

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

UNIVERSITE FERHAT ABBAS SETIF 1
FACULTE DE TECHNOLOGIE



جامعة فرحات عباس، سطيف 1
كلية التكنولوجيا

DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES

THESE

Présentée par

ZOUBEIDI Chahinaz

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Domaine: **GÉNIE DES PROCÉDÉS**

Spécialité: **GÉNIE ÉLECTROCHIMIE**

THEME

**ÉLABORATION DES ELECTRODES MODIFIEES
CONTENANTS
DES ESPECES ANTIOXYDANTES**

Soutenu publiquement le 09/05/2017

DEVANT LE JURY

Président	ZERROUAL LARBI	PR. UFA SETIF 1
Directeur	OURARI ALI	PR. UFA SETIF 1
Examineurs	SEKHRI LAKHDER	PR. U.K.M. OUARGLA
	OUEMNOUGHI YASMINA	M. C. A. UFA SETIF 1
	BAHLOUL AHMED	M. C. A. UMBI BBA
Co-directeur	DARCHEN ANDRE	ENSCR (RENNES, FRANCE)

LABORATOIRE D'ÉLECTROCHIMIE D'INGENIERIE MOLECULAIRE ET DE CATALYSE REDOX (LEIMCR)

A mes chers parents (Ma Fella et Hage Makki).

A toute ma famille.

*A mes amies.
A mes collègues.*

Remerciements

Ce travail a été sous la direction de messieurs A. Ourari et A. Darchen aux seins de laboratoire d'Electrochimie d'Ingénierie Moléculaire et de Catalyse Redox (LEIMCR) de la Faculté de Technologie de l'Université Ferhat ABBAS- Sétif-1, et l'équipe de recherche UMR CNRS n° 6226 « Sciences Chimiques de Rennes » Ecole Nationale Supérieure de Chimie Rennes (ENSCR), France.

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 qui m'a aidé à surmonter beaucoup de difficultés.

Je tien également à témoigner toute ma gratitude envers Monsieur A. Darchen, pour m'avoir soutenu, guidé tout au long de ma formation de recherche. Je suis exprimer ma profond gratitude pour ses encouragement et sa disponibilité de tous les instants. Au-delà de cet appui constant et efficace, je tien à lui témoigner ici ma sincère reconnaissance pour la confiance et la sympathie qu'il m'a manifestées dès le première jour.

Je tiens aussi à remercier tout le personnel de laboratoires LEIMCR et l'ENSCR merci pour votre soutien et les encouragements à finir ce travail.

Que Monsieur le Professeur ZERROUAL LARBI, Professeur à l'Université Sétif-1, trouve l'expression de ma profonde reconnaissance d'avoir accepté de présider ce jury.

Je remercie vivement Madame et monsieur les membres de jury (OUENNOUGHI YASMINA, SEKHRI LAKHDER ET BAHLOUL AHMED d'avoir accepté de juger ce travail.

Mes remerciements s'adresse également a monsieur Boutarfaya Ahmed le recteur de l'Université Kasdi Merbah de Ouargla pour leur soutien ainsi Tabchouche AHMED Chef de département de génie des procédés.

Un immense merci à ma famille, son soutien et tout particulièrement à ma mère **Fella** et **Baba jeddi**, tous les membres de ma famille. Je remercier vivement monsieur **Mejwal Toufik**. Merci pour votre soutien et encouragements à finir ce travail. A ma sœur **Lynda**.

Liste d'abréviation

AB	Anhydride benzoïque
CH₃CN	Acétonitrile
Ar	Aromatique
CCM	Chromatographie sur Couche Mince
DMF	N,N-diméthylformamide
E_{1/2}	Potentiel de demi-vague
ΔE	Différence de Potentiels anodique et cathodique
E_p_a	Potentiers de pic anodique
E_p_c	Potentiers de pic cathodique
EA	Electrode auxiliaire
ER	Electrode de référence
ET	Electrode de travail
EDX	Spectrométrie à dispersion d'énergie
LH	Ligand symétrique
IR	Infra-Rouge
I_p_a	Courant de pic anodique
I_p_c	Courant de pic cathodique
ITO	Oxyde d'indium-étain
FTO	Oxyde d'étain dopé au fluor
L	Ligand
M	Métal
Me	Méthyle
MeOH	Méthanol
MEB	Microscopie électronique à balayage
R	Radical organique
R_f	Rapport frontal
RMN¹H	Résonance Magnétique Nucléaire du proton
RMN¹³C	Résonance Magnétique Nucléaire du carbone
TBAP	Tétrabutylammonium perchlorate
UV-Vis	Ultraviolet-Visible
v	Vitesse de balayage
λ	Longueur d'onde
