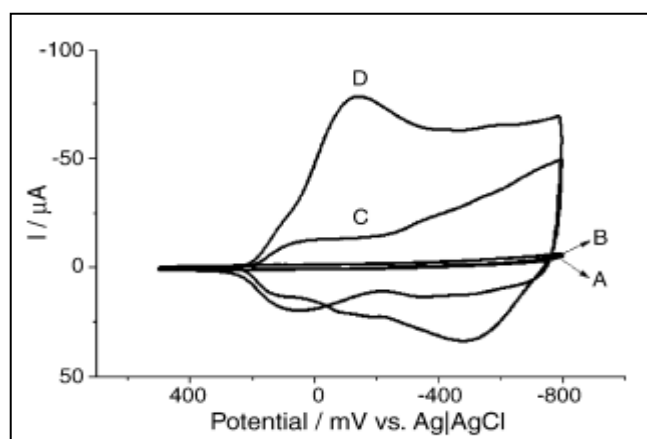


Figure I. 7. Voltammogrammes cycliques d'électrode de carbone vitreux absence (A) et en présence (B) de 2 mM d'iodates, WO_3/EPC en absence (C) et en présence (D) de 0.1 mM d'iodate, $pH = 2$, $v = 50 \text{ mV/s}$.

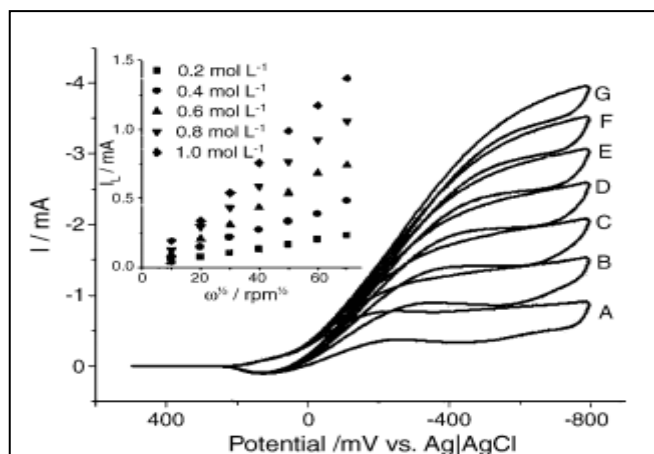


Figure I. 8. Voltammogrammes cycliques d'électrode WO_3/EPC en présence 2 mM d'iodates à différents vitesse de rotation: 100, 400, 900, 1600, 2500, 3600 et 4900 t/min (A-G) dans une solution Na_2SO_4 , $\text{pH} = 2$, $\nu = 50 \text{ mV/s}$. Encadré: variation des courants limites en fonction de la racine carré de la vitesse de rotation à -800 mV.

En 2006, A. N. Golikand et coll. [69] ont préparé une électrode modifiée a base de complexe de nickel (Nickel–diméthylglyoxime), se dernier (Ni-DMG) est électrolymerisé sur électrode de nickel dans un milieu basique NaOH (0.1 M), le complexe formé présent une activité électrocatalytique forte vers l'oxydation du méthanol (Figure I. 9).

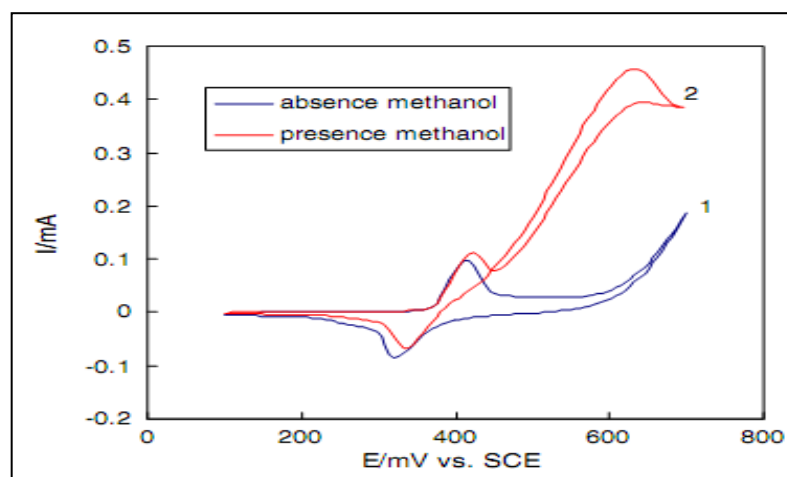
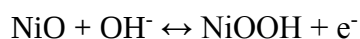
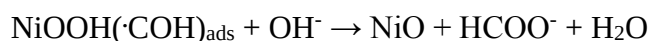
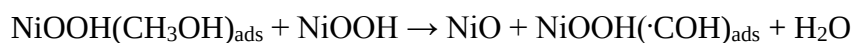
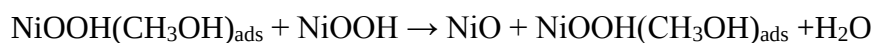
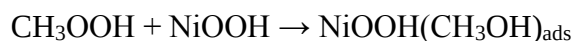


Figure I. 9. Voltammogrammes cycliques obtenus dans une solution 0.1 M NaOH de l'électrode $\text{Ni}/\text{Ni-DMG}$ en absence (1) et en présence (2) de 0.1 M de méthanol. $\nu = 100 \text{ mV/s}$.

A partir de ces travaux ces auteurs ont proposés un mécanisme d'oxydation de méthanol comme est notifié ci-dessous:





A. Ourari et coll. [70] ont préparé trois complexes bases de Schiff de ruthénium (Ru(III)CIL^1 , Ru(III)CIL^2 , Ru(III)CIL^3), ces derniers sont utilisés dans l'oxydation électro-catalytique des substrats organiques tels que cyclooctène et tétraline en présence de l'oxygène moléculaire associé avec l'anhydride benzoïque.

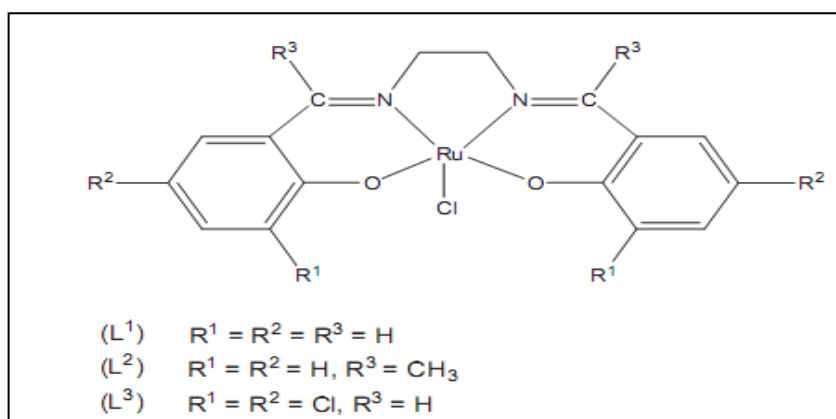


Schéma I. 16. Structure de complexe base de Schiff selon A. Ourari et coll [70].

L'efficacité électro-catalytique de cette oxydation est testée en présence de deux bases: 1- ou 2-méthylimidazole.

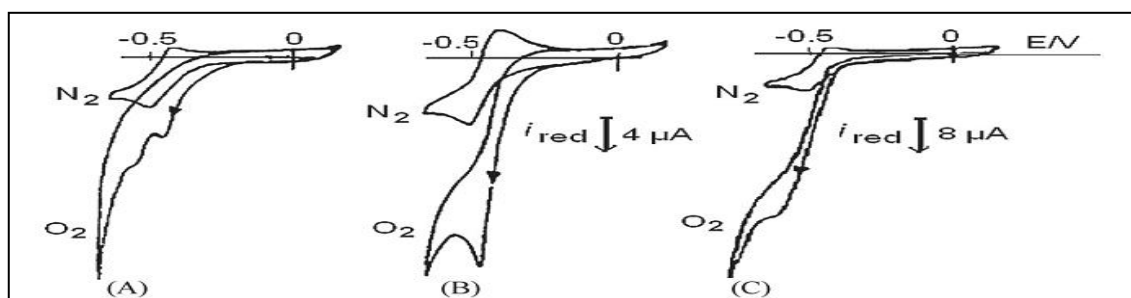


Figure I. 10. (A) Voltammétrie cyclique de complexe Ru(III)CIL^3 (10^{-3} M) en présence de 1-méthylimidazole (10^{-2} M) sous N_2 et O_2 . (B) même conditions que (A) mais avec 2-méthylimidazole (10^{-2} M). (C) même conditions que (B) après l'addition de l'anhydride benzoïque (10^{-1} M). Tous les voltammogrammes illustrés dans $\text{CH}_3\text{CN/TBAP}$ (0.1 M) sur électrode de carbone vitreux, $v = 10$ mV/s.

Très récemment, A. Ourari et coll. [71] ont préparé de nouveau complexe de cuivre de type N_2O_2 , ce dernier est utilisé dans plusieurs applications comme la modification des monomères (pyrrole, thiophène) pour former des polymères conducteurs par oxydation anodique. Ceci permet de construire des électrodes modifiées à partir de la structure moléculaire du complexe qui est donné ci-dessous :

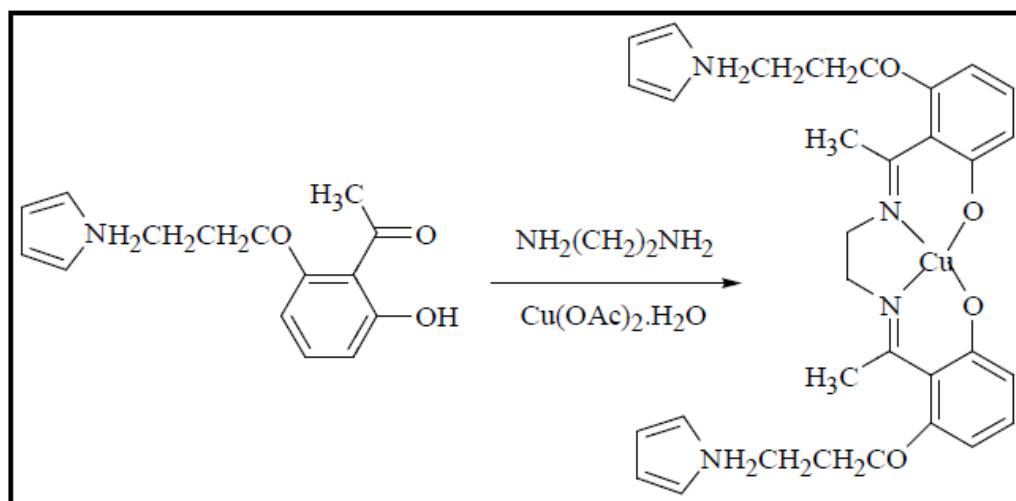


Schéma I. 17. Structure de complexe de cuivre selon A. Ourari et coll. [71].

Ces auteurs ont procédé de test de l'activité catalytique de ce complexe dans l'oxydation des alcools aliphatiques tels que méthanol, éthanol, alcool benzylique et isopropanol, ainsi l'électro-réduction de dioxyde de carbone comme illustrés dans la figure I. 11 suivante.

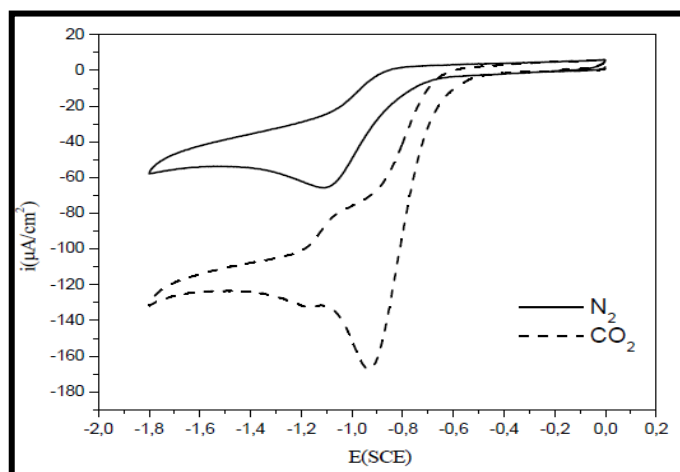


Figure I. 11. Voltammogrammes cycliques d'électro-réduction catalytique de CO_2 par le complexe de cuivre sur carbone vitreux sous N_2 (—) et sous atmosphère de CO_2 (----).

Les auteurs ont proposés un cycle électrocatalytique de réduction de dioxyde de carbone par le complexe de cuivre préparés comme le montré dans le Schéma I. 18 suivant [71].

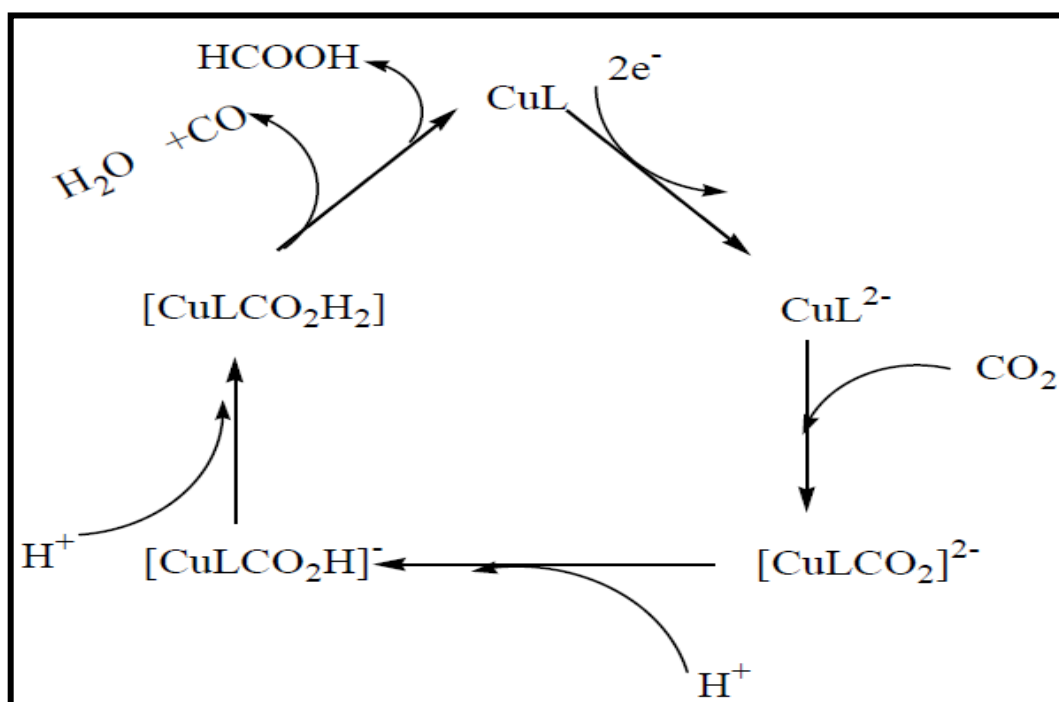


Schéma I. 18. Cycle électrocatalytique de réduction de CO_2 proposés par A. Ourari et coll.

I. 4. Conclusion

Au cours de cette étude bibliographique, nous avons montré l'importance des ligands bases de Schiff polydentates et leurs complexes de métaux de transition en catalyse homogène en solution, ou en hétérogène réside dans le cas de leur utilisation pour l'élaboration des électrodes chimiquement modifiées (**ECM**), avec leurs diverses applications, principalement utilisés comme capteurs électrochimiques pour la détection des concentrations faibles des polluants comme les nitrites, bromates et iodates et d'autre part d'oxydation des alcools aliphatiques comme méthanol, éthanol et isopropanol...etc.

La stabilité et l'efficacité catalytique offrent à ces composés des applications potentielles. Ce qui fait que leur synthèse ne cesse de s'accroître. Il est à noter que les complexes métaux de transition-bases de Schiff symétriques sont plus présents dans la littérature que leurs homologues non symétriques.

I. 5. Références du chapitre I

- [1] H. Holm, G.W. Everett, A. Chakraborty, *Prog. Inorg. Chem.*, **7** (1966) 83.
- [2] M.H. Habibi, M. Montazerzohori, K. Barati, R.W. Harrington, W. Clegg, J.-H. Choi, *Analytical Sciences*, **23** (2007) 117.
- [3] A.M. Atria, Y. Moreno, E. Spodine, M.T. Garland, R. Baggio, *Inorg. Chim. Acta*, **335** (2002) 1.
- [4] C.J. Sanders, P.N. O'Shaughnessy, P. Scott, *Polyhedron*, **22** (2003) 1617.
- [5] B. Ji, X. Wang, X. Han, G. Qu, *Analytical Sciences*, **23** (2007) 93.
- [6] C. Ji, S.-E. Day, W.-C. Silvers, *J. Electroanal. Chem.*, **622** (2008) 15.
- [7] Y. Haidye, A. Sylvestrene, *Coord. Chem. Rev.*, **99** (1990) 253.
- [8] G.C. Salomao, M.H.N. Olsen, V. Drago, C. Fernandes, L.C. Filho, O.A.C. Antunes, *Catalysis Communications*, **8** (2007) 69.
- [9] S. Shahrokhian, M. Karimi, H. Khajehsharifi, *Sens. Actuat. B*, **109** (2005) 278.
- [10] F. Azevedo, C. Freire, B.D. Castro, *Polyhydron*, **21** (2002) 1695.
- [11] E. Tas, A. Kilic, M. Durgun, I. Yilmaz, I. Ozdemir, N. Gurbuz, *J. Orgnomet. Chem.*, **694** (2009) 446.
- [12] J.L. Anderson, L.A. Coury-Jr, J. Leddy, *Anal. Chem.*, **70** (1998) 519.
- [13] R.F. Lane, A.T. Hubbard, *J. Phys. Chem.*, **77** (1973) 1401.
- [14] R.W. Murray, *J. Electroanal. Chem.*, **13** (1984), 191.
- [15] M. Kaneko, D. Woehrle, *Adv. Polym. Sci.*, **84** (1988) 141.
- [16] H.O. Finklea, *J. Electroanal. Chem.*, **19** (1996) 109.
- [17] A.J. Downard, *Electroanalysis*, **12** (2000) 1085.
- [18] J. Wang, "*Stripping Analysis: Principles, Instrumentation and Applications*", (1985).
- [19] R.N. Adams, *Anal. Chem.*, **30** (1958) 1576.
- [20] K. Ravichandran, R.P. Baldwin, *Anal. Chem.*, **55** (1983) 1586.
- [21] T. Kuwana, W.G. French, *Anal. Chem.*, **36** (1964) 241.
- [22] R.G. Nuzzo, D.L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.*, **105** (1983) 4481.
- [23] D. Mandler, I. Turyan, *Electroanalysis*, **8** (1996) 207.
- [24] A.E. Kaifer, *Prog. Colloid. Polym. Sci.*, **103** (1997) 193.
- [25] A.E. Kaifer, *Isr. J. Chem.*, **36** (1997) 389.
- [26] A. Walcarius, *Electroanalysis*, **10** (1998) 1217.
- [27] L.M. Goldenberg, M.R. Bryce, M.C. Petty, *J. Mat. Chem.*, **9** (1999) 1957.

- [28] A. Deronzier, J.-C. Moutet, *Rev.*, “*Current Topics in Electrochemistry*”, **3** (1994) 159.
- [29] A. Deronzier, J.-C. Moutet, *Coord. Chem. Rev.*, **147** (1996) 339.
- [30] G.G. Wallace, *Chem. Austr.*, **62** (1995) 16.
- [31] L.C. Clark, C. Lyon, *Ann. NY. Acad. Sci.*, **102** (1962) 29.
- [32] G.G. Guilbault, G.J. Lubrano, *Anal. Chim. Acta*, **64** (1973) 439.
- [33] S. Freider, S. Florian, “*Biosensors: techniques and instruments in analytical chemistry*”, Amsterdam, **11** (1992).
- [34] A.E.G. Cass, *Anal. Chem.*, **56** (1984) 667.
- [35] A.P.F. Turner, S.P. Hendry, M.F. Cardosi, *World Biotechnol.*, **1** (1987) 125.
- [36] A. Heller, *J. Phys. Chem.*, **96** (1992) 3579.
- [37] A. Koide, K. Yokoyama, *J. Electronal. Chem.*, **468** (1999) 193.
- [38] I. Pankratove, O. Lev, *J. Electronal. Chem.*, **393** (1995) 35.
- [39] A. Walcarius, *Electroanalysis*, **18** (1998) 1217.
- [40] W. Schuhmann, C. Kranz, J. Huber, H. Wohlschlager, *Synth. Met.*, **61** (1993) 31.
- [41] T. Lötzbeyer, W. Schuhmann, H.-L. Schmidt, *Sens. Actuat. B*, **33** (1996) 50.
- [42] Matsushita Ltd, *Japanese Patent Application JP 59217152*, (1984).
- [43] Matsushita Ltd, *Japanese Patent Application JP 59151052*, (1984).
- [44] Matsushita Ltd, *Japanese Patent Application JP 6025448*, (1985).
- [45] Matsushita Ltd, *Japanese Patent Application JP 6093344*, (1985).
- [46] M. Kessler, J. Hoeper, *FRG Patent Application DE 3332745*, (1985).
- [47] P.C. Klitgaard, K.G. Pedersen, *European Patent Application EP 127148*, (1984).
- [48] J.E. Corenman, W. New, D.E. Goodman, M. Yelderman, *European Patent Application EP 135840*, (1985).
- [49] R. Kriebisch, V. Netz, *GDR Patent Application DD 218188*, (1985).
- [50] J.J. Chang, M. Ramsey, *US Patent Application US 4499981*, (1985).
- [51] J.L. Besombes, S. Cosnier, P. Labbé, G. Reverdy, *Anal. Chim. Acta*, **311** (1995) 255.
- [52] W.R. Everett, G.A. Rechnitz, *Anal. Chem.*, **70** (1998) 807.
- [53] F. Mazzei, F. Botrè, G. Lorenti, G. Simonetti, F. Porceli, G. Scibona, C. Botrè, *Anal. Chim. Acta*, **316** (1995) 79.
- [54] T. Noguer, J.-L. Marty, *Anal. Chim. Acta*, **347** (1997) 63.
- [55] O. Zhang, Y. Wen, J. Xu, L. Lu, X. Duan, H. Yu, *Synth. Met.*, **164** (2013) 47.

- [56] Y. Zhang, Y. Zhao, S. Yuan, H. Wang, C. He, *Sens. Actuat. B*, **185** (2013) 602.
- [57] D. Zhang, Y. Fang, Z. Miao, M. Ma, X. Du, S. Takahashi, J. Anzai, Q. Chen, *Electrochim. Acta*, **107** (2013) 656.
- [58] S. Yang, X. Liu, X. Zeng, B. Xia, J. Gu, S. Luo, N. Mai, W. Wei, *Sens. Actuat. B*, **145** (2010) 762.
- [59] Y. Haldorai, J.Y. Kim, A.T. Ezhil Vilian, N.S. Heo, Y.S. Huh, Y.-K. Han, *Sens. Actuat. B*, **227** (2016) 92.
- [60] A.J. Bard, L.R. Faulkner, "*Electrochemical methods*, J. Willey & Sons", New York, (1980).
- [61] C. Toshiba, *Japanese Patent Application JP 6095343*, (1985).
- [62] K.W.J. Hu, P.O. Vogelhut, *European Patent Application EP 140322*, (1985).
- [63] M. Kuroda, H. Osawa, *Japanese Patent Application JP 60151560*, (1985).
- [64] X.-L. Wang, B.-K. Chen, H.-Y. Lin, H.-L. Hu, J. Li, *Trans. Met. Chem.*, **34** (2009) 307.
- [65] A. Salimi, H. Mamkhezri, S. Mohebbi, *Electrochim. Commun.*, **8** (2006) 688.
- [66] R. Ojani, J.-B. Raoof, B. Norouzi, *Electroanalysis*, **18** (2008) 1996.
- [67] A. Ramachanderaiah, P. Nageswararao, M. Ramaiah, *Indian Journal of Chemistry*, **28** (1989) 309.
- [68] J.R.C. da Rocha, T.L. Ferreira, R.M. Torresi, M. Bertotti, *Talanta*, **69** (2006) 148.
- [69] A.N. Golikand, M. Asgari, M.G. Maragheh, S. Shahrokhian, *J. Electroanal. Chem.*, **588** (2006) 155.
- [70] A. Ourari, M. Khelafi, D. Aggoun, A. Jutand, C. Amatore, *Electrochim. Acta*, **75** (2012) 366.
- [71] A. Ourari, D. Aggoun, L. Ouahab, *Inorg. Chem. Commun.*, **33** (2013) 118.

Chapitre II

Méthodes et techniques expérimentales

II. 1. Introduction

Dans ce chapitre on décrit les différentes méthodes et les techniques expérimentales d'analyse physicochimiques et électrochimiques tels que la chromatographie sur couche mince (CCM), la spectroscopie d'absorption ultraviolette et visible (UV-Vis), la spectroscopie infrarouge (IR), la spectroscopie de Masse (SM), la résonance magnétique nucléaire du proton et du carbone treize (RMN ^1H , RMN ^{13}C), la voltammétrie cyclique (VC), la voltammétrie impulsionnelle différentielle (DPV), l'ampérométrie, la microscopie électronique à balayage couplé à la spectroscopie à dispersion d'énergie (MEB-EDX) et la spectroscopie à force atomique (AFM).

II. 2. Chromatographie Sur Couche Mince (CCM)

La chromatographie sur couche mince est une méthode d'analyse qui est basée sur le phénomène d'adsorption où la phase mobile est un solvant ou un mélange de solvants (éluant) et une phase stationnaire, gel de silice fixée sur une plaque de verre en ou une feuille semi-rigide d'aluminium [1]. Les substances à analyser sont déposées sur les plaques en question sur lesquelles les substances déposées migrent chacune à une vitesse spécifique à sa propre structure moléculaire qui dépend en fait de sa polarité et les conditions opératoires où le développement de la plaque a eu lieu, l'éluant utilisé et le type de plaques **CCM** employé. Ainsi, chaque tache observée sur la plaque aura sa constante physique, exprimée sous forme de facteur de rétention (**Rf**) qui est défini par le rapport suivant :

$$R_f = d_{\text{substance}} / d_{\text{solvant}} \quad (\text{II. 1})$$

Dans la quelle:

d_{sub} : Distance parcourue par le composé (mesurée de la ligne de dépôt au centre de la tache donnée par le composé analysé)

d_{sol} : Distance parcourue par l'éluant (solvant ou mélange de solvants ayant parcouru la distance entre les lignes de dépôt et d'arrivée).

II. 3. Spectroscopie d'absorption ultraviolette-visible (UV-Vis)

La spectroscopie d'absorption ultra-violette et visible est à la fois une méthode d'analyse quantitative et qualitative. Elle est essentiellement fondée sur le phénomène d'absorption d'énergie lumineuse par une substance [2]. Les radiations

électromagnétiques peuvent être variées, dans notre cas, nous nous intéresserons ici qu'à celles qui font intervenir le phénomène d'absorption. Lorsqu'une molécule absorbe une partie d'énergie de la radiation électromagnétique, cette absorption d'énergie est automatiquement accompagnée d'une transition électronique d'un niveau fondamental à un niveau d'énergie supérieur. Ces changements dans la structure électronique se produisant à l'échelle moléculaire de la matière sont fidèlement décrits par la relation suivante :

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu \quad (\text{II. 2})$$

Lorsqu'un rayonnement monochromatique traverse un milieu (une solution), une partie de son énergie peut être absorbée par ce milieu. A cet effet, nous avons la loi de BOUGUER-LAMBERT- BEER qui exprime cette absorption d'énergie par la relation suivante :

$$I = I_0 e^{-2.3\epsilon l C} \quad (\text{II. 3})$$

L'absorbance:

$$A = \log (I_0/I) = \epsilon l C \quad (\text{II. 4})$$

D'où:

ϵ : Coefficient d'extinction molaire.

L: Longueur de la cuve en cm.

C: Concentration de la solution en molarité.

I et I_0 : Intensité du rayonnement avant et après le passage dans le milieu absorbant respectivement.

Quant au monochromateur, il provoque la dispersion du faisceau de radiations émises par la lampe de tungstène (380-2600 nm) ou celle au deutérium (240-380 nm). Le détecteur UV/visible est un photomultiplicateur. L'acquisition et le traitement numérique des spectres sont réalisés par un microordinateur équipé du logiciel fourni par le constructeur (Schéma **II. 1**).

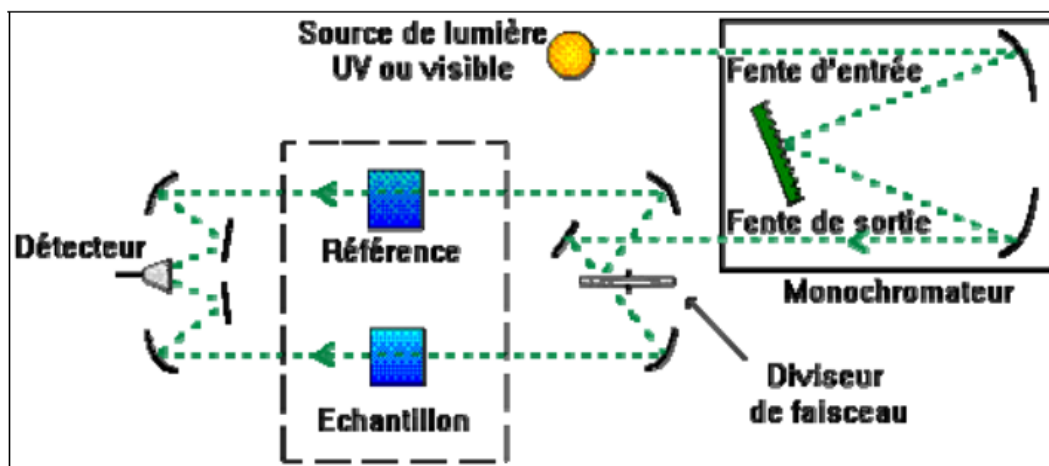


Schéma II. 1. Principe d'un spectrophotomètre à double faisceau.

II. 4. Spectroscopie d'absorption infra rouge (IR)

Le phénomène d'absorption dans l'infra rouge est lié à la variation de l'énergie de vibration moléculaire. Cette vibration implique une variation du moment dipolaire. Les radiations infrarouges constituent la partie du spectre électromagnétique dont les longueurs d'ondes sont supérieures à celles du visible et inférieures à celles des ondes radio ultracourtes. En fait, le domaine qui représente le plus grand intérêt pour les chimistes est très limité et s'étend de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} . Les radiations infrarouges dont les longueurs d'onde dépassent $100\text{ }\mu\text{m}$, sont absorbées par les molécules en modifiant leur énergie de rotation. Cette absorption est quantifiée. En revanche, les longueurs d'ondes comprises entre 1 et $100\text{ }\mu\text{m}$ correspondent à des transitions dans les énergies de vibrations moléculaires. Ces transitions sont aussi quantifiées mais le spectre de vibration présentera des bandes plus larges du fait qu'à chaque transition d'énergie de vibration peuvent s'associer aux diverses transitions d'énergie de rotation [3].

II. 5. Spectroscopie de Masse.

Le spectrographe de masse consiste en la formation d'ions par un bombardement des molécules (A) neutres du composé à analyser à l'aide d'un faisceau d'électrons. Ainsi, les molécules neutres A vont alors se transformer en ions A^{+} ayant perdu un électron. Les ions A^{+} vont pouvoir se scinder en plusieurs groupements (chargé + ou non) plus petits, ou bien se réarranger. On accélère alors ces particules par un champ électrique, puis elles sont déviées par un champ magnétique. On montre que la déviation est proportionnelle aux rapports (m/z). Un spectrographe de masse dans lequel on ne

modifie aucun paramètre ne va pouvoir être étalonné. Il sera étalonné en masses molaires, puisque la (charge) est constante. Le nombre de molécules aura une incidence sur la plaque sensible du détecteur: plus nombreux sont les ions d'un type donné, plus intense sera la tache obtenue. Actuellement, les détecteurs sont gérés par des interfaces informatisées permettent d'obtenir directement un spectre étalé et calibré sur lequel sont représentés, sous forme de pics, toutes les masses (m/z) des fragments issus de la molécule mère [3]. Le pic parent est le pic moléculaire, c'est-à-dire le pic correspondant à la masse de la molécule analysée. Dans ce cas, il est à noter que les isotopes lorsqu'ils sont présents dans une molécule, le pic parent apparaît sous forme de plusieurs pics exprimant ainsi l'abondance naturelle de chaque isotope.

Un spectromètre de masse est constitué de cinq parties principales (Schéma **II. 2**):

- Le système d'introduction qui fait pénétrer l'échantillon dans le spectromètre de masse. Les appareils peuvent être utilisés soit avec un système d'introduction directe (analyse de substances pures), soit couplés avec un système de chromatographie (TLC, GLC, HPLC, SFC). Certains appareils plus sophistiqués (MS-MS) permettent d'analyser des mélanges sans chromatographie préalable. Le premier étage de MS sert à sélectionner un ion, et le second analysera les ions issus de la fragmentation de celui-ci.
- La source d'ions dans laquelle les molécules sont ionisées après bombardement électronique. Il existe plusieurs méthodes d'ionisation, le choix de celle-ci est directement lié à la nature de l'échantillon et au type d'analyse souhaitée.
- L'analyseur qui réalise le tri des ions en fonction du rapport masse/charge par l'application d'un champ magnétique et/ou électrique.
- Un détecteur qui collecte les ions et amplifie le signal associé aux ions.
- Un ensemble informatique de traitement des données qui permet de transformer les informations reçues par le détecteur en spectre de masse.

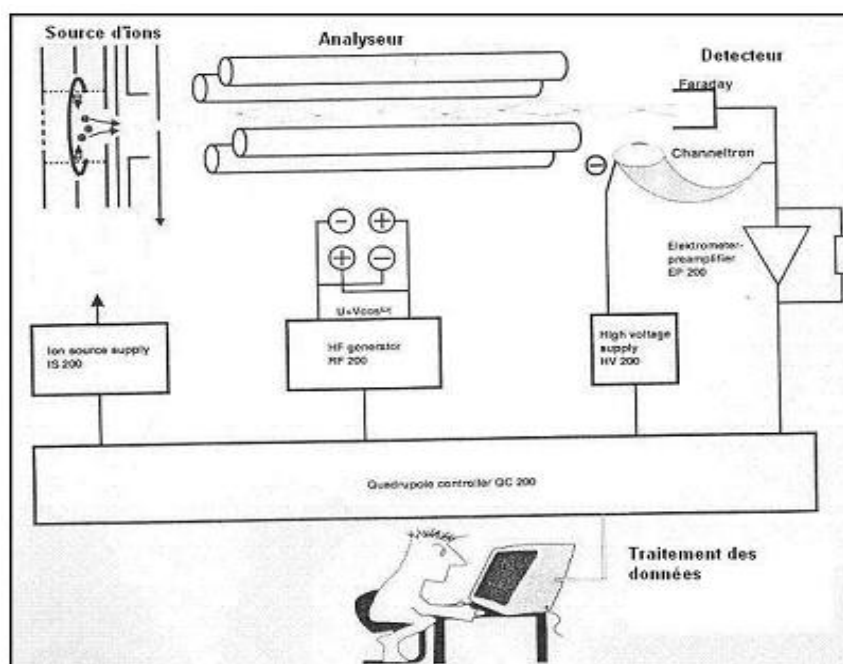


Schéma II. 2. Principe de fonctionnement d'un spectromètre de masse.

II. 6. Résonance Magnétique Nucléaire du Proton RMN ^1H

En RMN, les environnements d'un noyau tel que le proton peuvent être considérés comme des petits aimants (champ magnétique) qui doivent s'aligner lorsqu'ils sont soumis à un champ magnétique extérieur $\vec{H}_0$ [4]. Concernant la propriété magnétique d'un élément du tableau périodique, on peut la déterminer à partir d'un certain nombre de paramètres qui sont

- Le nombre de spin I.
- Le moment magnétique M.
- Lorsque le nombre de spin ($I=0$ ou des entiers 1, 2, 3...), ceci implique l'absence de signal RMN pour le noyau considéré.
- Lorsque le nombre de spin ($I=1/2, 3/2, 5/2, \dots$) c.-à-d. à la moitié des entiers déjà signalé, ceci implique la présence du signal RMN du noyau considéré.

Nous pouvons résumer le fonctionnement d'un appareil RMN comme suit:

1). l'échantillon du composé à analyser est dissout dans un solvant convenable et placé dans un très fort champ magnétique. Tous noyaux atomiques ayant un spin

nucléaire ont maintenant différents niveaux d'énergie, le nombre exact des niveaux d'énergie dépendant de la valeur du spin nucléaire. Pour ^1H et ^{13}C , il y'a deux niveaux d'énergie.

2). L'échantillon est irradié par une courte impulsion de radio-fréquence, cela provoque un déséquilibre entre les deux niveaux d'énergie supérieur et inférieur.

3). Nous détectons alors l'énergie libérée par le retour des noyaux au niveau d'énergie inférieur en utilisant ce qui est essentiellement un récepteur radio sophistiqué.

4). Après un certain nombre de calculs, les résultats sont affichés sous forme d'un graphe de l'intensité (du nombre d'absorption) en fonction de la fréquence.

5). On peut dire finalement que l'RMN est une méthode puissante pour rendre compte sur les structures moléculaires complexes.

II. 7. Voltammétrie à balayage linéaire et cyclique

Dans la pratique, on peut obtenir plus d'informations sur le système électrochimique étudié à partir d'une seule expérience, en appliquant à l'électrode un balayage de potentiel variant avec le temps et en enregistrant directement la courbe **I -E** correspondante. Si le mode de balayage correspond à une variation linéaire de potentiel avec le temps et on enregistre le courant en fonction du potentiel alors c'est la voltammétrie à balayage linéaire.

La voltammétrie cyclique consiste à soumettre l'électrode stationnaire à une différence de potentiel variant linéairement en fonction du temps selon une fonction en dents de scie, dont les côtés sont symétriques. La première partie du voltammogramme est comparable à la courbe enregistrée en voltammétrie linéaire. Le balayage retour apporte des informations quant à la réversibilité de la réaction électrochimique par la position et l'intensité des courants faradiques enregistrés. L'analyse et l'interprétation des courbes intensité/potentiel ont fait l'objet de nombreux travaux et d'ouvrages de synthèse [5-7]. Cette technique est souvent utilisée pour étudier le comportement des espèces en solution (système rapide, réversible, nombre d'électrons échangés...) et pour avoir des renseignements quant aux processus qui ont lieu à la surface de l'électrode (adsorption, passivation...).

II. 8. Voltammétrie impulsionnelle différentielle (DPV)

Au début des années 60, on voit apparaître divers développements pour améliorer la sensibilité et la sélectivité des méthodes voltamétriques. En effet, la présence d'un courant de charge non négligeable, lié à la double couche représentée par l'interface électrode - solution, limite considérablement l'application analytique de ces techniques. Le courant capacitif, résultant du comportement de la double couche comme condensateur est difficile à éliminer.

Ainsi, pour différencier le courant faradique (directement lié au transfert d'électrons) et le courant capacitif (lié à la double couche représentée par l'interface électrode-solution), divers signaux ont été surimposés à la tension continue habituellement appliquée. Ces techniques impulsionnelles et impulsionnelles différentielles servirent en premier lieu au développement de la technique polarographique. Le gain sur la limite de détection est d'un facteur de 10^2 à 10^3 .

Le principe de la voltammétrie impulsionnelle différentielle [8, 9] (Schéma **II. 3A**) est de superposer des impulsions d'amplitude constante à une tension continue qui varie linéairement avec le temps. Une impulsion rectangulaire d'amplitude E et de durée t est superposée sur chaque marche de hauteur E_s et de durée t_1 , d'un escalier de potentiel. L'impulsion aboutit à la fin de la marche de l'escalier et $t_1 > t$.

Le courant résultant comporte, outre la composante faradique continue, une composante capacitive qui diminue rapidement et une composante faradique due à l'impulsion. La mesure du courant est réalisée deux fois: une première fois avant que l'impulsion ne soit donnée, c'est-à-dire que tout courant qui n'est pas dû à l'impulsion est mesuré et mis en mémoire; une deuxième fois à la fin de l'impulsion, afin que le courant capacitif dû à l'impulsion ait le temps de s'annuler. Le voltammogramme est construit en portant la différence $I = I_2 - I_1$, des courants échantillonnés à la fin de l'impulsion I_2 et juste avant l'impulsion I_1 en fonction du potentiel E de la marche de l'escalier de potentiel. Son allure est présentée sur Schéma **II. 3B**.

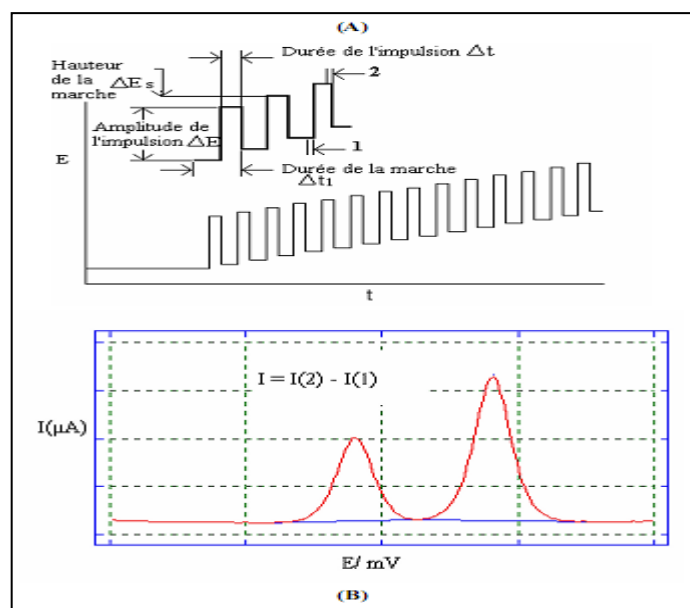


Schéma II. 3. Voltammétrie impulsionnelle différentielle: (A) Le courant est mesuré juste avant (en 1) et juste après l'impulsion de mesure (en 2). L'appareil enregistre la différence de ces deux courants en fonction du potentiel (B). La solution analysée contient deux espèces électroactives.

II. 9. Ampérométrie.

La dénomination ampérométrie est réservée aux mesures du courant quand le potentiel est constant et la variation de courant est due à un changement de concentration de l'espèce électroactive résultant d'une cause extérieure, par exemple un ajout de réactif. L'agitation du milieu est nécessaire mais cela entraîne des fluctuations qui se traduisent parfois par un courant instable. On peut palier cet inconvénient en maintenant une agitation uniforme et en additionnant lentement le réactif.

Il est souvent préférable d'appliquer des tensions correspondant au plateau de diffusion afin de minimiser les risques de fluctuations du courant liés à des perturbations au niveau de l'électrode de référence. Toutefois, il est possible et parfois indispensable, de travailler à des potentiels moins élevés (potentiel correspondant à la partie ascendante de la vague) afin d'améliorer la sélectivité de la mesure.

En ampérométrie, le courant résiduel faradique dû à la présence de traces d'impuretés électroactives, limite la sensibilité de l'analyse. Le courant capacitif résultant de la mise sous tension de l'électrode s'annule très rapidement. La limite de

sensibilité est d'environ 10^{-8} M. Le courant résiduel dépend également de la nature de l'électrode et des traitements chimiques ou électrochimiques qui lui ont été imposés [10, 11].

L'ampérométrie est très utilisée en association avec la chromatographie liquide. Cette dernière technique, d'un grand intérêt dans la séparation des espèces chimiques, nécessite une détection sensible. Mise à part, la spectrophotométrie ultraviolette, qui est très largement employée, la détection ampérométrique a su s'imposer en raison de sa sensibilité en régime hydrodynamique et de sa complémentarité.

Les détecteurs ampérométriques sont surtout utilisés en régime hydrodynamique. De nombreux auteurs ont étudié sur le plan théorique les courants aux électrodes placés dans les conditions hydrodynamiques, notamment Levich [12], Matsuda et Yamada [13]. En général, lors de l'usage de tels détecteurs, la connaissance exacte du courant est de peu d'importance, puisque seul est observé le signal correspondant à une variation de concentration dans l'écoulement. Toutes fois, il s'avère intéressant d'en vérifier le fonctionnement pour optimiser certains facteurs.

Le champ d'action des détecteurs ampérométriques s'est élargi avec les électrodes solides de platine et de carbone. Trois géométries sont fréquemment utilisées: l'électrode tubulaire, en couche mince et à jet orthogonal (wall jet electrode).

Le terme wall jet fut introduit par Glauret [14] pour décrire le phénomène hydrodynamique qui se manifeste lorsqu'un jet de fluide issu d'un orifice, frappe perpendiculairement une surface solide et s'étend radialement sur celle-ci. Ce système a été appliqué par la suite dans le domaine de la détection électrochimique. Matsuda et Yamada [15] ont présenté une équation de courant limite correspondante à ce cas:

$$I_l = 1.43 n F C_0 D^{2/3} \nu^{-5/12} V^{3/4} a^{-1/2} r^{3/4} \quad (\text{II. 5})$$

ν : est la viscosité cinématique

a : le diamètre de l'entrée

r : est le rayon de l'électrode indicatrice

V : le débit d'écoulement

F: le nombre de Faraday

n: est le nombre d'électrons échangés

D: est le coefficient de diffusion de l'espèce électroactive (cm^2/s).

II. 10. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Le fonctionnement du microscope électronique à balayage est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé "poire d'interaction". Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Dans ce volume d'interaction, les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires : réémission d'électrons, émission de photons, absorption d'électrons, courants induits, potentiels électriques, élévation de température locale, vibration du réseau.

Le schéma II. 4 illustre l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon. Toutes ces radiations sont produites simultanément et rendent possibles à la fois l'observation et l'analyse d'un objet choisi.

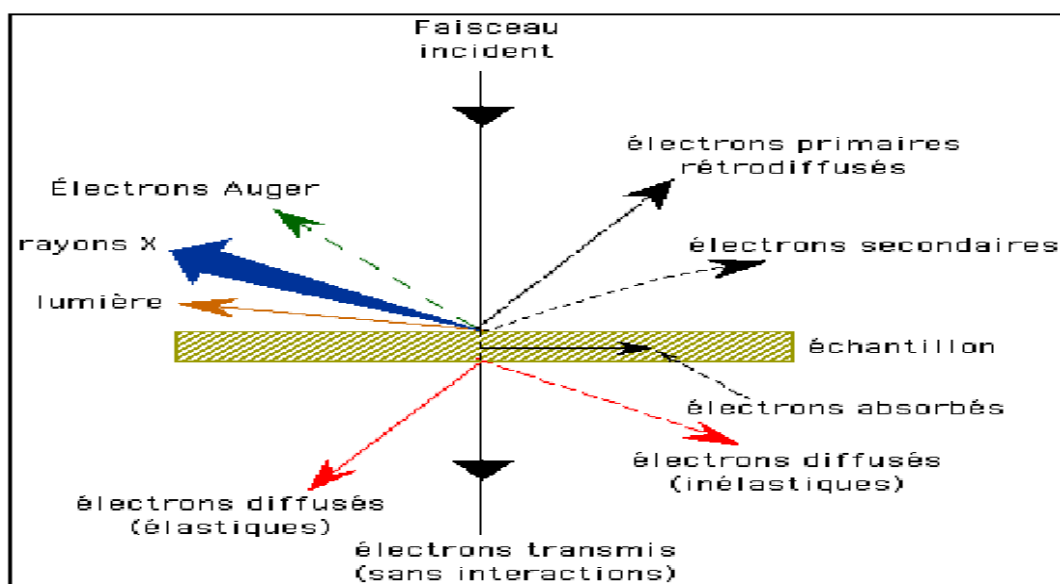


Schéma II. 4. Ensemble des radiations émises par l'échantillon.

II. 10. 1. Les électrons secondaires

Les électrons secondaires sont créés par le passage d'un électron incident près d'un atome. L'électron incident peut transmettre une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction provoquant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier électron. L'énergie cinétique de ce dernier ne peut excéder 50 eV. Chaque électron incident peut créer plusieurs électrons secondaires. A cause de leurs faibles énergies, seuls les électrons secondaires émis proches de la surface (<10 nm) peuvent s'échapper de l'échantillon et être recueillis par le détecteur. La moindre variation topographique va modifier la quantité d'électrons secondaires collectés.

II. 10. 2. Les électrons rétro-diffusés

Les électrons rétro-diffusés sont émis lors de la collision entre un électron incident et un atome de l'échantillon. Ce sont des électrons primaires qui ont réagi de façon élastique avec des atomes de l'échantillon. Ils sont dispersés dans toutes les directions avec une faible perte d'énergie. Du fait de leur forte énergie, les électrons rétro-diffusés récupérés peuvent provenir d'une plus grande profondeur que celle des électrons secondaires. Ils ont une sensibilité topographique nettement inférieure. Du fait de leur origine, la quantité d'électrons rétro-diffusés croît avec le numéro atomique des atomes constitutifs de la cible.

II. 10. 3. Les rayons X (ou photons X)

L'émission d'un photon X permet à un atome ionisé sous l'impact du faisceau d'électrons, de revenir à l'état fondamental. Quand un électron d'une couche interne d'un atome a été éjecté, un électron d'une couche plus externe va combler la lacune. La différence d'énergies entre ces deux couches va provoquer l'émission d'un photon X. Les photons X possèdent une énergie caractéristique propre à chaque élément qui les a émis. Ces photons sont recueillis et classés suivant leur énergie (EDX) ou leur longueur d'onde (WDS) pour donner des informations sur la composition de l'échantillon. Ils sont très pénétrants et sont émis d'une poire d'interaction d'un volume de l'ordre du micron cube [16].

II. 11. Microscope à force atomique (AFM)**II. 11. 1. Principe**

En 1986, le prix Nobel de Physique récompensa Gerd Binnig, Heinrich Rohrer et Ernst Ruska, les deux premiers pour des travaux très récents, le troisième pour des travaux vieux de plus de 50 ans. En exploitant le principe de l'effet tunnel, Binnig et Rohrer montrèrent en 1983 des images à l'échelle atomique d'une surface de silicium balayée à l'aide d'une pointe métallique [17, 18]. Ils donnèrent ainsi naissance à la microscopie à effet tunnel (STM). L'une des premières évolutions de cette microscopie est le microscope à force atomique (AFM) qui se base sur la mesure des forces entre les atomes de la surface d'un échantillon et une sonde. Cette technique dérivée offre en outre l'avantage de faire des mesures dans un milieu moins contraignant que le vide poussé, par exemple dans l'air ou encore dans des solutions aqueuses.

Son principe illustré par le schéma II. 5 consiste à déplacer un levier surmonté d'une pointe à la surface de l'échantillon et à mesurer la déviation verticale du levier sous l'action des forces atomiques. La mesure de la déviation verticale se fait par une méthode de détection optique: l'extrémité du levier, soumise à l'action des forces atomiques, est éclairée par un faisceau laser dont on détecte la déflexion au moyen de photodiodes. Les forces mises en jeu dans ce type de microscope sont typiquement de l'ordre de 10^{-7} à 10^{-9} N.

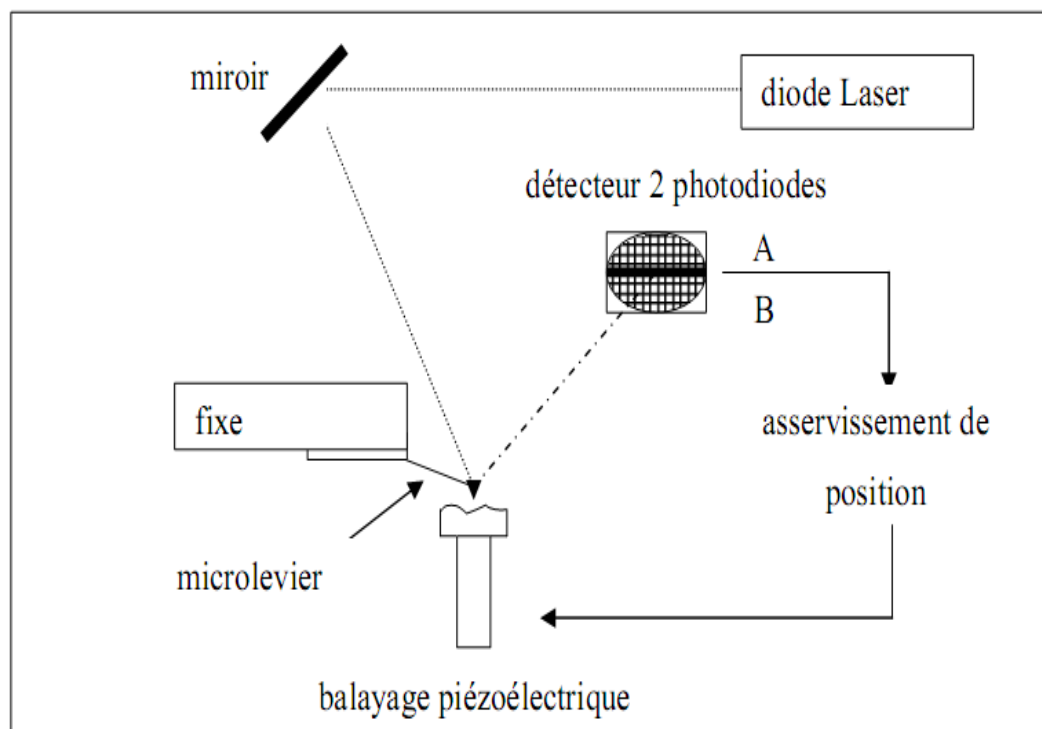


Schéma II. 5. Représentation d'un microscope à force atomique.

II. 11. 2. Modes de fonctionnement

Le fonctionnement de l'AFM est basé sur deux modes: Mode contact et "mode tapping", pour le mode contact, les images sont obtenues par une série de déplacements parallèles de la pointe à la surface de l'échantillon. La force exercée par la pointe reste constante au cours du balayage (image isoforce). Toute la difficulté est alors de conserver une résolution dans la déviation verticale de l'ordre de l'angström.

Ce problème est résolu par la mesure en "mode tapping" [19]. En ce mode, le levier vibre à une fréquence proche de sa résonance. Les caractéristiques de l'oscillateur sont modifiées en présence de la surface. Les images sont obtenues en maintenant par exemple l'amplitude ou la fréquence de l'oscillation constante. Pour cette méthode de mesure, le levier est mis en oscillation à sa fréquence de résonance f_0 , par l'excitation d'un piézoélectrique avec lequel il est couplé mécaniquement (f_0 est typiquement de quelques centaines de kilohertz).

Lorsque le levier est libre de vibrer dans l'air, la réflexion du signal laser qui éclaire son extrémité génère un signal électronique sinusoïdal dans la matrice de photodiodes qui constitue le détecteur de mesure. Quand le levier rencontre la surface de l'échantillon, l'amplitude des vibrations est perturbée, alors que le piézo exerce toujours son excitation avec la même énergie, si bien que la déflexion du faisceau laser est déplacée et permet de révéler une information sur l'altitude du point de mesure.

L'exploitation du mode contact combiné à l'utilisation d'une pointe conductrice permet d'effectuer des mesures $I(V)$ et de déterminer ainsi les caractéristiques électriques des échantillons.

II. 12. Références du chapitre II

- [1] G. Charlot, "*cours de chimie analytique, tome II Masson*", (1971).
- [2] W.G. Solomos, C.B. Frhyhle, *Chim. Org.*, Dunod, (2000).
- [3] D.R. Browning, "*Méthodes spectroscopiques, Masson*", Paris, (1974).
- [4] F. Rusconi, J.M. Schmitter, *Analysis Magazine*, **26** (1998) 13.
- [5] D. Bauer, M. Lamache, C. Collin, G. Cote, "*Voltammétrie sur électrode solide, Techniques de l'Ingénieur*", **10** (1984) 161.
- [6] A.J. Bard, L.B. Faulkner, "*Electrochimie: principe, méthodes et applications, Masson*", Paris, (1983).
- [7] P.T. Kissinger, W.R. Heinemann, "*Laboratory techniques in electroanalytical Chemistry, Marcel Dekker*", New York, (1984).
- [8] C.M.A. Brett, A.M.O. Brett, *Electroanalysis*, Oxford University Press. New York, (1998).
- [9] J. Wang, "*Stripping Analysis, principles, Instrumentation and applications, VCH Publishers*", New York, (1985).
- [10] B.D. Epstein, E. Dalle-Molle, J.S. Mattson, *Carbon*, **9** (1971) 609.
- [11] D. Bauer, M. Lamache, C. Colin, G. Cote, "*Techniques de l'ingénieur*", **1** (1981) 2125.
- [12] V.G. Levich, "*Physicochemical Hydrodynamics, Englewood Cliffs*", New Jersey, Prentice- Hall, (1962).
- [13] H. Matsuda, J. Yamada, *J. Electroanal. Chem.*, **30** (1971) 261.
- [14] M.B. Glauert, *J. Fluid. Mech.*, **1** (1956) 652.
- [15] J. Yamada, H. Matsuda, *J. Electroanal. Chem.*, **44** (1973) 189.
- [16] G. Sauerbrey, *Zeitschrift fuer Physik*, **155** (1959) 206.
- [17] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.*, **49** (1982) 57.
- [18] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.*, **50** (1983) 120.
- [19] Q. Zong, D. Innis, K. Kjoller, V.B. Elings, *Surf. Sci. Lett.*, **688** (1993) 290.

Chapitre III

Synthèses et caractérisations spectroscopiques

III. 1. Introduction

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés à la synthèse de nouveaux ligands base de Schiff tétradentates obtenus à partir de la condensation d'une diamine primaire (1,2-diaminoéthane) avec des dérivés benzaldéhydes tels que 2,5-dihydroxybenzaldéhyde et 2,5-dihydroxyacétophénone ainsi que leurs complexes de métaux de transition (Cu(II), Ni(II), et Mn(III)). Les produits synthétisés ont été identifiés au moyen des méthodes spectroscopiques classiques à savoir: la spectrophotométrie ultraviolette et visible (UV-Vis), la spectrophotométrie infra-rouge (IR), la résonance magnétique nucléaire (RMN ^1H) et la spectrométrie de masse (SM). La pureté de ces composés est contrôlée par chromatographie sur couche mince (CCM), sur des plaques en gel de silice, avec un éluant convenable pour chaque composé.

III. 2. Synthèses des ligands et complexes bases de Schiff**III. 2. 1. Réactifs et solvants utilisés**

Tous les produits chimiques, réactifs et solvants, utilisés pour la préparation des ligands bases de Schiff et des complexes de métaux de transition correspondants, sont de provenance Sigma-Aldrich. Ils sont utilisés sans purification préalable. Il s'agit des molécules suivantes: 2,5-dihydroxybenzaldéhyde, 2,5-dihydroxyacétophénone, 1,2-diaminoéthane, acétate de cuivre ($\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), acétate de nickel ($\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), chlorure de manganèse ($\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), éthanol, méthanol, étherdiéthylique, dichlorométhane, diméthylformamide, diméthylsulfoxyde.

III. 2. 2. Synthèse des ligands bases de Schiff

En ce qui concerne la synthèse des différents ligands bases de Schiff, on a choisi comme mode opératoire celui décrit par Y. Scharma et coll. [1] et P. Gilli et coll. [2]. Le schéma réactionnel global de la réaction de synthèse de la base de Schiff **H₂L** est représenté ci-après:

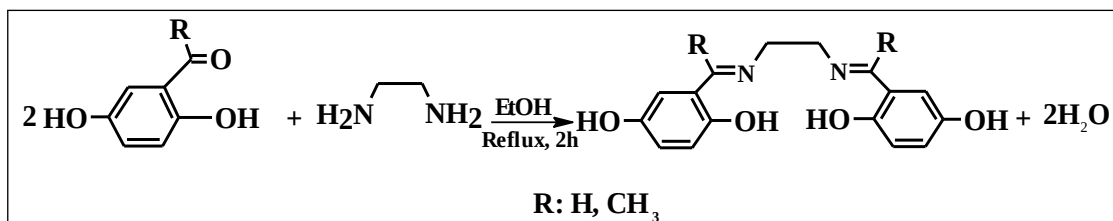


Schéma III. 1. Schéma général de synthèse des ligands.

III. 2. 2. 1. Synthèse de ligand (H_2DHB): N, N' -bis(2,5-dihydroxybenzylidène)-1,2-diaminoéthane

Dans un ballon de 50 ml, contenant 1.0 mmole (0.06 g) de 1,2-diaminoéthane dissoutes dans 5 ml d'éthanol absolu (EtOH). Une solution de 2.0 mmole (0.276 g) de 2,5-dihydroxybenzaldéhyde dans 5 ml d'éthanol sont ajoutés goutte à goutte à l'aide d'une pipette pasteur. Le mélange, sous atmosphère d'azote, est porté au reflux sous une agitation magnétique continue. Après une heure, un précipité orange est formé, la réaction est poursuivie pendant deux heures. Le brut réactionnel est filtré, lavé 2 fois par l'éthanol, puis 3 fois à l'éther diéthylique afin de le faire débarrassé de toutes traces d'amine de départ ainsi que d'autres impuretés. La pureté du produit de la réaction est contrôlée par chromatographie sur couche mince (CCM) dont les plaques de gel de silice sont obtenues suivant le procédé décrit dans la partie expérimentale et en utilisant le dichlorométhane/méthanol (9.5/0.5, v/v) comme éluant.

Le ligand H_2DHB est séché sous vide pendant une nuit. Le rendement obtenu est de 73 % et la température de fusion mesurée est de 120 °C. La structure moléculaire de ce ligand est:

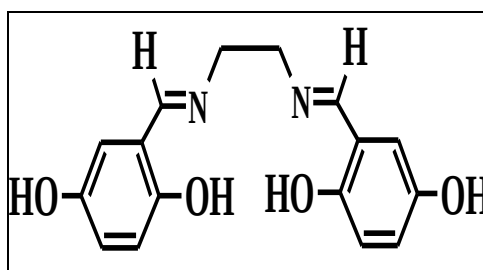


Schéma III. 2. Structure de H_2DHB : N, N' -bis(2,5-dihydroxybenzylidène)-1,2-diaminoéthane.

III. 2. 2. 2. Synthèse de ligand H_2DHAP : bis(2,5-dihydroxy-acétophénone)éthylènediamine

Dans les mêmes conditions que précédemment, 1.0 mmol (0.06 g) de 1,2-diaminoéthane sont dissoutes dans 5 ml d'éthanol, 2.0 mmol (0.30 g) de 2,5-dihydroxyacétophénone, dissoute dans le même solvant (5 ml), sont ajoutés. Le mélange est agité pendant 2h sous atmosphère d'azote. Un précipité jaune est observé à la fin de la réaction.

Le brut réactionnel est filtré, lavé par l'éthanol, puis par l'éther diéthylique, la pureté du ligand est contrôlée par CCM en utilisant le même éluant que précédemment, le ligand H_2DHAP est séché sous vide pendant une nuit. Le rendement obtenu est de 84 % et la température de fusion mesurée est de 220 °C. La structure moléculaire de ce ligand est:

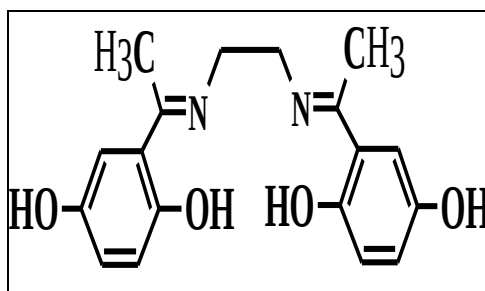


Schéma III. 3. Structure de H_2DHAP : bis(2,5-dihydroxyacétophénone)éthylènediamine

Les caractéristiques physiques et chimiques des ligands H_2DHB et H_2DHAP sont portées dans le tableau **III. 1** suivant:

Tableau III.1. Caractéristiques physico-chimiques des ligands H_2DHB et H_2DHAP .

Composés	Couleur	Formule brute	ρ (%)	R_f (%)	T_f (°C)	P. M (g/M)
H_2DHB	Orange	$C_{16}H_{16}O_4N_2$	73	53	120	300
H_2DHAP	Jaune	$C_{18}H_{20}O_4N_2$	84	58	220	328

III. 2. 3. Synthèse des complexes bases de Schiff

Pour la préparation des complexes, nous avons choisi la méthode décrite par A. Abdirisak et coll. [3] et M. Carthy et coll. [4].

Le schéma réactionnel de préparation des complexes (**M-DHB** et **M-DHAP**) à partir d'un rapport équimolaire de ligands **H₂DHB** ou **H₂DHAP** et de sel de métaux de transition ($\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), ($\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) et ($\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et est donné ci-dessous :

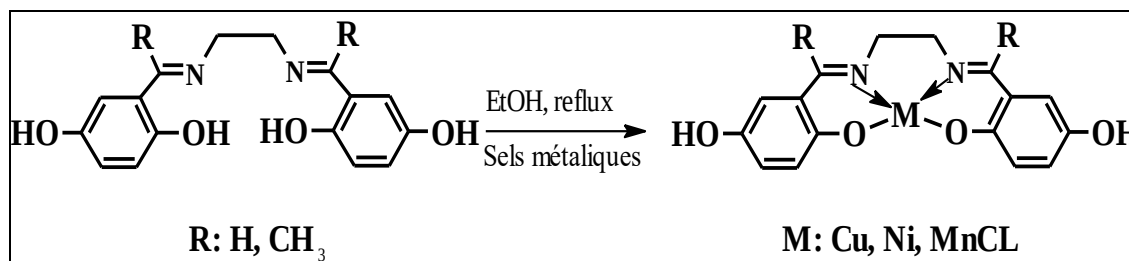


Schéma III. 4. Schéma général de synthèse des complexes.

III. 2. 3. 1. Synthèse des complexes de cuivre [Cu^{II} -DHB] et [Cu^{II} -DHAP]

Dans un ballon de 50 ml muni d'un réfrigérant contenant 0.50 mmole du ligand **H₂DHB** (0.15 g) ou **H₂DHAP** (0.17 g) dans 5 ml de éthanol pure, sont ajoutés 0.50 mmole (0.10 g) d'acétate de cuivre hydraté $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dissoute dans le même solvant (5 ml). Le mélange est porté au reflux sous agitation et sous atmosphère d'azote. Un précipité est observé immédiatement de couleur nettement différente du ligand, la réaction est poursuivie pendant une heure.

Le précipité est récupéré par filtration, lavé par l'éthanol puis par l'éther diéthylique. La pureté des deux complexes est contrôlée par CCM. Le séchage des complexes est effectué sous vide pendant une nuit. Les points de fusion des deux complexes de cuivre sont supérieurs à 400 °C. Les structures moléculaires de ces complexes de cuivre sont:

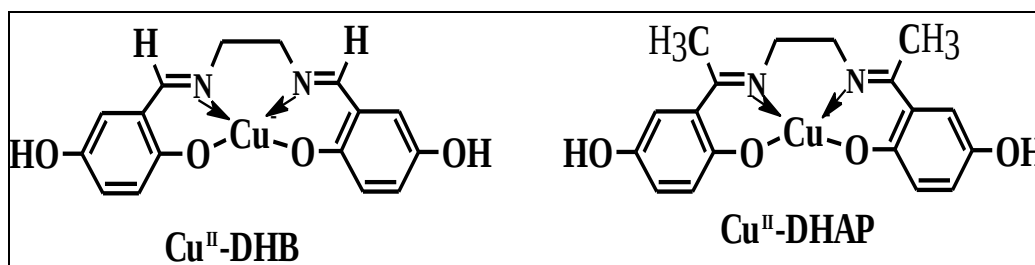


Schéma III. 5. Structures moléculaires de Cu^{II} -(*N, N'*-bis(2,5-dihydroxybenzylidène)-1,2-diaminoéthane) et de Cu^{II} -(bis(2,5-dihydroxyacétophénone)éthylènediamine).

III. 2. 3. 2. Synthèses des complexes de nickel [Ni^{II}-DHB] et [Ni^{II}-DHAP]

Dans un ballon de 50 ml muni d'un réfrigérant contenant 0.50 mmole de ligand **H₂DHAP** (0.15 g) ou **H₂DHB** (0.17 g) dans 5 ml d'éthanol absolu, sont ajoutés 0.50 mmole (0.124 g) de Ni(OAc)₂ · 4H₂O dissoute dans 5 ml d'éthanol. Le mélange est porté au reflux sous agitation et sous atmosphère d'azote pendant une deux heures. Le produit formé est récupéré par filtration, lavé 2x2 ml d'éthanol et 3x2 ml d'étherdiéthylique. Le séchage des complexes est effectué sous vide pendant une nuit. Les points de fusion des deux complexes de nickel sont supérieurs à 400 °C.

Les structures moléculaires de ces complexes de nickel sont:

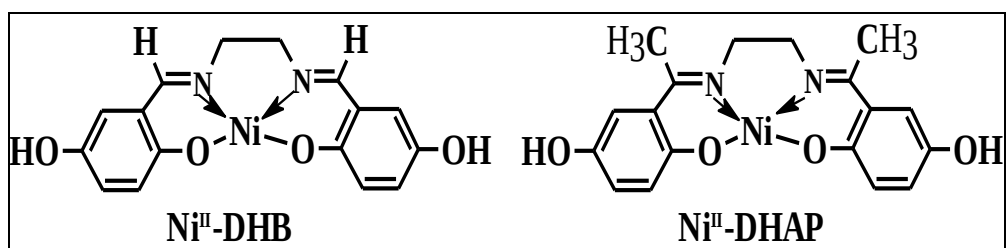


Schéma III. 6. Structures moléculaires de Ni^{II}-(N, N'-bis(2,5-dihydroxybenzylidene)-1,2-diaminoéthane) et de Ni^{II}-(bis(2,5-dihydroxy-acétophénone)éthylènediamine).

III. 2. 3. 3. Synthèse de complexe de manganèse [Mn^{III}-DHAP]Cl

La préparation de complexe de manganèse, est réalisée dans les mêmes conditions opératoires que précédemment. Nous avons fait réagir 0.50 mmole du ligand **H₂DHAP** (0.17 g) dissoute dans 5 ml d'éthanol et 0.50 mmole de chlorure de manganèse hydraté MnCl₂ · 2H₂O (0.08 g) également dissoute dans 5 ml du même solvant, la réaction est initiée à l'air libre pendant une demi-heure dans le but d'oxyder le métal bivalent en trivalent Mn(II) → Mn(III). Un traitement du brut réactionnel à l'éthanol et à l'étherdiéthylique est effectué de la même manière qu'auparavant. La réaction est poursuivie pendant une heure sous atmosphère d'azote. Egalement, un précipité de couleur différent du ligand est apparu. La température de fusion de complexe de manganèse est supérieure à 400 °C.

La structure moléculaire de ce complexe de manganèse est:

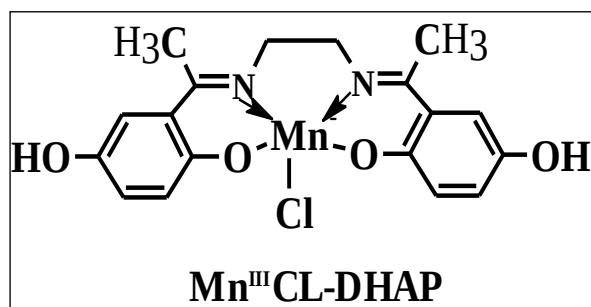


Schéma III. 7. Structure moléculaire de $Mn^{III}CL$ -(bis(2,5-dihydroxy acétophénone)éthylènediamine).

Il faut noter que tous les produits synthétisés sont à l'état solide sous forme de poudre et présentent une solubilité très faible vis-à-vis des solvants organiques, à l'exception du DMF et du DMSO.

Les caractéristiques physico-chimiques des complexes de métaux de transition ($M = Cu, Ni, Mn$), bases de Schiff sont regroupés dans le tableau **III. 2**.

Tableau III. 2. Caractéristiques physico-chimiques des complexes Cu^{II} -DHB, Cu^{II} -DHAP, Ni^{II} -DHAP, Ni^{II} -DHB, $Mn^{III}Cl$ -DHAP.

Composés	Couleur	Formule brute	ρ (%)	R_f (%)	T_f (°C)	P. M (g/M)
H ₂ DHB	Orange	C ₁₆ H ₁₆ O ₄ N ₂	73	53	120	300
H ₂ DHAP	Jaune	C ₁₈ H ₂₀ O ₄ N ₂	84	58	220	328

Il est à noter que les températures de fusion de tous les complexes dépassent les 400 °C, ce qui certainement confère une stabilité aux structures complexes.

III. 3. Caractérisations et identification des structures

Après purification et séchage; les ligands et les complexes synthétisés ont été identifiés au moyen des méthodes spectroscopiques classiques à savoir: UV-Vis, IR, et RMN...etc.

III. 3.1. Analyse par UV-Vis

Les spectres UV-Vis des ligands et leurs complexes base de Schiff ont été enregistrés dans le DMSO à température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre SHIMADZU

UV-1800 relié à un micro-ordinateur. La concentration des solutions est de $C = 10^{-4}$ mole/l, placée dans une cellule en quartz de 1 cm d'épaisseur.

Les complexes de métaux de transition donnent des couleurs différentes par rapport aux ligands correspondants, qui ont été une indication importante pour la formation des complexes [5, 6], donc ces complexes colorés présentent une bande d'absorption caractéristique différente en position, intensité ou ensemble par rapport aux bandes de ligand et ceci était une autre indication pour l'occurrence de coordination [7].

Les Spectres UV-Vis du ligand base de Schiff (**H₂DHB**) et leurs complexes de cuivre (**Cu^{II}-DHB**) et de nickel (**Ni^{II}-DHB**) ont été enregistrés dans la figure **III. 1**. Les bandes situées à 270 nm et 350 nm dans le spectre de ligand sont attribuées aux transitions $\pi-\pi^*$ et $n-\pi^*$ de la fonction imine (**C=N**) [8, 9], respectivement. Ces deux transitions sont déplacées vers 280 nm et 405 nm dans le spectre de complexe de cuivre (effet bathochrome) et vers 360, 440 nm dans le spectre de complexe de nickel (bathochrome et hypochrome) [10, 11]. En outre, les spectres des complexes présentent deux bandes d'absorption situées à 580 nm et 480 nm, qui sont attribuées aux transitions **d-d** [12] des complexes de cuivre et de nickel respectivement. Ils indiquent également la coordination de l'atome d'azote du groupement azométhine aux ions métalliques [7].

D'autres bandes, sous forme d'épaulements, observées dans les spectres des complexes peuvent être attribuables aux transitions **d** $\rightarrow$ π^* [13], $\pi(\text{imine}) \rightarrow \text{métal}$ [14] lesquelles sont liées aux phénomènes de transfert de charge entre le métal et le ligand [15] comme cela est montré dans la figure **III. 1**. donnée ci-dessous:

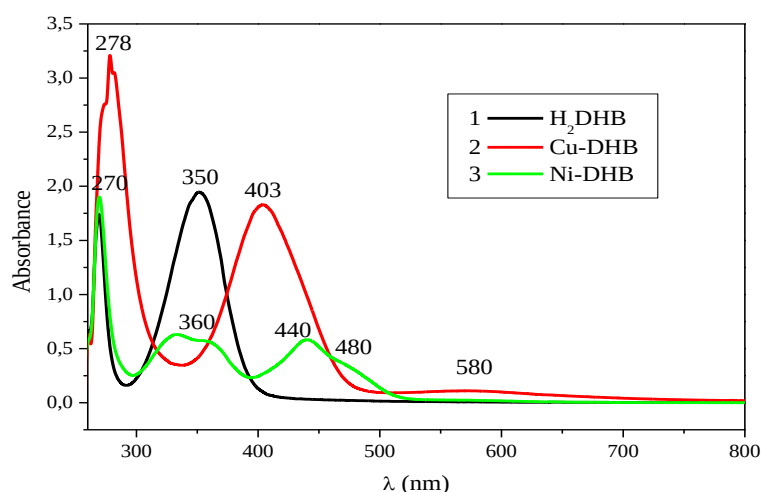


Figure III. 1. Spectres UV-Vis du ligand **H₂DHB** et leurs complexes de nickel et cuivre.

Les spectres électroniques (UV-Vis) des complexes Ni^{II} -DHAP et Cu^{II} -DHAP donnent une confirmation supplémentaire quant aux modes de coordination des métaux de transition avec les ligands tétradentates de types N_2O_2 , ces résultats sont illustrés dans la figure **III. 2** ci-après:

Les déplacements hypsochromes des bandes de transitions de types **d-d** (480, 580 nm) des complexes Ni^{II} -DHB et Cu^{II} -DHB, respectivement, vers les courtes longueurs d'onde (470, 560 nm) dans les spectres UV-Vis des complexes Ni^{II} -DHAP et Cu^{II} -DHAP peut étre dues à l'effet donneur de la fonction méthyl $-\text{CH}_3$ [16].

Les bandes situées à (270, 353 nm) et (275, 400 nm) sont attribuées aux transitions $\pi-\pi^*$ et $n-\pi^*$ des chromophores azométhine ($\text{CH}=\text{N}$) dans les spectres d'absorption des complexes Ni^{II} -DHAP et Cu^{II} -DHAP, respectivement.

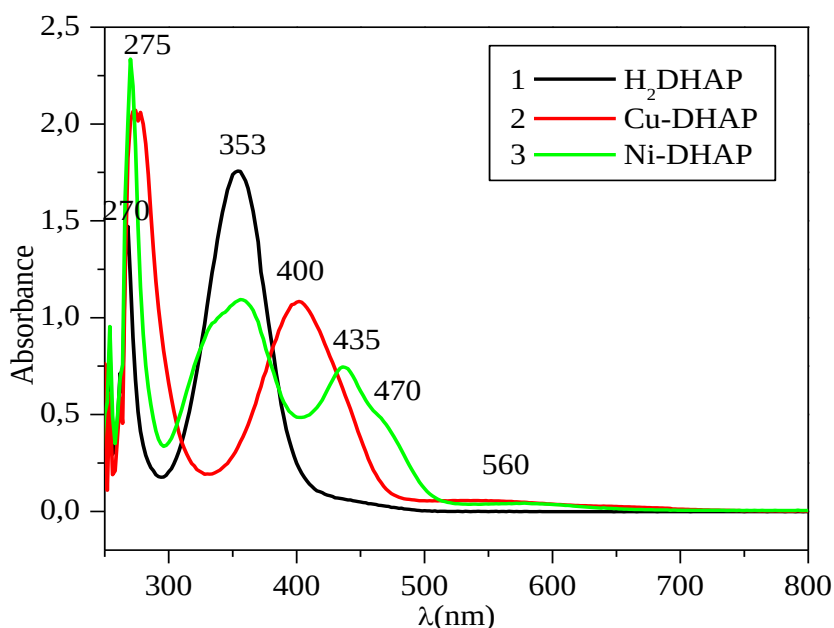


Figure III. 2. Spectres UV-Vis du ligand H_2DHAP et leurs complexes de nickel et cuivre.

Le spectre d'absorption électronique de complexe de manganèse Mn^{III} Cl-DHAP à été enregistré dans la figure **III. 3** Les bandes situées à 290 et 353 nm sont attribuées aux transitions $\pi-\pi^*$ et $n-\pi^*$ de la fonction azométhine ($\text{CH}=\text{N}$).

Deux nouvelles bandes sont liées aux phénomènes de transfert de charge entre le métal et le ligand situées à 473 et 665 nm sont attribuées aux transitions $\text{d} \rightarrow \pi^*$ et d-d ,

respectivement [13, 14]. Ces résultats montrent de manière significative la formation des liaisons de coordination entre le métal et le ligand dans les complexes bases de Schiff de métaux de transition.

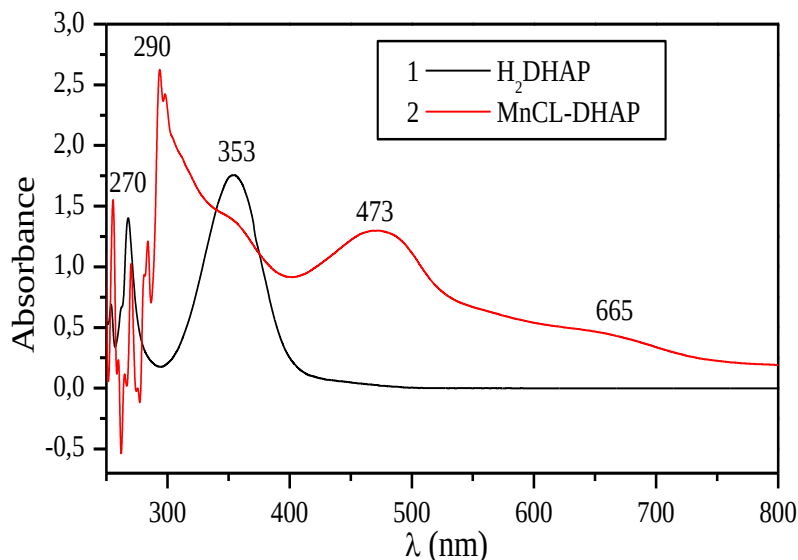


Figure III. 3. Spectres UV-Vis du ligand H_2DHAP et de son complexe $Mn^{III}CL-DHAP$.

Les bandes d'absorption en UV-Vis des ligands et leurs complexes sont regroupées dans le tableau III. 3 ci-dessous:

Tableau III. 3. Bandes d'absorption en UV-Vis des ligands et des complexes.

Composés (10^{-4} M, DMSO)	λ_{max} (nm) [ϵ] ($l. mol^{-1} cm^{-1}$)
H_2DHB	270 [17303], 350 [19318]
H_2DHAP	270 [13802], 353 [17540]
$Ni-DHB$	270 [18960], 332 [6146], 360 [5703], 480 [3506]
$Cu-DHB$	278 [30918], 403 [18270], 580 [1178]
$Ni-DHAP$	275 [22180], 353 [10782], 435 [7394], 470 [4374]
$Cu-DHAP$	275 [20411], 400 [10780], 560 [703]
$Mn^{III}Cl-DHAP$	298 [25520], 353 [13945], 473 [12935], 665 [4250]

III. 3. 2. Analyse par IR

Les spectres IR des ligands et leurs complexes correspondant ont été enregistrés sur un appareil de type (Shimadzu Irtaffinity-1S) en utilisant des pastilles de KBr, dans laquelle est dispersé le produit à analyser (concentration 1% dans 150 mg de KBr). Les pastilles ont été préparées par pressage en employant une presse allant jusqu'à 10 tonnes $/cm^{-1}$.

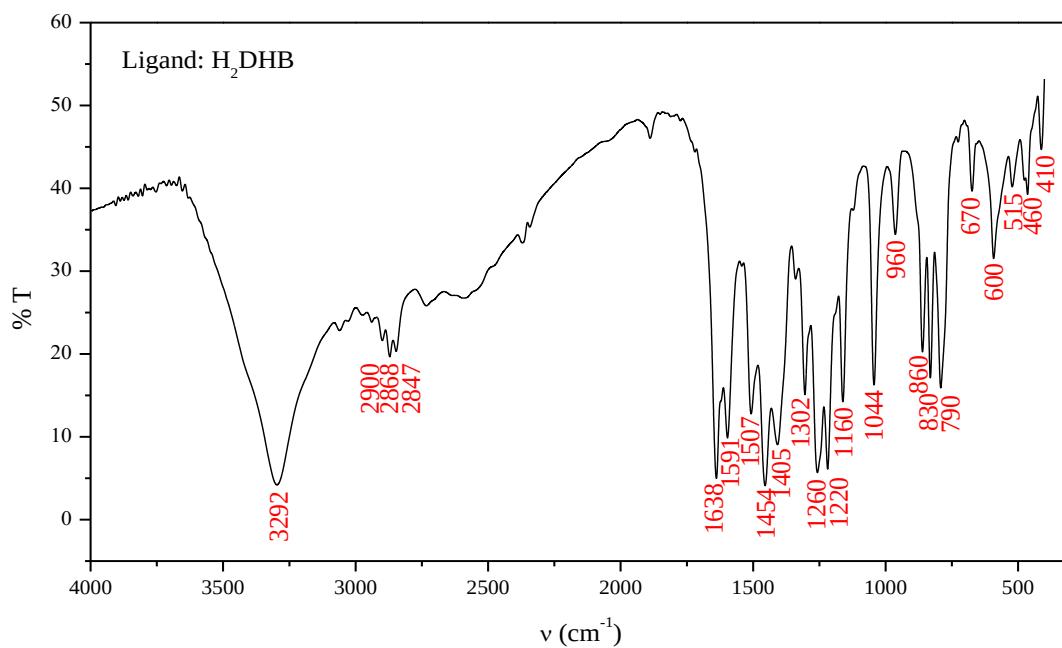
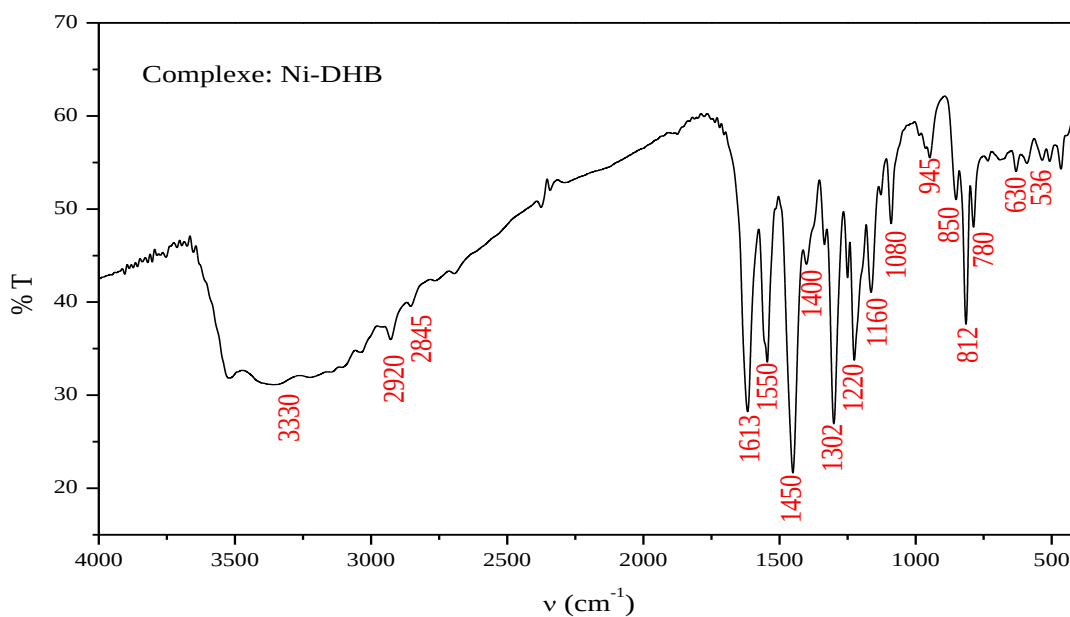
Les spectres infrarouges des ligands et des complexes ont été enregistrés dans les figures **III. 4** à **III. 10**. Les spectres IR montrent les bandes situées à ($1638, 1604 \text{ cm}^{-1}$) qui sont déplacées vers les fréquences inférieures $\nu = (1613, 1625, 1528, 1585 \text{ et } 1570 \text{ cm}^{-1})$ dans les spectres des complexes Ni^{II} -DHB, Cu^{II} -DHB, Ni^{II} -DHAP, Cu^{II} -DHAP et Mn^{III} CL-DHAP, respectivement, en raison de vibrations d'élongation de la fonction (C=N) caractéristique les bases de Schiff [17, 18]. Le changement négatif généralement dans $\nu(\text{C}=\text{N})$ a également suggéré la coordination aux ions métalliques par l'atome d'azote des ligands [19, 20, 21]. Ainsi, les bandes de vibration situées à 3292 et 3162 cm^{-1} sont caractéristiques $\nu_{\text{O-H}}$ phénolique des ligands H_2DHB et H_2DHAP respectivement. Par rapport aux ligands de bases de Schiff, certains changements ont eu lieu dans les spectres IR des complexes. Tout d'abord, les deux bandes fortes caractéristiques les bandes d'élongation de fonction (-OH) sont disparus et des bandes larges dans la région de $3256\text{-}3500 \text{ cm}^{-1}$ sont observées [22]. Cela suggère la déprotonation des groupements hydroxyles phénoliques intramoléculaires dans les ligands en raison de la coordination avec l'ion métallique. Deuxièmement, de nouvelles bandes ont été observées situées à $536, 528, 554, 538$ et 523 cm^{-1} sont attribuées $\nu(\text{M-O})$ et celles d'environ $630, 614, 620, 613$, et 528 cm^{-1} sont attribuées $\nu(\text{M-N})$ des complexes Ni^{II} -DHB, Cu^{II} -DHB, Ni^{II} -DHAP, Cu^{II} -DHAP et Mn^{III} CL-DHAP, respectivement [22]. Toutes les informations spectrales infrarouges soutiennent la suggestion de coordination des atomes d'oxygène phénoliques intramoléculaires et l'azote de la fonction imine aux ions métalliques.

Les principales bandes de vibration des différents chromophores au sein des structures sont présentées dans le tableau **III. 4** ci-dessous. Les vibrations choisies dans le tableau sont les plus importantes, il s'agit des vibrations d'élongation des groupements fonctionnels constituant les structures moléculaires.

Tableau III. 4. Principales bandes de vibration en IR des ligands et complexes.

Composés	Infra rouge $\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)}$					
	$\nu_{\text{O-H}}$	$\nu_{\text{C}=\text{N}}$	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$	$\nu_{\text{C-O}}$	$\nu_{\text{M-N}}$	$\nu_{\text{M-O}}$
H_2DHB	3292	1638	1591	1260	***	***
H_2DHAP	3330	1613	1550	1302	***	***
Ni^{II}-DHB	3464	1625	1545	1300	630	536

Cu^{II}-DHB	3162	1604	1540	1295	614	528
Ni^{II}-DHAP	3405	1580	1528	1330	620	554
Cu^{II}-DHAP	3400	1585	1530	1325	613	533
Mn^{III}Cl-DHAP	3384	1570	1550	1285	568	523

Figure III. 4. Spectres IR du ligand H₂DHB.Figure III. 5. Spectres IR du complexe Ni^{II}-DHB.

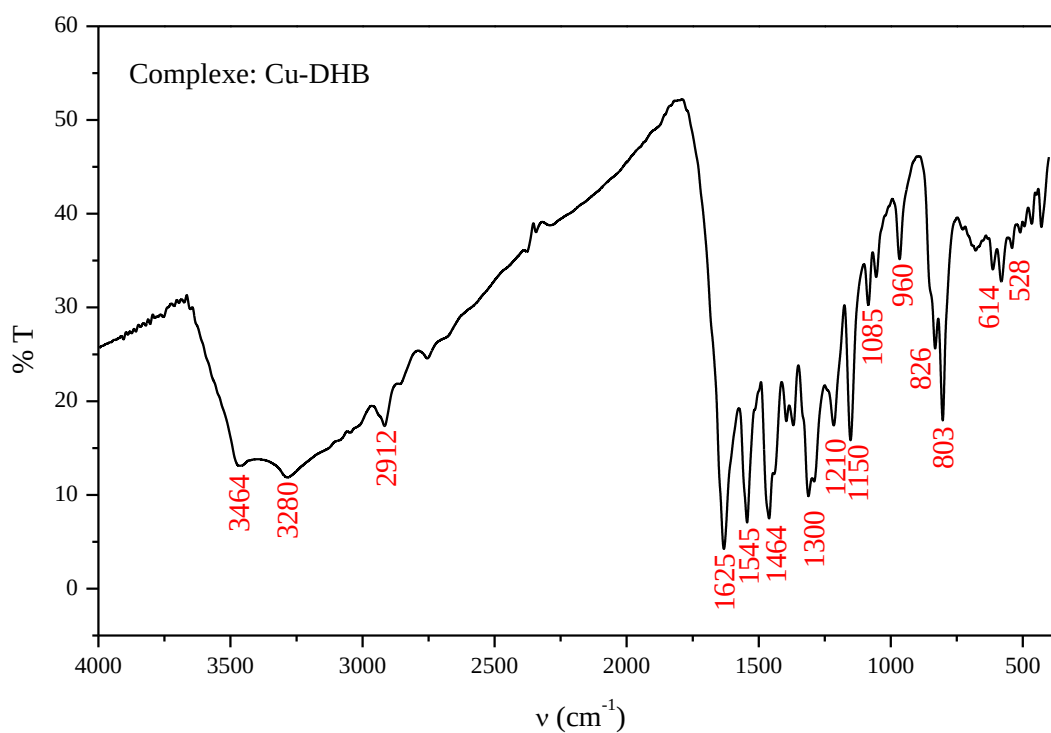


Figure III. 6. Spectres IR du complexe Cu^{II} -DHB.

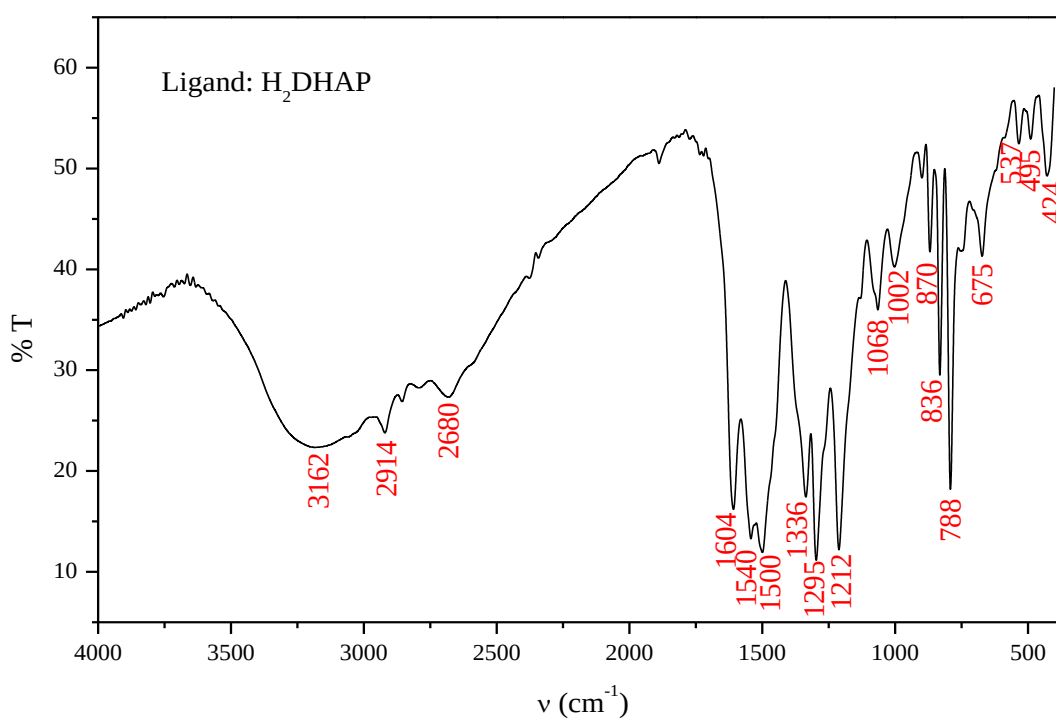


Figure III. 7. Spectres IR du ligand H_2DHAP .

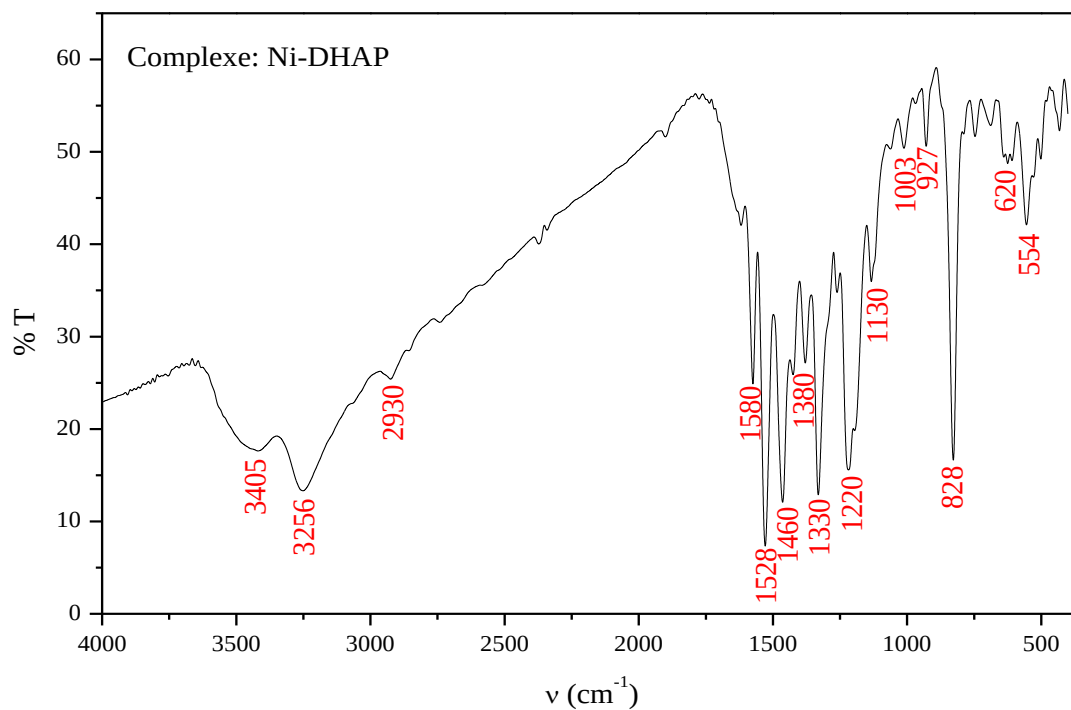


Figure III. 8. Spectres IR du complexe Ni^{II} -DHB.

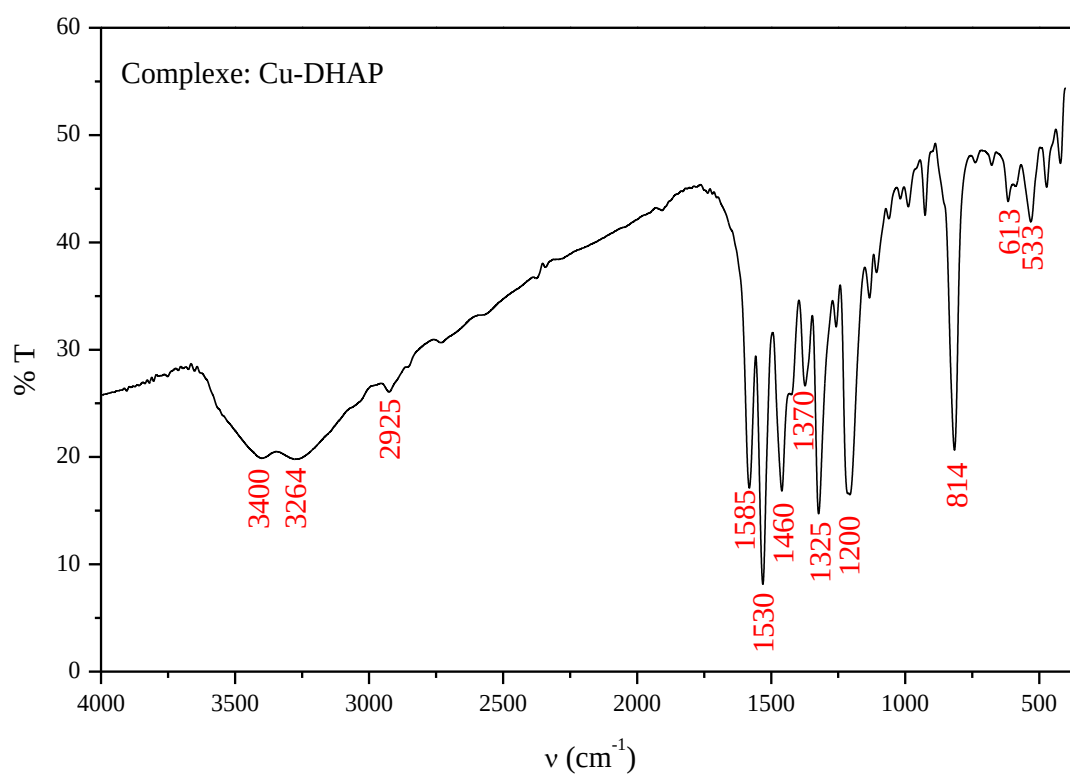


Figure III. 9. Spectres IR du complexe Cu^{II} -DHB.

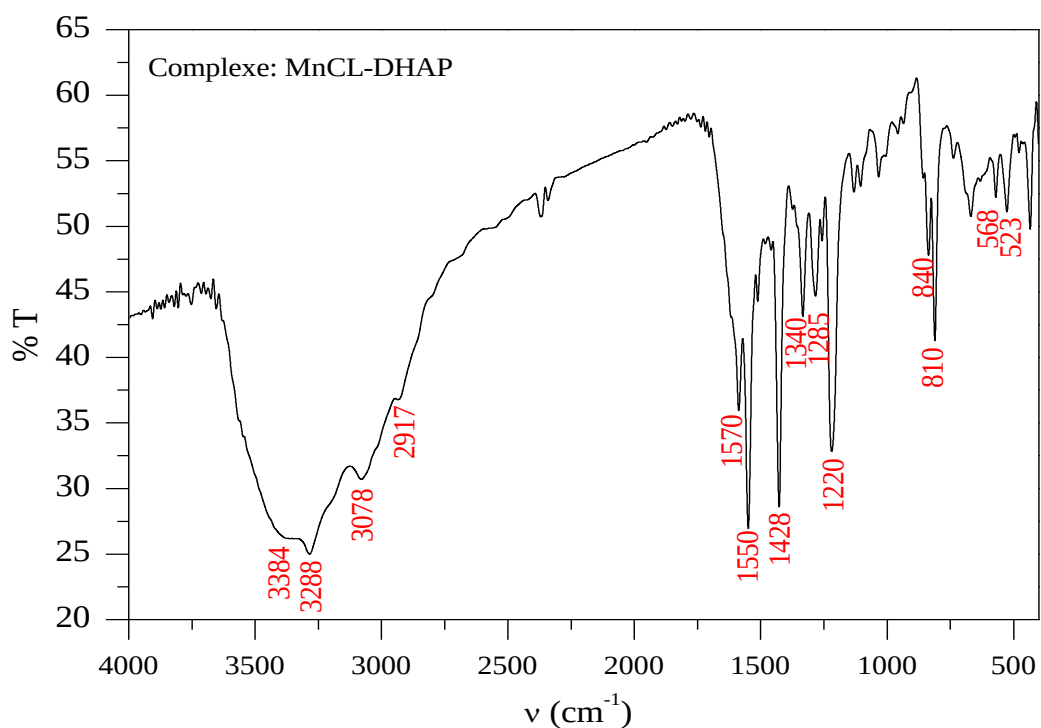


Figure III. 10. Spectres IR du complexe $Mn^{III}CL-DHAP$.

III. 3. 3. Analyse par RMN 1H et RMN ^{13}C

Les spectres d'RMN Proton (1H) et RMN ^{13}C , ont été enregistrés à l'aide d'un appareil BRUCKER (250 MHz) dans le domaine de 0 à 10 ppm. En utilisant le diméthylsulfoxyde (DMSO) comme solvant et le tétraméthylsilane (TMS) comme référence interne. Ainsi, les spectres d'RMN ^{13}C ont été enregistrés en utilisant le $CDCl_3$ comme solvant entre 20 et 200 ppm.

La structure de complexe Ni^{II} -DHB synthétisé sont données ci-dessous, avec numérotation des protons:

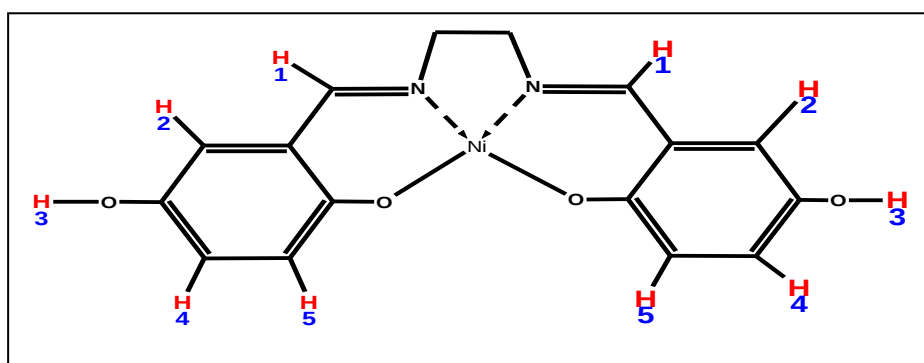


Schéma III. 8. Numérotation des protons du Ni^{II} -DHB.

L'analyse du complexe diamagnétique Ni^{II} -DHB ($\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2\text{Ni}$) par $\text{RMN } ^1\text{H}$ (figure III. 11) montre un singulet (2H) situé à $\delta = 8.70$ ppm exprimant les deux protons des groupements azométhines $\text{N}=\text{CH}$ représentés par H_1 . Ceci confirme donc la formation de la fonction imine qui est la base de Schiff. Les protons des deux fonctions phénoliques (H_3) sont observés sous forme d'un singulet (2H) à $\delta = 7.90$ ppm. Un singulet (2H) centré à $\delta = 6.90$ ppm attribué l'environnement H_2 et un autre (4H) centré à 6.70 ppm attribué les environnements protoniques H_4 et H_5 [23]. Il faut mentionner que le signal du solvant protoné résiduel n'est pas mélangé à ceux des protons aromatiques, il apparait vers 2.50 ppm celui de l'eau est présent à 3.33 ppm.

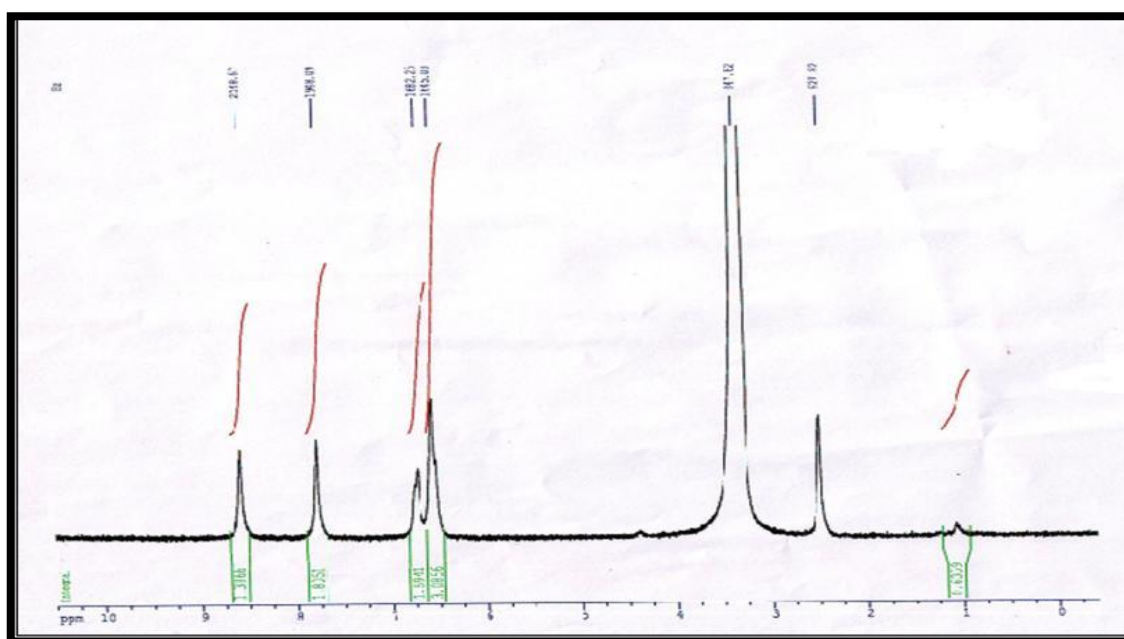


Figure III. 11. Spectre $\text{RMN } ^1\text{H}$ dans le DMSO du complexe Ni^{II} -DHB.

Le spectre $\text{RMN } ^{13}\text{C}$ du Ni^{II} -DHB a été illustré dans la figure III. 12. Le spectre montre l'apparition des déplacements chimiques des atomes de carbone dans les régions suivantes: $\delta = 115\text{-}159$ ppm (C-aromatique), $\delta = 162$ ppm ($\text{CH}=\text{N}$), $\delta = 58$ ppm ($\text{CH}_2\text{-N}$).

Il faut noter que les pics apparus autour de 40 ppm dues aux déplacements chimiques des carbones du solvant résiduel (DMSO).

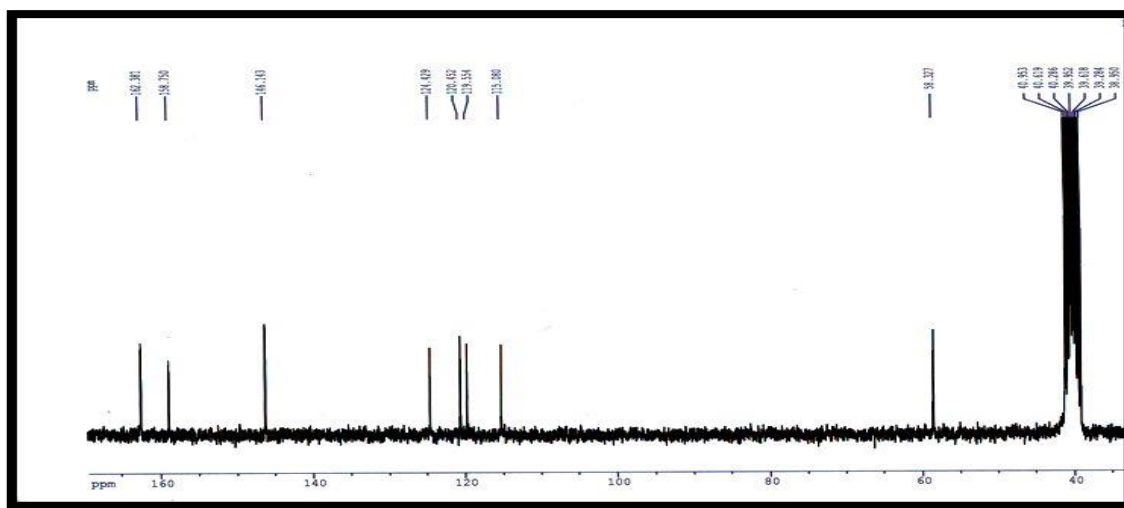


Figure III. 12. Spectre RMN ^{13}C du complexe $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-DHB}$.

L'interprétation de ces résultats est regroupée dans le schéma III. 9 ci-dessous:

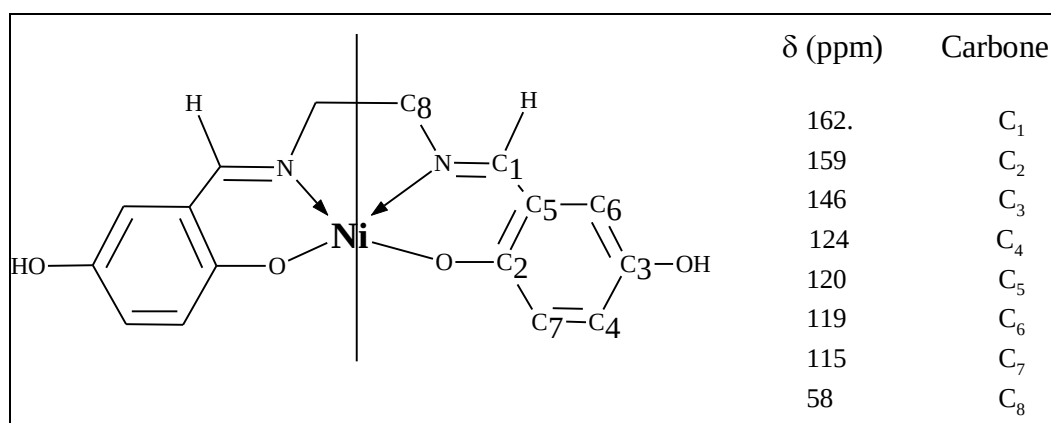


Figure III. 9. Interprétation de spectre RMN ^{13}C du complexe $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-DHB}$.

III. 3. 4. Analyse par spectroscopie de masse (SM)

L'analyse par spectrométrie de masse, nous a permis de confirmer la masse molaire des ligands et des complexes synthétisés.

Les principaux fragments de spectre de masse du complexe de nickel (Ni-DHB) ont été illustrés dans la figure III. 14. Le pic apparu à $m/z = 300$ correspond à la masse molaire du ligand de départ ($\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2$). Le spectre montre un pic moléculaire situé à $m/z = 357$ correspond à la masse molaire du complexe protoné ($\text{M}^+ + \text{H}$) et celui à $m/z = 138$ correspond à la masse du pic de base de réactif 2,5-dihydroxybenzaldéhyde ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$).

Les spectres de masse des complexes Cu^{II} -DHAP et Mn^{III} CL-DHAP selon la littérature [24] présentent les fragments suivants:

Cu^{II} -DHAP: $m/z = 374$ (M^+ , 14), 258 (55), 181 (52), 113 (65), 96 (67), 87 (75), 74 (100).

Mn^{III} CL-DHAP: $m/z = 365$ (M^+ , 8), 249 (51), 172 (50), 104 (62), 87 (65), 78 (68), 65 (100).

De l'analyse des spectres de masse, nous confirmons que les masses moléculaires des pics parents sont en parfaites accord avec les masses moléculaires de nos composés.

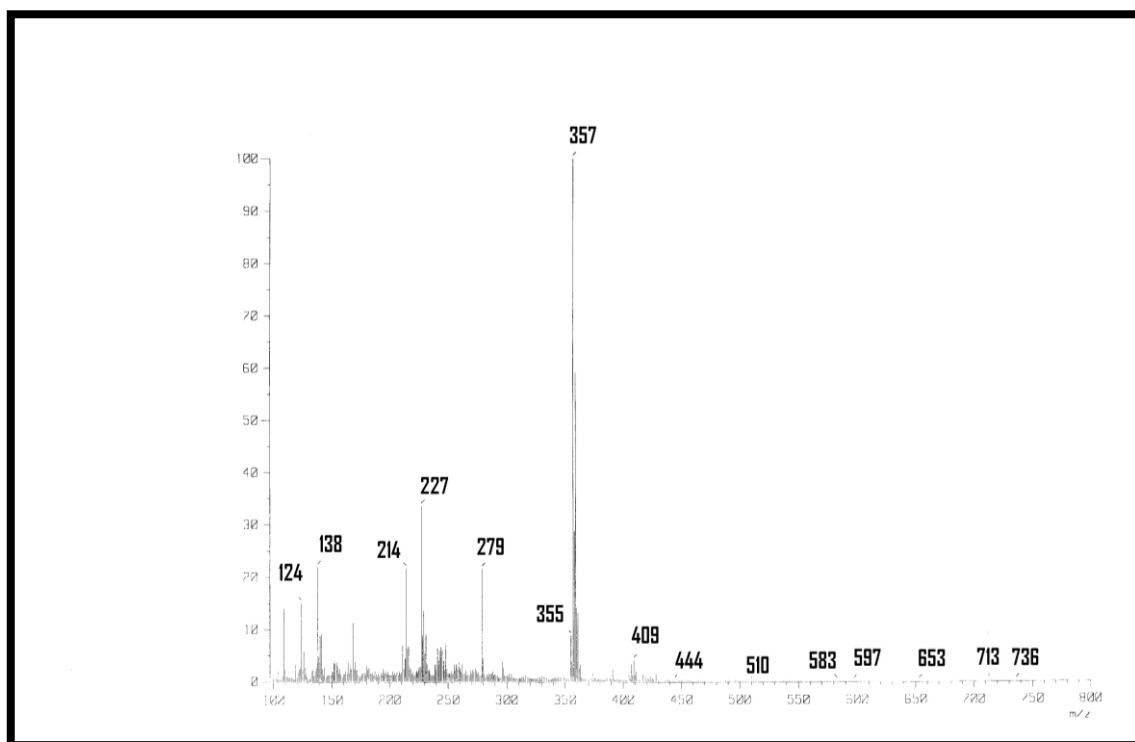


Figure III. 13. Spectre de masse du complexe Ni^{II} -DHB.

III. 4. Conclusion

Deux types de ligands bases de Schiff tétradentâtes symétriques aux pont éthylènediamine avec des dérivés benzaldéhydes ou acétophénone tels que 2,5-dihydroxybenzaldéhyde et 2,5-dihydroxyacétophénone ainsi que leurs complexes de métaux de transition de nickel(II), de cuivre(II), et de manganèse(III) ont été synthétisés avec un excellent rendement. Les analyses spectrales UV-Vis, IR, SM, RMN ^1H et RMN ^{13}C nous ont permis de caractériser et d'identifier toutes les structures synthétisées. La formation des complexes sont confirmés par les déplacements bathochromes de groupement azométhine dans les spectres des complexes par rapport aux spectres des ligands correspondant dans les spectres UV-Vis et IR, ainsi la présence des bandes d'absorption de transition **d-d** caractéristiques les transferts de charge entre les ligands et les métaux.

III. 5. Références du chapitre III

- [1] Y. Sharma, H. Pandey, P. Mathur, *Polyhedron*, **13** (1994) 3111.
- [2] P. Gili, M.G. Martin-Reyes, P. Martin-Zarza, I.L.F. Machado, M.F.C. Guedes da silva, M.A.N.D.A. Lemos, A.J.L. Pombeiro, *Inorg. Chim Acta*, **244** (1996) 25.
- [3] A. Abdirisak, A. Gennaro, K. Vianillo, *Electrochim. Acta*, **42** (1997) 13.
- [4] P.J. McCarthy, R.J. Hovey, K. Veno, A.E. Martll, *J. Am. Chem. Soc.*, **77** (1955) 5820.
- [5] M.M. Mostava, A.M. Shallaby, A.A. El-Asmy, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **43** (1988) 2992.
- [6] O.H. Al-Obaidi, *J. App. Chem.*, **1** (2012) 352.
- [7] E. Russeva, V. Kubanand, L. Sommer, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **44** (1979) 374.
- [8] A.B.P. Lever, “*Inorganic Electronic Spctroscopy*”, Elsevier, UK, 2nd Edition, London, (1992).
- [9] M.R. Maurya, A. Kumar, *J. Mol. Catal. A*, **250** (2006) 190.
- [10] A.E. Gillam, E.S. Strm, “*An introduction to the electronic absorption spectroscopy*”, 2nd Edition, Edward Arnold Ltd, London, **150** (1957) 115.
- [11] R.M. Silverstein, G.C. Bassler, “*Spectrometric identification of organic compound*”, 4nd Edition. John-Wiely and Sons Ltd. New york, (1981).
- [12] E. Pretsch, J. Seibl, “*Tables of spectral data for structure determination of organic compounds*”, Springer-Verlag, Berlin, (1983).
- [13] M. Asadi, Z. Asadi, N. Savaripoor, M. Dusek, V. Eigner, M. R. Shorkaei, M. Sedaghat, *Spectrochimica Acta*, Part A, **136** (2015) 625.
- [14] G. Abolfazl, B. Mahdi, D. Grzegorz, K. Maciej, S. Mehdi, *J. Coord. Chem.*, **65** (2012) 840.
- [15] M. Tumer, *Inorg. Met. Org. Chem.*, **30** (2000) 1139.
- [16] M.R. Maurya, A. Kumar, *J. Mol. Catal. A*, **250** (2006) 190.
- [17] W.K. Geary, *Coord. Chem. Rev.*, Elsevier publishing company, Amsterdam, (1970).
- [18] G.B. Mahto, *J. Indian. Chem. Soc.*, **57** (1980) 481.
- [19] U.K. Mauthy, N.D. Jaghik, M.G. Prjpe, *J. Indian. Chem. Soc.*, **53** (1976) 419.
- [20] S. Shibata, *Anal. Chem. Acta*, **23** (1960) 362.
- [21] A. Catsch, A.E. Harmuth, D.P. Meller, “*The Chelation of Heavy Metals*”, Oxford, New york, (1979).
- [22] A.C. W-Jr, R.E. Lundin, D.J. Stern, *Tetrahedron Lett.*, **22** (1964) 513.

[23] J.A. McCleverty, J. Christopher J, *Organomet. Chem.*, **371** (1989) 31.

[24] H. Naeimi, M. N. Barzoky, *J. Chin. Chem. Soc.*, **55** (2008) 858.

Chapitre IV

Etude électrochimique des ligands et complexes

IV. 1. Introduction

L'électrochimie est la discipline ayant pour objet l'étude des processus qui régissent les transferts de charge entre deux types de conducteur : un conducteur électronique qui assure le transport de charge par le déplacement d'électrons (conductivité électronique) et un conducteur ionique, qui permet d'assurer le transport de charge par le déplacement des ions (conductivité ionique) [1]. Pour affronter les nouveaux défis liés aux problèmes analytiques, il existe actuellement un besoin certain visant à effectuer plusieurs analyses simultanément et rapidement sur les mêmes échantillons, par une méthode analytique performante douée d'une haute sensibilité et une meilleure sélectivité. Les techniques électrochimiques offrent ainsi l'avantage d'être rapides, sensibles et faciles à mettre en œuvre.

IV. 2. Appareils et électrodes

Tous les appareils électrochimiques possèdent en commun une installation constituée par un électrolyseur avec ou sans séparateur et des électrodes reliées par l'intermédiaire de collecteurs de courant à une alimentation électrique. En raison de la complexité du comportement d'une électrode, il n'est pas possible de sélectionner un matériau d'électrode, pour un procédé donné, uniquement sur des considérations théoriques générales de cinétique électrochimique (courant d'échange, surtension d'électrode, courbes intensité-potentiel). Donc pour effectuer une réaction électrochimique donnée, le choix des matériaux d'électrodes devient par conséquent très important. En analyse, le montage à trois électrodes est proposé pour minimiser les effets de la chute ohmique, ce qui a pour conséquence de diminuer la déformation des voltammogrammes.

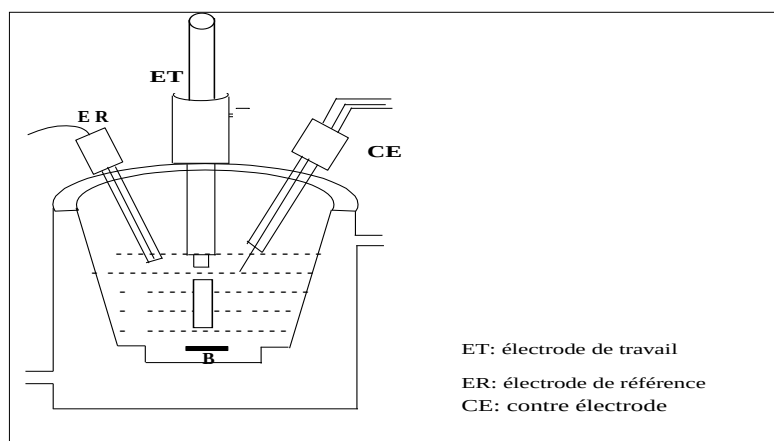


Schéma IV. 1. Schéma général d'un montage électrochimique.

IV. 2. 1. Electrodes de travail

L'électrode de travail est encore nommée électrode indicatrice, c'est à son contact que va se produire la réaction d'oxydation ou de réduction de l'analyte suite à la variation de potentiel. En règle générale, l'électrode de travail doit être stable pendant une très grande période, doit posséder un bon rapport signal/bruit de fond et doit être également simple à manipuler et à conditionner. De plus, les solutés à analyser doivent y développer une cinétique de réaction électrochimique rapide dans un large domaine de potentiel accessible [2]. Elle peut être de différentes natures, c'est-à-dire réalisée avec des matériaux conducteurs différents comme il est indiqué ci-après:

- Les métaux (mercure, platine, or, argent, cuivre, nickel, ou des alliages).
- Les matériaux non métalliques (graphite ou carbone vitreux par exemple).
- Les semi-conducteurs comme l'ITO et FTO.
- Les matériaux organiques tels que les polymères conducteurs par exemple.

L'électrode de travail utilisée pour l'analyse peut alors être choisie en fonction du potentiel d'oxydation ou de réduction d'une espèce donnée que l'on désire analyser.

IV. 2. 2. Electrode auxiliaire

L'électrode auxiliaire est choisie de telle sorte que ses propriétés électrochimiques ne soient pas affectées par le comportement de l'électrode de travail: lors de l'électrolyse, il ne doit pas y avoir de production d'espèces qui puissent atteindre l'électrode de travail et y engendrer des réactions chimiques secondaires. Généralement, l'électrode auxiliaire est de grande taille par rapport à l'électrode de travail de façon à ne pas limiter le courant traversant le circuit d'électrolyse. Cette électrode assure le passage du courant généré par les réactions qui se produisent à la surface de l'électrode de travail.

L'électrode de platine est très fréquemment utilisée, car elle présente une grande résistance à l'oxydation. En solution aqueuse et en absence d'oxygène dissous, l'électrode de platine permet de travailler, suivant le pH, de -1.1 V à +1 V (par rapport à l'électrode normale à hydrogène, ENH). Elle se recouvre aux potentiels positifs ($E > 1$ V/ENH) d'oxyde de platine qui ne se redissout qu'en dessous de 0.65 V/ENH. Elle peut, en plus, adsorber de nombreuses substances ce qui entraînent l'existence d'un courant résiduel important et des phénomènes de blocage de surface de façon

irréversible. Quelques applications sur les électrodes de platine incluent la détermination du cadmium [3], des ions argent [4], et du mercure [5].

IV. 2. 3. Electrodes de référence

C'est une électrode dont le potentiel est remarquablement stable même lorsqu'elle débite de faibles courants. Comme son nom l'indique, elle sert de référence au potentiostat afin d'appliquer une différence de potentiel exacte entre cette électrode et l'électrode de travail, et ainsi faire varier de façon exacte les valeurs de potentiel appliqué à l'électrode de travail. Par le passé, l'électrode au calomel saturé était la plus souvent utilisée. Les valeurs de potentiel de référence E_{ref} par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH) sont respectivement égales à 0.244 V pour l'électrode au calomel (KCl sat.) et à 0.197 V pour celle au chlorure d'argent (KCl sat.) à 25 °C. Il existe entre l'électrode de référence au calomel et l'électrode au chlorure d'argent la relation suivante: $(E_{1/2})_{Ag} = (E_{1/2})_{ESC} + (-0.042)$, les potentiels étant exprimés en volt.

IV. 3. Conditions opératoires générales

VI. 3. 1. Electrolyte support

C'est un composé ionique dissocié, de 100 à 1000 fois plus concentré que les espèces électroactives qui participent aux réactions se produisant à la surface de l'électrode [6]. Les ions doivent être électro-inactifs, c'est-à-dire qu'ils ne doivent pas, dans les conditions expérimentales utilisées, participer aux réactions d'électrode ou modifier la concentration des espèces qui y participent [7]. En présence d'un électrolyte support, on considère donc que le transport des espèces électroactives de la solution vers l'électrode ou de l'électrode vers la solution, s'effectue à proximité de la surface de l'électrode, uniquement par diffusion chimique ou convection mécanique [8]. En théorie, l'électrolyte support seul ne donne aucun courant et ce quel que soit le potentiel appliqué, mais dans la réalité, un faible courant résiduel existe toujours.

IV. 3. 2. Dispositifs expérimentaux

L'enregistrement des courbes intensité-potentiel a été effectué à l'aide des appareils électrochimiques de type potentiostat/galvanostat VoltaLab **PGZ-301** et BioLogic **SP-50**.

La cellule électrochimique est surmontée de trois électrodes conventionnelles suivant un montage classique:

- l'électrode de travail (ET) est une électrode de carbone vitreux (CV) de surface 0.07 cm^2 . ou une électrode.
- l'électrode est polie avant chaque utilisation à l'aide d'une pâte diamantée, lavée à l'eau distillée puis à l'acétone.
- l'électrode auxiliaire (EA) est constituée d'un fil de platine en spiral pour avoir une grande surface.
- comme électrode de référence (ER), nous avons utilisé une électrode au calomel en solution aqueuse saturée en KCl (ECS).

Toutes les mesures électrochimiques ont été effectuées sous atmosphère inerte (azote ou argon). Avant toute étude, le gaz inerte est préalablement purifié en le faisant passer dans trois pièges successifs placés en série et contenant respectivement des pastilles d'hydroxyle de potassium, d'acide sulfurique concentré (98%) et enfin un dernier piège contenant le solvant d'étude se trouvant dans la cellule électrochimique.

La solution à étudier est dégazée pendant au moins 15 minutes à l'azote. Pendant la durée de l'expérience, un léger courant d'azote est maintenu à la surface de la solution pour empêcher l'entrée d'air. Toutes nos mesures ont été effectuées à température ambiante.

Les solutions d'études sont préparées par dissolution des ligands ou complexes dans un volume de 10 ml de diméthylformamide (DMF), la concentration en espèce électroactive qui sont toujours de 10^{-3} M comme concentration. Quant à la concentration du tétrabutyl-ammonium-perchlorate (TBAP), elle est dans toutes nos expériences 100 fois la concentration du complexe et égale à 0.1 M.

La vitesse de balayage utilisée pour les tracés des voltammogrammes cycliques est constante et égale 100 mV/s.

IV. 4. Comportement électrochimique des ligands et complexes

Dans cette partie, on présentera l'étude du comportement électrochimique, des deux ligands H_2DHB et H_2DHAP et de leurs complexes de Ni(II) , Cu(II) , et Mn(III)ClDHAP de concentration 10^{-3} M par voltammétrie cyclique en milieu diméthylformamide (DMF), en présence de tétrabutylammonium perchlorate ($\text{t-Bu}_4\text{NClO}_4$, 0,1 M) sur une électrode à disque en carbone vitreux de 3 mm de diamètre. L'électrode de référence est une électrode au calomel saturé (ECS). Le domaine d'électroactivité de notre solution

électrolytique (DMF/ $t\text{-Bu}_4\text{NClO}_4$, 0,1 M) se situe entre -2.0 et $+2.0$ V/ECS, (Figure IV. 1).

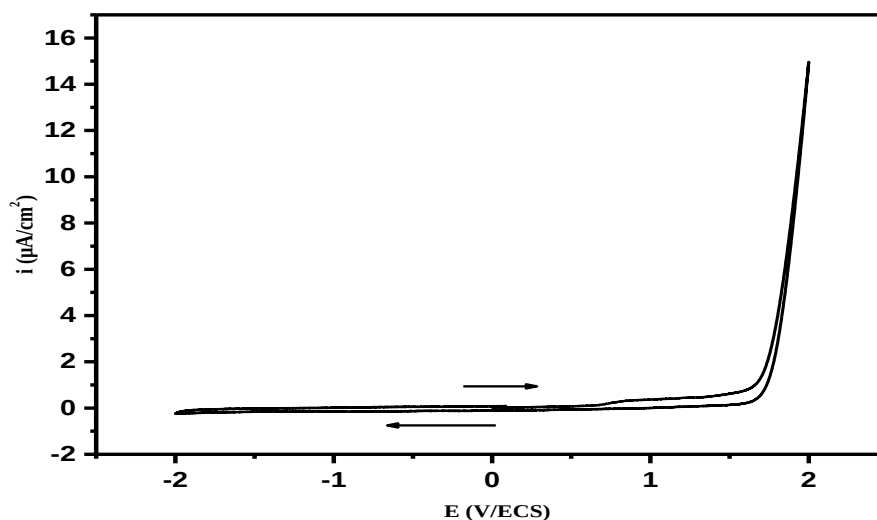


Figure IV. 1. Voltammogramme cyclique d'une solution DMF contenant 0.1M $t\text{-Bu}_4\text{NClO}_4$ entre -2 et $+2$ V/ECS sur carbone vitreux, $v = 100$ mV/s.

IV. 4. 1. Ligand H_2DHB

Le voltammogramme cyclique du H_2DHB ($\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2$) enregistré, entre 0, -1.8 et $+1.8$ V/ECS, à une vitesse de balayage de 100 mV/s se présente comme suit:

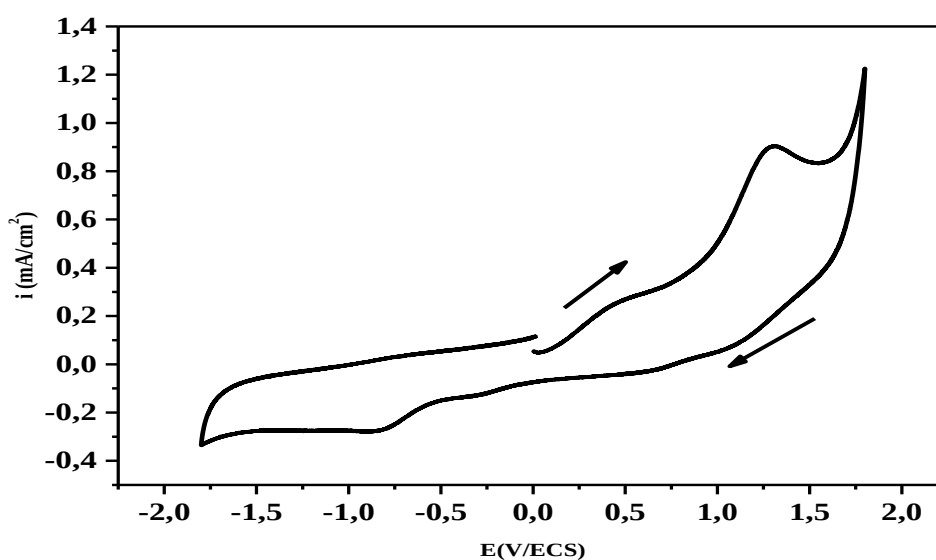


Figure IV. 2. Voltammogramme cyclique du ligand H_2DHB (10^{-3} M) enregistré dans une solution de DMF contenant 0.1 M $t\text{-Bu}_4\text{NClO}_4$, $v = 100$ mV/s, Electrode de travail (CV, diam. 3 mm).

Ce voltammogramme montre deux vagues anodiques situées à $E_{pa1} = +1.3$ et $E_{pa2} = +4.5$ V/ECS et trois vagues cathodiques, situées respectivement à $E_{pc1} = +1.15$, $E_{pc2} = +8.5$ et $E_{pc3} = -8.5$ V/ECS. La première vague anodique E_{pa1} a été attribuée à l'oxydation des fonctions phénoliques toutes confondues, celles de la sphère chélatante et celles présentes sur les positions 5,5' de l'entité salicylaldéhyde alors que la seconde a été attribuée à la réoxydation de celle-ci. Quant au balayage cathodique, les deux premières vagues $E_{pc1} = +1.15$ et $E_{pc2} = +8.5$ V/ECS sont attribuées aux espèces réduites des deux types de fonctions phénoliques précédemment indiquées alors que la vague située à E_{pc3} est attribuée la réduction de la fonction imine ($CH=N$) [9, 10]. A cet effet, notons que lorsque l'enregistrement du voltammogramme est limité à la branche anodique les deux vagues d'oxydation en question ont pu être clairement observées comme le montre la figure IV.3 suivante:

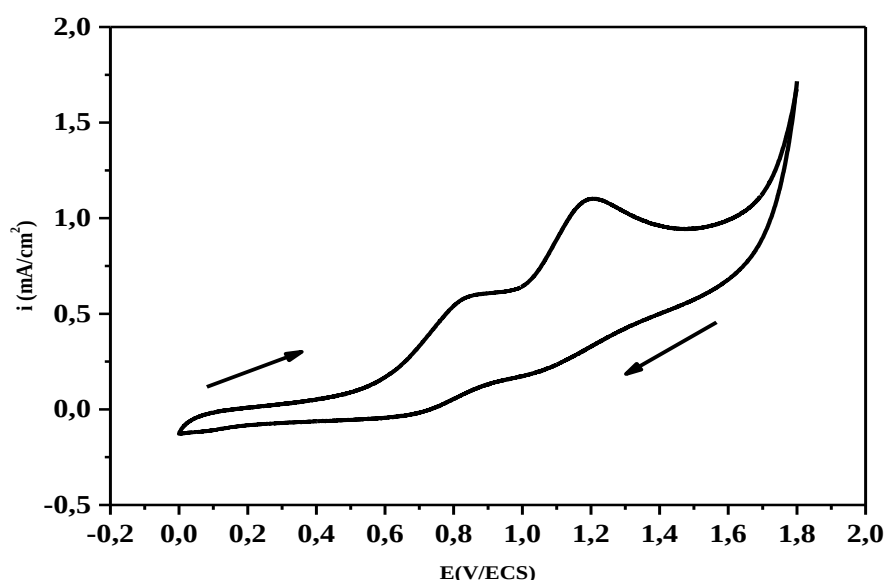


Figure IV.3. Voltammogramme cyclique du ligand H_2DHB (10^{-3} M) enregistré entre 0 et + 1.8 V/ECS dans une solution DMF contenant 0.1 M $t-Bu_4NClO_4$, $v = 100$ mV/s.

Dans le voltammogramme suivant, nous nous sommes intéressés à la variation de la vitesse de balayage concernant la vague de réduction de la fonction imine (base de Schiff). L'enregistrement des courbes à différentes vitesses de balayage montre une augmentation progressive de l'intensité des courants de pic comme cela est indiqué par la figure IV. 4. Ainsi, le tracé de la courbe $-I_{pc} = f(v^{1/2})$ est une droite tel qu'il montré par la figure IV. 5. Ceci constitue alors une confirmation que le processus mis en jeu à la surface de l'électrode est purement contrôlé par la diffusion.

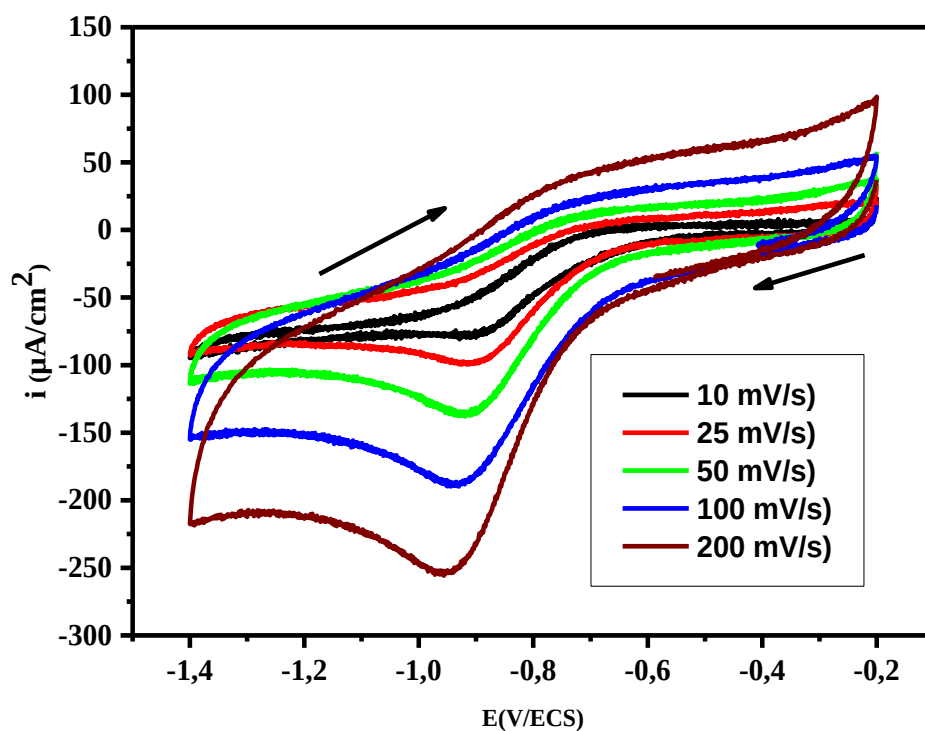


Figure IV. 4. Evolution du voltammogramme cyclique du ligand H_2DHB ($10^{-3} M$) dans une solution de DMF contenant $0.1 M$ $t-Bu_4NClO_4$, en fonction de la vitesse de balayage, $v = 10, 25, 50, 100, 200$ mV/s.

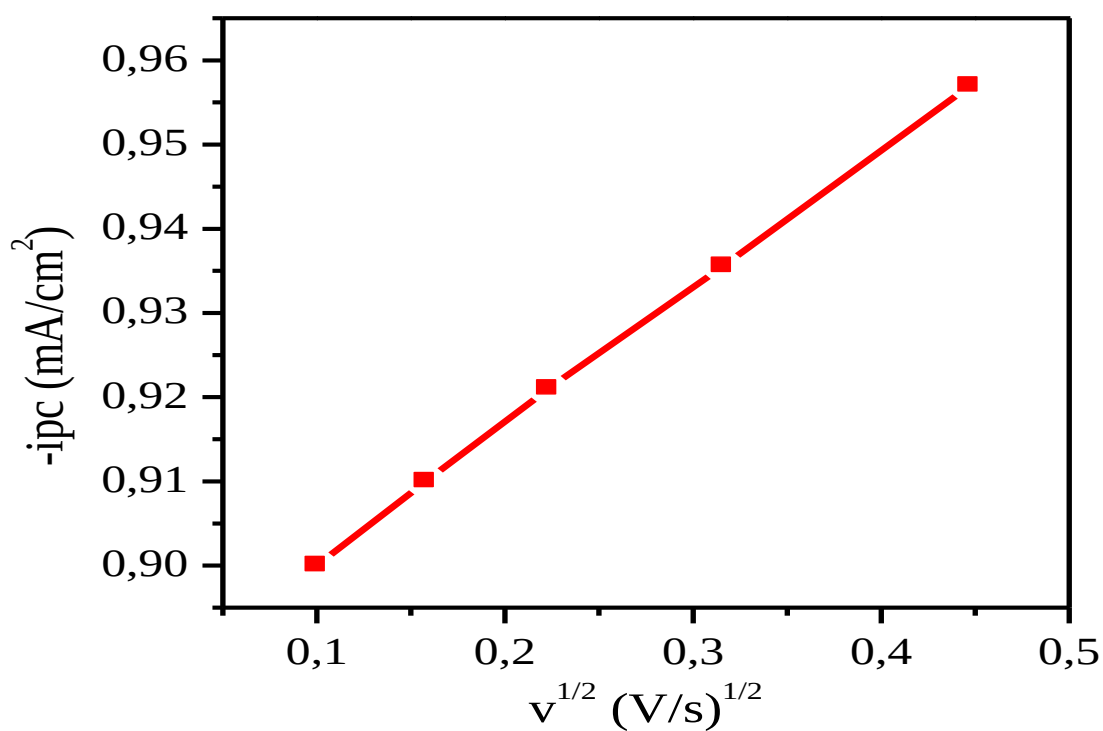


Figure IV. 5. Représentation graphique de la fonction $-I_{pc} = f(v^{1/2})$ du ligand H_2DHB .

IV. 4. 2. Ligand H₂DHAP

Le voltammogramme cyclique du ligand H₂DHB enregistré entre zéro, +1 jusqu'à -1 V/ECS en utilisant une vitesse de balayage de 100 mV/s (Figure IV. 6). Le voltammogramme montre deux vagues anodiques situées à E_{pa1} = 0.65, E_{pa2} = 1.2 V/ECS. Celles-ci sont attribuées à l'oxydation consécutive des deux paires de fonctions hydroxyles. Celles de la position 2 par rapport à l'entité du salicylaldéhyde, étant impliquées dans des interactions intramoléculaires type liaisons hydrogènes et l'autre vague exprime la fonction hydroxyle de la position 5 de la même entité salicylaldéhyde [11, 12]. Au balayage retour nous observons deux pics situés à E_{pc1} = - 0.6, E_{pc2} = - 1.4 V/ECS sont attribués la réduction de la fonction hydroxyle intramoléculaire et la fonction imine, respectivement.

Il faut noter aussi que les vagues cathodiques situées entre -0.2 et 1.2 V/ECS n'ont pu être assignées.

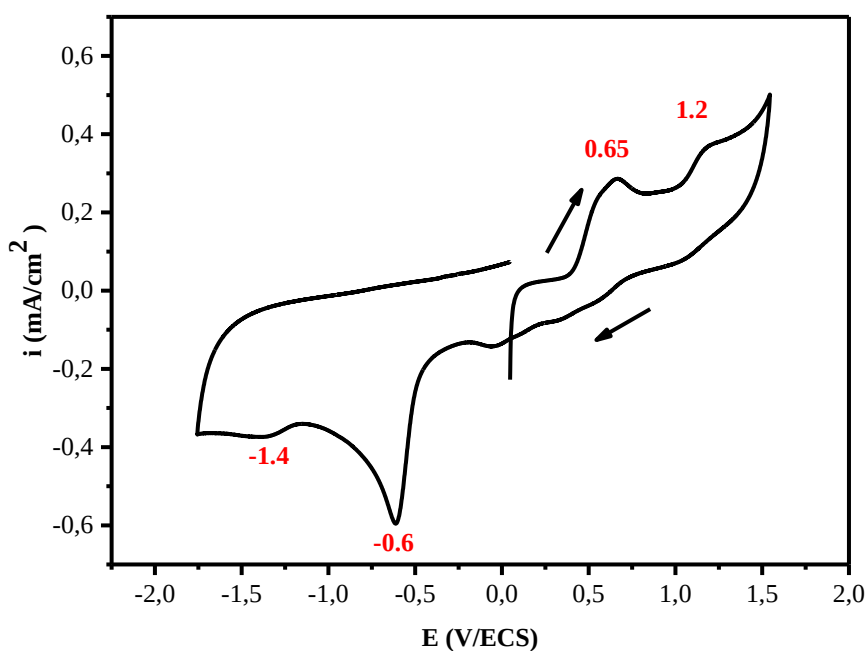


Figure IV. 6. Voltammogramme cyclique du ligand H₂DHAP (10^{-3} M) enregistré entre 0, +1.5 et -1.6 V/ECS dans une solution DMF contenant 0.1 M $t\text{-Bu}_4\text{NClO}_4$, $\nu = 100$ mV/s.

Lorsque l'enregistrement du voltammogramme est limité entre 0, +1 à -1 V/ECS les deux pics situés à E_{pa} = 0.65 et E_{pc} = -0.6 ont pu être clairement observées comme le montre la figure IV.7 ci-après.

Selon le comportement très connu des ortho et para-quinones dans les solvants non aqueux [13, 14], il est possible d'attribuer le couple rédox à la fonction hydroxyle intramoléculaire.

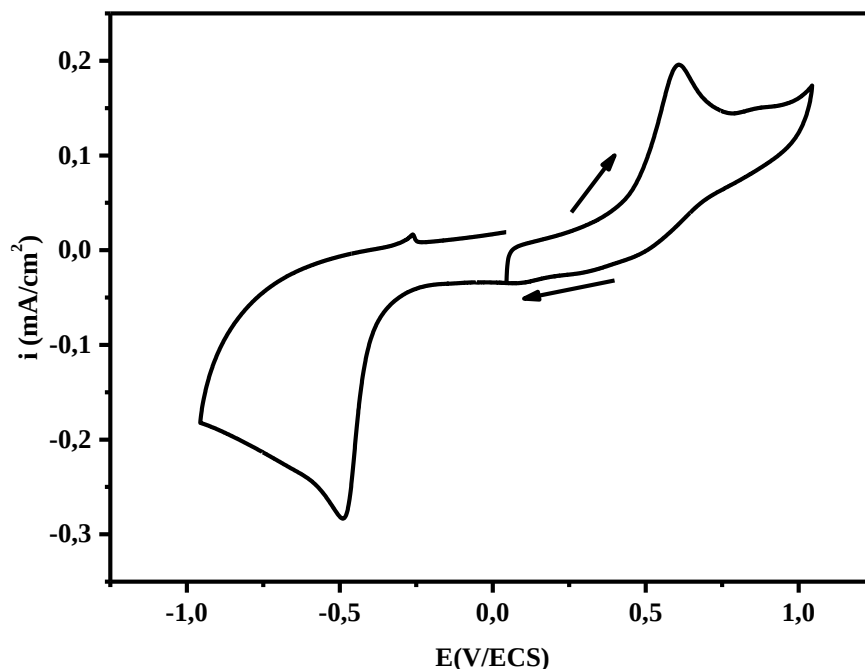


Figure IV. 7. Voltammogramme cyclique du ligand **H₂DHAP** (10^{-3} M) enregisté 0, +1 et -1 dans une solution DMF contenant 0.1M *t*-Bu₄NBF₄, $\nu = 100$ mV/s, ET (CV, diam. 3 mm).

Dans le voltammogramme suivant, nous nous sommes intéressés à la variation de la vitesse de balayage concernant le pic de réduction de la fonction hydroxyle intramoléculaire (en position 2). L'enregistrement des courbes à différentes vitesses de balayage montre une augmentation progressive de l'intensité des courants de pic comme cela est indiqué par la figure IV. 8. Ainsi, le tracé de la courbe $-I_{pc} = f(\nu^{1/2})$ est une droite tel qu'il montré par la figure IV. 9. Ceci constitue alors une confirmation que le processus mis en jeu à la surface de l'électrode est purement contrôlé par la diffusion.

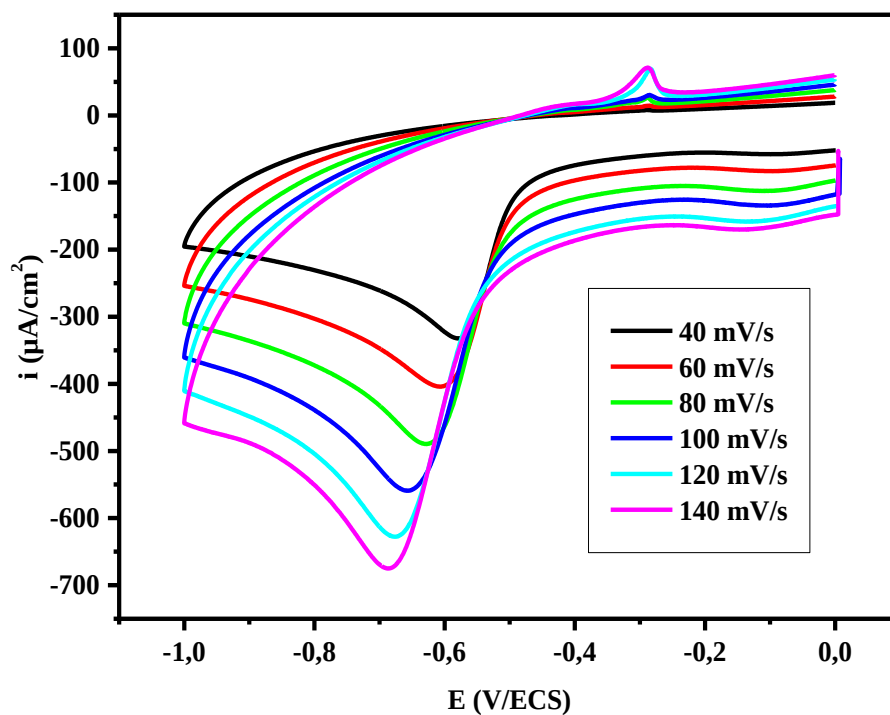


Figure IV. 8. Evolution du voltammogramme cyclique du ligand H_2DHAP ($10^{-3} M$) dans $DMF-TBu_4NBF_4$, 0,1M, enregistré entre 0 et -1 V/ECS en fonction de la vitesse de balayage $v = 40, 60, 80, 100, 120, 140$ mV/s.

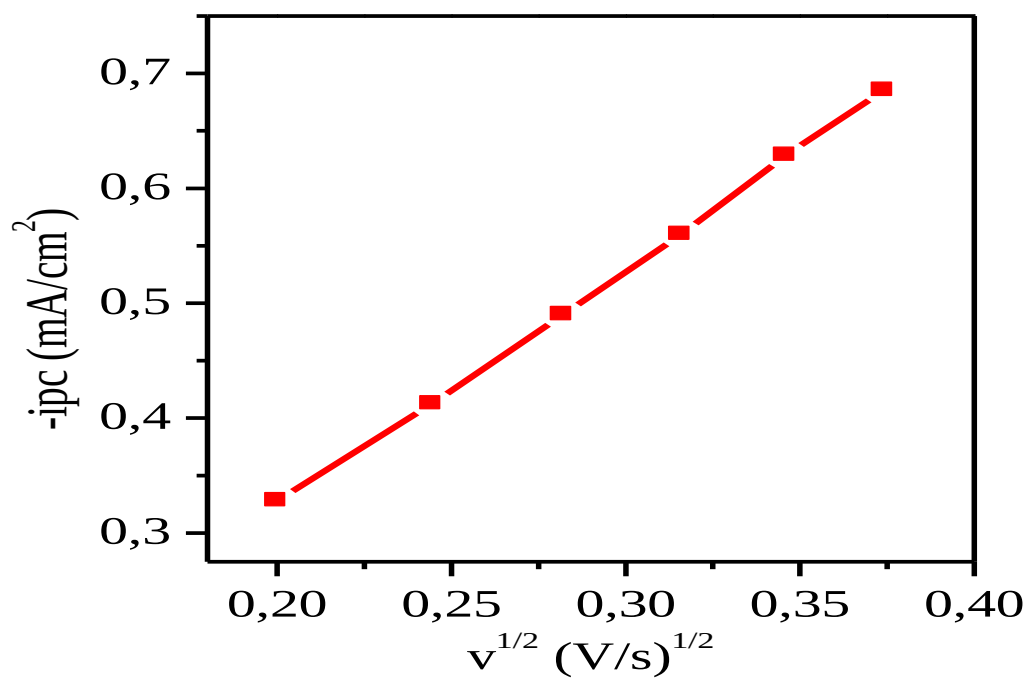
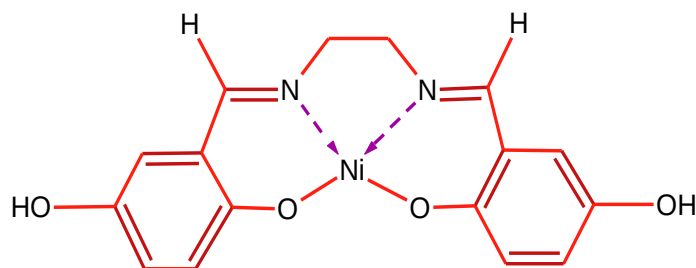


Figure IV. 9. Représentation graphique de la fonction $-I_{pc} = f(v^{1/2})$ du H_2DHAP .

IV. 4. 3. Complexe Ni^{II} -DHB

La structure moléculaire de ce complexe est:



Le comportement électrochimique du complexe Ni^{II} -DHB a été enregistré dans la figure IV. 10 ci-dessous, entre 0, +1.5 à -2.0 V/ECS dans une solution DMF contenant 0.1 M $t\text{-Bu}_4\text{NClO}_4$ et sous atmosphère d'azote avec une vitesse de balayage de 100 mV/S.

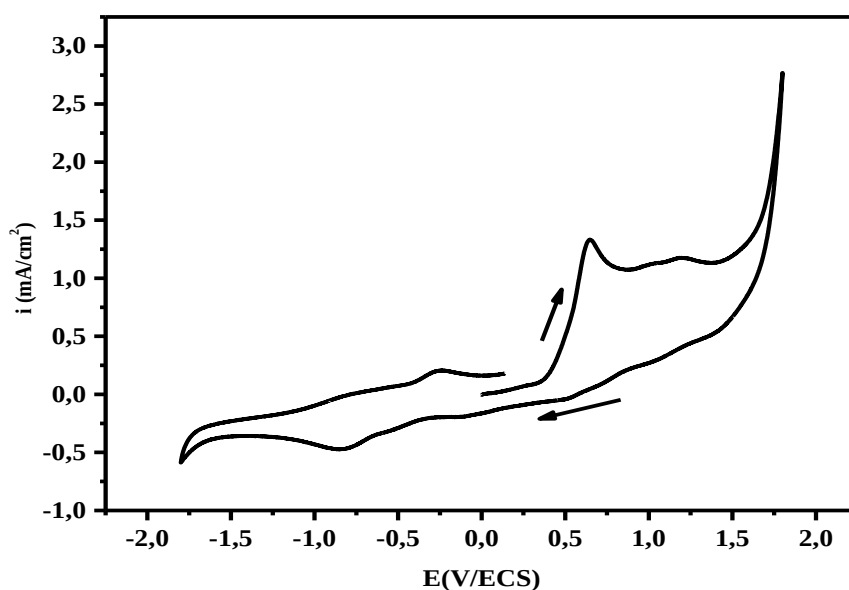


Figure IV. 10. Voltammogramme cyclique du complexe Ni^{II} -DHB (10^{-3} M) enregistré entre 0, +1.8 et -1.8 V/ECS dans une solution DMF contenant 0.1 M $t\text{-Bu}_4\text{NClO}_4$, $v = 100$ mV/s, Electrode de travail (CV, diam. 3mm).

Ce voltammogramme montre l'apparition de quatre vagues anodiques $E_{pa1} = -0.74$, $E_{pa2} = -0.30$, $E_{pa3} = +0.65$ et $E_{pa4} = +1.20$ V/ECS. La première vague exprime la réoxydation des espèces $\text{Ni}(0)$ en $\text{Ni}(\text{II})$, la seconde n'a pu être assignée alors que la troisième décrit le passage des espèces $\text{Ni}(\text{II})$ en $\text{Ni}(\text{III})$ [15, 16]. Pour ce qui est de la

quatrième vague, elle exprime l'oxydation des fonctions phénoliques comme indiqué précédemment.

Concernant le balayage retour, on note également l'apparition de quatre vagues de réduction $E_{pc1} = +1.12$, $E_{pc2} = +0.63$, $E_{pc3} = -0.45$ et $E_{pc4} = -0.85$ V/ECS. La première est assignée à la réduction des fonctions phénoliques, la seconde a été attribuée à la réduction des espèces Ni(III) en Ni(II). Quant à la troisième et la quatrième peuvent probablement être attribuées aux réductions mono-électroniques consécutives des espèces Ni(II) en Ni(I) puis Ni(I) en Ni(0) selon C. E. Dahm et *al.* [17]. En dépit de l'allure du voltammogramme. Ces réductions mono-électroniques consécutives des espèces Ni(II) et Ni(I) nécessitent d'autres manipulations en vue confirmer ces processus électrochimiques.

Dans le voltammogramme suivant, nous nous sommes intéressés aux variations de la vitesse de balayage concernant la vague de réduction des espèces de Ni(II).

L'enregistrement des courbes à différentes vitesses de balayage montre une augmentation de l'intensité de pic cathodique comme cela est indiqué par la figure IV. 11. Ainsi, le tracé de la courbe $-I_{pc} = f(v^{1/2})$ est une droite tel qu'il montré par la figure IV. 12. Ceci constitue alors une confirmation que le processus mis en jeu à la surface de cette électrode est purement contrôlé par la diffusion.

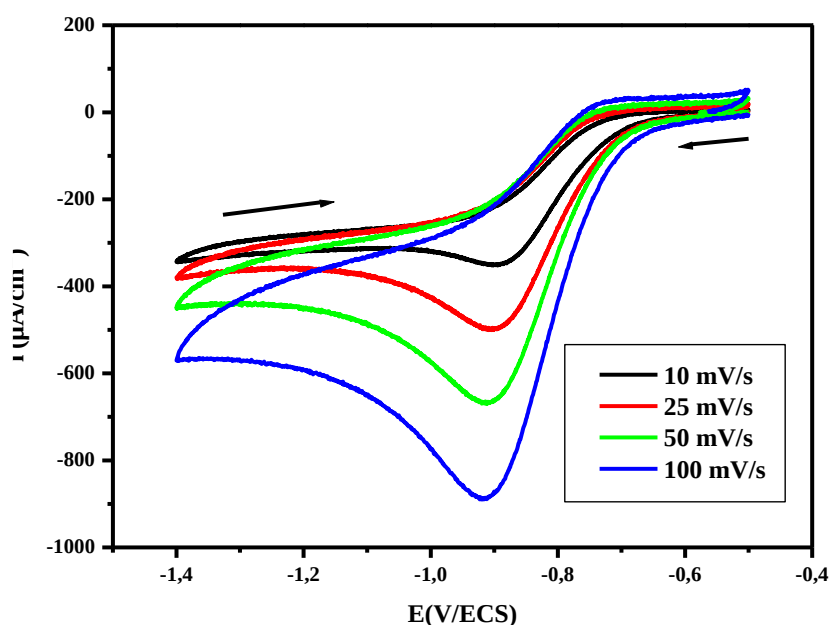


Figure IV. 11. Evolution du voltammogrammes cycliques du complexe Ni^{II} -DHB (10^{-3} M) enregistré entre -0.5 et -1.4 V/ECS dans une solution de DMF contenant 0.1 M $t-Bu_4NClO_4$ en fonction de la vitesse de balayage $v = 10, 25, 50, 100$ mV/s.

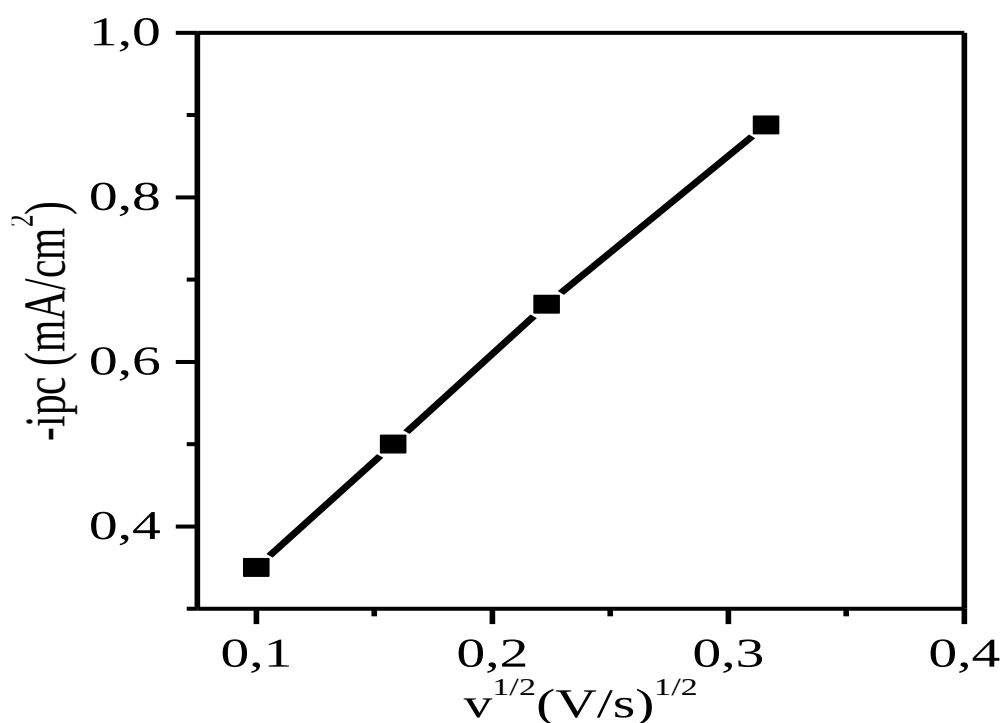
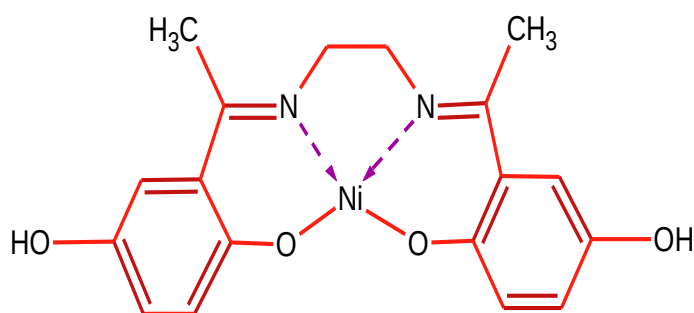


Figure IV. 12. Représentation graphique de la fonction $-I_{pc} = f(v^{1/2})$ du Ni^{II} -DHB.

IV. 4. 4. Complexe Ni^{II} -DHAP

La structure moléculaire de ce complexe est:



La figure IV. 13 suivante représente le voltammogramme cyclique du complexe de nickel Ni^{II} -DHAP sous atmosphère d'azote. Il est enregistré entre 0, -1.8 à +1.6 V/ECS dans les mêmes conditions opératoires utilisées à l'enregistrement du complexe Ni^{II} -DHB.

Dans ce cas, on observe dans la branche anodique, cinq pics d'oxydation situés à $E_{pa1} = -0.320$, $E_{pa2} = -0.186$, $E_{pa3} = +0.602$, $E_{pa4} = +0.320$ et $+1.10$ V/ECS. Pour ce qui est du premier pic et le deuxième, ils expriment l'oxydation des espèces $Ni(0)$ en $Ni(I)$ et $Ni(I)$ en $Ni(II)$, respectivement, alors que le troisième décrit le passage des

espèces Ni(II) en Ni(III) [17]. En ce concerne la quatrième et la cinquième vagues, elles sont imputables à l'oxydation des fonctions phénoliques comme précédemment indiqué (Voltammogramme du ligand H₂DHAP).

Concernant le balayage retour, on note également l'apparition de quatre vagues de réduction Epc1 = -0.540, Epc2 = +0.335, Epc3 = - 0.925 et Epc4 = -1.250mV/ECS. La première est assignée à la réduction des fonctions phénoliques présentant des interactions intramoléculaires, la seconde a été attribuée à la réduction des espèces Ni(III) en Ni(II). Quant à la troisième et la quatrième vague, elles sont probablement dues aux réductions mono-électroniques consécutives des espèces Ni(II) en Ni(I) puis Ni(I) en Ni(0) selon C. E. Dahm *et al.* [17]. En remarquant que le voltammogramme cyclique du complexe Ni^{II}-DHAP enregistré dans la solution DMF/TBAP 0.1 M montre de façon très claire les pics d'oxydoréductions mono-électroniques des espèces de nickel(II).

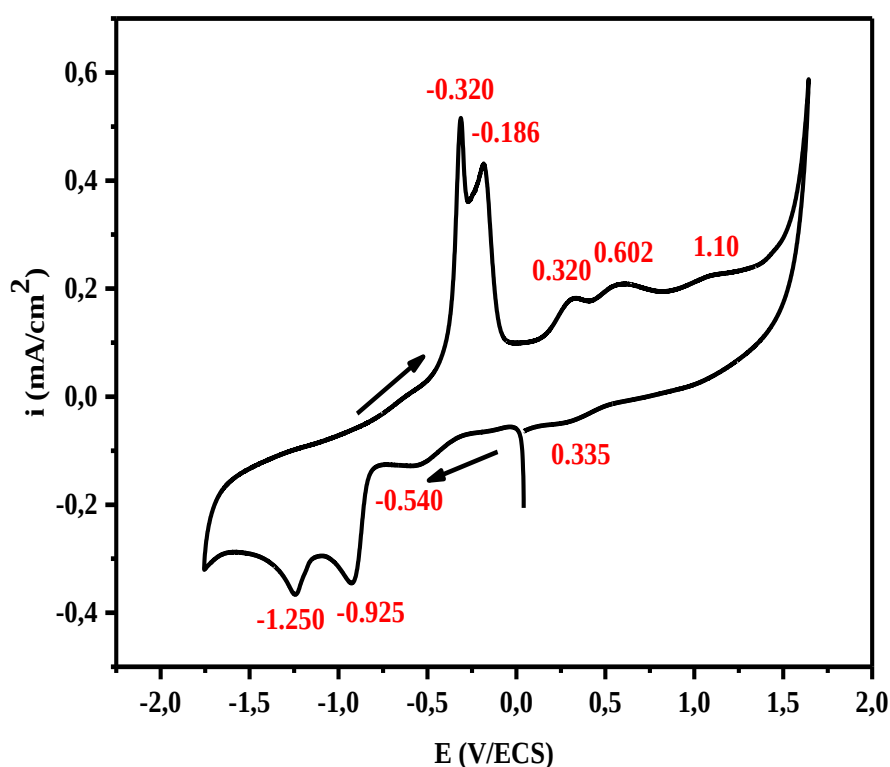
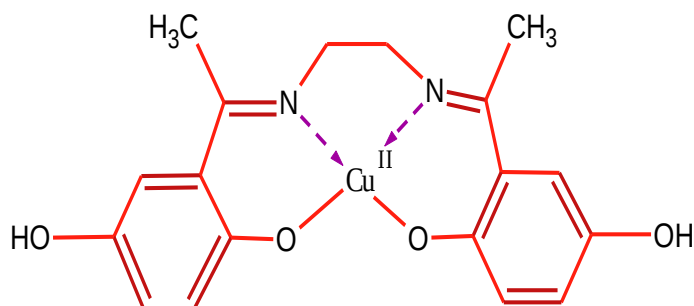


Figure IV. 13. Voltammogramme cyclique du complexe Ni^{II}-DHAP (10^{-3} M) enregistré entre 0, -1.8 et +1.6 V/ECS dans une solution DMF/TBAP 0.1M, $\nu = 100$ mV/s, ET (CV, diam. 3mm).

IV. 4. 5. Complexe Cu^{II} -DHAP

La structure de ce complexe est:



Le voltammogramme du complexe Cu^{II} -DHAP, donné ci-dessous, a été enregistré entre 0, +1.6 et -2.0 V/ECS.

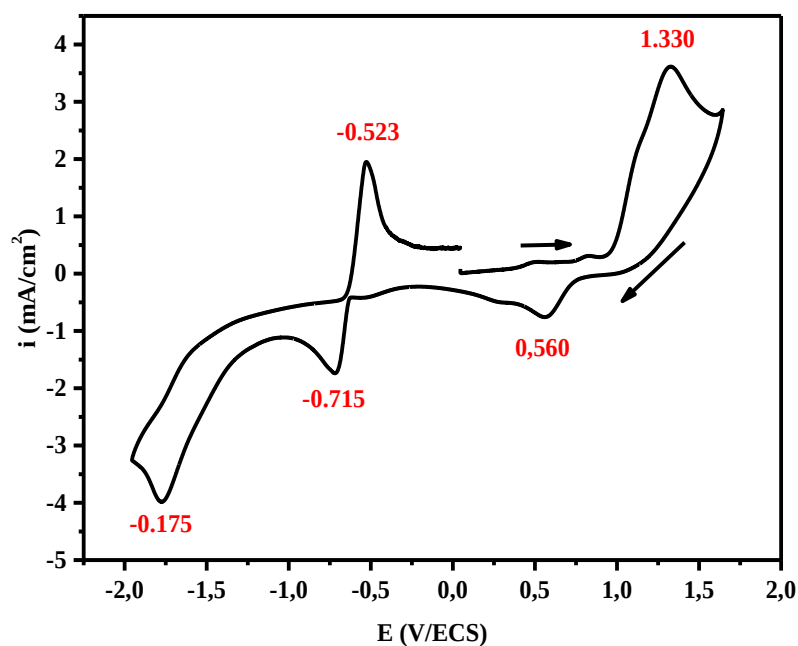


Figure IV. 14. Voltammogramme cyclique du complexe Cu^{II} -DHAP (10^{-3} M) enregistré entre 0, +1.6 et -2.0 V/ECS dans une solution DMF/TBAP 0.1 M, $\nu = 100$ mV/s, ET (CV, diam. 3 mm).

Ce voltammogramme montre l'apparition de deux pics anodiques $E_{\text{pa}1} = -0.523$, $E_{\text{pa}2} = +1.33$ V/ECS. Le premier pic décrit le passage des espèces $\text{Cu}(0)$ en $\text{Cu}(\text{I})$, le second a été attribué l'oxydation de la fonction hydroxyle, impliquée dans des interactions intermoléculaires.

Lors du balayage retour, du côté cathodique, on observe également trois pics cathodiques qui apparaissent à $E_{pc1} = -0.715$, $E_{pc2} = -1.750$ et $E_{pc3} = +0.560$ V/ECS. Le premier pic est attribué la réduction des espèces Cu(I) en Cu(0), le deuxième a été attribué aussi à la réduction la fonction imine (**HC=N**) et le troisième pic peut être probablement attribué à la réduction de la fonction hydroxyle subissant des interactions intermoléculaires.

Le voltammogramme montre de façon claire l'apparition de système rédox réversible du couple Cu(I)/Cu(0) pour lequel le potentiel de demi vague $E_{1/2}$ est de -0.619 V/ECS.

Le balayage successifs (10 cycles) dans le domaine de potentiel étudié (Figure IV. 15) montre l'apparition d'état d'oxydation de Cu(I) en Cu(II) situé à $E_{pa} = +0.545$ V/ECS. Lors de ce balayage successif en observant l'augmentation de l'intensité du courant de pic anodique en fonction de l'augmentation du nombre de cycles. Ceci permet de formation de film de polymère conducteur à base du complexe de cuivre Cu^{II} -DHAP.

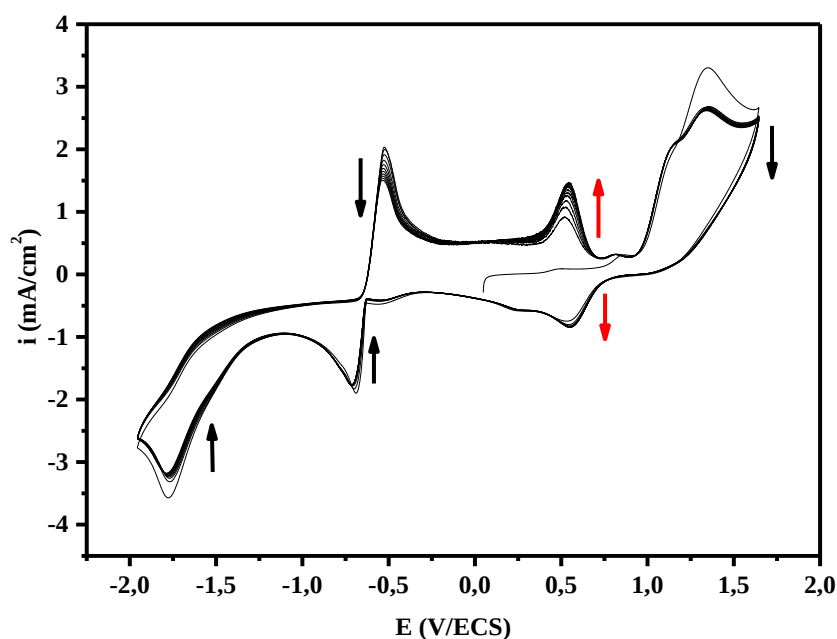


Figure IV. 15. Voltammogramme cyclique du complexe Cu^{II} -DHAP ($10^{-3}M$) par des balayages répétitifs (10 cycles), enregistré dans une solution de DMF/TBAP 0,1 M, $v = 100$ mV/s.

L'étude de l'effet de la vitesse de balayage sur le couple rédox Cu(I)/Cu(0) montre une augmentation progressive de l'intensité des courants de pic comme cela est indiqué par la figure IV. 16 ci-après.

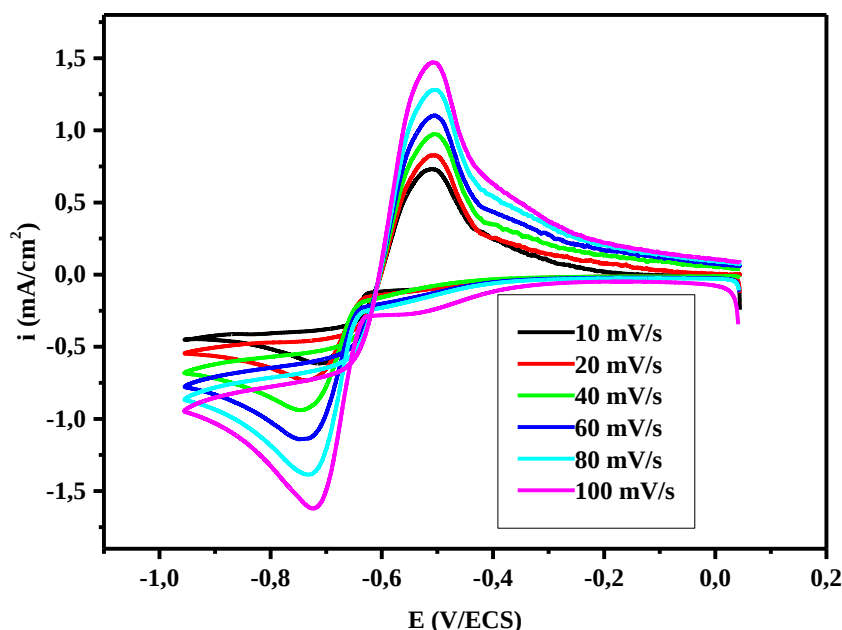


Figure IV. 16. Evolution du voltammogrammes cycliques de couple rédox Cu(I)/Cu(0) enregistré entre +0 et -1 V/ECS dans une solution de DMF contenant 0.1 M $t\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ en fonction de la vitesse de balayage $v = 10, 20, 40, 60, 80, 100$ mV/s.

Le centre métallique fournit un couple rédox dont le potentiel de demi vague $E_{1/2} = -0.619$ V/ECS. Ce potentiel est invariable en fonction de la vitesse de balayage. On note aussi que la différence des potentiels de pic à pic $|E| = |E_{pc} - E_{pa}|$ sont stables au fur et à mesure que la vitesse de balayage diminue de 100 à 10 mV/s. Ceci a comme effet de faire converger le processus rédox vers un système rédox réversible [18].

Le courant de pics du couple rédox Cu(I)/Cu(0) évolue de façon linéaire en faisant varier les vitesses de balayages et en passant par l'origine ainsi que le rapport des courants anodiques et cathodiques I_{pa}/I_{pc} tend vers l'unité en exprimant également la convergence du système rédox vers une réversibilité Nernstienne. Ceci constitue alors une confirmation que le processus électrochimique mis en jeu à la surface de l'électrode est purement contrôlé par la diffusion comme le montre dans la figure IV. 17 ci-dessous.

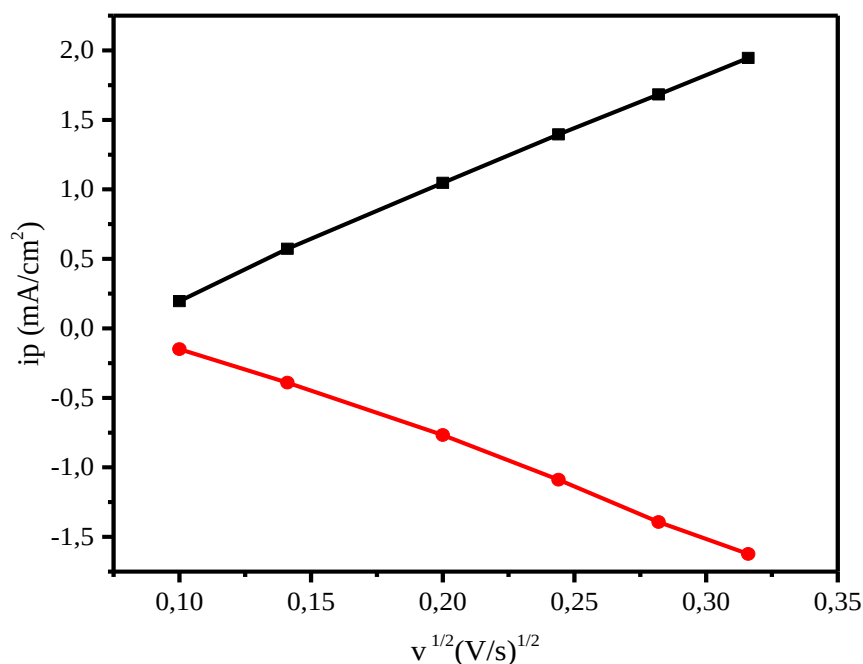


Figure IV. 17. Evolution du courant des pics de couple rédox de complexe Cu^{II} -DHAP en fonction de vitesse de balayage.

Ainsi, il convient de noter que le comportement électrochimique du couple rédox $Cu(II)/Cu(I)$ pour le complexe de cuivre Cu^{II} -DHB sera examiné plus tard dans le chapitre V.

IV. 4. 6. Complexe $Mn^{III}Cl$ -DHAP

La structure moléculaire de ce complexe nous permet de noter la présence d'une fonction chimique essentielle qui est la fonction imine ($HC=N$) et les groupements hydroxyles phénoliques, ainsi que le manganèse est présenté dans ce cas comme un centre métallique tel qu'il est illustré dans le Schéma IV. 2 suivant.

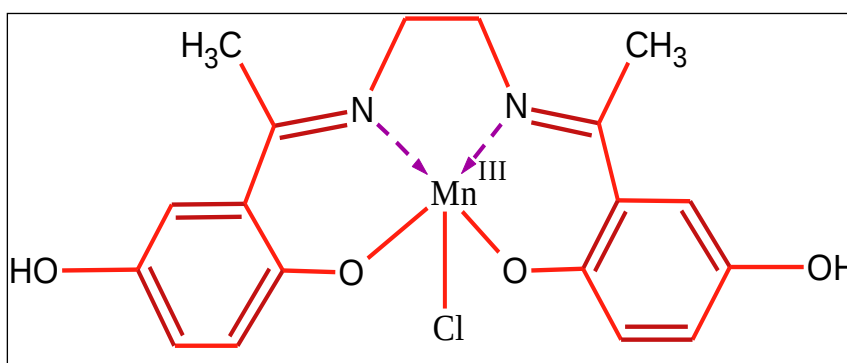


Schéma IV. 2. Structure moléculaire de complexe de manganèse $Mn^{III}Cl$ -DHAP

L'enregistrement du voltammogramme cyclique de ce composé a été illustré dans la figure IV. 18 ci-dessous, il présente deux pics situés à $E_{pa} = -0.18$ et $E_{pc} = -0.35$ V/ECS qui sont attribués au couple rédox Mn(III)/Mn(II) [19]. Un pic anodique situé à $E_{pa} = 1.89$ V/ECS est aussi assigné l'oxydation de la fonction hydroxyle et un autre pic cathodique situé à $E_{pc} = -1.55$ V/ECS est probablement dû à la réduction de la fonction imine (HC=N).

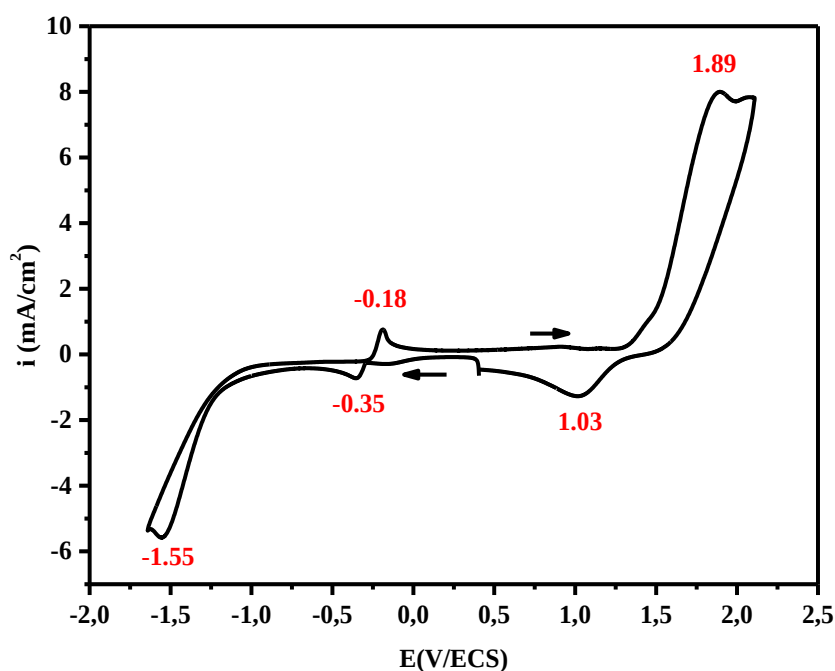


Figure IV. 18. Comportement électrochimique de $Mn^{III}Cl-DHAP$ (10^{-3} M) dans une solution DMF/TBAP 0.1M, sous atmosphère, $v = 100$ mV/s.

Après avoir cerné le système rédox Mn(III)/Mn(II) situé à $E_{1/2} = -0.215$ V/ECS, la figure IV. 19 présentée ci-après montre l'évolution des courants de pic entre + 0.2 et - 0.55 V/ECS en fonction des vitesses de balayage de 20 à 120 mV/s sous atmosphère d'azote.

Dans ce cas, nous observons l'augmentation successive des intensités de courants des pics anodiques et cathodiques au fur et à mesure que la vitesse de balayage augmente.

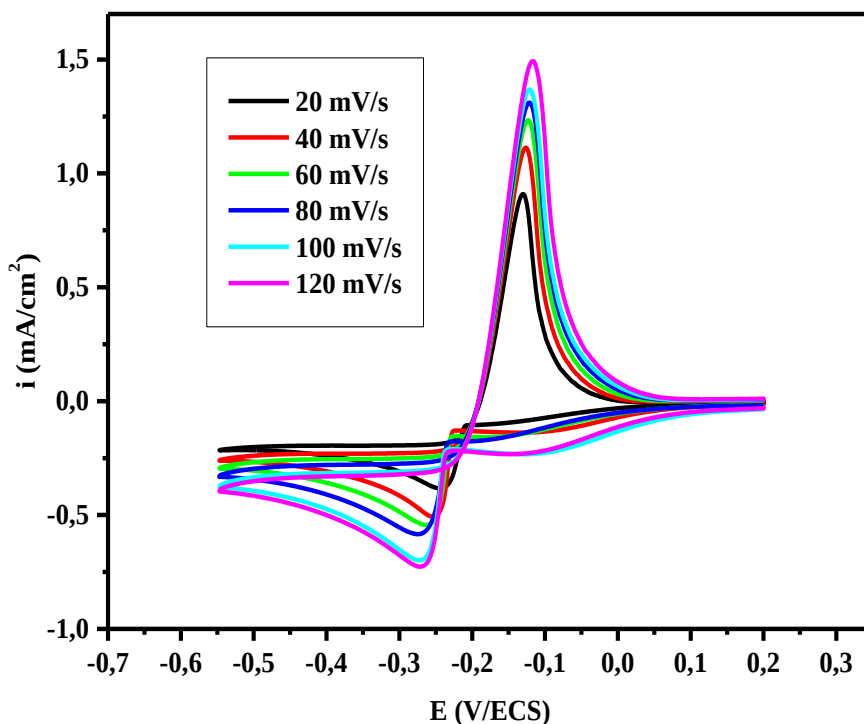


Figure IV. 19. Evolution du voltammogramme cyclique du couple redox **Mn(III)/Mn(II)** dans une solution DMF/TBAP 0,1 M, enregistré entre +0.2 et -0.55 V/ECS en fonction de la vitesse de balayage $v = 20, 40, 60, 80, 100, 120$ mV/s.

Le tracé de la courbe $I_{pa} = f(v^{1/2})$ est une droite qui passe par l'origine tel qu'il est montré par la figure **IV. 20A**. Ceci constitue alors une confirmation que le processus mis en jeu à la surface de l'électrode est purement contrôlé par la diffusion. Ainsi, le tracé de la courbe $E_{pa} = f(\log v)$ est une droite comme cela est montré par la figure **IV. 20B**, alors que le rapport I_{pa}/I_{pc} n'est pas constant est supérieur à l'unité. Cela confirme que le passage des espèces Mn(II) en Mn(III) est très rapide faisant en sorte que le système est quasi-réversible [20, 21]. Ceci constitue alors un avantage très précieux quant à l'utilisation de ce complexe dans la catalyse et l'électrocatalyse des réactions d'oxydation.

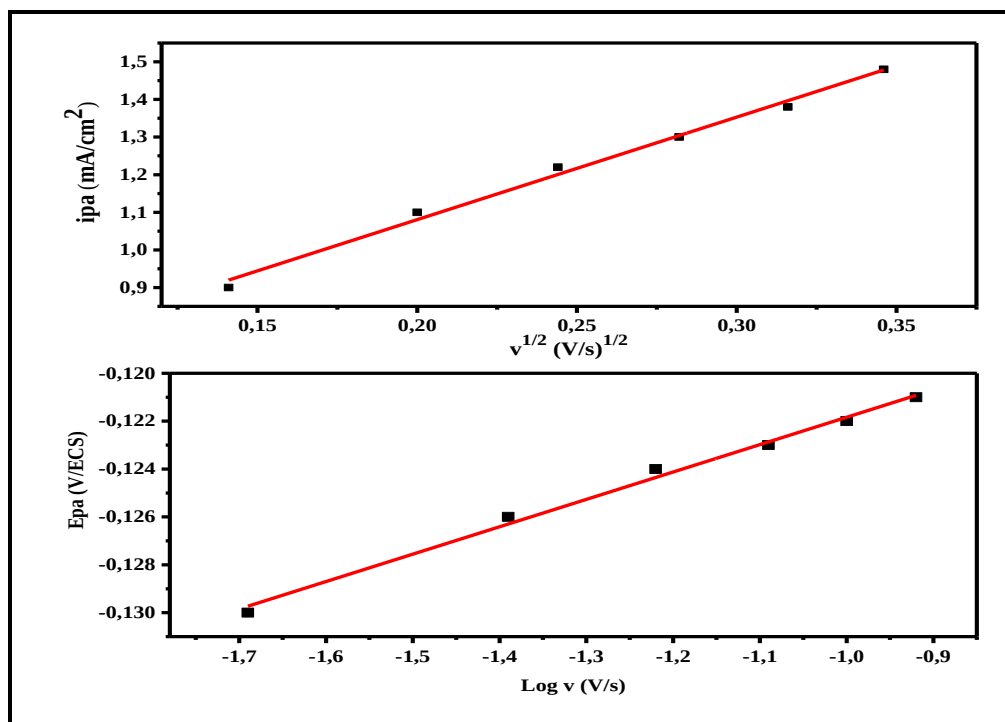


Figure IV. 20. Représentation graphique des fonctions $I_{pa} = f(v^{1/2})$ et $E_{pa} = f(\log v)$ du couple rédox **Mn(III)/Mn(II)**.

L'étude du comportement électrochimique de complexe de manganèse $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Cl-DHAP}$ sous atmosphère inerte a montré qu'il est intéressant de procéder à une étude en présence de l'oxygène moléculaire en vue de mettre en œuvre un système d'électrocatalyse d'oxydation utilisant ce complexe comme catalyseurs dans les réactions d'époxydation et d'oxydation des différents substrats oléfiniques. D'autant plus que leur potentiel de demi-vague est inférieur à celui du couple rédox de l'oxygène moléculaire, ce qui leur confère la possibilité d'agir comme catalyseur.

L'étude du voltammogramme de la figure IV .21 montre qu'en présence du dioxygène, le courant de pic d'oxydation **I_{pa}** diminue alors que celui de pic de réduction **I_{pc}** augmente. Ceci explique la formation des espèces super-oxo [22] au sein de la solution électrolytique. Quand l'anhydride benzoïque (AB) est ajouté à cette solution, on observe immédiatement une forte exaltation du pic **I_{pc}** en détriment du pic d'oxydation **I_{pa}** provoquant ainsi la rupture totale de l'équilibre du système rédox **Mn(III)/Mn(II)** en indiquant que tous les sites Ox sont impliqués dans une étape chimique générant ultérieurement les espèces méta-oxo (Espèces oxydantes). Ceci montre bien la formation des espèces oxydantes, communément appelées **métal-oxo**. Ceci est accompagné d'une exaltation importante du courant cathodique [23, 24].

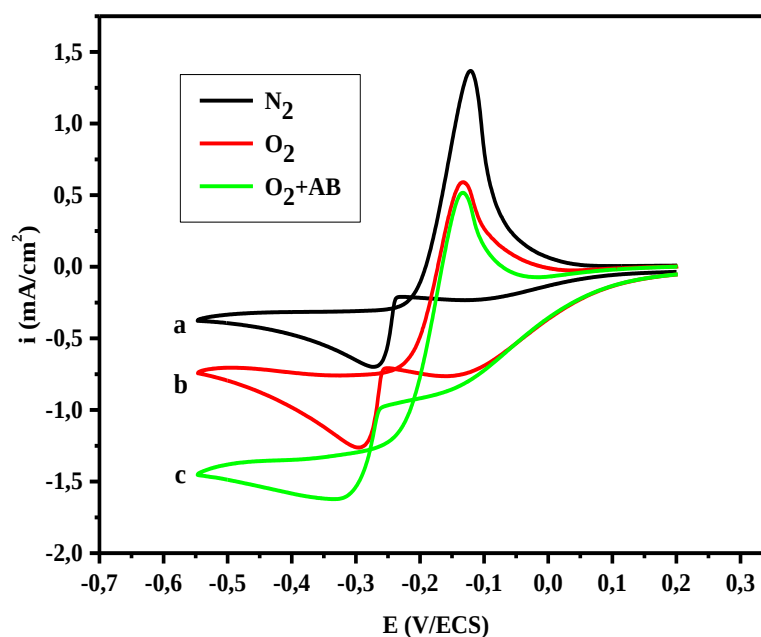


Figure IV. 21. Propriétés électrocatalytiques du couple rédox **Mn(III)/Mn(II)** dans DMF/TBAP 0.1 M. a: sous argon, b: sous oxygène, c: (b) après ajout 0.1 M d'anhydride benzoïque.

Les valeurs des paramètres électrochimiques des couples rédox Cu(I)/Cu(0) et Mn(III)/Mn(II) sont rassemblés dans le tableau **IV. 1** suivant:

Tableau IV. 1. Caractéristiques électrochimiques des couples rédox **Cu(I)/Cu(0)** et **Mn(III)/Mn(II)** sous atmosphère d'azote.

Couples rédox	v (mV/s)	E _{pa} (V)	E _{pc} (V)	E _{1/2} (V)	ΔE _p (V)	I _{pa} /I _{pc}
Cu(I)/Cu(0)	10	0.51	0.71	0.62	0.20	1.19
	20	0.51	0.72	0.62	0.22	1.12
	40	0.50	0.74	0.62	0.24	1.10
	60	0.50	0.74	0.62	0.28	0.98
	80	0.50	0.73	0.62	0.11	0.92
	100	0.51	0.72	0.61	0.10	0.90
Mn(III)/Mn(II)	20	0.90	0.38	0.64	0.52	2.25
	40	1.10	0.50	0.80	0.60	2.22
	60	1.22	0.55	0.88	0.60	2.25
	80	1.30	0.60	0.95	0.70	2.20
	100	1.37	0.69	1.03	0.68	2.01
	120	1.50	0.74	1.12	0.76	2.05

IV. 5. Conclusion

Les comportements électrochimiques des ligands et leurs complexes base de Schiff symétriques a permis de tirer les conclusions suivantes:

➤ le groupement méthyle ($-\text{CH}_3$) est une fonction de caractère électro-donneur par l'effet inductif, ce caractère interfère sur les réponses électrochimiques des ligands et complexes préparés. A cet effet, nous remarquons la facilité d'oxydation de la fonction hydroxyle phénolique de la position *ortho* de ligand H_2DHAP par rapport à celui-ci du ligand H_2DHB . Ceci est confirmé par l'apparition du pic d'oxydation de la fonction hydroxyle située à la position *para* dans l'entité salicylaldéhyde. Aussi, le potentiel de réduction du groupement imine ($\text{CH}=\text{N}$) est déplacé vers des valeurs les plus négatives à cause de l'augmentation de densité électronique induite à partir du centre métallique après coordination de ce dernier.

➤ Le passage mono-électronique des espèces de nickel(II) apparaît de façon très claire dans le voltammogramme du complexe $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-DHAP}$ par rapport au voltammogramme du complexe $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-DHB}$.

➤ Possibilité de fabrication des électrodes modifiées à partir de ces ligands et leurs complexes synthétisés à cause de la présence des systèmes rédox quinone/hydroquinone.

➤ Les complexes de nickel à base de 2,5-dihydroxyacétophénone présentent des systèmes quasi-réversibles caractéristiques les couples rédox Ni(III)/Ni(II) , Ni(II)/Ni(I) et Ni(I)/Ni(0) .

➤ Dans la solution DMF contenant 0.1 M TBAP le complexe de cuivre $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-DHAP}$ fournit un seul couple rédox Cu(I)/Cu(0) qui satisfait à la condition d'un système rédox réversible (type Nernstien). Le balayage successif montre que ce complexe est électropolymérisable dans la solution précédente autour du couple rédox de la fonction hydroxyle.

➤ Le complexe de manganèse base de Schiff montre un système rédox rapide et quasi-réversible comme celui de Mn(III)/Mn(II) pour lequel on peut observer les différentes étapes montrant la formation successive des espèces super-oxo suivie par l'addition de l'anhydride benzoïque jouant le rôle des ciseaux permettant de couper la liaison O-O et conduisant à la formation des espèces métal-oxo, couramment utilisées comme agent oxydant en transférant son atome d'oxygène aux substrats à oxyder.

IV. 6. Références du chapitre IV

- [1] M. Pourbaix, “*Atlas d’équilibres électrochimiques*, Gauthier-Villars”, Paris, **40** (1963).
- [2] P.T. Kissinger, W.R. Heinemann, “*Laboratory techniques in electroanalytical Chemistry*”, Marcel Dekker, New York (1984).
- [3] M.A. El Mhammedi, M. Achak, M. Hbid, M. Bakasse, T. Hbid, A. Chtaini. *J. Hazardous Materials*, **170** (2009) 590.
- [4] H. Zejli, J.L. Cisneros, I. Naranjo-Rodriguez, K.R. Temsamani, *Talanta*, **71** (2007) 1594.
- [5] J.M. Pinilla, L. Hernandez, A.J. Conesa, *Anal. Chim. Acta.*, **319** (1996) 25.
- [6] B. Speiser. “*Methods to investigate mechanisms of electroorganic reactions, encyclopedia of electrochemistry*”, (2007).
- [7] M. Ciszowska, Z. Stojek. *J. Electroanal. Chem.*, **466** (1999) 129.
- [8] P. Zanello “*Inorganic electrochemistry theory, practice and application*,” the Royal Society of Chemistry, (2003).
- [9] M.M.H. Khalil, M.M. Aboaly, R.M. Ramadan, *Spectrochimica acta part A*, **61** (2005) 157.
- [10] E. Brillas, R. Oliver, F. Estrany, E. Rodriguez, S. Tejero. *Electrochim. Acta*, **47** (2002) 1623.
- [11] M. Revenga-Parra, E. Lorenzo, F. Pariente, *Sens. Actuat. B*, **107** (2005) 678.
- [12] E.H. Charles, L.M.L. Chia, J. Rothery, E.L. Watson, E.J.L. McInnes, R.D. Farley, A.J. Bridgeman, F.E. Mabbs, C.C. Rowlands, M.A. Halcrow, *J. Chem. Soc., Dalton Trans: Inorg. Chem.*, **12** (1999) 2087.
- [13] B.R. Eggin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans: Chem. Commun.*, **21** (1969) 1267.
- [14] R. Wang, T.E. Keyes, R. Hage, R.H. Schmehl, J.G. Vos, *J. Chem. Soc., Dalton Trans: Chem. Commun.*, **21** (1993) 1652.
- [15] I.C. Santos, M. Vilas-Boas, M.F.M. Piedade, C. Freire, M.T. Duarte, B. de Castro, *Polyhedron*, **19** (2000) 655.
- [16] M.S. Risbud, S. Baxter, M. Skyllas-Kazacos, *Energy Science Journal*, **5** (2012) 9.
- [17] A. Salimi, H. Mamkhezri, S. Mohebbi, *Electrochim. Commun.*, **8** (2006) 688.
- [18] C.R. Bhattacharjee, P. Goswami, M. Sengupta, *J. Coord. Chem.*, **63** (2010) 3969.
- [19] K. Mitra, S. Biswas, C. R. Lucas, B. Adhikary. *Inorg. Chimi. Acta*, **359** (2006) 1997.
- [20] A. Ourari, K. Ouari, M. A. Khan, G. Bouet, *J. Coord. Chem.*, **61** (2008) 3846.

- [21] M.H. Habibi, E. Askari, M. Amirnasr, A. Amiri, Y. Yamane, T. Suzuki, *Spectrochimica Acta Part A*, **79** (2011) 666.
- [22] A. Ourari, M. Khelafi, D. Aggoun, G. Bouet, M.A. Khan, *Advances in Physical Chemistry*, **10** (2011) 1155.
- [23] F. Bedioui, E.D. Boysson, J. Devynck, K.J. Balkus, *J. Chem. Soc., Faraday Transactions*, **87** (1991) 3831.
- [24] C.R. Bhattacharjeea, P. Goswamib, H.A.R. Pramanika, P.C. Paula, P. Mondal, *Spectrochimica Acta Part A*, **78** (2011) 1408.

Chapitre V

Applications des complexes à l'électro-catalyse

Partie A: Détections électrochimiques des ions nitrites et bromates par Cu^{II}-DHB**V. 1. Introduction**

Les électrodes chimiquement modifiées (ECM) ont continué à être une préoccupation majeure au cours des deux dernières décennies et d'un intérêt certain envers la recherche en électrochimie quelle soit à caractère fondamental ou appliqué [1]. Cet intérêt est essentiellement motivé par leurs diverses applications potentielles dans la catalyse, les dispositifs électrochromes et la science des matériaux [2, 3]. Jusqu'à présent, il existe plusieurs types de procédé pour fabriquer ECM selon la manière de l'élaboration de ces électrodes tels que le dépôt chimique en phase vapeur (DCV) [4, 5], l'adsorption [6-8], le dépôt potentiostatique [9, 10], l'électropolymérisation [11, 12], etc... Parmi ces procédés, les électrodes à pâte de carbone chimiquement modifiées (EPCCM) ont été largement utilisées en raison de leur faible bruit de fond, la fabrication est simple et associée à une bonne performance [13, 14]. Le renouvellement de la surface de l'EPCCM permet d'éviter la contamination ou la désactivation de la surface entre les mesures successives. Une variété de médiateurs allant de molécules organiques à des complexes inorganiques ont été appliquées pour la construction de ces EPCCM, tels que les polyoxométalates [15-17], les complexes bases de Schiff de métaux de transitions [18]. Ces composés issus de la chimie de coordination ont attiré l'attention de nombreux chercheurs quels soient universitaires ou industriels. Ceci est essentiellement imputable à leur versatilité structurale induisant des propriétés physico-chimiques très variées leur conférant des applications hautement diversifiées en chimie et en biologie [19]. Ainsi, les composés du cuivre obtenus par la coordination de ligands chélatants telles que ceux des base de Schiff ont, par conséquent, constitué la cible de nombreux chercheurs pour en faire une grande variété d'études [20]. Notons qu'au cours de ces dernières années, nous avons assisté à une utilisation très intensive de ce genre de composés notamment en électrochimie en y associant des applications en catalyse, en électrocatalyse, en analyse dans le domaine de la détection des substances biologiques ou autres polluants de l'environnement. De telles réalisations dans le domaine de la recherche ont permis de marquer la recherche moderne par des résultats de haute qualité qui ont bien fait avancer la science des matériaux. Ainsi, les complexes de cuivre utilisant des ligands du type porphyriniques et de tétraazacycloannulenes (Macrocycles) [21, 22], bipyridine [23], etc. Dans le même ordre d'idée, notons que Chen *et al.* [24] ont étudié la réduction électrocatalytique des nitrates (NO₂⁻) par

l'action des complexes de cuivre (II) en y associant plusieurs ligands et ont montré que l'espèce NO_2^- est réduite en NO_2 à travers un seul électron de réduction de couple Cu (II)/Cu (I).

Dans ce chapitre, un nouveau complexe de cuivre $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-(N,N'-bis(2,5-dihydroxybenzylidene)-1,2-diaminoéthane)}$ ($\text{Cu}^{\text{II}}\text{-DHB}$) a été synthétisé par notre groupe (Figure V. 1) et ensuite utilisé pour fabriquer une électrode à base de pâte de carbone modifiée (Cu-EPC) par l'élaboration d'un mélange direct. Le comportement électrochimique de l'électrode Cu-EPC a été étudié. En outre, la stabilité et le renouvellement de la surface de la Cu-EPC sont également discutés.

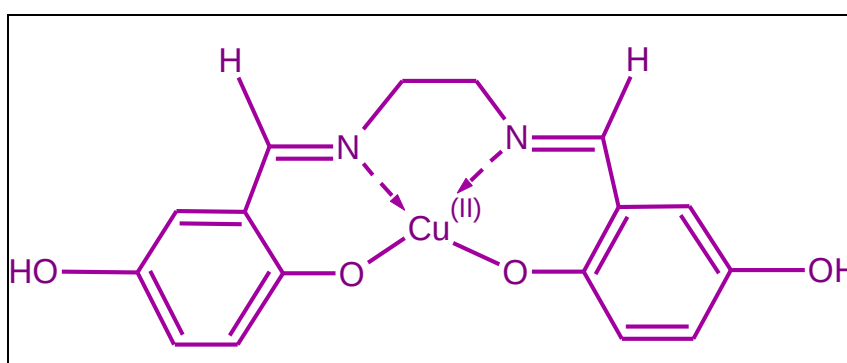


Figure V. 1. Structure moléculaire de complexe $[\text{Cu(II)-DHB}]^{2+}$.

V. 2. Généralités sur les éléments à analyser: nitrites et bromates

V. 2.1. Toxicité des nitrites

Les nitrites consommés directement par les être humains proviennent essentiellement des produits carnés ou des eaux souterraines polluées par fertilisants industriels. Notons à cet effet que l'ajout de ces polluants potentiels sont couramment autorisés à être ajoutés aux produits indiqués en vue de les stabiliser au cours du stockage en vue d'éviter leur décomposition puisqu'ils inhibent le développement des germes responsables de la toxi-infection alimentaire grave, appelée le botulisme [25]. Ainsi, ils neutralisent la prolifération des microbes dangereux dans la charcuterie, comme les staphylocoques et le bacille botulique qui est un poison mortel.

La méthémoglobinémie (ou syndrome du bébé bleu) est un problème de la santé associé à l'ingestion des nitrites et des nitrates. Dans ce cas, l'ion nitrate est converti en ion nitrite dans l'estomac, puis il est absorbé par les vaisseaux de la circulation

sanguine. Les nitrites oxydent l'hémoglobine sanguine en méthémoglobine qui, sous cette forme, devient inapte à jouer son rôle de transporteur d'oxygène, ce qui entraîne une hypoxie au niveau des tissus. Chez l'adulte, l'organisme humain est capable de lutter contre cette agression car il dispose d'un système enzymatique apte à effectuer la réaction inverse permettant de transformer la méthémoglobine en hémoglobine réduite (méthémoglobine réductase). Par contre, cet acte n'est pas possible chez le nourrisson qui ne possède pas l'équipement enzymatique nécessaire lui permettant de surpasser cet empoisonnement certain. Par conséquent, ceci aura comme conséquence d'augmenter les risques des intoxications graves. Ceci altère la capacité des globules rouges à transporter les molécules de l'oxygène moléculaire (O_2). Les symptômes de cette maladie sont connus sous le nom de **cyanose** (décoloration bleutée de la peau et de la bouche), la difficulté de respirer et la fatigue (des cas mortels ont été rapportés).

Si le pouvoir cancérigène du nitrite est très discuté, la formation des nitrosamines à pouvoir cancérigène est par contre indiscutable et il est aisément causé par l'action des nitrites et d'amines secondaires et même tertiaires. Cette formation se produit couramment dans les tubes digestifs des être vivants ayant consommé ce genre de poison [25].

V. 2. 2. Toxicité des bromates

La présence de certains halogénates (XO_3^- avec $X = Cl, Br, I$) dans les eaux potables est aussi un problème crucial dans l'industrie de l'eau potable. Parmi ces halogénates, les plus importants sont les anions bromates. Les bromates (BrO_3^-) sont formés quand l'ozone (employé pour désinfecter l'eau potable) réagit avec du bromure naturel trouvé dans l'eau de source [26-29] selon la réaction suivante:



Ou par réaction des hypochlorites en présence de bromure:



Le bromate peut agir en tant que cancérigène et il est extrêmement toxique et peut entraîner l'insuffisance rénale, la surdité et même la mort.

Les approches analytiques vis-à-vis de la détermination des bromates impliquent les techniques de chromatographies ioniques [26, 30, 31], car elles sont rapides, sensibles et sélectives mais, elles exigent souvent des prétraitements compliqués pour les échantillons. Bien au contraire, les méthodes électrochimiques appliquées à la détermination et la quantification des bromates sont relativement simples et peu coûteuses mais, il est à rappeler que l'électroréduction de ces espèces se fait à des potentiels relativement très négatifs et par conséquent cette réaction manque de sélectivité réactionnelle susceptible de générer des sous-produits présentant des dangers pour la santé humaine.

V. 3. Expérimental

V. 3. 1. Réactifs et appareils

1,2-diaminoéthane et 2,5-dihydroxybenzaldéhyde ont été fournis par Aldrich Chemical Co. L'acétate de cuivre $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et l'éthanol absolu ont été obtenus à partir de Prolabo. Tous les autres produits chimiques utilisés dans ce travail étaient de qualité analytique. N,N'-bis(2,5-dihydroxybenzylidene)-1,2-diaminoéthane (H_2DHB) a été préparé comme décrit dans la littérature [32]. Les électrodes à pâte de carbone (EPC), modifiées par le complexe de cuivre $[\text{Cu-DHB}]^{2+}$, ont été préparés juste avant le moment de leur utilisation. L'eau a été bi-distillée et les mesures électrochimiques ont été effectuées dans une cellule à trois compartiments classique à l'aide des appareils électrochimiques de type potentiostat-galvanostat VoltaLab PGZ301 et BioLogic SP-50. L'électrode de travail est le Cu-EPC de surface $0,07 \text{ cm}^2$. Une plaque de platine ($0,25 \text{ cm}^2$) est utilisée comme électrode auxiliaire. Les potentiels sont mesurés en par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl (Chlorure d'argent).

Toutes les expériences ont été réalisées à température ambiante ($25 \pm 3^\circ\text{C}$) en utilisant la solution tampon phosphate à $\text{pH} = 2$ comme électrolyte de base, mesuré à l'aide d'un pH-mètre type HANA pH 210.

V. 3. 2. Préparation des électrodes à pâte de carbone modifiées par complexe de cuivre

Nos électrodes Cu-EPCs ont été préparés en mélangeant 0.05 g de complexe de cuivre avec 0.7 g de poudre de graphite dans un mortier et en broyant le mélange

pendant environ 20 min jusqu'à ce que les particules de graphite deviennent uniformes en ajoutant 0,28 ml de huile de paraffine et en agitant avec une baguette de verre. La pâte résultante a été emballée dans un tube de téflon (diam, 3 mm) et une tige de carbone vitreux a été insérée à travers une extrémité du tube pour établir le contact électrique, l'autre extrémité a été polie sur une feuille de papier blanc et utilisée comme électrode de travail. Le renouvellement de la surface de l'électrode est réalisé par extrusion d'une partie minuscule (environ 0,1 mm) de la pâte à partir d'un tube en plastique et le lissage de la nouvelle surface sur une feuille de papier blanc. L'acte de polissage des électrodes est répété avant chaque mesure et enregistrement. La même procédure a été également utilisée pour la préparation d'électrodes à pâte de carbone sans le complexe de cuivre.

V. 4. Résultats et discussion

V. 4. 1. Effet de pH

L'agent modificateur $[\text{Cu-DHB}]^{2+}$ est insoluble dans l'eau acide et soluble dans le milieu basique. L'effet de pH sur le comportement électrochimique de l'électrode Cu-EPC a été réalisé par voltammétrie cyclique à 50 mV/s dans l'intervalle des valeurs de pH allant de 1 à 6 (Figure V. 2). Le pic d'oxydoréduction du couple Cu(II)/Cu(I) est lié aux valeurs de pH. Ce dernier disparaît lorsque le $\text{pH} > 3$. D'autre part, en observant l'apparition du deuxième pic de réduction du cuivre vers $\text{pH} = 1$ à $-0.1 \text{ V vs. Ag}^+/\text{AgCl}$ correspond au couple Cu(I)/Cu(0). La meilleure réponse électrochimique en voltammétrie cyclique d'un point de vue réversibilité, aux faibles valeurs de ΔE_p , des courants de pic élevés ont pu être obtenus à $\text{pH} = 2$ alors qu'en l'absence d'oxygène la densité des courants anodiques et cathodiques du couple Réd/Ox (Cu(II)/Cu(I)) est très faible, ce qui nous suggère d'effectuer nos enregistrements sans barbotage d'azote.

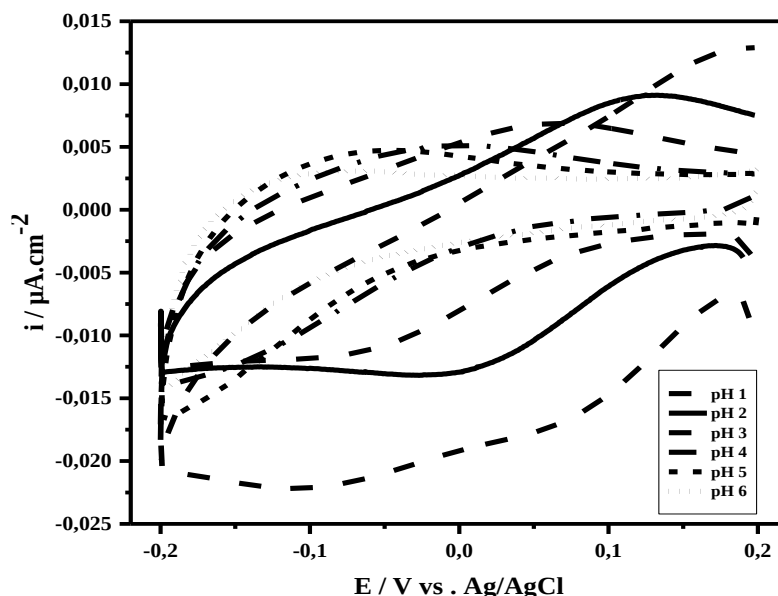


Figure V. 2. Réponses voltamétriques du couple Cu(II)/Cu(I) en fonction de pH.

V. 4. 2. Comportement électrochimique d'électrode Cu-EPC

Les études électrochimiques de l'électrode Cu-EPC ont été réalisées dans une solution aqueuse avec un tampon phosphate 0,1 M (pH=2). La figure V. 3 montre les voltammogrammes cycliques de cette électrode (Cu-EPC) à différentes vitesses de balayage. On peut voir d'après la figure V. 3 que, dans la gamme de potentiel + 0.15 à - 0.20 V, un couple rédox présentant une valeur de potentiel de demi-vague $E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc})/2 = 0.12$ V. Ceci peut être attribué à l'oxydo-réduction de Cu (II)/Cu (I) [23, 33, 34]. En fait, il existe une grande vague de réduction dûe à la réaction $\text{Cu (II)} + e^- \rightarrow \text{Cu (I)}$, tandis que la vague d'oxydation est assez faible. Ceci peut être très probablement expliqué par l'instabilité de la forme réduite du complexe qui peut subir rapidement une oxydation chimique dans une solution aqueuse de pH = 2 [35]. Le voltammogramme cyclique présente un pic anodique et cathodique correspondant au système rédox de Cu(II)/Cu(I), qui présente un comportement quasi-réversible dans un milieu aqueux [36]. Lorsque le potentiel est balayé négativement au potentiel - 0.6 V, le second pic de réduction et les deux pics d'oxydation apparaissent, ce qui rend le processus d'oxydo-réduction de Cu-EPC compliqué. Par conséquent, la zone d'analyse a été limitée entre + 0.15 et - 0.20 V. L'effet de la vitesse de balayage sur le comportement électrochimique de la Cu-EPC peut être vu de la figure V. 3A. Lorsque la vitesse de balayage varie de 0.05 à 0.40 V/s, les potentiels des pics changent progressivement: les potentiels de pic

cathodique se déplacent dans le sens des potentiels négatif et les potentiels de pic anodique correspondant se déplacent dans le sens des potentiels positifs avec l'augmentation de la vitesse de balayage. La variation de courant de pics en fonction de vitesses de balayage est illustrée dans la figure **V. 3B**, ces courants anodiques et cathodiques sont directement proportionnels à la vitesse de balayage, ce qui suggère que le processus d'oxydoréduction est géré par l'adsorption de la substance électroactive à la surface des particules de graphite.

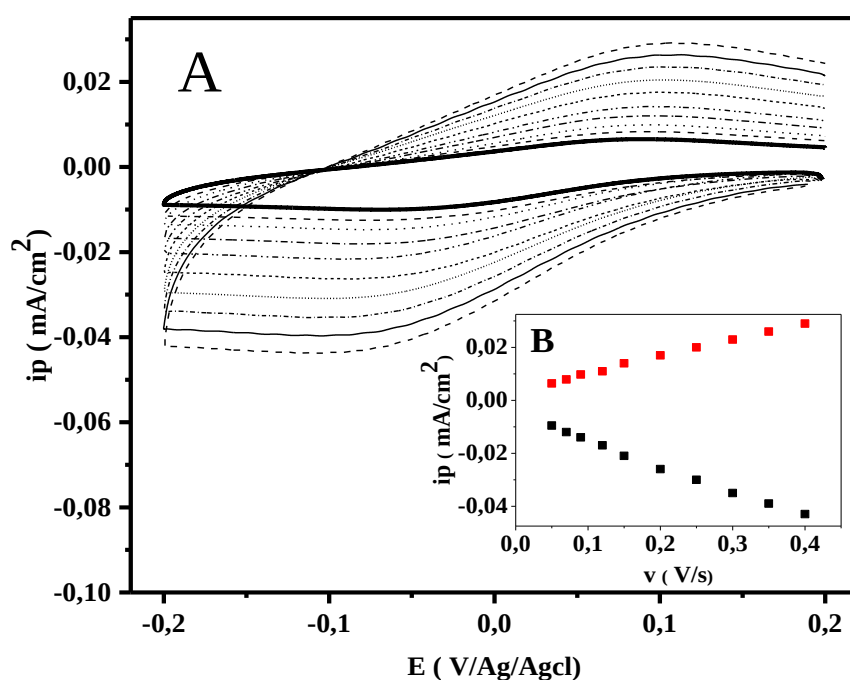


Figure V. 3. Voltammogrammes cycliques de **Cu-EPC** dans une solution tampon phosphates 0.1 M pH 2 à différentes vitesses de balayage (de l'intérieur vers l'extérieur) 0.05, 0.07, 0.09, 0.12, 0.20, 0.25, 0.30, 0.35 et 0.40 V/s (A). Variation de la densité de courant du pics en fonction de la vitesse de balayage (B).

V. 4. 3. Activité électrocatalytique de la Cu-EPC

V. 4. 3. 1. Effet électrocatalytique sur la réduction des nitrites

Les ions nitrites sont des agents polluants couramment rencontrés dans l'environnement à partir de sources agricoles et industriels. De nombreux substrats tels que des porphyrines [37], les systèmes d'hétéropolyanions [16, 18] ont été employés pour la réduction électrocatalytique de nitrite dans le passé.

Comme il est communément connu, l'électroréduction du nitrite nécessite une grande surtension, et aucune réponse n'a pu être observée dans la gamme des potentiels allant de +150 à -300 mV sur une électrode nue (EPC) en opérant dans une solution contenant NO_2^- . Dans nos expériences, nous avons montré que l'électrode Cu-EPC affiche une excellente activité électrocatalytique vis-à-vis de la réduction de NO_2^- en solution d'un tampon phosphate pH 2 dans l'intervalle de 150 à -300 mV, comme cela est bien illustré par la figure V. 4A. Pour cela, on peut noter qu'aucune réponse électrochimique n'est observée de la réduction des nitrites sur l'EPC nu, tandis que sur le Cu-EPC, avec l'addition de nitrite, le courant de réduction augmente de façon extraordinaire et le courant de pic d'oxydation correspondant diminue conséquemment. La dépendance de la réponse des courants de pics en fonction de la concentration de nitrite est linéaire dans la gamme des concentrations variant de 0 à 16 μM , comme cela est indiquée dans la figure V. 4B. D'après ces résultats, la voie électrocatalytique est probablement due à la réduction de NO_2^- à NO et ensuite à une réduction supplémentaire à N_2O dans la solution aqueuse acide [24].

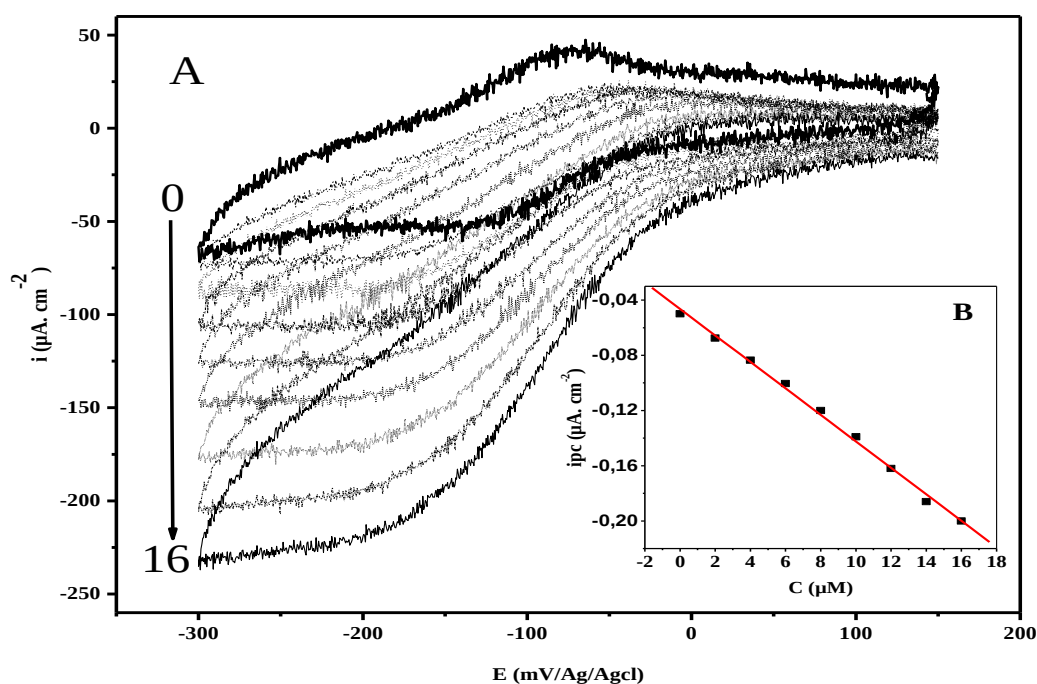


Figure V. 4. Enregistrement des voltammogrammes cycliques de **Cu-EPC** dans une solution tampon phosphates pH 2 contenant KNO_2 de concentrations 0 à 16 μM , $v = 50$ mV/s (A). Variation de la densité de courant de pic cathodique en fonction des concentrations de nitrite (B).

V. 4. 3. 2. Réponse ampérométrique de NO_2^- sur l'électrode modifiée Cu-EPC.

L'étude par ampérométrie sous des conductions d'agitation (300 t/s) de l'électrode Cu-EPC au cours de l'injection successive (60 s) de nitrite 0.2 μM montre une sensibilité beaucoup plus élevée que la voltammétrie cyclique, ils peuvent être utilisés pour estimer la limite inférieure de détection. L'ampérogramme enregistré dans la figure V. 5A où le potentiel a été maintenu à 0 mV vs. Ag/AgCl dans une solution tampon phosphate (pH 2) a montré que l'addition successive des nitrites donne une réponse bien définie que l'on peut observer à chaque injection. La variation du courant en fonction de la concentration de nitrite est représentée dans la figure V. 5B. La courbe de calibration (étalonnage) est linéaire pour une large gamme de concentrations pouvant varier entre 0.2 et 2.0 μM . Notons que dans cette gamme de concentrations, la pente des moindres carrées (sensibilité) est estimée à $1.06 \text{ A cm}^{-2} \text{ M}^{-1}$ et le coefficient de corrélation est $R^2 = 0.996$. La limite de détection a été ainsi calculée selon l'équation: $\text{LOD} = (3.3 * \text{SD}) / b$, où SD est l'écart-type « standard déviation » des coordonnées **y** de la ligne du meilleur ajustement (coefficient linéaire) et **b** la pente (coefficient angulaire) de cette ligne. La limite de détection calculée pour le nitrite est égale à 0,05 μM [38].

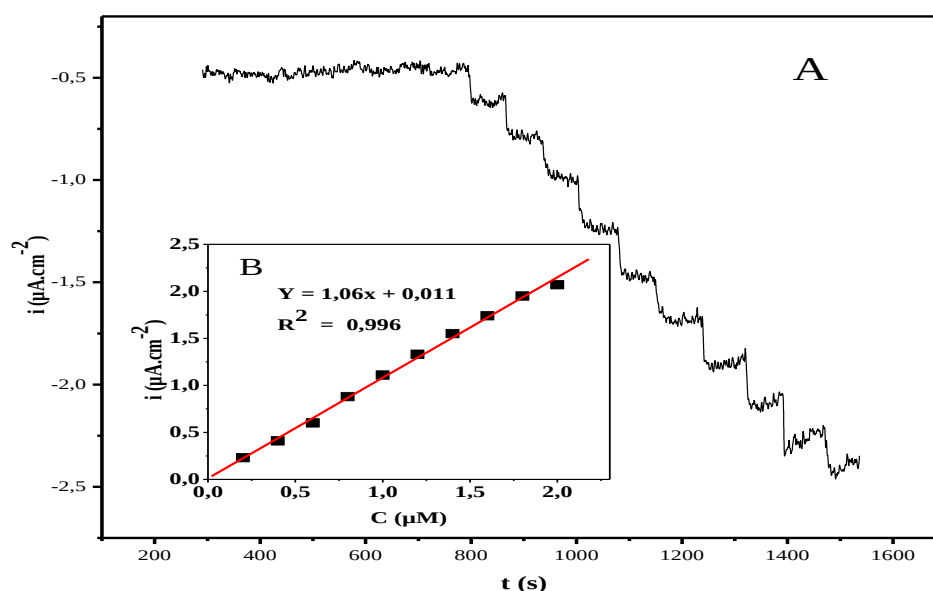


Figure V. 5. Réponse ampérométrique i - t de **Cu-EPC** dans une solution tampon phosphate pH 2 au cours de l'injection successive (60 s) de 0.2 μM de nitrite, sous agitation 300 t/min. (A). Variation du courant ampérométrique en fonction de la concentration (B).

V. 4. 3. 3. Voltammétrie d'impulsion différentielle pour la détermination des nitrites

Afin d'obtenir une courbe analytique pour la détermination des ions nitrites, les voltammogrammes différentiels à impulsions (DPV) ont été obtenus de - 0,3 à 0,2 V et enregistrés le potentiel de pic dans des conditions optimisées. Les expériences ont été réalisées avec des ajouts successifs de 2 nM de nitrite dans une solution tampon phosphate avec [Cu^{II}-DHB]-EPC. Les voltammogrammes DPV résultants sont présentés à la Figure V. 6.

Comme on peut le voir, un pic de réduction bien défini a été obtenu avec une densité de courant augmentant de façon proportionnelle à la concentration des ions nitrites selon l'équation de régression: $y (\mu\text{A}.\text{cm}^{-2}) = 0,012x (\text{nM}) + 0,002 (\mu\text{A}.\text{cm}^{-2})$.

Ce comportement semble obéir à un coefficient de corrélation de 0.992; Où x est la concentration molaire (nM). Une bonne plage de réponse linéaire de 2 à 14 nM de nitrite a été obtenue. La limite de détection calculée ($\text{LOD} = (3.3 * \text{SD}) / \text{pente}$) pour le nitrite est égale à 1,5 nM.

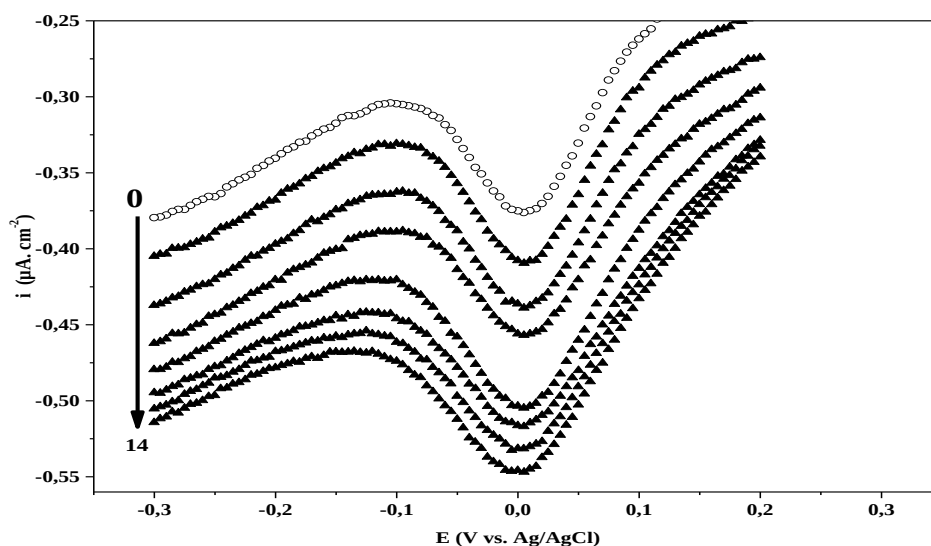


Figure V. 6. Voltammogrammes d'impulsion différentielle du [Cu^{II}-DHB]-EPC en l'absence de nitrite (o) et en présence de 2, 4, 6, 8, 10, 12 et 14 nM (▲) de nitrite dans une solution tampon phosphate 0,1 M (PH 2,0). Hauteur d'impulsion = 50 mV, Largeur d'impulsion = 10 ms, Hauteur d'étape = 5 mV, Temps d'étape = 100 ms. vitesse de balayage = 50 mV/s.

V. 4. 3. 4. Effet électrocatalytique sur la réduction des bromates

Les ions bromates ont été largement utilisés comme agent de traitement de la farine en raison de son effet de blanchiment. Il est également utilisé comme additif alimentaire pour améliorer le goût des viandes, des légumes et d'autres aliments. Cependant, les bromates se sont révélés toxiques pour les humains, endommagent le fonctionnement rénal et cérébral ainsi que l'altération de l'ouïe et d'autres tissus et organes [39].

L'un de nos objectifs dans ce travail est de fabriquer une électrode modifiée pour la réduction électrocatalytique des ions bromates. Pour tester l'activité électrocatalytique du [Cu^{II}-DHB]-EPC, des voltammogrammes cycliques ont été enregistrés en présence de 2 à 8 µM de bromates en opérant dans une solution tampon de pH 2,0. La figure V. 7 montre des voltammogrammes cycliques, enregistrés entre -0,3 et +0,2 V, montrant l'électro-réduction des bromates à la surface de l'électrode [Cu^{II}-DHB]-EPC. Après addition de 2 µM de bromates, nous avons observé une nette amélioration des courants de pic cathodique et anodique qui vont en diminuant de façon progressive. Dans ce cas, nous avons constaté que l'électrode [Cu^{II}-DHB]-EPC présente une bonne activité électrocatalytique vers la réduction des ions bromates dans milieu tampon phosphate pH 2,0.

Le courant catalytique montre un comportement suivant une variation proportionnelle en fonction de la concentration des ions bromates. La dépendance de la réponse des courants de pic en fonction de la concentration des ions bromates est tout à fait linéaire dans la plage des concentrations allant de 2 à 8 µM. Ceci est gouverné par l'équation de régression: $y \text{ (mA.cm}^{-2}\text{)} = 3,6C \text{ (}\mu\text{M)} + 47,5 \text{ (mA .cm}^{-2}\text{)}$ obéissant à un coefficient de corrélation de 0,993; Où C est la concentration molaire de la solution d'étude (µM).

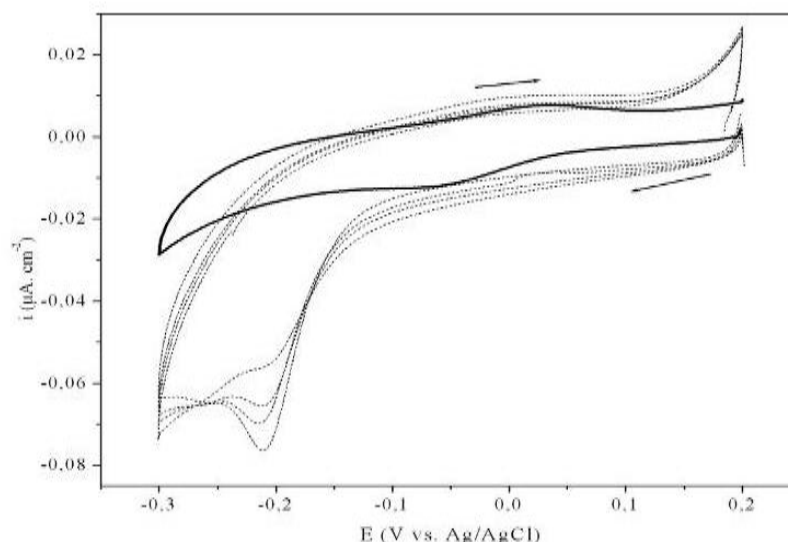


Figure V. 7. Voltammogrammes cycliques de $[Cu^{II}\text{-DHB}]\text{-EPC}$ dans 0,1 M de solution tampon phosphate pH 2,0 en présence de 0, 2, 4, 6 et 8 μM de bromates; $V = 50 \text{ mV/s}$.

V. 4. 3. 5. Réponse ampérométrique de BrO_3^- sur l'électrode modifiée Cu-EPC.

La figure V. 8 montre une réponse typique d'un système hydrodynamique en courant-temps de l'électrode modifiée $[Cu^{II}\text{-DHB}]\text{-EPC}$ avec des injections successives de BrO_3^- à un potentiel appliqué de -0,2 V par rapport à la référence Ag/AgCl. Comme montré lors de l'addition successive de 0,02 μM de bromates. Le courant de réponse est linéaire avec la concentration de bromates dans la plage de 0,02 et de 0,16 μM , les courants de pic augmentent linéairement avec les concentrations en ions bromates selon l'équation de régression: $y (\mu\text{A.cm}^{-2}) = 0,374C (\mu\text{M}) + 0,005 (\mu\text{A.cm}^{-2})$ obéissant à $R^2 = 0,997$; Où C est la concentration molaire (μM) en bromates. La limite de détection ($\text{LOD} = 3.3 * \text{SD} / \text{pente}$) et la sensibilité ont été estimées à 0,01 μM et 0,374 $\text{A.cm}^{-2}.\text{M}^{-1}$ respectivement.

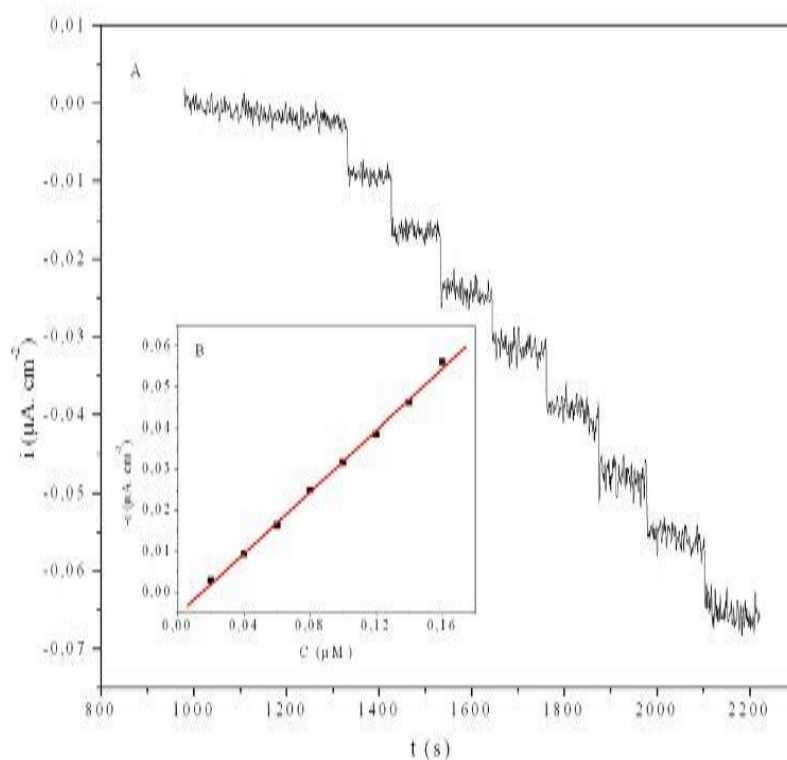


Figure V. 8. (A) Réponse ampérométrique à des incréments successifs de $0,02 \mu\text{M}$ de bromate à pH 2,0, solution de tampon phosphate, potentiel d'exploitation $-0,2 \text{ V}$ par rapport à Ag/AgCl . (B) la courbe d'étalonnage du bromate au $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-DHB}]\text{-EPC}$.

Nos résultats indiquent que l'électrode de pâte de carbone modifiée par le complexe $[\text{Cu-DHB}]^{2+}$ présente une forte sensibilité et une augmentation remarquable de l'activité électrocatalytique pour la réduction des ions bromates. Cela a confirmé que la sélectivité de notre capteur ampérométrique pour la détection des ions bromates dans une solution tampon phosphate pH 2.0.

V. 4. 3. 6. Voltammétrie d'impulsion différentielle pour la détermination des bromates

Afin de développer une méthode voltammétrique pour la détermination des ions bromates, la DPV a été sélectionnée en raison de sa haute sensibilité et de son pouvoir de résolution élevé, la linéarité de la méthode a été évaluée en mesurant la réponse du courant pour différentes concentrations en bromates, comme est clairement montré sur la figure V. 9.

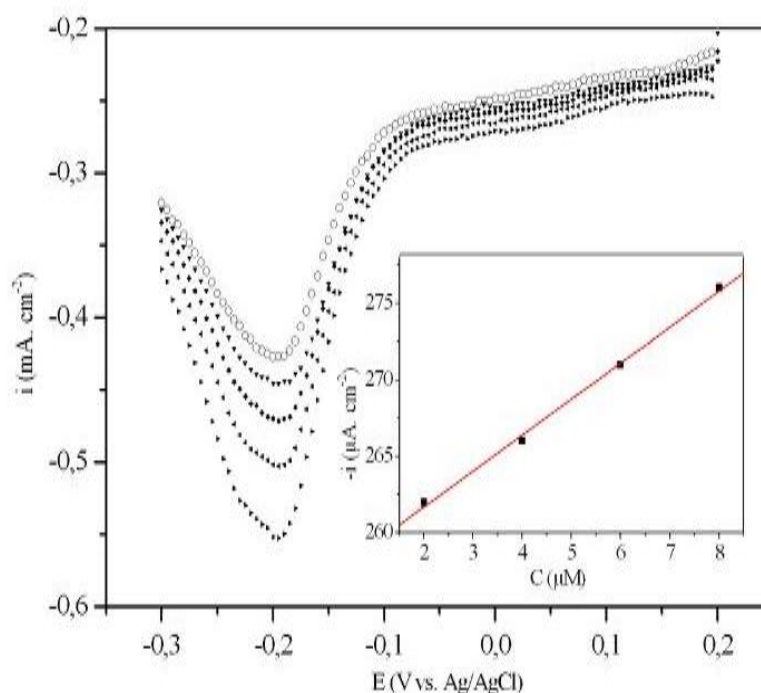


Figure V. 9. Voltammogrammes d'impulsion différentielle de $[Cu^{II}\text{-DHB}]\text{-EPC}$ en présence de 0, 2, 4, 6 et 8 μM de bromate dans une solution tampon phosphate 0,1 M (pH 2,0): Hauteur d'impulsion = 50 mV, Largeur d'impulsion = 10 ms, Hauteur d'étape = 5 mV, temps d'étape = 100 ms. vitesse de balayage = 50 mV/s.

Dans des conditions optimisées, le courant de pic est linéairement proportionnel aux concentrations allant de 2 à 8 μM , accompagnées de l'équation de régression: $y (\mu\text{A.cm}^{-2}) = 2,35C (\mu\text{M}) + 257 (\mu\text{A.cm}^{-2})$ avec $R^2 = 0,998$; Où **C** est la concentration molaire (μM) en bromates. Ainsi, la limite de détection a été calculée en utilisant la formule ($\text{LOD} = 3.3 * \text{SD} / \text{pente}$). La détermination de la limite de détection a été faite selon la même démarche précédemment appliquée. Par conséquent, le calcul de **LOD** des ions nitrites a été trouvée égale à 0,005 μM .

V. 4. 3. 7. Effet d'interférence

L'avantage le plus important des EPCMs offre l'opportunité que l'interaction du rapport modificateur / analyte offre une amélioration importante de la sélectivité. Ainsi, l'agent modificateur devrait avoir une réactivité et une sélectivité spécifiques élevées, ce qui fait en sorte que les ions d'interférence n'influent pas sur la détermination de l'analyte ciblée.

Les réponses électrochimiques de l'électrode $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-DHB}]\text{-EPC}$ en l'absence (ligne continue) et en présence (ligne pointillée) des ions nitrites et bromates sont clairement représentées sur la Figure V. 10A. Cette figure présente deux vagues de réductions bien définies. Afin d'étudier la sélectivité de l'électrode modifiée préparée pour la détermination simultanée de la concentration des ions nitrites et bromates. Plusieurs espèces ont été contrôlées telles que les nitrates, les sulfates, les chlorures et les ions iodates (NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , IO_3^-).

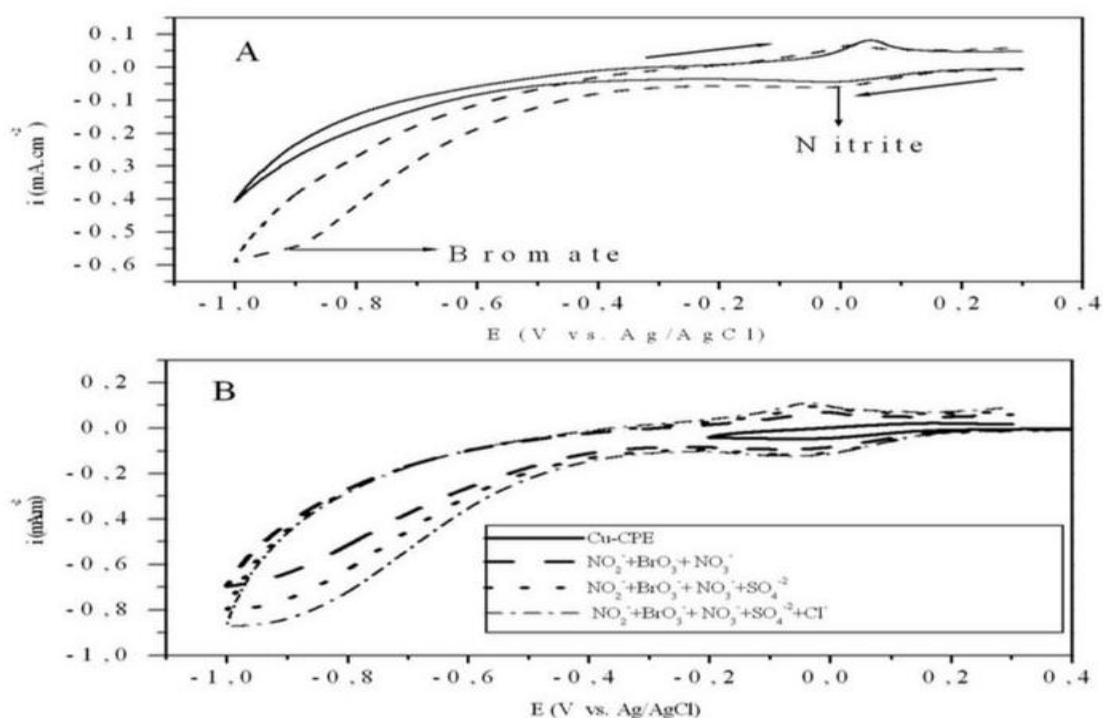


Figure V. 10. (A) Voltammogrammes cycliques de $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-DHB}]\text{-EPC}$ en l'absence (ligne continue) et en présence de nitrite et de bromate (ligne pointillée). (B) Voltammogrammes cycliques en présence d'ions interférents (nitrates, sulfates et chlorures), $c = 2 \text{ mM}$, $\text{pH } 2,0$, $v = 50 \text{ mV/s}$.

On a constaté que NO_3^- , SO_4^{2-} et Cl^- n'avaient aucune influence sur les signaux des ions nitrites et bromates (Figure V. 10B) alors que les ions iodates (IO_3^-) révèlent qu'ils présentent une importante vague de réduction interférant avec les deux ions étudiés. Ceci est évidemment dû au fait que ces ions ont à peu près la même gamme de potentiel que ceux du complexe de base de Schiff de cuivre (II) (Figure V. 10C). Il convient alors de noter que les ions iodates sont facilement réduits sur EPC non modifié comme indiqué dans la figure V. 10C '.

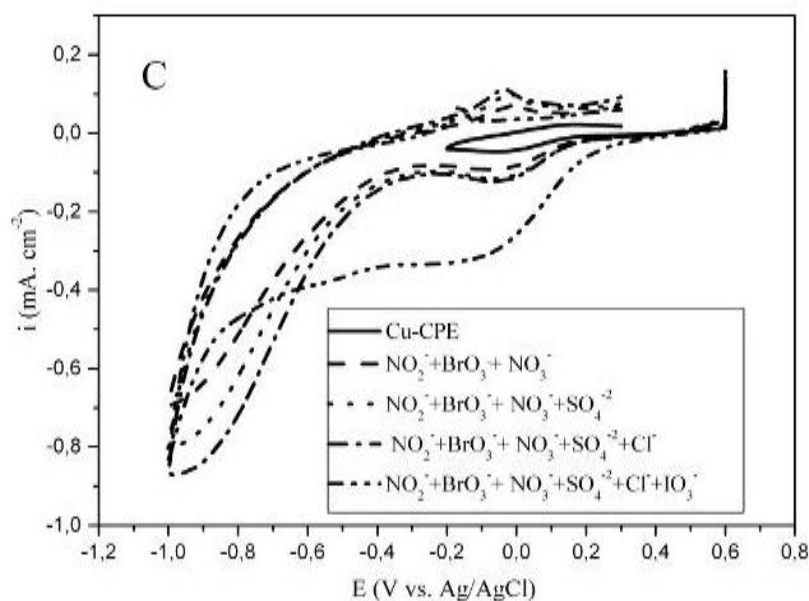


Figure V. 10C. Voltammogrammes cycliques de $[Cu^{II}\text{-DHB}]\text{-EPC}$ en présence d'ions interférents (nitrate, sulfates, chlorures et iodates), concentration = 2 mM, pH 2,0, $\nu = 50$ mV/s.

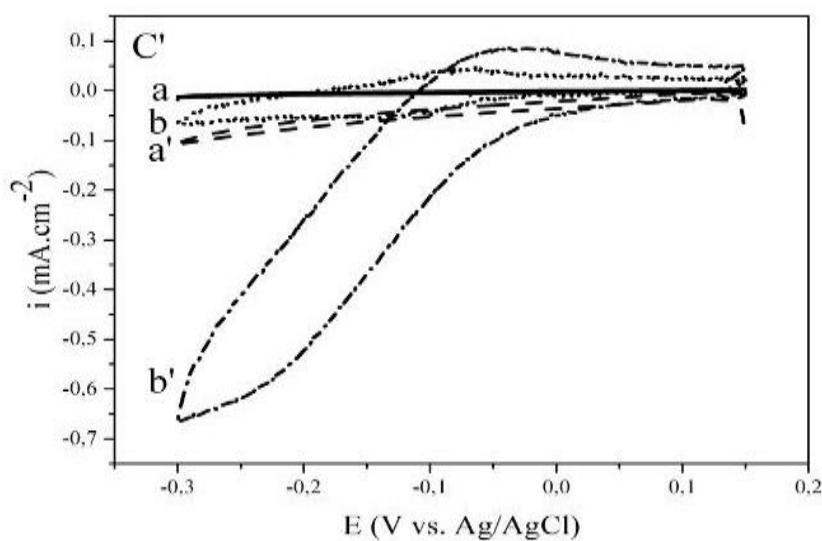


Figure V. 10C'. Voltammogrammes cycliques d'EPCs en absences (a) et en présence (a') d'iodates. Voltammogrammes cycliques de $[Cu^{II}\text{-DHB}]\text{-EPCs}$ en absences (b) et en présence (b') d'ions iodates. $C = 2$ mM, $\nu = 50$ mV/s.

V. 5. Conclusion

L'objectif de cette étude est de développer des capteurs électrochimiques pour la détection des ions nitrites et bromates en solution aqueuse. La préparation des électrodes à pâte de carbone modifiées par le complexe base de Schiff [Cu-DHB]²⁺ est basée sur la méthode de mélange direct ont été caractérisés par la voltammétrie cyclique, l'ampérométrie et voltammétrie d'impulsion différentielle (DPV). La réponse ampérométrique des ions nitrites sur différentes électrodes modifiées montre que le potentiel de détection de NO₂⁻ (0 V vs. Ag/AgCl) est déclarée plus positivement par rapport au potentiel de détection de bromate (-0.2 V vs. Ag/AgCl). Les courbes de calibration ampérométriques montrent que les limites de détection des nitrites et bromates sont 0.05 µM, 0.01 respectivement. Ceci suggère alors que la sélectivité de cette électrode modifiée acceptable. Les ions nitrites et bromates ont été quantifiés avec succès à l'aide de la technique DPV avec une limite de détection de 1,5 nM et 5 nM, respectivement. Ces faibles limites de détection indiquent que cette méthode électroanalytique proposée semble être intéressante et très attrayante et peut également être adaptée à l'analyse des traces.

V. 6. Références du chapitre V, Partie A

- [1] S.S. Kumar, S.S. Narayanan, *Electrochem. Commun.*, **8** (2006) 815.
- [2] S.Q. Liu, H. Mohwald, D. Volkmer, D.G. Kurth, *Langmuir*, **22** (2006) 1949.
- [3] B. Brunetti, E. Desimoni, P. Casati, *Electroanalysis*, **19** (2007) 385.
- [4] S. Szunerits, Y. Coffinier, S. Janel, R. Boukherroub, *Langmuir*, **22** (2006) 10716.
- [5] H. Jung, M. Park, S.H. Han, H. Lim, S.-K. Joo, *Solid State Commun.*, **125** (2003) 387.
- [6] N.S. Lawrence, J. Wang, *Electrochem. Commun.*, **8** (2006) 71.
- [7] C.M. Whelan, M.R. Smyth, C.J. Barnes, *Langmuir*, **15** (1999) 116.
- [8] G.Z. Liu, M.N. Paddon-Row, J.J. Gooding, *Electrochem. Commun.*, **9** (2007) 2218.
- [9] M. Johnston, J.J. Lee, G.S. Chottiner, B. Miller, T. Tsuda, C.L. Hussey, D.A. Scherson, *J. Phys. Chem., B*, **109** (2005) 11296.
- [10] L.-Y. O. Yang, F. Bensliman, C.-H. Shue, Y.-C. Yang, Z.-H. Zang, L. Wang, S.-L. Yau, S. Yoshimoto, K. Itaya, *J. Phys. Chem., B* **109** (2005) 14917.
- [11] V.G. Albano, M. Bandini, C. Moorlag, F. Piccinelli, A. Pietrangelo, S. Tommasi, A.U. Ronchi, M.O. Wolf, *Organometallics*, **26** (2007) 4373.
- [12] N.S. Wang, Y.M. Tsai, T.Y. Hwu, K.T. Wong, *Macromolecules*, **40** (2007) 4456.
- [13] J. Ruiperez, M.A. Mendiola, M.T. Sevilla, J.R. Procopio, L. Hernandez, *Electroanalysis*, **14** (2002) 532.
- [14] X. L. Wang, H. Y. Zhao, Y. F. Wang, *Chem. Res. Chin. U.*, **22** (2006) 556.
- [15] X.L. Wang, Z.H. Kang, E.B. Wang, C.W. Hu, *J. Electroanal. Chem.*, **523** (2002) 142.
- [16] X.L. Wang, E.B. Wang, Y. Lan, C.H. Hu, *Electroanalysis*, **14** (2002) 1116.
- [17] B.R. Limoges, R.J. Stanis, J.A. Turner, A.M. Herring, *Electrochim. Acta*, **50** (2005) 1169.
- [18] X.L. Wang, Z.B. Han, H. Zhang, E.B. Wang, C.W. Hu, *Electroanalysis*, **15** (2003) 1460.
- [19] B. Moulton, M.J. Zaworotko, *Chem. Rev.*, **101** (2001) 1629.
- [20] R. Balamurugan, M. Palaniandavar, M.A. Halcrow, *Polyhedron*, **25** (2006) 1077.
- [21] T.I.S. Oliveira, V.N. dos Santos, D. Lomonaco, A.N. Correia, S.E. Mazetto, P. de Lima-Netob, *J. Electrochem. Soc.*, **160** (2013) 113.
- [22] E.H. Kim, D.I. Kim, H.S. Lee, H.G.N. J.C. Byun, J.H. Choi, Y.C. Park, *Polyhedron*, **26** (2007) 85.
- [23] A. Salimi, V. Alizadeh, H. Hadadzadeh, *Electroanalysis*, **16** (2004) 1984.

- [24] S.M. Chen, *J. Electroanal. Chem.*, **457** (1998) 23.
- [25] R.L. Shirly, *Bioscience*, **25** (1975) 789.
- [26] S.A. Snyder, B.J. Vanderford, D.J. Rexing, *Environ. Sci. Technol.*, **39** (2005) 4586.
- [27] H.S. Weinberg, C.A. Delcomyn, V. Unnan, *Environ. Sci. Technol.*, **37** (2003) 3104.
- [28] K.M. Crofton, *Toxicology*, **221** (2006) 212.
- [29] H.P. Wagner, B.V. Pepich, D.P. Hautman, D.J. Munch, *J. Chromatogr. A*, **956** (2002) 93.
- [30] S. Cavalli, S. Polesello, S. Valsecchi, *J. Chromatogr. A*, **1085** (2005) 42.
- [31] T. Eickhorst, A. Seubert, *J. Chromatogr. A*, **1050** (2004) 103.
- [32] M. Revenga-Parra, E. Lorenzo, F. Pariente, *Sens. Actuators B*, **107** (2005) 678.
- [33] G.G. Gao, L. Xu, W.J. Wang, W.J. An, Y.F. Qiu, Z.Q. Wang, E.B. Wang, *J. Phys. Chem. B*, **109** (2005) 8948.
- [34] B.K. Santra, P.A.N. Reddy, G. Neelakanta, S. Mahadevan, M. Nethajia, A.R. Chakravartya, *J. Inorg. Biochem.*, **89** (2002) 191.
- [35] M. Shamsipur, M. Najafi, M.-R.M. Hosseini, H. Sharghi, *Electroanalysis*, **19** (2007) 1661.
- [36] J.-B. Raoof, R.O. Ramine, *Electroanalysis*, **19** (2007) 597.
- [37] J.N. Younathan, K.S. Wood, T.J. Meyer, *Inorg. Chem.*, **31** (1992) 3280.
- [38] A. Salimi, H. Mamkhezri, S. Mohebbi, *Electrochem. Commun.*, **8** (2006) 688.
- [39] M.K. Ahmad, A.A. Khan, R. Mahmood, *Biochimie* **94** (2012) 2776.

Partie B: Oxydation électrocatalytique des alcools par complexe de nickel Ni^{II}-DHB**V. 1. Introduction**

Les méthodes électrochimiques comme la voltammétrie cyclique, la chronoamperométrie, la voltammétrie d'impulsion différentielle et l'impédance sont révélées comme des techniques efficaces pour la détermination de plusieurs biomolécules avec une haute précision et de faibles limites de détection. Ainsi, certaines références peuvent être mentionnées: par exemple, la détermination du captopril, de la thioguanine et de la lévodopa [1-3], la L-cystéine à l'acide ascorbique [4-6], Des dérivés d'hydroquinone [7] et des déterminations simultanées de carbidapa [8].

L'oxydation directe des alcools présente de nombreux avantages tels que l'augmentation de son efficacité, la sélection plus élevée des matériaux d'électrodes possibles et la réduction des interférences résultant de l'oxydation d'autres carburants organiques rapportés dans la littérature [9]. Par rapport à l'éthanol, le méthanol présente l'avantage significatif d'une sélection élevée de la formation de CO₂ dans le processus d'oxydation électrochimique [10, 11] Les électrodes modifiées par des complexes de nickel ont été largement utilisées pour l'oxydation électrocatalytique d'alcools, en particulier le méthanol [12]. Les complexes de nickel ont été réalisés avec succès pour fabriquer de nouveaux systèmes de catalyseurs pour l'oxydation des alcools [13].

De nos jours, le méthanol est communément connu comme un candidat prometteur pour l'application de piles à combustible. Par rapport aux autres cellules, la cellule à combustible directe au méthanol (DMFC) présente plusieurs avantages tels que l'efficacité élevée, les émissions polluantes très faibles, une source de carburant potentiellement renouvelable, un ravitaillement rapide et pratique [9-18]. En outre, sa faible température de fonctionnement permet un démarrage facile et une réponse rapide aux changements de charge ou aux conditions de fonctionnement [19]. Ainsi, les piles à combustible peuvent être considérées comme une alternative pour la conversion d'énergie malgré plusieurs décennies de tentatives concertées. Parmi celles-ci, de nombreuses études réalisées essentiellement avec des électrodes non modifiées ou chimiquement modifiées telles que le platine (Pt) et ses divers alliages ont été réalisées [20-28]. Les matériaux d'électrode étudiés n'ont pas encore atteint les résultats

satisfaisants attendus de chaque métal en termes de propriétés électrocatalytiques sans effets complémentaires. L'oxydation électrochimique du méthanol est un processus compliqué qui affecte la performance de la cellule en raison de son empoisonnement des sites actifs de Pt [29]. En ce qui concerne les études mécaniques et la cinétique de l'oxydation du méthanol, plusieurs recherches ont également été effectuées avec Pt ou Ni sur des électrodes modifiées [12, 30, 31], Pt-Ru ou alliages de Ni-Cu [28, 32] des électrodes de carbone vitreux modifiées par des hydroxydes de nickel ou de cobalt [33, 34]. De plus, différents complexes de nickel tels que Ni^{II}-salen [35] les complexes Ni^{II}-tétraazamacrocycliques [36], Ni^{II}-curcumine [37], Ni^{II}-tétrakis (3-méthoxy-4-hydroxyphényle)porphyrine [38] ou Ni^{II}-hématoporphyrine IX [39] ont été étudiés comme agents modifiants dans des milieux alcalins produisant des films polymères à la surface de l'électrode du carbone vitreux. Ces électrodes ont montré des propriétés catalytiques intéressantes pour l'électro-oxydation du méthanol. L'objectif principal de ce travail est la préparation, la caractérisation et l'étude électrochimique du comportement électrocatalytique des électrodes d'oxyde d'indium et d'étain (ITO), modifiées avec des films dérivés de l'électropolymérisation de Ni^{II}-(N,N'-bis(2,5-dihydroxybenzylidène)-1,2-diaminoéthane (Ni^{II}-DHB) dans une solution alcaline. À notre connaissance, ce complexe n'a pas été étudié dans l'élaboration d'électrodes modifiées. La conductivité et la stabilité des films poly(Ni^{II}-DHB) seront également étudiées dans des solutions alcalines pour élaborer de nouveaux capteurs pour une détermination quantitative du méthanol ou de ses analogues d'autres alcools aliphatiques à chaîne courte [33].

V. 2 .Expérimental

V. 2.1. Réactifs et appareils

Le N,N'-bis(2,5-dihydroxybenzylidène)-1,2-diaminoéthane (H₂DHB) et [Ni-DHB]²⁺ ont été préparés comme décrit précédemment (Revenga-Parra et al., 2005). Les solutions utilisées de [Ni-DHB]²⁺ sont typiquement 1.0 mM ont été préparés juste avant l'utilisation dans l'eau bi-distillée. Ainsi, tous les appareils de caractérisations sont similaires à celles décrites dans les chapitres précédents. Des électrodes d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) (0,25 cm²) ont été utilisées comme électrodes de travail. Un fil de platine a été utilisé comme électrode auxiliaire. Les potentiels ont été mesurés à l'aide d'une électrode de référence de calomel saturé (ECS). Toutes les expériences ont

été effectuées en utilisant de l'hydroxyde de sodium 0,1 M comme électrolyte de support.

V. 2.2. Modification d'électrode d'ITO par le complexe de nickel ($[\text{Ni}^{\text{II}}\text{-DHB}]^{2+}$)

Avant chaque expérience, la surface de l'oxyde d'indium et d'étain ITO a été activée par une solution aqueuse d'acide nitrique à 45% et lavée par de l'éthanol pour éliminer toute trace de graisse puis rincée abondamment avec de l'eau distillée. Afin de préparer une surface d'ITO modifiée par le complexe $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{-DHB}]^{2+}$, l'électrode a été immergée dans une solution aqueuse de 1 mmol du complexe contenant NaOH 0,1 M. L'électrode a été cyclisée entre 0,0 et +1,0 V/SCE à une vitesse de balayage de 100 mV/s. Les charges anodiques Q_a ou cathodiques Q_c ont été déterminées à partir de l'intégration de leurs vagues correspondantes à faible vitesse de balayage (5 mV/s).

V. 2.3. Caractérisation de surface de l'électrode modifiée

Les aspects structuraux et morphologiques de ces électrodes ITO modifiées ont été analysés en utilisant des techniques de caractérisation de surface, à savoir la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectrométrie dispersive d'énergie (EDX). Les études de la microscopie à force atomique (AFM) ont été effectuées à l'aide d'un appareil nanoscope III (instrument numérique). Le mode « tapping mode » a été utilisé pour observer la topographie du film.

V. 2.4. Test électrocatalytique de l'électrode modifiée

Le comportement électrochimique de l'électrode modifiée $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-DHB/ITO}$ a été étudié dans des solutions de NaOH 0,1 M contenant respectivement 25 mmol de méthanol ou de 2-méthyl-1-propanol. Dans chaque solution, les voltammogrammes ont été illustrés entre 0,0 et 0,7 V/SCE à une vitesse de balayage de 20 mV/s.

V. 3. Résultats et discussion

V. 3.1. Elaboration de l'électrode modifiée poly- $(\text{Ni}^{\text{II}}\text{-DHB})/\text{ITO}$

La figure V. 1A montre la croissance du voltammogramme cyclique du film électroactif de poly- $(\text{Ni}^{\text{II}}\text{-DHB})$ obtenu au cours du balayage successive. Au cours de la première analyse, aucune réponse électrochimique attribuée à l'oxydation des groupes fonctionnels quinone DHB observée. Ce résultat contraste avec les rapports récents

indiquant que le DHB peut être électropolymérisé sur des surfaces ITO, dans des solutions neutres, en donnant lieu à des films avec une électroactivité modérée [40].

À partir de deuxième cycle, nous notons l'apparition de deux pics situés à 0,442 et 0,306 V/SCE qui correspondent au système rédox $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$, respectivement. La croissance du film s'accompagne d'une augmentation progressive des valeurs de courants de ces deux pics. Ceci indique clairement la formation d'un film électroactif à la surface de l'électrode d'ITO. L'oxydation de Ni^{2+} en Ni^{3+} dans des milieux aqueux à été rapportée comme étant très difficile en raison de la forte teneur en hydratation des ions nickel. Lorsque le nickel est coordonné tel que dans le film polymère hydrophobe DHB, les conditions d'oxydation du métal ont changé de manière significative [41-45]. Le mécanisme de la formation du film est probablement le même que dans le cas du ligand libre, mais l'incorporation de Ni^{2+} dans la structure rend le film conducteur et favorise la croissance d'un système multicouches. Cette organisation du film multicouche, Comme cela sera discuté ci-dessous, pourrait expliquer la forte adhérence du poly- $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{-DHB}]^{2+}$ à la surface de l'électrode [46-51]. En ce qui concerne le processus d'électropolymérisation, une augmentation linéaire du courant de pic anodique à été observée pendant le balayage successif, à savoir les 100 premiers cycles. Ensuite, le courant de pic diminue graduellement jusqu'à 150 cycles, après elle devienne pratiquement constante. Pour le courant de pic cathodique, il ne montre qu'une augmentation linéaire pendant les 40 premiers scans (figure **V. 1B**) tandis que les six prochains scans apparaissent aussi larges, ce qui montre une diminution significative de l'intensité du courant. Ce comportement, observé lors du processus d'électropolymérisation, suggère que les limitations de transfert de charge ou de masse associées à la réduction électrochimique de Ni^{3+} en Ni^{2+} au cœur du film de polymère.

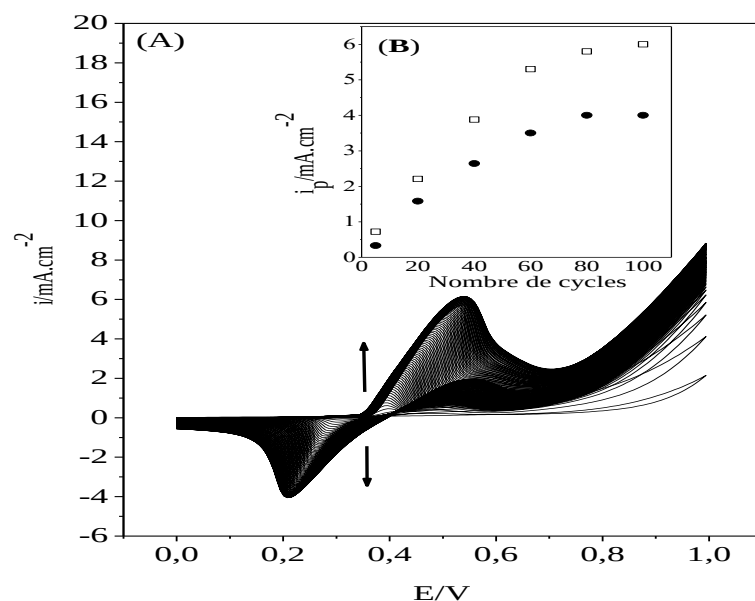


Figure V. 1. Electropolymérisation de complexe $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-DHB}$ (1 mM) sur électrode d'ITO dans une solution 0.1 M NaOH (A). Variation de courant de pics anodique (carré) et cathodique (cercle) en fonction de nombre de cycle (B). $v = 100 \text{ mV/s}$.

V. 3. 2. Caractérisation du film $\text{poly-}[\text{Ni}^{\text{II}}\text{-DHB}]^{2+}$ par AFM et EDX

La microscopie à force atomique a été utilisée pour fournir des informations concernant la morphologie du polymère. Les valeurs de la rugosité moyenne d'ITO libres et de l'électrode modifiée sont présentées dans le tableau V. 1.

Tableau V. 1. Rugosité moyenne de film $\text{poly-}[\text{Ni}^{\text{II}}\text{-DHB}]^{2+}$ électrodéposé sur ITO

Rugosité	Rugosité moyenne	RMS
ITO-free	5.9173 $\text{\AA}^\circ$	7.3743 $\text{\AA}^\circ$
ITO/ $\text{poly-}[\text{Ni}^{\text{II}}\text{-DHB}]^{+2}$	60.7379 nm	104.1002 nm

Ces résultats montrent une diminution de la rugosité, un film polymère homogène et uniforme a été obtenu. Des résultats similaires sont rapportés dans la littérature [41]. Ainsi, la différence de rugosité moyenne montrée dans la figure V. 2 (images A et B) indique évidemment qu'un film plus épais de $\text{poly}(\text{Ni}^{\text{II}}\text{-DHB})$ a été formé efficacement par électropolymérisation du monomère $\text{Ni}(\text{II})\text{-DHB}$.

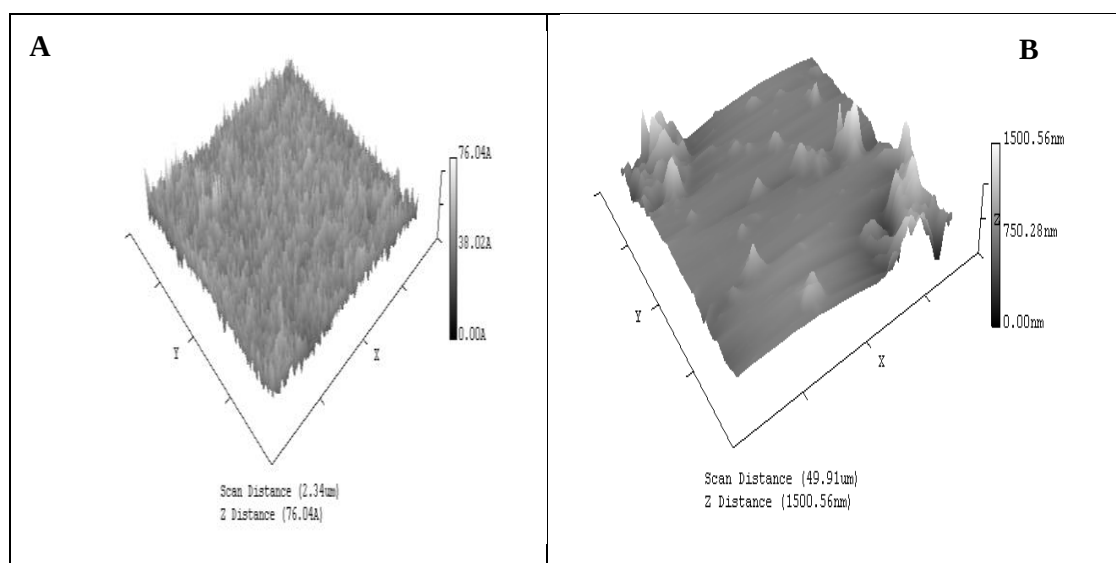


Figure V. 2. Image AFM (3-D) de la morphologie de surface **d'ITO** (A) et **poly-[Ni^{II}-DHB]²⁺** déposé sur **ITO**, élaborée par balayages successive de 50 cycles entre 0,0 et 1,0 V/ECS, $\nu = 100$ mV/s (B).

Des techniques MEB et EDX ont également été réalisées pour la caractérisation d'électrodes modifiées poly-[Ni^{II}-DHB]²⁺/ITO. L'image électronique (figure V. 3) de l'électrode, modifiée par électropolymérisation du nickel(II)-complexe de base de Schiff, montre une homogénéité élevée de la surface du film électrodéposé à partir du complexe [Ni^{II}-DHB]²⁺ [42, 43]. Ces résultats étaient cohérents avec ceux précédemment obtenus par la technique AFM. Ainsi, la présence du nickel a été confirmée par la méthode EDX (figure V. 4).

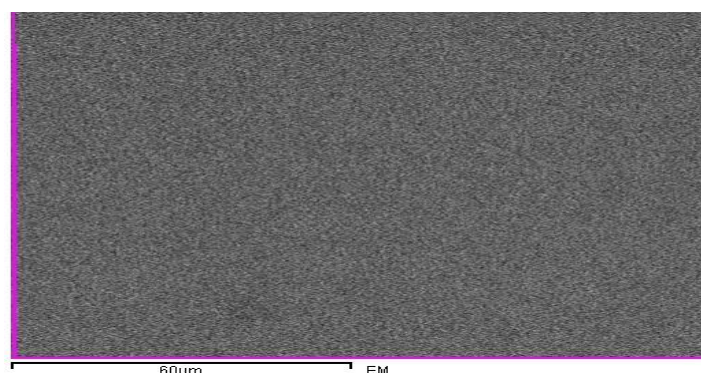


Figure V. 3. Micrographie électronique à balayage de film **poly-[Ni^{II}-DHB]²⁺**, déposés électrochimiquement sur un l'électrode **d'ITO** en faisant du balayage successive entre 0,0 et +1,0 V/ECS, $\nu = 100$ mV/s.

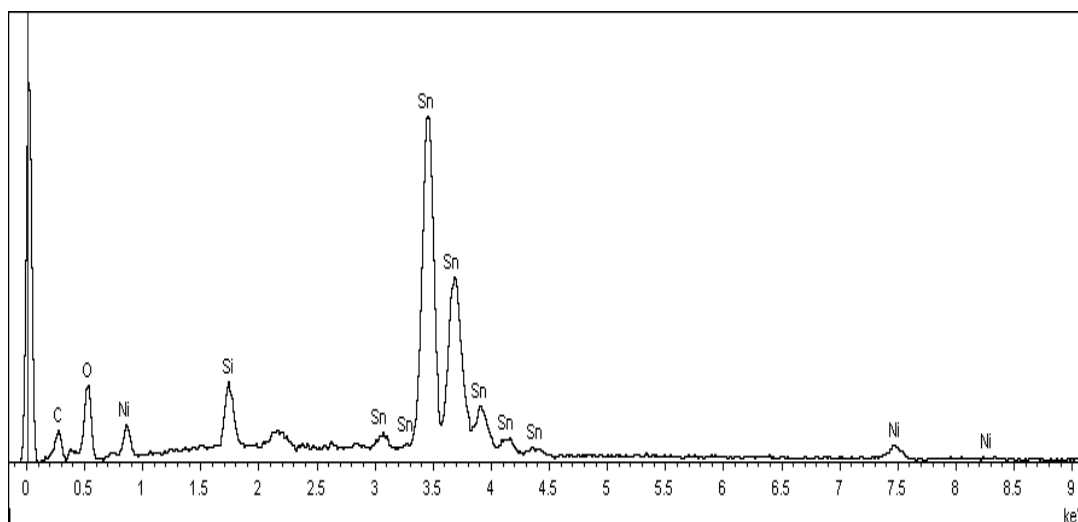


Figure V. 4. Spectre EDX de l'électrode modifiée **poly-[Ni^{II}-DHB]²⁺/ITO**, en faisant de balayage successive entre 0,0 et +1 V/ECS, $\nu = 100$ mV/s.

Le pourcentage de différents éléments constituant la surface du matériau tel que le nickel (Ni), l'étain (Sn), le carbone (C) et d'autres éléments sont illustrés dans le tableau V. 2 ci-après. Ces résultats sont comparables à celles trouvées dans la littérature [9, 43, 44, 52, 53].

Tableau V. 2. Pourcentage de différents éléments constituant le film **poly-[Ni^{II}-DHB]²⁺**

Standards		Elements	%Masse	%Atomique
C	CaCO ₃	C K	4.40	13.11
O	SiO ₂	O K	27.89	62.38
Si	SiO ₂	Si K	3.19	4.06
Ni	Ni	Ni K	3.23	1.97
Sn	Sn	Sn L	61.30	18.48
Totaux			100.00	100.00

V. 3. 3. Stabilité de l'électrode modifiée **poly-(Ni^{II}-DHB)/ITO**

Le film **poly(Ni^{II}-DHB)** a été préparé comme décrit précédemment, l'électrode d'ITO a été recyclée 100 fois dans la même solution et conditionnée (50 scans) dans NaOH 0,1 M à 100 mV/s. La stabilité électrochimique du film polymère a été vérifiée chaque 05

cycles en mesurant les courants de pics anodiques et cathodiques (ipa et ipc) de l'électrode.

Comme mentionné ci-dessus, le film polymère obtenu montre une forte adhérence sur l'ITO. Lorsqu'une électrode poly-[Ni^{II}-DHB]²⁺/ITO est transférée à une solution de NaOH 0,1 M, ne contenant pas de monomère, les voltammogrammes cycliques obtenus montrent la réponse typique du couple rédox Ni²⁺/Ni³⁺ (Figure V. 5A). Comme on peut le voir sur la figure V. 5C, les potentiels de pic ainsi que le potentiel formel correspondant au couple Ni²⁺/Ni³⁺ ont atteint des valeurs stables après environ 10 cycles. La figure V. 5B représente la concentration surfacique anodique et cathodique en fonction du nombre de cycles. Comme on le voit, après 50 cycles de conditionnement, la diminution de la concentration surfacique à 10% et probablement cette perte de matériau correspond à la fois aux ligands et aux complexes monomères faiblement adsorbés. Après l'étape de conditionnement, les propriétés électrochimiques des films électropolymérisés restent stables pendant plusieurs semaines si les électrodes modifiées sont stockées dans des conditions sèches.

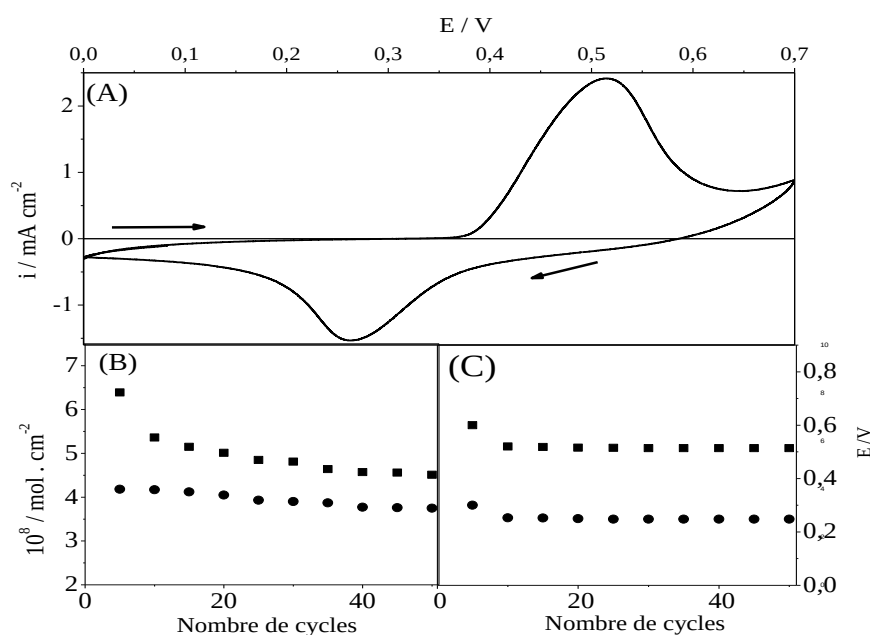


Figure V. 5. (A) Voltammogramme cyclique d'électrode d'ITO modifiée par [Ni^{II}-DHB]²⁺ préparée à 100 cycles et conditionnée a 50 cycles dans une solution NaOH (0.1 M) à 100 mV/s. (B) Variation de la concentration surfacique anodique (triangle) et cathodique (cercle) en fonction de nombre de cycles. (C) variation de potentiels de pics anodique (triangle) et cathodique (cercle) en fonction de nombre de cycles.

V. 3. 4. Oxydation du méthanol

Comme on peut le voir sur la figure V. 6A (courbe 1), l'oxydation du méthanol aux électrodes de carbone vitreux nue dans une solution alcaline est très faible et il n'est pas possible d'obtenir une oxydation avant la décharge de l'électrolyte de support. En revanche, l'électrode d'ITO modifiée avec poly-[Ni^{II}-DHB]²⁺ présente une activité électrocatalytique importante vis-à-vis de l'oxydation de cet alcool, comme illustré dans la Figure V. 6A (courbe 2, 3, 4 et 5) suivante.

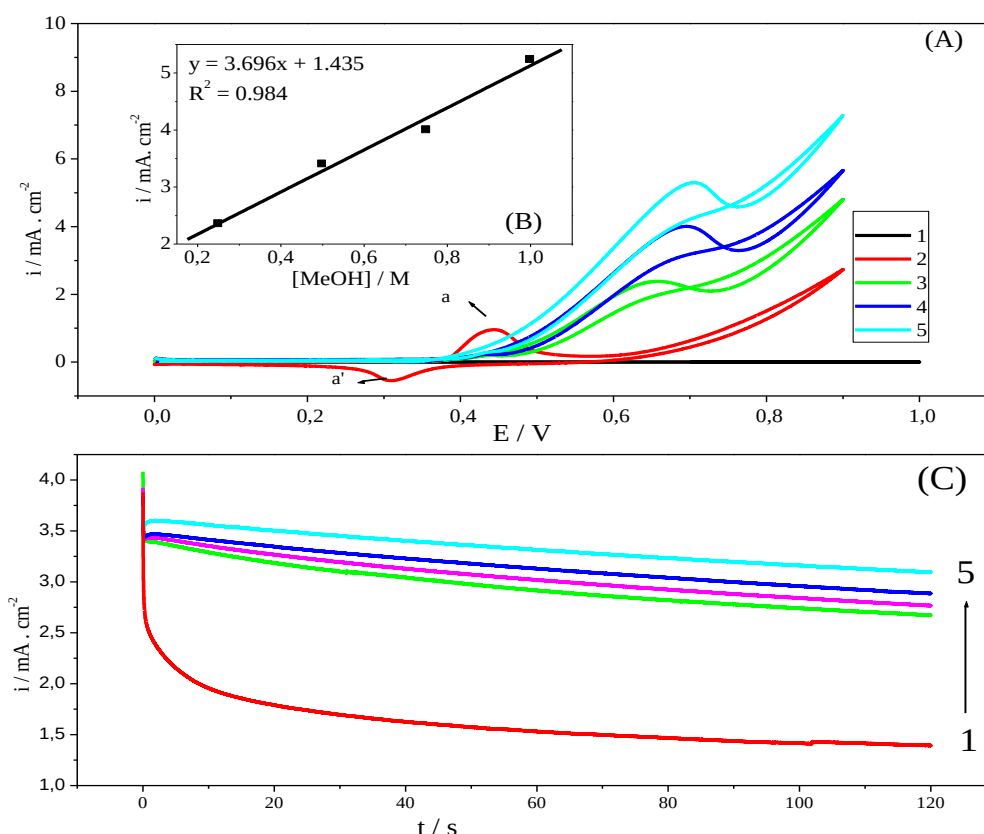


Figure V. 6. (A) Voltammogramme cyclique de l'électrode ITO nu dans l'électrolyte support en présence de 1,00 M de méthanol (1). Voltammogrammes cycliques de l'électrode ITO modifiée par un film dérivé de Ni^{II}-DHB dans l'électrolyte support (2) et en présence de 0,25, 0,50 et 1,00 M de méthanol (3, 4 et 5). Vitesse de balayage 20 mV/s. (B) La variation des courants de pic anodique par rapport aux concentrations de méthanol. (C) Réponse ampérométrique de l'électrode modifiée maintenue dans 650 mV/ECS dans une solution de NaOH 0,1 M contenant des différentes concentrations de méthanol (1-5): 0,00, 0,25, 0,50, 0,75 et 1,00 M, respectivement.

Le processus d'électro-oxydation se déroule dans deux régions différentes de potentiel; Le premier correspond à l'oxydation de Ni²⁺ en Ni³⁺ et apparaît comme un pic

pointu à +0,442 V (a). Pour la deuxième région de potentiel, une nouvelle vague catalytique avec un potentiel maximal de +0.700 V et un courant de pic significativement grand apparaît. Ce résultat suggère clairement une interaction entre le méthanol et les centres rédox de film confinés à la surface de l'électrode. Au balayage retour, aucun pic de réduction n'est observé et le méthanol est encore oxydé. En conséquence, un nouveau pic à +0,682 V est observé. Les différents résultats sont résumés dans le tableau **V. 3** suivant.

Tableau V. 3. Caractéristiques électrochimiques de film poly-[Ni^{II}-DH_{Salen}]^a et poly-[Ni^{II}-DH_{Salophen}]^b dans les conditions électrocatalytiques pour les oxydations du méthanol.

Modified electrodes	E/mV				i/mA cm ⁻²			
	E _{pa}	E _{pc}	ΔE _p	E _{1/2}	i _{pa}	i _{pc}	i _{pa} /i _{pc}	i _{pa(MeOH)} /i _{pa} ^e
Ni ^{II} -DH _{Salen} / ITO ^c	442	306	136	374	1.00	0.65	1.54	5.23
Ni ^{II} -DH _{Salen} / CV ^c	480	316	165	398	0.50	0.18	2.77	4.04
Ni ^{II} -DH _{Salophen} / ITO ^c	427	327	100	377	0.55	0.2	2.75	1.32
Ni ^{II} -DH _{Salophen} / CV ^d	461	344	117	402	0.13	0.07	1.85	2.52

^aNi^{II}-(N,N'-bis(2,5-dihydroxybenzylidene)-1,2-diaminoethane), ^bNi^{II}-(N,N'-bis(2,5-dihydroxybenzylidene)-1,2-diaminobenzene), ^cTous les voltammogrammes ont été enregistrés dans une solution contenant 0.1M NaOH; ν = 20 mV s⁻¹, ^dRésultats similaires obtenus à partir de la littérature dans les mêmes conductions expérimentales [54], ^eles termes exprimant les courants électrocatalytiques pour l'oxydation du méthanol [i_{pa(MeOH)} / i_{pa(sans MeOH)}], ΔE_p = E_{pa} - E_{pc}, E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc})/2.

La figure **V. 6A** montre les voltammogrammes cycliques obtenus avec une électrode poly-[Ni^{II}-DHB]/ITO (Γ = 6,3 × 10⁻⁸ M . cm⁻²) placée dans une solution de NaOH 0,1 M avec des concentrations croissantes de méthanol allant de 0,25 à 1,00 M. On voit clairement que la première vague anodique (a) disparaît pratiquement à des concentrations de méthanol supérieures à 0,25 M. De plus, le pic catalytique à +0 700 V montre un déplacement anodique modéré du potentiel de pic associé à une augmentation graduelle du courant de pic. La vague cathodique (a') montre un comportement similaire à celui décrit ci-dessus pour (a). À des concentrations plus élevées, probablement tous les centres catalytiques Ni(III) présents dans le film, générés

par l'oxydation électrochimique antérieure de Ni(II) [54], interagissent avec le méthanol et l'étape limitante du processus est le taux de cette interaction. Ce fait peut expliquer la disparition totale des vagues (a) et (a') à des concentrations élevées de méthanol [55]. La dépendance de la réponse des courants de pic avec la concentration de méthanol était linéaire dans la plage de 0,25-1,00 M, comme le montre la figure **V. 6B**. L'analyse statistique de régression linéaire ($Y = a + bx$) a donné une pente (sensibilité) de 3.696 mA.cm⁻².M⁻¹. Afin d'obtenir les propriétés analytiques du capteur de méthanol décrit ci-dessus, des expériences chronoampérométriques ont été réalisées en mettant l'électrode modifiée à un potentiel de +0,650 V par rapport à ECS. Selon les résultats (voir la figure **V. 6C**), la réponse du capteur ampérométrique est modérément rapide, car il faut moins de 2 minutes pour obtenir un courant stationnaire après l'addition de méthanol

L'électro-oxydation du méthanol a lieu toujours à des potentiels plus positifs que l'oxydation Ni^{2+}/Ni^{3+} . Sur la base de ces résultats et en tenant compte des données rapportées dans la littérature, un mécanisme possible pour l'oxydation du méthanol peut être proposé selon les étapes suivantes: (a) formation de poly-[NiO (DHB)] en présence des ions OH⁻; (b) l'oxydation du métal en conséquence du balayage de potentiel pour donner poly-[Ni^{III}OOH (DHB)]; (c) l'oxydation du méthanol sur le film pour donner un produit intermédiaire et le poly-[NiO (DHB)] et (d) la réaction de l'intermédiaire avec des molécules oxygénées présentes dans le film, telles ions OH⁻, pour donner au produit final d'oxydation [39, 56]. Bien que nous n'ayons aucun résultat concluant, cette séquence de mécanismes de réaction peut interpréter au moins qualitativement, tous les faits observés expérimentalement.

V. 3. 5. Oxydation d'autres alcools aliphatiques

On a constaté que les électrodes d'ITO modifiées par des films poly-[Ni^{II}-DHB], peuvent servir de catalyseur pour l'électro-oxydation d'autres alcools aliphatiques à chaîne courte, tels que l'éthanol, le 2-méthyl-1-propanol. Figure **V. 7A** montre trois voltammogrammes, obtenus avec une électrode poly-[Ni^{II}-DHB]/ITO qui est immergée dans une solution contenant 0,1 M de l'alcool utilisé. Le potentiel a été balayé à 0,02 V/s et la figure ne représente que le courant de vague anodique puisque le courant cathodique disparaît suggérant un effet électrocatalytique pour une réaction d'oxydation. Ce comportement est observé pour l'éthanol et le 2-méthyl-1-propanol; Alors qu'un courant cathodique résiduel a été observé avec du méthanol présentant une amélioration

significative du courant anodique caractérisant le processus électrocatalytique. Ce résultat indique que l'oxydation de Ni^{2+} en Ni^{3+} dans le film poly- $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{-DHB}]$ est indépendante de la nature de l'alcool. En outre, les courants de pic électrocatalytiques diminuent dans tous les cas au fur à mesure que la longueur de la chaîne aliphatique augmente. Dans la figure V. 7B, la méthode chronoamperométrique à un potentiel de 0,650 V indique que les courants électrocatalytiques de divers alcools tels que le méthanol, l'éthanol et le 2-méthyl-1-propanol diminuent au fur à mesure que la chaîne aliphatique augmente. Ce résultat pourrait probablement être dû à l'augmentation du caractère hydrophobe affectant la diffusion des molécules d'alcool dans la majeure partie du film poly- $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{-DHB}]$ et à la diminution du nombre d'espèces impliqué dans les processus d'oxydation [57].

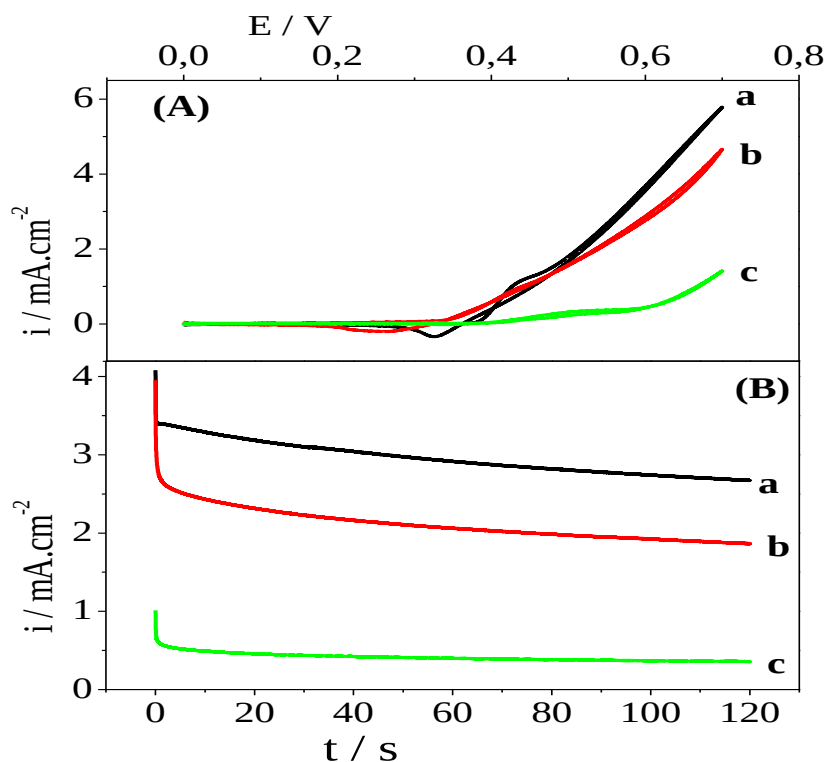


Figure V. 7. Voltammogrammes cycliques (A) d'une électrode ITO modifiée par $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-DHB}$ dans NaOH 0,1 M en présence de 0,025 M de (a) méthanol; (b) éthanol; (c) le 2-méthyl-1-propanol. (B) Chronoamperométriques réponses de $\text{poly-}[\text{Ni}^{\text{II}}\text{-DHB}]^{2+}$ en présences des alcools aliphatiques à $E = 650 \text{ mV/ECS}$; $t = 120 \text{ s}$; $v = 20 \text{ mV/s}$.

V. 4. Conclusion

Les nouveaux matériaux d'électrode, élaborés dans ce travail en tant que films poly-[Ni^{II}-DHB], contiennent des sites catalytiques de nickel uniformément dispersés sur les films de polymères. Cette modification de la surface de l'ITO a été effectuée par oxydation anodique de nickel(II)-Schiff base tetradentate. Ces nouvelles électrodes modifiées ont montrés que l'électrooxydation du méthanol est plus efficace que les autres alcools tels que l'éthanol et le 2-méthyl-1-propanol. Ces résultats ont été soutenus par la disparition totale du courant de pic ipc du système rédox $\text{Ni}^{+2}/\text{Ni}^{+3}$ au bénéfice de son ipa suggérant la présence d'une plus grande réactivité pour l'oxydation du méthanol. L'oxydation de l'éthanol et du 2-méthyl-1-propanol présente une réactivité inférieure. Cela pourrait être dû à l'augmentation du caractère hydrophobe dans la chaîne courte des alcools aliphatiques.

V. 5. Références du chapitre V, Partie B

- [1] H. Beitollahi, M.A. Taher, M. Ahmadipour, R. Hosseinzadeh, *Measurement*, **47** (2014) 770.
- [2] H. Beitollahi, J-B. Raoof, R. Hosseinzadeh, *Anal. Sci.*, **27** (2011) 991.
- [3] H. Beitollahi, J-B. Raoof, R. Hosseinzadeh, *Electroanalysis*, **23** (2011) 1934.
- [4] J-B. Raoof, O. Reza, H. Beitollahi, *Electroanalysis*, **19** (2007) 1822.
- [5] J-B. Raoof, O. Reza, H. Beitollahi, R. Hosseinzadeh, *Anal. Sci.*, **22** (2006) 1213.
- [6] J-B. Raoof, O. Reza, H. Beitollahi, R. Hosseinzadeh, *Electroanalysis*, **18** (2006) 1193.
- [7] Z. Taleat, A.M. Mazloun, H. Naeimi, H. Beitollahi, M. Nejati, H. Reza Zare, *Anal. Sci.*, **24** (2008) 1039.
- [8] S. Tajik, M.A. Taher, H. Beitollahi, *Sens. Actuat. B*, **188** (2013) 923.
- [9] V. Ganesh, D.L. Maheswari, S. Berchmans, *Electrochim. Acta*, **56** (2011) 1197.
- [10] A.S. Aricò, S. Srinivasan, V. Antonucci, *Fuel Cells*, **1** (2001) 133.
- [11] S. Wasmus, A. Kuver, *J. Electroanal. Chem.*, **461** (1999) 14.
- [12] A.N. Golikand, M. Asgari, M.G. Maragheh, *J. Electroanal. Chem.*, **588** (2006) 155.
- [13] Y. Wang, D. Zhang, W. Peng, L. Liu, M. Li, *Electrochim. Acta*, **56** (2011) 5754.
- [14] M.Z. Jacobson, W.G. Colella, D.M. Golden, *Science*, **308** (2005) 1901.
- [15] K.V. Kordesch, G.R. Simader, *Chem. Rev.*, **95** (1995) 191.
- [16] C. Binachini, P.K. Shen, *Chem. Rev.*, **109** (2009) 4183.
- [17] R.F. Service, *Science*, **296** (2002) 1222.
- [18] A.K. Shukla, R.K. Raman, *Annu. Rev. Mater. Res.*, **33** (2003) 155.
- [19] V.B. Oliveira, *Int. J. Hydrogen Energ.*, **32** (2006) 415.
- [20] T. Iwasita, *Electrochim. Acta*, **47** (2002) 3663.
- [21] H. Nonaka, Y. Matsumura, *J. Electroanal. Chem.*, **520** (2002) 101.
- [22] M. Fleischmann, K. Korinek, D. Pletcher, *J. Electroanal. Chem.*, **31** (2004) 39.
- [23] H. Heli, M. Jafarian, M.G. Mahjani, F. Gopal, *Electrochim. Acta*, **49** (2004) 4999.
- [24] J.H. Bang, K. Han, S.E. Skrabalak, H. Kim, K.S. Suslick, *J. Phys. Chem.*, **111** (2007) 10959.
- [25] E.C. Rivera, D.J. Volpe, L. Alden, C. Lind, C. Downie, *J. Am. Chem. Soc.*, **126** (2004) 4043.
- [26] A. Kabbabi, R. Faure, R. Durand, B. Beden, *J. Electroanal. Chem.*, **444** (1998) 41.

- [27] M. Tsuji, M. Kubokawa, R. Yano, N. Miyamae, T. Tsuji, M. Jun, *Langmuir*, **23** (2007) 387.
- [28] T.J. Schmidt, H.A. Gasteiger, R.J. Behm, *Electrochem. Commun.*, **1** (1999) 1.
- [29] T.D. Jarvis, E.M. Stuve, *Electrocatalysis*, **109** (1998) 714.
- [30] P.V. Samant J.B. Femandes, *J. Power Sources*, **79** (1999) 114.
- [31] A.N. Golikand, S. Shahrokhian, M. Asgari, M.G. Maragheh, L. Irannejad, A. Khanchi, *J. Power Sources*, **144** (2005) 21.
- [32] M. Jafarian, R.B. Moghaddam, M.G. Mahjani, *J. Appl. Electrochem.*, **36** (2006) 913.
- [33] A.A. El-Shafei, *J. Electroanal. Chem.*, **471** (1999) 89.
- [34] M. Jafarian, M.G. Mahjani, H. Heli, F. Gobal, H. Khajehsharifi, M.H. Hamed, *Electrochim. Acta*, **48** (2003) 3423.
- [35] S. Trevin, F. Bedioui, M. Villegas, G. Gomez, C. Bied-Charreton, *J. Mater. Chem.*, **7** (1997).
- [36] G. Roslonek, J. Taraszewska, *J. Electroanal. Chem.*, **325** (1992) 285.
- [37] A. Ciszewski, *Electroanalysis*, **7** (1995) 1132.
- [38] A. Ciszewski, G. Milczarek, *J. Electroanal. Chem.*, **413** (1996) 137.
- [39] S.M. Golabi, A.N. Golikand, *Electroanalysis* **16** (2004) 199.
- [40] M. Revenga-Parra, E. Lorenzo, F. Pariente, *Sens. Actuat. B*, **107** (2005) 678.
- [41] G.C. Junior, A.P.S.L. Silva, S. Guinesi, *Polyhedron*, **23** (2004) 1953.
- [42] T.R.I. Cataldi, R. Guascito, A.M. Salvi, *J. Electroanal. Chem.*, **417** (1996) 83.
- [43] G. Yang, Y. Shen, M. Wang, H. Chen, B. Liu, S. Dong, *Talanta* **68** (2006) 741.
- [44] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *"Electrochemical Methods-Fundamentals and Applications"*, 2nd Edition, John Wiley & Sons, New York (2002).
- [45] F.J. Vermillion Jr, I.A. Pearl, *J. Electrochem. Soc.*, **111** (1964) 1392.
- [46] L.V. Vasil'eva, I.V. Shchukin, V.A. Babkin, *Elektrokhimiya*, **29** (1993) 481.
- [47] T. Malinski, A. Ciszewski, J. Bennett, J.R. Fish, L. Czuchajowski, *J. Electrochem. Soc.*, **138** (2008) 2008.
- [48] J. Bukowska, G. Roslonek, J. Taraszewska, *J. Electroanal. Chem.*, **403** (1996) 47.
- [49] T.R.I. Cataldi, D. Centonze, G. Ricciardi, *Electroanalysis*, **7** (1995) 312.
- [50] M. Vukovic, *J. Appl. Electrochem.*, **24** (1994) 878.
- [51] F. Pasquini, P. Tissot, *J. Appl. Electrochem.*, **26** (2005) 211.
- [52] J. Peng, X. Wang, J. Liu, X. Huang, S. Wang, H. Wang, W. Ma, *J. Mater. Chem. C*, (2013) DOI:10.1039/C3TC32020K.

- [53] R. Scheer, J. Lewerenz, J. Vac, *Sci. Technol, A*, **12** (1994) 56.
- [54] M. Revenga-Parra, T. García, E. Lorenzo, F. Pariente, *Sens. Actuat. B*, **130** (2008) 730.
- [55] A.N. Golikand, J-B. Raoof, M. Baghayeri, M. Asgari, L. Irannejad, *Russian Journal of Electrochemistry*, **45** (2009) 192.
- [56] M.S. Kim, T.S. Hwang, K.B. Kim, *J. Electrochem. Soc.*, **144** (1997) 1537.
- [57] A.N. Golikand, M.G. Maragheh, L. Irannejad, M. Asgari, *Russian Journal of Electrochemistry*, **42** (2006) 167.



Review

Electrocatalytic reduction of nitrite and bromate and their highly sensitive determination on carbon paste electrode modified with new copper Schiff base complex



Ali Ourari^a, Bouzid Ketfi^a, Seif Islam Rabie Malha^{a,*}, Aziz Amine^b

^a Laboratoire d'Electrochimie, d'Ingénierie Moléculaire et de Catalyse Redox (LEIMCR), Faculté de Technologie, Université Sétif-1 de Sétif, Route de Béjaia, Sétif 19000, Algeria

^b Faculty of Science and Techniques, Hassan II University of Casablanca, B.P. 146, 20650 Mohammedia, Morocco

ARTICLE INFO

Keywords:

Carbon paste electrode
Copper Schiff base complex
DPV
Amperometry
Nitrite
Bromate

ABSTRACT

A modified carbon paste electrode by Cu^{II}-(*N,N'*-bis(2,5-dihydroxybenzylidene)-1,2-diaminoethane) (Cu^{II}-DHB) as a new synthesized copper Schiff base complex. This modified electrode (ME) was constructed for the simultaneous determination of nitrite and bromate using amperometry and differential pulse voltammetry (DPV). The electrochemical characterization and electro-catalyst of NO₂⁻ and BrO₃⁻ were thoroughly investigated by cyclic voltammetry (CV). The treatment of the voltammetric results showed that it was a purely diffusion-controlled process involving one-electron in the rate-determining step. The mechanism for the interaction of nitrite with [Cu^{II}-DHB] Schiff base complex involving the (Cu^{II}/Cu^I) redox system. This new ME showed a good and efficient electro-catalytic activity towards the cathodic reduction of nitrite and bromate. The resulting DPV response indicates that [Cu^{II}-DHB]-CPE can be advantageously used to determine nitrite concentration in a linear range of 2–14 nM ($R^2 = 0.992$) with a detection limit of 1.5 nM. The amperometric result reveals that [Cu^{II}-DHB]-CPE is also an effective material for bromate detection with a detection limit of 10 nM.

1. Introduction

The development and application of electrochemical sensors have received considerable attention in the past few years. A type of electrochemical sensors is the chemically modified electrodes (CMEs) which are most widely used to avoid the problems of poor sensitivity and selectivity faced at bare electrodes by the development of new materials, they are characterized by purposefully altering their surface characteristics to display new qualities that can be exploited for analytical purposes. The huge success of CMEs arises most often from the striking and sometimes unique properties of the modifiers [1–3]. Among these electrodes, carbon paste electrodes (CPEs), advocating a great advantages such as the easy way of built from inexpensive materials, easy renewability of the surface, wide potential window and compatibility with various types of modifiers, which have been widely used as a suitable matrices to build new modified electrodes [4–6].

The incorporation of the electroactive materials into a carbon paste electrode is advantageously applied in the electro-analytical field [7,8].

Many researchers have given uncommon deliberation to design and

synthesis of electron mediators fabricated from transition metal complexes such as those coordinated with Schiff bases, due to their preparative accessibility and structural flexibility, they exhibited stupendous biological notification including antimicrobial, anticancer and herbicidal activities [9–11].

Recently, numerous reports have been done to study the electrochemical activity and the electrocatalytic behaviors of copper Schiff base complexes. Several groups of researchers have studied the electrocatalytic behavior of copper Schiff base complex with pyrrole ring [12], and bipyridine [13]. Furthermore, in a reported study; Chen has studied the electrocatalytic reduction of NO₂⁻ using copper Schiff bases complexes (Cu^{II}) derived from the condensation of several reagents to obtain different ligands. This study has been showed that NO₂⁻ is successfully reduced to NO and then further reduction to N₂O in acidic aqueous solution involving one electron reduction of Cu (II)/Cu (I) [14].

The aim of this work is to investigate the electrocatalytic activity of the new copper Schiff base complex. As shown in Fig. 1, the reaction of 2,5-dihydroxybenzaldehyde with 1,2-diaminoethane yielding the expected Schiff base ligand (HL). When this ligand is coordinated with

* Corresponding author.

E-mail address: malhaseifislemrabie@yahoo.fr (S.I.R. Malha).

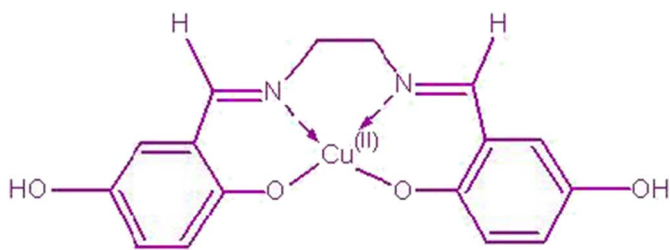


Fig. 1. Structure of copper Schiff base complex.

cooper ions, it supplies strong nitrogen donor atoms. So, it can change the coordination mode of the central metal ions and the configuration of the complex. The electrode is modified by introducing the Schiff base into the matrix of paste electrode. The obtained Cu (II) complex may exhibit a configuration with μ -OAcas apical base mode. The present electrode is an easy and inexpensive way for determination of nitrite and bromate.

2. Experimental

2.1. Reagents and apparatus

1,2-Diaminoethane and 2,5-dihydroxybenzaldehyde were supplied by Aldrich Chemical Co. The copper acetate $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and absolute ethanol were obtained from Prolabo. *N, N'*-bis(2,5-dihydroxybenzylidene)-1,2-diaminoethane (H_2DHB) was prepared as described in the literature [15]. Carbon paste electrodes (CPEs) were prepared using graphite powder < 0.1 mm obtained from Fluka. Buffer solutions (0.1 M) were prepared from sulfuric acid (H_2SO_4), phosphoric acid (H_3PO_4), and di-sodium hydrogen phosphate (Na_2HPO_4). Hydrogen chloride (HCl) and sodium hydroxide (NaOH) were used for pH adjustment. Water was double-distilled and all other reagents used in this work were analytical grade and obtained from Sigma (St, Louis, MO).

Electrochemical measurements were performed in a conventional three-compartment cell using a PC-controlled VoltalabPGZ301. The working electrode $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-DHB}]\text{-CPE}$ having diameter equal to 3 mm (0.07 cm^2). A Platinum plate (0.25 cm^2) served as the auxiliary electrode while an Ag/AgCl electrode was used as stable reference electrode. The pH values of the solutions were determined with a HANNA instrument (210) pH meter. All experiments were performed at room temperature.

2.2. Preparation of carbon paste electrode modified by copper complex

Cu-CPEs were prepared by mixing 0.05 g of copper complex with 0.5 g of graphite powder in a mortar and grinding the mixture about 20 min before adding 0.2 ml of paraffin and stirred with a glass rod. The resulting paste was packed in a Teflon tube (diameter 3 mm) and a glassy carbon rod was inserted through one end of the tube for establishing an electrical contact, the surface exposed to the solution was polished on a print paper to give a smooth finish before use. The renewal of the surface of the electrode is formed by extruding a small portion (about 0.1 mm) of the paste from a plastic tube and the smoothing of the surface on a new sheet of paper. The procedure of cleaning and polishing was repeated before each measurement.

3. Results and discussion

3.1. Study of pH effect

The modifier $[\text{Cu-DHB}]^{2+}$ is insoluble in acidic medium but, it presents a high solubility in an alkaline medium. Therefore, the pH effect on the electrochemical behavior of the $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-DHB}]\text{-CPE}$ electrode

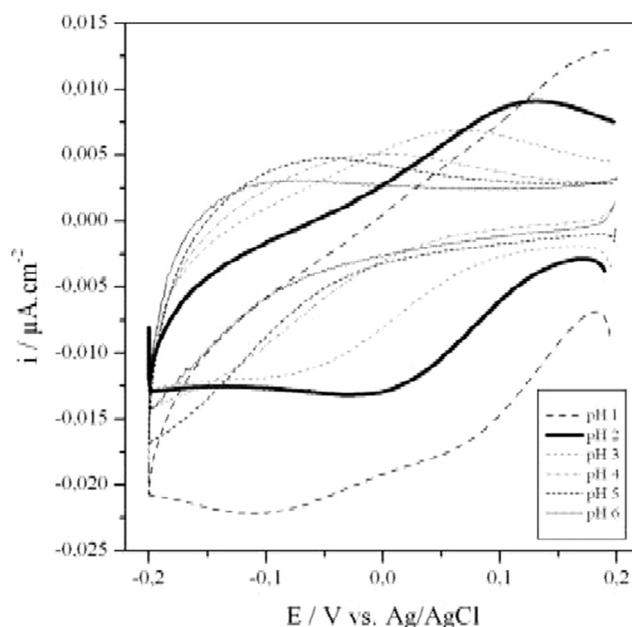


Fig. 2. Voltammetric responses of $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-DHB}]\text{-CPE}$ for $\text{Cu}(\text{II})/\text{Cu}(\text{I})$ redox couple depending on the variation of pH at scan rate 50 mVs^{-1} .

was carried out by cyclic voltammetry at 50 mVs^{-1} in the range of pH 1 to 6 (Fig. 2).

The peak of redox couples $\text{Cu}(\text{II})/\text{Cu}(\text{I})$ is related to pH values, this latter is disappeared when the pH value > 3 . On the other hand, observing the appearance of the second copper reduction peak at about $\text{pH} = 1$. At a potential of -0.1 V vs. Ag/AgCl corresponding to $\text{Cu}(\text{I})/\text{Cu}(\text{O})$ couple. The best voltammetric response obtained from the point of view of reversibility, low ΔE_p and high current peak were observed at $\text{pH} = 2$. Thus, in absence of oxygen, it was found that the density of anodic and cathodic currents of the Red/Ox ($\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$) system are very low. For this reason, our experiments were performed without any use of nitrogen sparging.

3.2. Electrochemical behavior of $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-DHB}]\text{-CPEs}$

Electrochemical studies of $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-DHB}]\text{-CPEs}$ were carried out in an aqueous solution 0.1 M phosphate buffer ($\text{pH} = 2.0$). Cyclic voltammograms recorded at different scan rates as illustrated in Fig. 3, it can be seen from Fig. 3 that, in the potential range varying from 150 to -200 mV , a redox couple of half wave potential value $E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc}) / 2$ was found to equal to 120 mV . This can be attributed to $\text{Cu}(\text{II})/\text{Cu}(\text{I})$ redox couple [14,16,17]. In fact, in this case, there is a large wave of reduction which is explained by an electrochemical reaction transforming the $\text{Cu}(\text{II})$ ions into $\text{Cu}(\text{I})$ species. However, the oxidation wave is quite lower since it is most probably due to the instability of the reduced form of the complex which can be undergone a fast oxidation in aqueous solution at $\text{pH} = 2$ [18]. The cyclic voltammograms show an anodic and cathodic peak corresponding to the $\text{Cu}(\text{II})/\text{Cu}(\text{I})$ redox system. This redox system seems adopt a quasi-reversible behavior in aqueous media [19].

Furthermore, the analysis zone was limited between $+200$ and -300 mV . The effect of scan rates on the electrochemical behavior of the $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-DHB}]\text{-CPEs}$ was investigated. For the cyclic voltammograms shown in Fig. 3A, they exhibit the effect of scan rate, where ν varies in the range going from 50 to 400 mVs^{-1} . The anodic and cathodic peaks current increased significantly when the scan rate is increased, demonstrating a linear relationship versus scan rate with an R^2 value of 0.996 as illustrated in Fig. 3B. These results suggest that the process of oxidation-reduction is managed by the adsorption of the electroactive species at the graphite particle surface.

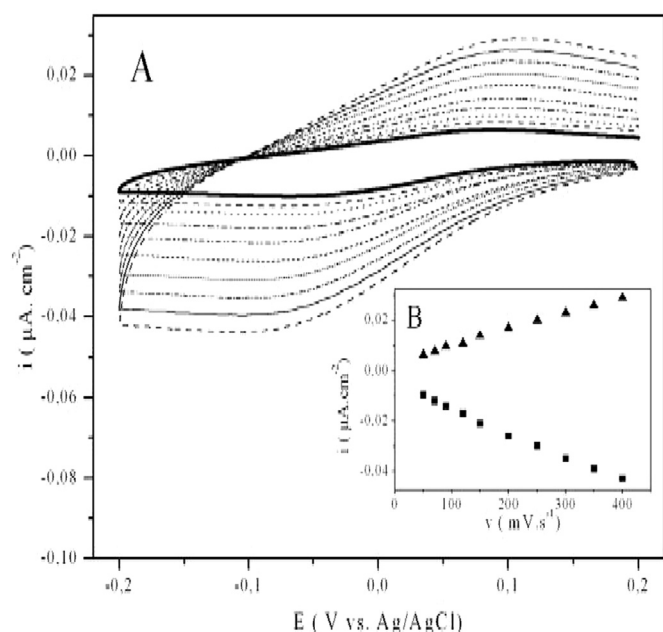


Fig. 3. (A) Cyclic voltammograms of $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-DHS}]\text{-CPE}$ in a 0.1 M phosphate buffer solution of pH 2.0 at different scan rates (from inside outwards) 50, 70, 90, 120, 200, 250, 300, 350 and 400 mVs^{-1} . (B) Variation of the current density of the peaks as a function of the scan rate.

3.3. Electrocatalytic activity of Cu-CPE

3.3.1. Electrocatalytic effect on the reduction of nitrites

Nitrite is a common pollutant from agricultural and industrial sources. Many substrates, such as porphyrins [20], the heteropolyanion systems [21,22] were used for the electrocatalytic reduction of nitrite. Accordingly, the electrocatalytic property of the new copper Schiff base complex for the electrocatalytic nitrite reduction, in aqueous solution, was pursued with great interest in this work. In our experience, we have found that the $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-DHB}]\text{-CPE}$ displayed an excellent electrocatalytic activity towards the reduction of NO_2^- when operating in phosphate buffer solution pH 2 in the potentials range of 150 to -300 mV, as shown in Fig. 4.

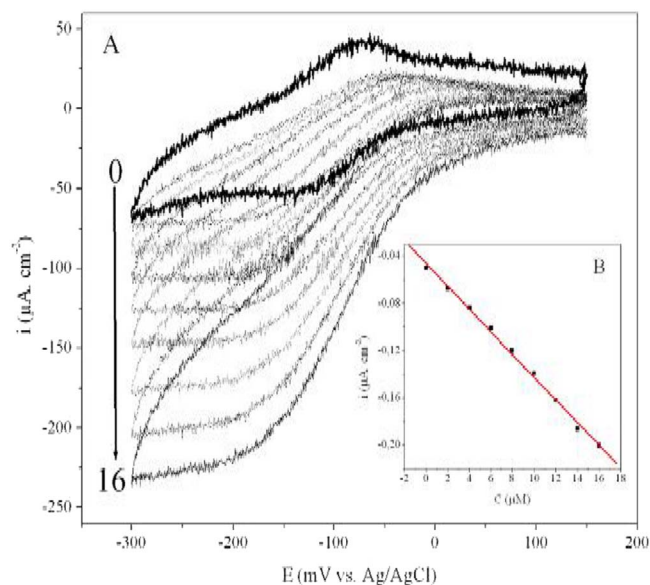


Fig. 4. (A) Cyclic voltammograms of $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-DHB}]\text{-CPE}$ in phosphate buffer solution pH 2.0 containing concentrations of KNO_2 from 0 to 16 μM ; $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$. (B) Variation of the current density of cathode peak depending on nitrite concentrations.

The cathodic peak density current was extraordinarily increased over ordinarily observed just for redox couple ($\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$) by increasing the concentration of added nitrite, while the corresponding anodic peak was substantially decreased as well as a loss of reversibility, demonstrating that the copper Schiff base complex plays successfully the role of mediator for the electro-reduction of nitrite. This behavior is typical of that expected for electrocatalytic reduction (EC' mechanism) as the scheme proposed by Ojani et al. [23].

As the concentration nitrite ions increases, its reduction peak also increases indicating that more catalytic sites (metallic centers) are involved in the catalytic reaction. When all catalytic sites are completely occupied by the interaction between the metallic centers and nitrite ions (chemical step), the oxidation peak current (i_{pa}) disappears completely, attesting that this behavior is indicative for an electrocatalytic reaction.

On the other side, available data in literature for electrochemical reduction of nitrite using different mediators studied by Ojani et al. such as ferrocyanide [23], copper hexacyanoferrate [24], poly(4-aminoacetanilide) [16], poly(ortho-toluidine) [25] and poly(o-anisidine) [26] have demonstrated that nitrite decomposes to NO in acidic media. However, some literature reports, carried out on the nitrite ions, were concluded that these species are reduced to NO in acidic media and then to other further reductions to N_2O in acid aqueous solution [14].

3.3.2. Amperometric response of nitrite on $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-DHB}]\text{-CPEs}$

Since the cyclic voltammetry is not very sensitive for low concentrations measurements, the amperometry analysis technique performed under optimum conditions, for different amounts of nitrite were recorded to generate a calibration curve (Fig. 5B). Fig. 5A shows the amperometric response curve of $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-DHB}]\text{-CPE}$ for successive additions of nitrite concentrations in phosphate buffer solution pH 2.0 at applied potential 0 mV vs. Ag/AgCl.

Amperometric calibration was performed using an optimum applied voltage of 0 V. Fig. 5A depicts the typical amperometric response of $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-DHB}]\text{-CPE}$ upon successive addition of 0.2 μM of nitrite in 0.1 M phosphate buffer solution pH 2 at an applied potential of 0 mV vs. Ag/AgCl. As shown in Fig. 5B, the response currents at $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-DHB}]\text{-CPE}$ are proportional to the concentration of nitrite in the

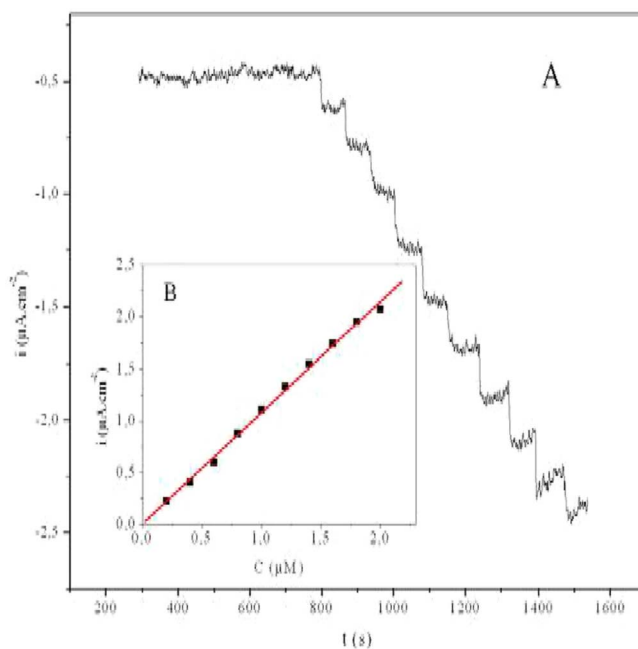


Fig. 5. (A) Amperometric response curves of $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-DHB}]\text{-CPE}$ in phosphate buffer solution pH 2.0 at applied potential of 0 mV. (B) Plot of response currents vs. NO_2^- concentrations.

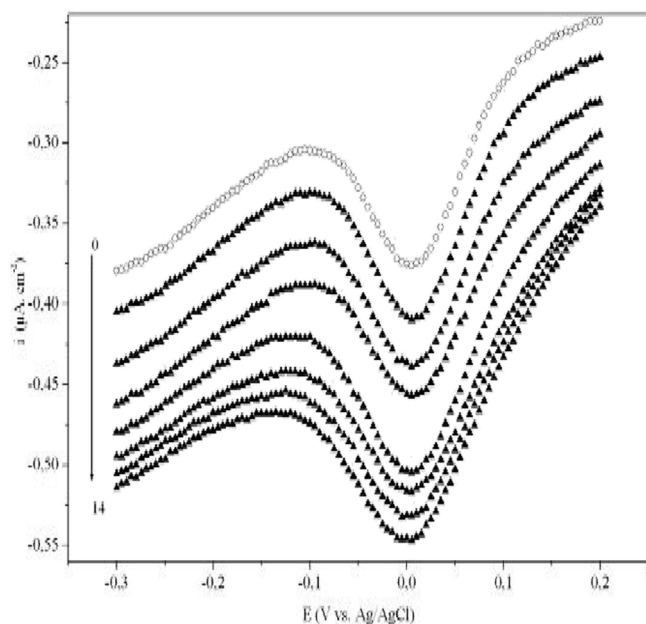


Fig. 6. Differential pulse voltammograms of the $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-DHB}]\text{-CPE}$ in absence of nitrite (o) and in presence of 2, 4, 6, 8, 10, 12 and 14 nM ($\blacktriangle$) of nitrite in 0.1 M phosphate buffer solution (pH 2.0). Pulse height = 50 mV, Pulse width = 10 ms, Step height = 5 mV, Step time = 100 ms. Scan rate = 50 mV s^{-1} .

range of $0.2\text{--}2 \mu\text{M}$ ($R^2 = 0.996$). The corresponding sensitivity of $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-DHB}]\text{-CPE}$ is $1.06 \text{ A cm}^{-2} \text{ M}^{-1}$ and the limit of detection was found to be equal $0.05 \mu\text{M}$ [17].

3.3.3. Differential pulse voltammetry for nitrite determination

In order to obtain an analytical curve for nitrite determination, differential pulse voltammograms (DPVs) were obtained from -0.3 to 0.2 V and registered at the peak potential under optimized conditions. The experiments were carried out with successive additions of 2 nM of nitrite standard solutions buffer solution with a $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-DHB}]\text{-CPE}$. The resulting DPVs voltammograms are shown in Fig. 6.

As it can be seen, a well-defined reduction peak was obtained with a current density increasing proportionally with the nitrite concentration according the regression equation: $y (\mu\text{A cm}^{-2}) = 0.012 \times (\text{nmol L}^{-1}) + 0.002$. This behavior seems obey to a correlation coefficient of 0.992 ; where X is the molar concentration (nmol L^{-1}). A good linear response range of 2 to 14 nmol L^{-1} of nitrite was obtained. Furthermore, the limit of detection was calculated according to the equation: $\text{LOD} = (3.3 * \text{SD}) / b$, where SD is the standard deviation of the y -coordinate from the line of best fit (linear coefficient) and b the slope (angular coefficient) of this line. The calculated LOD for nitrite was found to be equal 1.5 nmol L^{-1} .

3.3.4. Electrocatalytic effect on the reduction of bromate

Bromate has been widely used as a flour treatment agent due to its bleaching effect. It is also utilized as a food additive to improve the taste of meats, vegetables and other foods. However, bromate has been shown to be toxic to humans, damaging kidney and brain function, as well as affecting hearing and other tissues and organs [27].

One of our purposes in this work was to produce a modified electrode for the electrocatalytic reduction of bromate. To test the electrocatalytic activity of the $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-DHB}]\text{-CPE}$, cyclic voltammograms were obtained in the presence of 2 to $8 \mu\text{M}$ of bromate in a buffer solution of pH 2. Fig. 7 shows cyclic voltammograms, recorded between -0.3 and 0.2 V , showing the electro-reduction of bromate at the surface of $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-DHB}]\text{-CPE}$ electrode. Upon addition of $2 \mu\text{M}$ of bromate there was observed a neat improvement in cathodic and anodic peak currents which were then progressively decreased. Here, it was

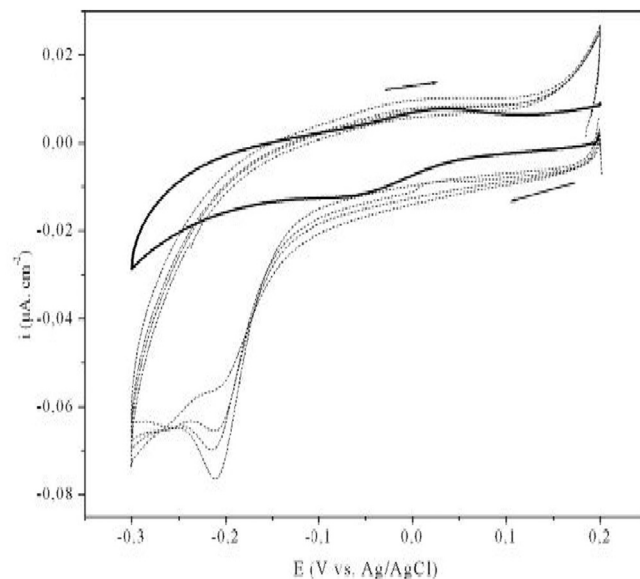


Fig. 7. Cyclic voltammograms of $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-DHB}]\text{-CPE}$ in 0.1 M of phosphate buffer solution pH 2.0 in presence of 0, 2, 4, 6 and $8 \mu\text{M}$ of bromates; $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

found that the $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-DHB}]\text{-CPE}$ electrode exhibits a good electrocatalytic activity towards the reduction of bromate in phosphate buffer pH 2.

The catalytic current behaving proportionally with bromate concentrations. The dependence of the response of the peak currents as a function of the bromate concentration was linear within the range of 2 to $8 \mu\text{M}$ accompanied by the regression equation: $y(\text{mA cm}^{-2}) = 3.6C(\mu\text{mol L}^{-1}) + 47.5(\text{mA cm}^{-2})$ obeying to a correlation coefficient of 0.993 ; where C is the molar concentration ($\mu\text{mol L}^{-1}$).

3.3.5. Amperometric detection of bromate at $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-DHB}]\text{-CPE}$

Fig. 8 displays the typical hydrodynamic catalytic current-time response of the modified electrode $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-DHB}]\text{-CPE}$ with successive injections of BrO_3^- at an applied potential of -0.2 V versus Ag/AgCl . As shown during the successive addition of $0.02 \mu\text{M}$ of bromate. The response current is linear with the bromate concentration in the range

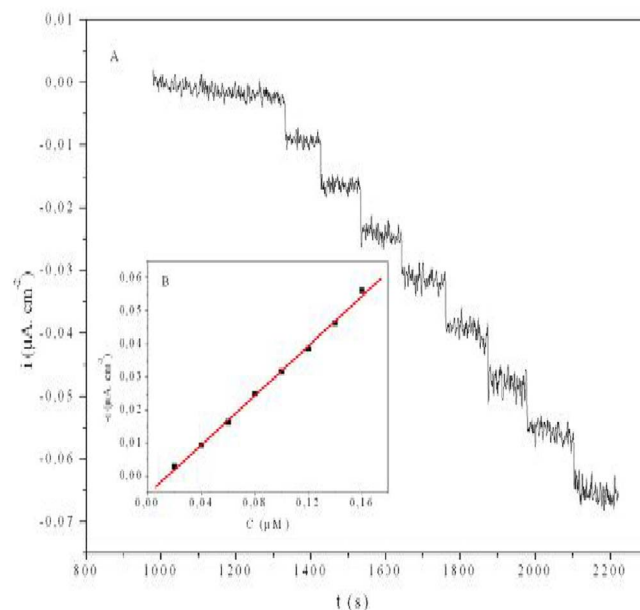


Fig. 8. (A) Amperometric response to successive increments of $0.02 \mu\text{M}$ bromated at pH 2.0, phosphate buffer solution, operating potential -0.2 V vs. Ag/AgCl . (B) Insert shows calibration curve of bromate at the $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-DHB}]\text{-CPE}$.

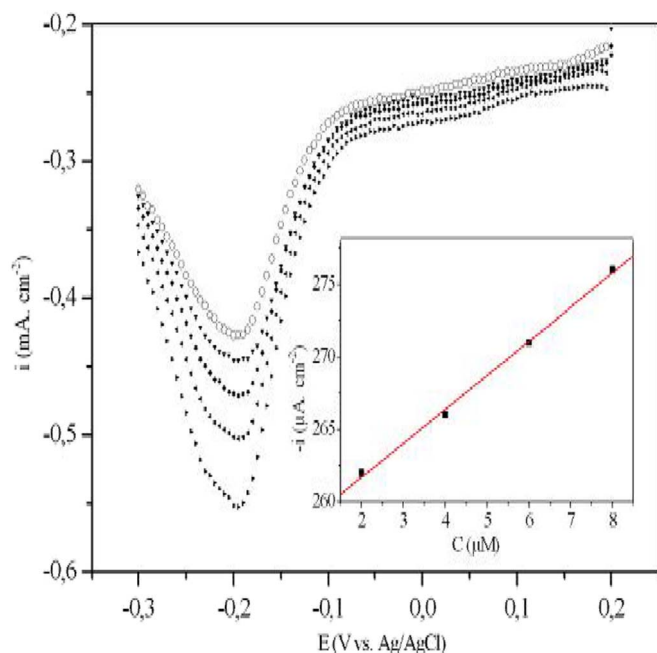


Fig. 9. Differential pulse voltammograms of $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-DHB}]\text{-CPE}$ in presence of 0, 2, 4, 6 and 8 μM of bromate in 0.1 M phosphate buffer solution (pH 2.0): Pulse height = 50 mV, Pulse width = 10 ms, Step height = 5 mV, Step time = 100 ms. Scan rate = 50 mV s^{-1} .

0.02 and 0.16 μM , the peak currents increase linearly with bromate concentrations according the regression equation: $y(\mu\text{A}/\text{cm}^{-2}) = 0.374C(\mu\text{M}) + 0.005(\mu\text{A}/\text{cm}^{-2})$ obeying to $R^2 = 0.997$; where C is the molar concentration ($\mu\text{mol L}^{-1}$) of bromate. The detection limit and sensitivity were estimated to 0.01 μM and $0.374 \text{ A cm}^{-2} \text{ M}^{-1}$ respectively.

Our results indicate that the modified carbon paste electrode amended by the complex $[\text{Cu-DHB}]^{2+}$ present high sensitivity and a remarkable increase in the electrocatalytic activity for bromate reduction. This confirmed that the selectivity of our amperometric sensor for bromate detection in phosphate buffer pH 2 medium.

3.3.6. Differential pulse voltammetry for bromate determination

In order to develop a voltammetric method for determination of bromate, DPV was the technique selected due to its high sensitivity and resolving power, the linearity of the method was evaluated by measuring the current response for different bromate concentrations as shown in Fig. 9.

Under optimized conditions, the peak current was linearly proportional to the concentrations ranging from 2 to 8 μM accompanied by the regression equation: $y(\mu\text{A}/\text{cm}^{-2}) = 2.35C(\mu\text{M}) + 257(\mu\text{A}/\text{cm}^{-2})$ with $R^2 = 0.998$; where C is the molar concentration ($\mu\text{mol L}^{-1}$) of bromate. The LOD was calculated using the formula ($\text{LOD} = 3.3 * \text{SD}/b$) the same as LOD calculation of nitrite and it was found to be equal 0.5 μM .

3.3.7. Interference effect

The most important advantage of MCPs offers the opportunity that the modifier/analyte interaction provides an important enhanced selectivity. Thus, the modifier should have a high specific reactivity and selectivity which mean that the interference ions do not obviously affect the determination of the target analyte.

The electrochemical responses of the $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-DHB}]\text{-CPE}$ electrode in the absence (black line) and in presence (red line) of nitrite and bromate ions are clearly shown in Fig. 10A. This figure exhibits two well-defined reduction waves. In order to investigate the selectivity of the prepared modified electrode for simultaneous determination of nitrite and bromate, several species were checked such as (NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- and IO_3^-) nitrate, sulfates, chlorides and iodate ions.

It was found that NO_3^- , SO_4^{2-} and Cl^- have no influence on the

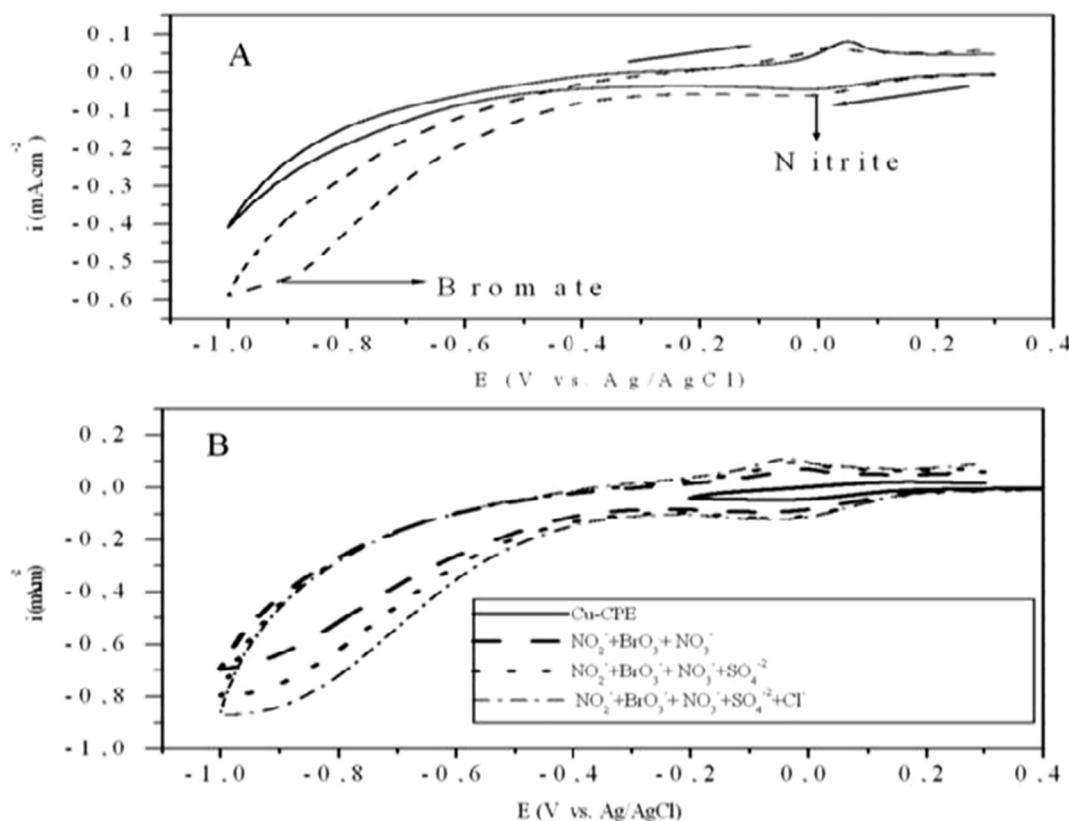


Fig. 10. (A) Cyclic voltammograms of $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-DHB}]\text{-CPE}$ in the absence (full line) and in the presence of nitrite and bromate (dashed line). (B) Cyclic voltammograms in the presence of interfering ions (nitrate, sulfates and chlorides), concentration = 2 mM, pH 2.0, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

nitrite and bromate signals (Fig. 10B) while the iodate ions (IO_3^-) revealed that they exhibit an important reduction wave interfering with our both studied ions. This is obviously due to the fact that these ions have roughly the same potential range as those of copper (II) Schiff base complex (Fig. 10C). It should be noted that iodate ions are easily reduced at unmodified CPE as indicated in Fig. 10C'' (Supplementary material).

4. Conclusion

A simple, fast and a direct prepared modified carbon paste electrode with a copper Schiff base complex as electron transfer mediator ($\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$) in the carbon paste matrix was developed. The $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-DHB}]$ -CPE showed a stable and reproducible electrochemical behavior, long stability, high electron transfer rate constant and excellent electrochemical reversibility. The $\text{Cu}(\text{II})/\text{Cu}(\text{I})$ redox couple can be used in electrocatalysis as electron transfer mediator to shuttle electrons between analyte and the modified electrode surface. $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-DHB}]$ -CPE modified electrode showed an excellent catalytic activity for electroreduction of nitrite and bromate at remarkable low potential in acidic solution. Nitrite and bromate were successfully quantified using DPV technique with a detection limit of 1.5 nmol L^{-1} and $0.5 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ respectively. These low detection limits indicates that this proposed electroanalytical method seems to be interesting and attractive and may also be suitable for trace analysis..

Supplementary data to this article can be found online at <http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.04.046>.

References

- [1] Y. Oztekin, Z. Yazicigil, A. Ramanaviciene, A. Ramanavicius, *Talanta* 85 (2011) 1020–1027.
- [2] E. Shams, F. Alibeygi, R. Torabi, *Electroanalysis* 18 (2006) 773–778.
- [3] M. Ghiaci, B. Rezaei, M. Arshadi, *Sens. Actuators B* 139 (2009) 494–500.
- [4] L. Zhu, C.Y. Tian, R.L. Yang, J.L. Zhai, *Electroanalysis* 20 (2008) 527–533.
- [5] A. Afkhami, T. Madrakian, H. Ghaedi, *Electrochim. Acta* 66 (2012) 255–264.
- [6] S.I.R. Malha, J. Mandli, A. Ourari, A. Amine, *Electroanalysis* 25 (2013) 2289–2297.
- [7] Z.M. Zaki, S.S. Haggag, A.A. Sayed, *Spectrosc. Lett.* 31 (1998) 757.
- [8] G. Kumar, D. Kumar, C.P. Singh, A. Kumar, V.B. Rana, J. Serb. Chem. Soc. 75 (2010) 629.
- [9] A. Ourari, H. Nora, C. Noureddine, A. Djouhra, *Electrochim. Acta* 170 (2015) 311–320.
- [10] R. Benramdane, F. Benghanem, A. Ourari, S. Keraghel, G. Bouet, J. Coord. Chem. 68 (2015) 560–572.
- [11] S. Adsule, V. Barve, D. Chen, F. Ahmed, Q.P. Dou, S. Padhye, F.H. Sarkar, J. Med. Chem. 49 (2006) 7242.
- [12] A. Ourari, D. Aggoun, L. Ouahab, *Inorg. Chem. Commun.* 33 (2013) 118–124.
- [13] A. Salimi, V. Alizadeh, H. Hadadzadeh, *Electroanalysis* 16 (2004) 1984.
- [14] S.M. Chen, *J. Electroanal. Chem.* 457 (1998) 23.
- [15] M. Revenga-Parra, E. Lorenzo, F. Pariente, *Sens. Actuators B* 107 (2005) 678–687.
- [16] R. Ojani, J.B. Raoof, V. Rahemi, *J. Chin. Chem. Soc.* 58 (2011) 247–254.
- [17] A. Salimi, H. Mamkhezri, S. Mohebbi, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 688–696.
- [18] M. Shamsipur, M. Najafi, M.-R.M. Hosseini, H. Sharghi, *Electroanalysis* 19 (2007) 1661.
- [19] J.-B. Raoof, R.O. Ramine, *Electroanalysis* 19 (2007) 597.
- [20] J.N. Younathan, K.S. Wood, T.J. Meyer, *Inorg. Chem.* 31 (1992) 3280.
- [21] X.L. Wang, E.B. Wang, Y. Lan, C.H. Hu, *Electroanalysis* 14 (2002) 1116.
- [22] B.R. Limoges, R.J. Stanis, J.A. Turner, A.M. Herring, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 1169.
- [23] R. Ojani, J.B. Raoof, E. Zarei, *Electrochim. Acta* 52 (2006) 753–759.
- [24] R. Ojani, J.B. Raoof, B. Norouzi, *Electroanalysis* 20 (2008) 1996–2002.
- [25] R. Ojani, J.B. Raoof, E. Zarei, *Electroanalysis* 20 (2008) 379–385.
- [26] R. Ojani, J.B. Raoof, S. Zamani, *Appl. Surf. Sci.* 271 (2013) 98–104.
- [27] M.K. Ahmad, A.A. Khan, R. Mahmood, *Biochimie* 94 (2012) 2776–2782.



ORIGINAL ARTICLE

Elaboration of modified poly(Ni^{II}-DHS) films as electrodes by the electropolymerization of Ni(II)-[5,5'-dihydroxysalen] onto indium tin oxide surface and study of their electrocatalytic behavior toward aliphatic alcohols



Ali Ourari ^a, Bouzid Ketfi ^a, Larbi Zerroual ^{b,*}

^a Laboratoire d'électrochimie, d'Ingénierie Moléculaire et de Catalyse Rédox (LEIMCR), Faculté de Technologie, Université Sétif-1, 19000 Sétif, Algeria

^b Laboratoire d'Energétique et d'Electrochimie des Solides (LEES), Faculté de Technologie, Université Sétif-1, 19000 Sétif, Algeria

Received 27 July 2013; accepted 14 October 2014

Available online 1 November 2014

KEYWORDS

Nickel-Schiff base complexes;
Modified electrodes;
Electrocatalysis;
Methanol oxidation;
Methanol sensor

Abstract Nickel(II)-DHS complex was obtained from *N,N'*-bis(2,5-dihydroxybenzylidene)-1,2-diaminoethane (H₂DHS) ligand and nickel acetate tetrahydrated in ethanolic solution with stirring under reflux. This complex, dissolved in an alkaline solution, was oxidized to form electroactive films strongly adhered on the ITO (indium tin oxide) electrode surface. In this alkaline solution, the poly-[Ni^{II}-DHS]/ITO films showed the typical voltammetric response of (Ni²⁺/Ni³⁺) redox couple centers which are immobilized in the polymer-film. The modified electrodes (MEs) obtained were also characterized by several techniques such as scanning electronic microscopy, atomic force microscopy and electrochemical methods. The electrocatalytic behavior of these MEs toward the oxidation reaction of some aliphatic alcohols such as methanol, ethanol, 2-Methyl-1-propanol and isopropanol was investigated. The voltammograms recorded with these alcohols showed good electrocatalytic efficiency. The electrocatalytic currents were at least 80 times higher than those obtained for the oxidation of methanol on electrodes modified with nickel hydroxide films in alkaline solutions. We noticed that these electrocatalytic currents are proportional to the concentration

* Corresponding author. Tel.: +213 669 46 58 31; fax: +213 36 92 51 33.

E-mail address: zerroual@yahoo.fr (L. Zerroual).

Peer review under responsibility of King Saud University.



Production and hosting by Elsevier

of methanol (0.050–0.30 μM). In contrast, those recorded for the oxidation of other aliphatic short chain alcohols such as ethanol, 2-methyl-1-propanol and isopropanol are rather moderately weaker. In all cases the electrocatalytic currents presented a linear dependence with the concentration of alcohol. These modified electrodes could be applied as alcohol sensors.

© 2014 The Authors. Production and hosting by Elsevier B.V. on behalf of King Saud University. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/>).

1. Introduction

The electrochemical methods as cyclic voltammetry, chronoamperometry, differential pulse voltammetry and impedancemetry are revealed as efficient techniques for the determination of several biomolecules with high accuracy and low detection limits. Thus, some references may be mentioned: for instance, the determination of captopril, thioguanine and levodopa (Beitollahi et al., 2014, 2011a,b), L-cysteine with ascorbic acid, (Raoof et al., 2007, 2006a,b), hydroquinone derivatives (Taleat et al., 2008) and simultaneous determinations of carbidopa (Tajik et al., 2013).

The direct oxidation of alcohols presenting many advantages such as increasing its efficiency, higher selection of possible electrode materials and minimizing the interference arising from the oxidation of other organic fuels is reported in the literature (Ganesh et al., 2011). Compared with ethanol, methanol has the significant advantage of high selections to CO₂ formation in the electrochemical oxidation process (Aricò et al., 2001; Wasmus and Kuver, 1999). Nickel complexes modified electrodes have been widely used for electrocatalytic oxidation of alcohols especially methanol (Golikand et al., 2006a). The nickel complexes have been successfully performed to fabricate new catalyst systems for alcohols oxidation (Wang et al., 2011).

Nowadays, methanol is commonly known as a promising candidate for fuel cells application. Compared to other cells, the direct methanol fuel cell (DMFC) presents several advantages such as high efficiency, very low polluting emissions, a potentially renewable fuel source, fast and convenient refueling (Ganesh et al., 2011; Jacobson et al., 2005; Kordesch and Simader, 1995; Binachini and Shen, 2009; Service, 2002; Shukla and Raman, 2003). In addition, its low operating temperature allows easy start up and rapid response to changes in load or operating conditions (Oliveira, 2006). Thus, fuel cells can be considered as one alternative for energy conversion in spite of several decades of concerted attempts. Among these, numerous studies carried out essentially with unmodified or chemically modified electrodes such as platinum (Pt) and its various alloys were performed (Iwasita, 2002; Nonaka and Matsumura, 2002; Fleischmann et al., 1971; Heli et al., 2004; Bang et al., 2007; Rivera et al., 2004; Kabbabi et al., 1998; Tsuji et al., 2007; Schmidt et al., 1999). The electrode materials investigated have not yet reached satisfactory results expected from each metal in terms of electrocatalytic properties without complementary effects. The electrochemical oxidation of methanol is a complicated process that affects the performance of the cell due to its poisoning of the Pt active sites (Jarvis and Stuve, 1998). Concerning the mechanistic studies and kinetics of methanol oxidation, several investigations were also performed with Pt or Ni on modified electrodes (Samant and Femandes, 1999; Golikand et al., 2006a, 2005), Pt–Ru or

Ni–Cu alloys (Schmidt et al., 1999; Jafarian et al., 2006), nickel or cobalt hydroxides modified glassy carbon electrodes (El-Shafei, 1999; Jafarian et al., 2003). Moreover, different complexes of nickel such as Ni^{II}-salen (Trevin et al., 1997), Ni^{II}-tetraazamacrocyclic complexes (Roslonek and Taraszewska, 1992), Ni^{II}-curcumin (Ciszewski, 1995), Ni^{II}-tetrakis(3-methoxy-4-hydroxyphenyl)porphyrin (Ciszewski and Milczarek, 1996) or Ni^{II}-hematoporphyrin IX (Golabi and Golikand, 2004) have been studied as modifying agents in alkaline media yielding polymeric films at the electrode surface of glassy carbon. These electrodes have shown interesting catalytic properties toward the electro-oxidation of methanol. The main objective of this work is the preparation, characterization and electrochemical study of the electrocatalytic behavior of indium tin oxide electrodes (ITO), modified with films derived from the electropolymerization of Ni^{II}-(*N,N'*-bis(2,5-dihydroxybenzylidene)-1,2-diaminoethane) (Ni^{II}-DHS) in an alkaline solution. To our knowledge, this complex was not studied in the elaboration of modified electrodes. The conductivity and stability of poly-(Ni^{II}-DHS) films will also be studied in alkaline solutions to elaborate new sensors for a quantitative determination of methanol or its analogs of other short chain aliphatic alcohols (El-Shafei, 1999).

2. Experimental

2.1. Reagents and apparatus

1,2-Diaminoethane and 2,5-dihydroxybenzaldehyde were supplied from Aldrich Chemical Co. and were used as received. Nickel acetate Ni(OAc)₂·4H₂O and absolute ethanol were obtained from Prolabo. All other chemicals used in this work were of reagent quality. *N,N'*-bis(2,5-dihydroxybenzylidene)-1,2-diaminoethane (H₂DHS) was prepared as previously described (Revenga-Parra et al., 2005). Stock solutions of [Ni-DHS]²⁺ (typically 1.0 mM) were prepared just prior to use. The IR spectra were recorded on KBr pressed pellets from 5000 to 500 cm^{−1} using a Shimadzu FTIR spectrometer. UV–vis spectra were recorded in Unicam 300 and software vision 32, operating from 200 to 800 nm in 1.0 cm quartz cells. ¹H NMR analysis was conducted in a Bruker (250 MHz). Mass spectrum (electrospray) was recorded on a Jeol JMS 70 spectrometer. Water was bi-distilled and electrochemical measurements were carried out in a conventional three-compartment cell using a Voltalab PGZ301 Potentiostat–galvanostat controlled with voltamaster 4 software. Indium tin oxide (ITO) electrodes (surface, 0.25 cm²) were used as working electrodes. A coiled platinum wire served as auxiliary electrode. The potentials were measured using a saturated calomel (SCE) reference electrode. All experiments were performed using 0.1 M sodium hydroxide as the background electrolyte.

Table 1 Spectroscopic data of the complex.

Formula	Infrared/KBr		UV-vis/DMSO		Mass spectrometry
	Bonds	ν (cm ⁻¹)	λ (cm ⁻¹)	ϵ (l cm ⁻¹ M ⁻¹)	M ⁺ · [Base peak] (m/z)
C ₁₆ H ₁₄ O ₄ N ₂ Ni	C—H	2928	270	29,370	357 [138]
	CH=N	1623	336	19,280	
	C—O	1446	362	9110	
	Ni—O, Ni—N	668, 469	438	9490	

2.2. Synthesis of H₂DHS ligand

H₂DHS ligand was synthesized using the following procedure, 60 mg (1 mmol) of ethylenediamine was dissolved in 10 ml of absolute ethanol. To this we add an ethanolic solution containing 276 mg (2 mmol) of 2,5-dihydroxybenzaldehyde. The mixture was then refluxed for about one hour. The crude yellow solid obtained was crystallized from ethanol and dried under vacuum to give rise to 219 mg (yield 73%) of pure H₂DHS. The main physical characteristics of this compound are as follows:

IR (KBr): $\nu_{\text{CH=N}}$ 1632 cm⁻¹; $\nu_{\text{C=O}}$ 1294 cm⁻¹; $\nu_{\text{C=C}}$ 1450 cm⁻¹; $\nu_{\text{O—H}}$ 3450 cm⁻¹; UV-vis in dimethylsulfoxide (DMSO), λ_{max} : 264 nm ($D_0 = 1935$, $\epsilon = 19,350$ l cm⁻¹ mole⁻¹); $\lambda_{\text{max}2} = 352$ nm ($D_0 = 1402$, $\epsilon = 14,020$ l cm⁻¹ mole⁻¹).

2.3. Synthesis of Ni(II)-DHS complex

150 mg (0.5 mmol) of (H₂DHS) ligand was dissolved in 20 ml of ethanol. To this solution 120 mg (0.5 mmol) of tetrahydrated nickel acetate (Ni(OAc)₂·4H₂O) was added. The resulting mixture was then refluxed for 3 h. After cooling, the brown precipitate was collected by filtration, washed and dried under vacuum. Thus, 118 mg of the crude product was obtained (yield of 65%). Its main physical characteristics are reported below:

IR (KBr): $\nu_{\text{C=N}}$ 1623 cm⁻¹. UV-vis in dimethylsulfoxide (DMSO), λ_{max} : 270 nm ($D_0 = 2.937$, $\epsilon_{\text{max}} = 29,370$); 336 nm ($D_0 = 1.028$, $\epsilon_{\text{max}} = 19,280$); 362 nm ($D_0 = 0.911$, $\epsilon_{\text{max}} = 9110$); 438 nm ($D_0 = 0.949$, $\epsilon_{\text{max}} = 9490$). ¹H NMR (DMSO): $\delta = 8.7$ (CH=N, s, 2H). $\delta = 12.9$ (OH, broad: s, 2H); $\delta = 3.4$ (CH₂CH₂, s, 4H). MS: The molecular peak found is m/z, M⁺· = 357 (100%), accompanied with a deprotonated fragment corresponding to [M-2H+]⁺· = 355 (8.8%).

2.4. Electrode modification with [Ni^{II}-DHS]²⁺ complex

Prior to each experiment, the surface of indium tin oxide was activated by an aqueous solution of 45% nitric acid and washed by ethanol to eliminate any trace of grease then copiously rinsed with distilled water. In order to prepare a modified ITO surface with [Ni^{II}-DHS]²⁺ complex, the electrode was immersed in 1 mmol aqueous solution of the complex containing 0.1 M NaOH. The electrode was cycled between 0.0 and +1.0 V/SCE at a scan rate of 100 mV/s. The anodic Q_a or cathodic Q_c charges were determined from the integration of their corresponding waves at low scan rate (5 mV/s).

2.5. Surface characterization of the modified electrode

The structural and morphological aspects of these modified ITO-electrodes were analyzed using surface characterization techniques, namely scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectrometry (EDS). The atomic force microscopy (AFM) studies were carried out using nanoscope III (Digital Instrument) electronics. The tapping mode was employed to observe film topography.

2.6. Film stability

The Ni^{II}-DHS film was prepared as previously described, the ITO electrode was cycled 100 times in the same solution and conditioned (50 scans) in 0.1 M NaOH at 100 mV/s. The electrochemical stability of the polymeric film was checked each 05 cycles by measuring the anodic and cathodic peak currents (i_{pa} and i_{pc}) of the electrode.

2.7. Electrocatalytic testing of the modified electrode

The electrochemical behavior of the modified electrode (Ni^{II}-DHS film) was studied in 0.1 M NaOH solutions containing respectively 25 mmol of methanol or 2-methyl-1-propanol. In each solution, the electrode was cycled between 0.0 and 0.7 V/SCE at a scan rate of 20 mV/s.

3. Results and discussion

3.1. Identification of the [Ni^{II}-DHS]²⁺ complex

The formula of the Nickel complex was elucidated using spectroscopic methods such as FTIR, UV-vis and mass spectrometry. The data of these analyses (Table 1) corroborate with the molecular structure proposed in Fig. 1.

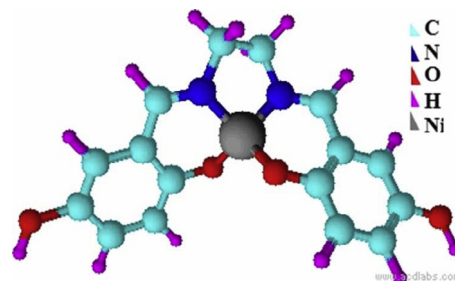


Fig. 1 Molecular structure of [Ni(II)-DHS]²⁺ complex.

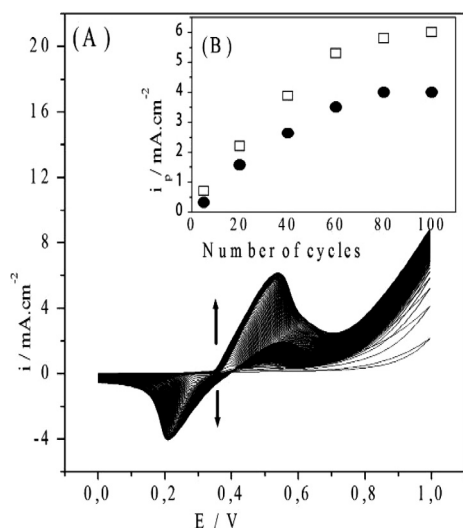


Fig. 2 Cyclic voltammograms (A) of 0.1 mM of Ni^{II}-DHS (structure inset) complex at ITO electrode in 0.1 M NaOH during modification of the electrode surface. The inset (B) shows the plot of the cathodic (open circles) and anodic (open squares) peak current vs. the number of electropolymerizing scans.

Table 2 Average roughness of poly-[Ni(II)-DHS]⁺² films electrodeposited on ITO-electrode.

Roughness	ITO-free	ITO/poly-[Ni ^{II} -DHS] ⁺²
Total Area	2491 μm ²	2491 μm ²
Average roughness	391.450 μm	50.403 μm
Room mean square	60.7379 μm	104.1002 nm
Ten Points Height Sz.	65,536 nm	1339.57 nm

3.2. Elaboration of the ITO modified electrode

Fig. 2A shows the electroactive film growth pattern obtained under continuous potential cycling. During the first scan no electrochemical response ascribed to the oxidation of the DHS quinone functional groups is observed. This result is in contrast with recent reports indicating that DHS can be electropolymerized onto ITO surfaces, in neutral solutions, giving

rise to films with moderate electroactivity (Reventa-Parra et al., 2005).

From the second scan onward, we note the appearance of two peaks respectively at 0.442 and 0.306 V/SCE which correspond to the Ni²⁺/Ni³⁺ redox system. The growth of the film is accompanied by a gradual increase in the current values of these two peaks. This clearly indicates the formation of an electroactive film on the surface of the indium tin oxide electrode. The oxidation of Ni²⁺ to Ni³⁺ in aqueous media has been reported to be very difficult due to the strong grade of hydration of the nickel ions. When the nickel is coordinated such as in the DHS hydrophobic polymeric film, the oxidation conditions of the metal changed significantly (Junior et al., 2004; Cataldi et al., 1996; Yang et al., 2006; Bard and Faulkner, 2002; Vermillion and Pearl, 1964). The mechanism of the film formation is probably the same as in the case of the free ligand but the incorporation of Ni²⁺ into the structure makes the film conductive and favors the growth of a multilayer system. This organization of multilayer film, as will be discussed below, could explain the strong adherence of poly-[Ni^{II}-DHS]⁺² to the electrode surface (Vasil'eva et al., 1993; Malinski et al., 2008; Bukowska et al., 1996; Cataldi et al., 1995; Vukovic, 1994; Pasquini and Tissot, 1996). As for the electropolymerization process, a linear increasing of the anodic peak current was observed during the successive cycling namely the first 100 cycles. Afterward, the current growth decreases gradually until 150 cycles after which it becomes practically constant. For the cathodic peak current, it shows only a linear increase during the first 40 scans (Fig. 2B) while the next sixty scans appeared as broad showing a significant decrease in intensity. This behavior, observed during electropolymerization process, suggests that either charge or mass transfer present limitations associated to the electrochemical reduction of Ni³⁺ to Ni²⁺ in the heart of the polymer film.

3.3. Surface characterization of the modified electrode

Atomic force microscopy was used to provide information concerning the polymer morphology. The values of average roughness of ITO-free and the modified electrodes are presented in Table 2. These results show a decrease in roughness, a homogeneous and uniform polymer film was obtained. Similar results are reported in the literature (Junior et al., 2004). Thus, the difference of average roughness shown in Fig. 3 (A and B images) indicates obviously that a thicker film of

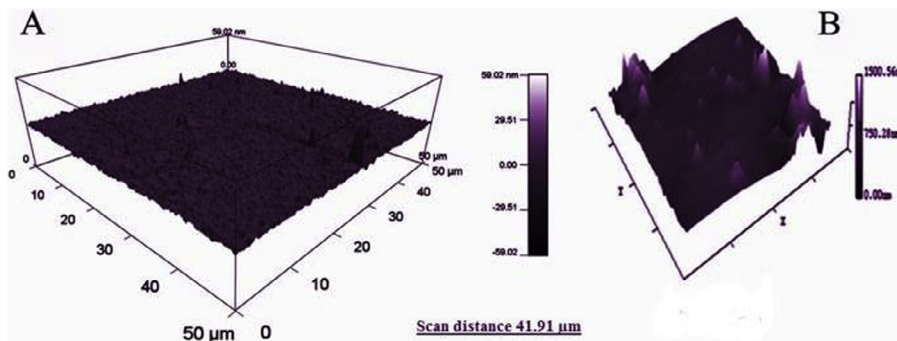


Fig. 3 AFM image of the surface morphology of a ITO-free (A) and poly-[Ni^{II}-DHS]⁺² film deposited in ITO. (B) 3-D view elaborated by 50 voltammetric scans between 0.0 and 1.0 V vs. SCE.

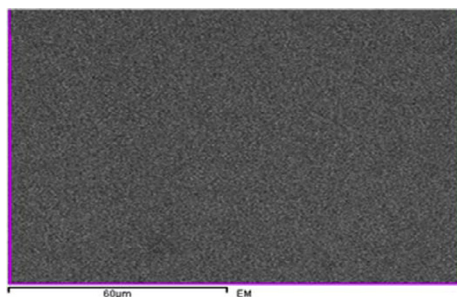


Fig. 4 Scanning electron micrograph of poly-[Ni^{II}-DHS]²⁺ films deposited electrochemically on a (ITO) indium tin oxide by cycling from 0.0 to +1.0 V vs. SCE.

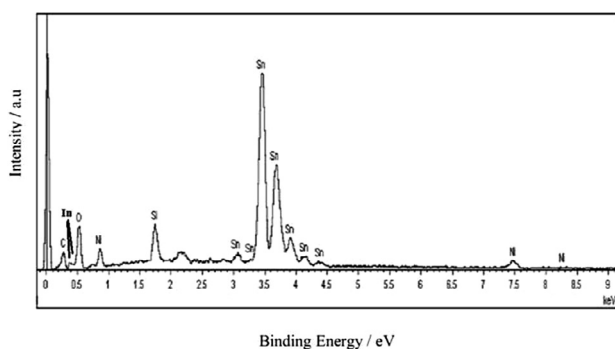


Fig. 5 EDS spectra of poly-[Ni^{II}-DHS]²⁺ films, deposited electrochemically on a (ITO) indium tin oxide by cycling from 0.0 to +1 V vs. SCE.

Table 3 Percentage of different elements constituting the poly-[Ni^{II}-DHS]²⁺ films.

Standards	Elements	% mass	% atomic
C CaCO ₃	C K	4.40	13.11
O SiO ₂	O K	27.89	62.38
Si SiO ₂	Si K	3.19	4.06
Ni Ni	Ni K	3.23	1.97
Sn Sn	Sn L	61.30	18.48
	Totaux	100.00	100.00

poly-(Ni^{II}-DHS) was effectively formed by electropolymerization of Ni(II)-DHS monomer. SEM and EDS techniques were also carried out for the characterization of poly-[Ni^{II}-DHS]²⁺/ITO modified electrodes. The electronic image (Fig. 4) of the electrode, modified by electropolymerization of nickel(II)-Schiff base complex, shows a high homogeneity of the film surface electrodeposited from [Ni^{II}-DHS]²⁺ complex (Cataldi et al., 1996; Yang et al., 2006). These results were consistent with those previously obtained by AFM technique. Thus, the presence of the nickel was confirmed by EDS method (Fig. 5) which proceeds by computing the percentage of different elements constituting the surface of material such as nickel (Ni), tin (Sn), carbon (C) and others elements as shown in Table 3 (Peng et al., 2013; Ganesh et al., 2011; Yang et al., 2006; Bard and Faulkner, 2002; Cataldi et al., 1996; Scheer and Lewerenz, 1994).

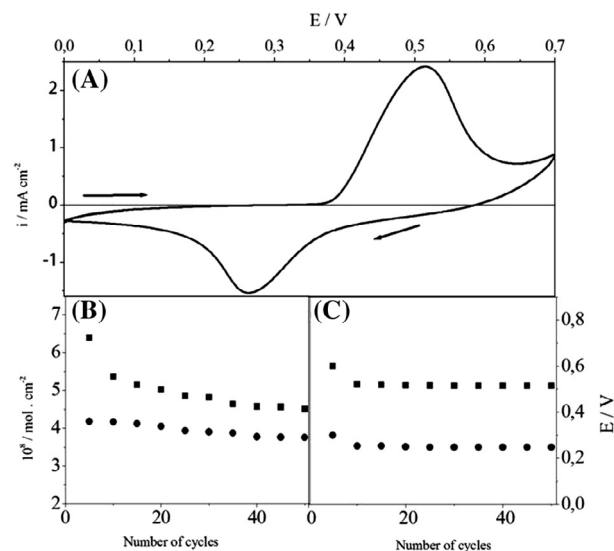


Fig. 6 (A) Cyclic voltammogram of Ni^{II}-DHS modified electrode prepared by 100 electropolymerizing scans and 50 conditioning scans in 0.1 M NaOH at 100 mV/s. (B) Anodic (squares) and cathodic (circles) surface coverage obtained at different conditioning scans of a film derived from Ni^{II}-DHS. (C) Anodic (open squares) and cathodic (open circle) potentials obtained at different conditioning scans of a film derived from Ni^{II}-DHS.

3.4. Stability of the ITO modified electrode

As mentioned above, the polymeric film obtained shows a high adherence to the indium tin oxide. When a poly-[Ni^{II}-DHS]²⁺/ITO electrode is transferred to a 0.1 M NaOH solution, containing no monomer, the cyclic voltammograms obtained show the typical response of the Ni²⁺/Ni³⁺ redox couple (Fig. 6A). As can be seen in Fig. 6C, peak potentials as well as the formal potential corresponding to the Ni²⁺/Ni³⁺ couple reached stable values after about 10 cycles. Fig. 6B depicts the anodic and cathodic surface coverage as a function of the number of potential cycles. As can be seen, after 50 conditioning cycles the decrease of coverage is less than 10% and probably this loss of material corresponds to both ligands and monomeric complexes weakly adsorbed. After the conditioning step, the electrochemical properties of the electropolymerized films remain stable for several weeks if the modified electrodes are stored under dry conditions.

3.5. Methanol oxidation

As can be seen in Fig. 7A (curve 1), methanol oxidation at bare glassy carbon electrodes in alkaline solution is very poor and it is not possible to obtain oxidation prior to the discharge of the supporting electrolyte. In contrast, indium tin oxide electrode modified with poly-[Ni^{II}-DHS]²⁺ presents an important electrocatalytic activity toward the oxidation of this alcohol as illustrated in Fig. 7A (curve 2, 3, 4 and 5). The electrooxidation process takes place in two different regions of potential. The first one corresponds to the oxidation of Ni²⁺ to Ni³⁺ and appears as a sharp peak at +0.442 V (a). For the second region of potential, a new catalytic wave with a peak potential of +0.700 V and a significantly large peak current appear.

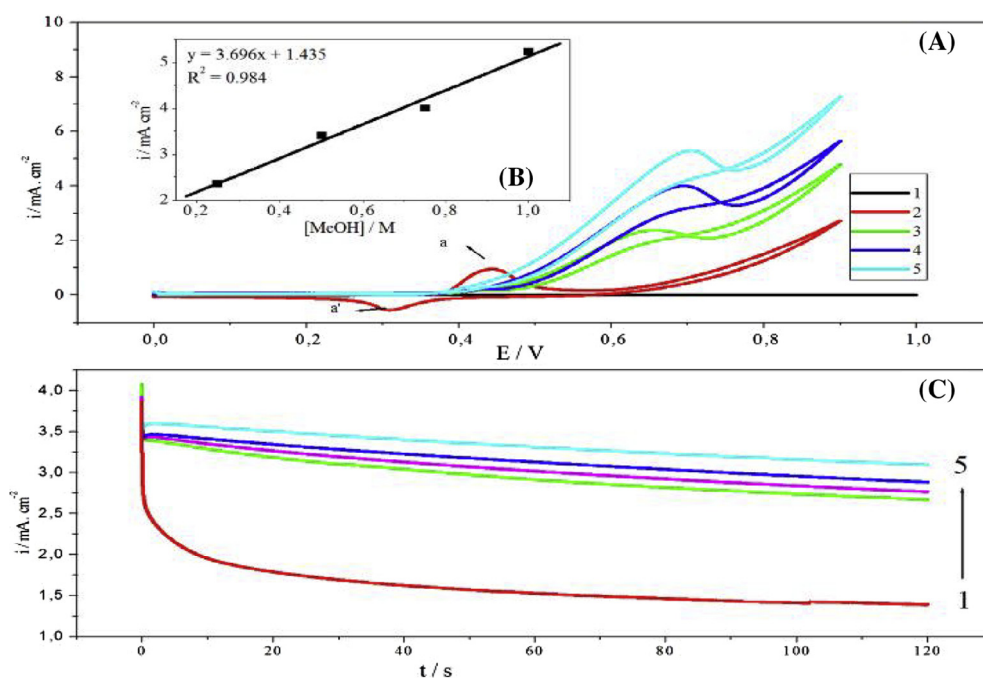


Fig. 7 (A) Cyclic voltammogram of bare ITO electrode in the supporting electrolyte in the presence of 1.00 M of methanol (1). Cyclic voltammograms of ITO electrode modified with film derived from Ni^{II}-DHS in the supporting electrolyte (2) and in the presence of 0.25, 0.50 and 1.00 M of methanol (3, 4 and 5). (B) The variation of anodic peak currents vs. methanol concentrations. Scan rate 20 mV/s. (C) Amperometric response of the modified electrode kept in 650 mV (vs. SCE) in 0.1 M NaOH solution containing different concentration of methanol. The numbers 1–5 correspond to 0.00, 0.25, 0.50, 0.75 and 1.00 M, respectively.

Table 4 Electrochemical characteristics of poly-[Ni^{II}-DH_{Salen}]^a and poly-[Ni^{II}-DH_{Salophen}]^b films in the electrocatalytic conditions of oxidations of methanol.

Modified electrodes	E (mV)				i (mA cm ⁻²)			
	E_{pa}	E_{pc}	ΔE_{p}	$E_{1/2}$	i_{pa}	i_{pc}	$i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}}$	$i_{\text{pa}}(\text{MeOH})/i_{\text{pa}}^{\text{c}}$
Ni ^{II} -DH _{Salen} /ITO ^c	442	306	136	374	1.00	0.65	1.54	5.23
Ni ^{II} -DH _{Salen} /CV ^c	480	316	165	398	0.50	0.18	2.77	4.04
Ni ^{II} -DH _{Salophen} /ITO ^c	427	327	100	377	0.55	0.2	2.75	1.32
Ni ^{II} -DH _{Salophen} /CV ^d	461	344	117	402	0.13	0.07	1.85	2.52

^a Ni^{II}-(*N,N'*-bis(2,5-dihydroxybenzylidene)-1,2-diaminoethane).

^b Ni^{II}-(*N,N'*-bis(2,5-dihydroxybenzylidene)-1,2-diaminobenzene).

^c All voltammograms were recorded in H₂O solutions containing 0.1 M NaOH; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

^d Similar results obtained from the literature in the same experimental conditions (Revenga-Parra et al., 2008).

^e Ratios expressing the electrocatalytic currents for the oxidation of methanol $i_{\text{pa}}(\text{MeOH})/i_{\text{pa}}(\text{without MeOH})$, $\Delta E_{\text{p}} = E_{\text{pa}} - E_{\text{pc}}$, $E_{1/2} = (E_{\text{pa}} + E_{\text{pc}})/2$.

This result clearly suggests an interaction between the methanol and the film redox centers confined at the electrode surface. At the reverse scan, no reduction peak is observed and methanol is still oxidized. As a result a new peak at +0.682 V is observed. The results of different sizes are summarized in Table 4.

Fig. 7A shows the cyclic voltammograms obtained with a poly-[Ni^{II}-DHS]/ITO ($\Gamma = 6.3 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$) electrode placed in a 0.1 M NaOH solution with increasing concentrations of methanol ranging from 0.25 to 1.00 M. It is clearly seen that the first anodic wave (a) practically disappears at methanol concentrations higher than 0.25 M. Moreover, the catalytic peak at +0.700 V shows a moderate anodic shift in the peak potential associated to a gradual increase in the peak

current. The cathodic back wave (a') shows similar behavior to that described above for (a). At higher concentrations, probably all the Ni(III) catalytic centers present in the film, generated by the previous electrochemical oxidation of Ni(II) (Revenga-Parra et al., 2008), are interacting with methanol and the limiting step of the process is the rate of such interaction. This fact can explain the total disappearance of the (a) and (a') waves at high methanol concentrations (Golikand et al., 2009). The dependence of peak currents response on the concentration of methanol was linear in the range 0.25–1.00 M, as shown in the Fig. 7B. Linear regression statistical analysis ($Y = a + bX$) yielded a slope (sensitivity) of $3.696 \text{ mA cm}^{-2} \text{ M}^{-1}$, an intercept of 1.435 mA cm^{-2} . In order to obtain the analytical properties of the methanol sensor

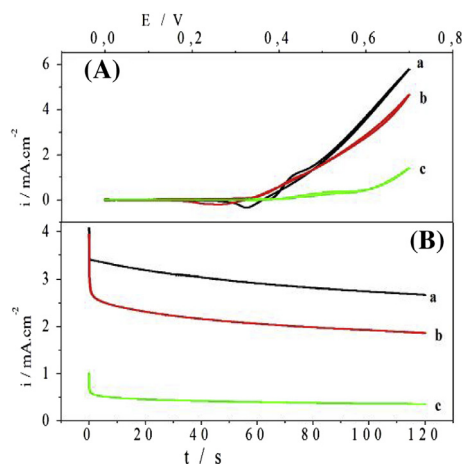


Fig. 8 Cyclic voltammograms (A) of a ITO electrode modified with Ni^{II} -DHS in 0.1 M NaOH in the presence of 0.025 M of (a) methanol; (b) ethanol; (c) 2-Methyl-1-propanol. (Inset B) Plots of the alcohol chronoamperometric currents normalized to the electrode coverage at $t = 120$ s against alcohol concentration. Scan rate 20 mV/s.

described above, chronoamperometric experiments were carried out by poisoning the modified electrode at a potential of +0.650 V vs. SCE. According to the results (see Fig. 7C), the amperometric sensor response is moderately rapid, since it takes less than 2 min to obtain a steady-state current after the addition of methanol.

The electro-oxidation of methanol takes place always at potentials more positive than the $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ oxidation. On the basis of these results, and taking into account the literature reported data, a possible mechanism for the methanol oxidation can be proposed according to the following steps: (a) formation of poly-[NiO(DHS)] in the presence of OH^- ions; (b) oxidation of metal as a consequence of the potential scanning to gives rise poly-[$\text{Ni}^{\text{III}}\text{OOH(DHS)}$]; (c) oxidation of methanol on the film to give an intermediate product and poly-[NiO(DHS)] and (d) reaction of the intermediate with oxygenated molecules present in the film, such OH^- ions, to gives rise the final product of oxidation (Golabi and Golikand, 2004; Kim et al., 1997). Although we have no conclusive results, this sequence of reaction mechanisms may interpret at least qualitatively, all the facts experimentally observed.

3.6. Oxidation of other short chain aliphatic alcohols

It was found that indium tin oxide ITO-electrodes, modified with poly-[Ni^{II} -DHS] films, can act as a catalyst for the electro-oxidation of other short chain aliphatic alcohols, such as ethanol, 2-Methyl-1-propanol. Fig. 8A shows three voltammograms, obtained with poly-[Ni^{II} -DHS]/ITO electrode which is immersed in a solution containing 0.1 M of the used alcohol. The potential was swept at 0.02 V/s and the figure depicts only the anodic peak current since the cathodic one disappears suggesting an electrocatalytic effect for an oxidation reaction. This behavior is observed for both ethanol and 2-Methyl-1-propanol; whereas a residual cathodic current was observed with methanol exhibiting a significant enhancement of the anodic current characterizing the electrocatalytic process. This result indicates that the oxidation of Ni^{2+} to

Ni^{3+} in the poly-[Ni^{II} -DHS] film is independent of the alcohol nature. In addition, the electrocatalytic peak currents in all cases decrease as the aliphatic chain length increases. In Fig. 8B, the chronoamperometric method at a potential 0.650 V indicates that electrocatalytic currents of various alcohols such as methanol, ethanol and 2-Methyl-1-propanol decrease as the aliphatic chain increases. This result could probably be due to the increase of the hydrophobic character affecting the diffusion of the alcohol molecules into the bulk of the poly-[Ni^{II} -DHS] film and to the decrease of the species number involved in the oxidation processes (Golikand et al., 2006b).

4. Conclusion

The new electrode materials, elaborated in this work as poly-[Ni^{II} -DHS] films, contain nickel catalytic sites uniformly dispersed on the polymer films. This modification of ITO surface was performed by anodic oxidation of tetradentate nickel(II)-Schiff base. These new modified electrodes showed that the electrooxidation of methanol is more efficient than other alcohols such as ethanol and 2-Methyl-1-propanol. These results were supported by the total disappearance of the peak current i_{pc} of the redox system $\text{Ni}^{+2}/\text{Ni}^{+3}$ to the benefit of its i_{pa} suggesting the presence of higher reactivity for methanol oxidation. The oxidation of ethanol and 2-Methyl-1-propanol show a lower reactivity. This could be due to the increase of the hydrophobic character in the short chain of the aliphatic alcohols.

Acknowledgements

The authors would like to thank Lahcène OUAHAB and his Laboratory of Chemical Sciences of Rennes1-University, France for help.

References

- Aricò, A.S., Srinivasanb, S., Antonucci, V., 2001. *Fuel Cells* 1, 133–161.
- Bang, J.H., Han, K., Skrabalak, S.E., Kim, H., Suslick, K.S., 2007. *J. Phys. Chem. C* 111, 10959–10964.
- Bard, A.J., Faulkner, L.R., 2002. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed. John Wiley & Sons, New York.
- Beitollahi, H., Ali Taher, M., Ahmadipour, M., Hosseinzadeh, R., 2014. *Measurement* 77, 770–776.
- Beitollahi, H., Raoof, J.-B., Hosseinzadeh, R., 2011a. *Anal. Sci.* 27, 991–997.
- Beitollahi, H., Raoof, J.-B., Hosseinzadeh, R., 2011b. *Electroanalysis* 23, 1934–1940.
- Binachini, C., Shen, P.K., 2009. *Chem. Rev.* 109, 4183.
- Bukowska, J., Roslonek, G., Taraszewska, J., 1996. *J. Electroanal. Chem.* 403, 47–52.
- Cataldi, T.R.I., Guascito, R., Salvi, A.M., 1996. *J. Electroanal. Chem.* 417, 83.
- Cataldi, T.R.I., Centonze, D., Ricciardi, G., 1995. *Electroanalysis* 7, 312–318.
- Ciszewski, A., Milczarek, G., 1996. *J. Electroanal. Chem.* 413, 137–142.
- Ciszewski, A., 1995. *Electroanalysis* 7, 1132–1135.
- El-Shafei, A.A., 1999. *J. Electroanal. Chem.* 471, 89–95.
- Fleischmann, M., Korinek, K., Pletcher, D., 1971. *J. Electroanal. Chem.* 31, 39–49.

- Ganesh, V., Maheswari, D.L., Berchmans, S., 2011. *Electrochim. Acta* 56, 1197–1207.
- Golabi, S.M., Golikand, A.N., 2004. *Electroanalysis* 16, 199–210.
- Golikand, A.N., Raoof, J., Baghayeri, M., Asgari, M., Irannejad, L., 2009. *Russ. J. Electrochem.* 45, 192–198.
- Golikand, A.N., Asgari, M., Maragheh, M.G., 2006a. *J. Electroanal. Chem.* 588, 155–160.
- Golikand, A.N., Maragheh, M.G., Irannejad, L., Asgari, M., 2006b. *Russ. J. Electrochem.* 42, 167–172.
- Golikand, A.N., Shahrokhian, S., Asgari, M., Maragheh, M.G., Irannejad, L., Khanchi, A., 2005. *J. Power Sources* 144, 21–27.
- Heli, H., Jafarian, M., Mahjani, M.G., Gopal, F., 2004. *Electrochim. Acta* 49, 4999–5006.
- Iwasita, T., 2002. *Electrochim. Acta* 47, 3663–3674.
- Jacobson, M.Z., Colella, W.G., Golden, D.M., 2005. *Science* 308, 1901.
- Jafarian, M., Moghaddam, R.B., Mahjani, M.G., 2006. *J. Appl. Electrochem.* 36, 913–918.
- Jafarian, M., Mahjani, M.G., Heli, H., Gopal, F., Khajehsharifi, H., Hamed, M.H., 2003. *Electrochim. Acta* 48, 3423–3429.
- Jarvis, T.D., Stuve, E.M., 1998. In: Lipkowski, J., Ross, P. (Eds.), *In: Electrocatalysis*. Wiley-VCH, New York, p. 109.
- Junior, G.C., Silva, A.P.S.L., Guinesi, S., 2004. *Polyhedron* 23, 1953–1960.
- Kabbabi, A., Faure, R., Durand, R., Beden, B., 1998. *J. Electroanal. Chem.* 444, 41.
- Kim, M.S., Hwang, T.S., Kim, K.B., 1997. *J. Electrochem. Soc.* 144, 1537–1543.
- Kordes, K.V., Simader, G.R., 1995. *Chem. Rev.* 95, 191.
- Malinski, T., Ciszewski, A., Bennett, J., Fish, J.R., Czuchajowski, L., 2008. *J. Electrochem. Soc.* 138, 2008–2015.
- Nonaka, H., Matsumura, Y., 2002. *J. Electroanal. Chem.* 520, 101–110.
- Oliveira, V.B., 2006. *Int. J. Hydrogen Energy* 32, 415–424.
- Pasquini, F., Tissot, P., 1996. *J. Appl. Electrochem.* 26, 211–215.
- Peng, J., Wang, X., Liu, J., Huang, X., Wang, S., Wang, H., Ma, W., 2013. *J. Mater. Chem. C*. <http://dx.doi.org/10.1039/C3TC32020K>.
- Raoof, J.-B., Reza, O., Beitollahi, H., 2007. *Electroanalysis* 19, 1822–1830.
- Raoof, J.-B., Reza, O., Beitollahi, H., Hosseinzadeh, R., 2006a. *Anal. Sci.* 22, 1213–1220.
- Raoof, J.-B., Reza, O., Beitollahi, H., Hosseinzadeh, R., 2006b. *Electroanalysis* 18, 1193–1201.
- Revenga-Parra, M., García, T., Lorenzo, E., Pariente, F., 2008. *Sens. Actuators B Chem.* 130, 730–738.
- Revenga-Parra, M., Lorenzo, E., Pariente, F., 2005. *Sens. Actuators B Chem.* 107, 678–687.
- Rivera, E.C., Volpe, D.J., Alden, L., Lind, C., Downie, C., 2004. *J. Am. Chem. Soc.* 126, 4043.
- Roslonek, G., Taraszkowska, J., 1992. *J. Electroanal. Chem.* 325, 285–300.
- Samant, P.V., Fernandes, J.B., 1999. *J. Power Sources* 79, 114–118.
- Scheer, R., Lewerenz, J., 1994. *J. Vac. Sci. Technol. A* 12, 56.
- Schmidt, T.J., Gasteiger, H.A., Behm, R.J., 1999. *Electrochem. Commun.* 1, 1–4.
- Service, R.F., 2002. *Science* 296, 1222.
- Shukla, A.K., Raman, R.K., 2003. *Annu. Rev. Mater. Res.* 33, 155.
- Tajik, S., Ali Taher, M., Beitollahi, H., 2013. *Sens. Actuators B Chem.* 188, 923–930.
- Taleat, Z., Mazloum, A.M., Naeimi, H., Beitollahi, H., Nejati, M., Reza Zare, H., 2008. *Anal. Sci.* 24, 1039–1044.
- Trevin, S., Bedioui, F., Villegas, M., Gomez, G., Bied-Charreton, C., 1997. *J. Mater. Chem.* 7, 923–928.
- Tsuji, M., Kubokawa, M., Yano, R., Miyamae, N., Tsuji, T., Jun, M., 2007. *Langmuir* 23, 387.
- Vasil'eva, L.V., Shchukin, I.V., Babkin, V.A., 1993. *Elektrokhimiya* 29, 481–485.
- Vermillion Jr., F.J., Pearl, I.A., 1964. *J. Electrochem. Soc.* 111, 1392–1400.
- Vukovic, M., 1994. *J. Appl. Electrochem.* 24, 878–882.
- Wang, Y., Zhang, D., Peng, W., Liu, L., Li, M., 2011. *Electrochem. Acta* 56, 5754–5758.
- Wasmus, S., Kuver, A., 1999. *J. Electroanal. Chem.* 461, 14–31.
- Yang, G., Shen, Y., Wang, M., Chen, H., Liu, B., Dong, S., 2006. *Talanta* 68, 741.

Conclusion générale et perspectives

Au cours de ce travail, nous avons concentré notre effort sur la synthèse de cinq complexes de Ni(II), Cu(II), et Mn(III) à partir de deux bases de Schiff tétradentates symétriques, l'une à base de 2,5-dihydroxybenzaldéhyde, l'autre à base de 2,5-dihydroxyacétophénone. Les rendements de synthèses des ligands et des complexes sont supérieurs à 75% avec un indice de pureté très élevé. Les complexes synthétisés se sont des poudres solides avec des couleurs totalement différents par rapport aux ligands correspondant, leurs points de fusion sont élevés et supérieurs à 400 °C. Ces complexes sont insolubles dans la majorité des solvants organiques à l'exception du DMF, DMSO et l'eau basique.

Ces composés sont identifiés et caractérisés au moyen des méthodes physico-chimiques habituelles comme l'ultraviolet et visible, l'infrarouge, la résonance magnétique nucléaire (^1H et ^{13}C) et la spectrométrie de masse. Pour approfondir nos connaissances dans les techniques d'analyse électrochimiques entre autre la voltammétrie à impulsion différentielle (DPV) était présente.

La morphologie de la surface de l'électrode modifiée par l'électro-polymérisation de complexe de nickel est caractérisée par la microscopie à force atomique (AFM), ainsi la présence de nickel au sein du film polymérique est confirmée par la microscopie électronique à balayage liée à la spectroscopie à dispersion d'énergie (MEB-EDX).

Le comportement électrochimique des complexes métaux de transition-base de Schiff exploré par voltammétrie cyclique dans une solution DMF contenant tétra-butyl-ammonium-perchlorate (TBAP) comme sels de fond. Les résultats obtenus montrent de façon très claire l'interférence de l'effet donneur d'électrons de la fonction méthyl ($-\text{CH}_3$) sur l'allure des voltammogrammes cycliques des ligands et de complexes.

Les systèmes redox étudiés montrent une excellente réversibilité des transferts de charge mono-électronique dans tous les complexes.

L'élaboration de l'électrode modifiée par l'électro-polymérisation de complexe de nickel **Ni^{II}-(N,N'-bis(2,5-dihydroxybenzylidène)-1,2-diaminoéthane)** dans une solution NaOH 0.1M montre une excellente efficacité électro-catalytique vers l'oxydation anodique des alcools aliphatiques et particulièrement le méthanol et l'éthanol.

Dans le cadre de ce travail nous avons présentées de nouvelles méthodes électrochimiques permettant la détermination du nitrite et bromate.

Notre choix s'est porté sur l'électrode à pâte de carbone modifiée par le complexe de cuivre **Cu^{II}-(N,N'-bis(2,5-dihydroxybenzylidène)-1,2-diaminoéthane)**, l'étude réalisée

à l'aide de deux méthodes, L'ampèremètre et la voltammétrie à impulsion différentielles. Les valeurs de concentrations obtenues dans les échantillons choisis sont comparables à celles trouvées par des méthodes spectrophotométriques de référence.

Des limites de détection comparables à celles trouvées dans la littérature parfois plus faibles permettant ainsi de réaliser des analyses dans des milieux réels sans traitements préalables des échantillons.

Nous pouvons envisager des orientations ultérieures de ce travail:

- la synthèse d'autres classe de complexes polydentates symétriques et non symétriques de métaux de transition pour la réduction des halogénures d'alkyles et l'oxydation des phénols et ces dérivés.
- Détection des traces et ultra traces des métaux lourds par des ligands très complexant.
- Elaboration des électrodes à pate de carbone modifiées par des ligands ou complexes pour la détection d'autres anions comme les phosphates (PO_4^-) et les nitrates (NO_3^-) etc.
- Pour améliorer encore la sensibilité des méthodes développées pour l'analyse des ions PO_4^{3-} , NO_2^- , NO_3^- et BrO_3^- et pour pouvoir faire des applications dans des milieux plus complexes tels que les fluides biologiques et les produits alimentaires, nous adopterons la stratégie destinée à modifier l'électrode à pâte de carbone par des complexes base de Schiff de métaux de transition.

RESUME

Des complexes de métaux de transition bases de Schiff tétradentates symétriques ont été synthétisés et caractérisés par les méthodes spectrales telles que l'IR, l'UV-Vis, RMN ^1H et ^{13}C , la SM, et la technique électrochimique. Deux séries de nouveaux complexes tétradentates symétriques de Ni, Cu, et Mn ont été synthétisés et étudiés par voltammétrie cyclique pour confirmer la présence du métal par enregistrement de leurs caractéristiques électrochimique. Les électrodes modifiées par les complexes de nickel sont exploités dans la réaction d'électrocatalyse d'oxydation des alcools aliphatiques à chaine courte en particulièrement le méthanol, l'éthanol et le 2-méthyl-1-propanol. D'autre part, les electrodes à pate de carbone modifiées par le complexe de cuivre sont exploités à la détermination électrochimique des ions nitrites et bromates à l'aide de deux méthodes, l'ampérométrie et la voltammétrie à impulsion différentielle. Le couple redox de complexe de manganèse est testé en absence et en présence de l'oxygène moléculaire et l'anhydride benzoïque.

Mots clés: DPV, Ampérométrie, Complexes base de Schiff, Electrocatalyse, Nitrite, Bromate, Electrode à pate de carbone.

ABSTRACT

Transition metal complexes of symmetrical tetradentate Schiff bases were synthesized and characterized by spectral methods such as IR, UV-Vis, ^1H and ^{13}C NMR, MS, and Electrochemical technique. Two series of new symmetrical tetradentate Schiff base complexes of Ni, Cu, and Mn were prepared and studied by cyclic voltammetry in order to confirm the presence of the metal with the recording of their electrochemical characteristics. The electrodes modified by the nickel complexes are exploited in the electrocatalytic oxidation of aliphatic short chain alcohols, in particular methanol, ethanol and 2-methyl-1-propanol. On the other hand, the carbon paste electrodes modified by the copper complex are exploited for the electrochemical determination of nitrite and bromate ions using two methods, amperometry and differential pulse voltammetry. The redox couple of manganese complex is tested in the absence and in the presence of molecular oxygen and benzoic anhydride.

Key words: DPV, Amperometry, Schiff base complex, Electrocatalytic, Nitrite, Bromate, Carbon paste electrode.

ملخص

المعقدات الانتقالية المتناظرة ذات قواعد شيف تم تحضيرها ووصفها بطرق التحليل الطيفية مثل الأشعة فوق البنفسجية (UV-vis)، الأشعة تحت الحمراء (IR)، الرنين المغناطيسي النووي (^1H et ^{13}C RMN)، طيف الكتلة (MS) والطرق الكهروكيميائية. نمطين من من معقدات شيف المتناظرة الجديدة للنحاس والنيكل والنحاس والمنغنيز تم تحضيرها ودراستها بالفولتاميتري الحلقية لتبيين خواصها الكهروكيميائية واثبات وجود المعدن بها. المسارات المغيرة بمعقدات النيكل يتم تطبيقها في تحفيز الاكسدة الكهروكيميائية للكحولات قصيرة السلسلة مثل الميثانول، الايثانول و 2-مethyl-1-بروبانول. من جهة أخرى مسار عجينة الكربون المغير بمعقدات النحاس يستعمل في الكشف عن ايونات النتريت و البرومات وذلك باستعمال طريقتي التحليل الامبيروميتري وتفاضل النبض الحلقي. الثنائي مرجع/مؤسد لمعقد المنغنيزيجرب في غياب الاكسجين وفي حضوره مع الاندريد بنزويك.

كلمات مفتاحية: مسار عجينة الكربون، النتريت، البرومات، التحفيز الكهربائي، معقدات قواعد شيف، الامبيروميتري، تفاضل النبض الحلقي.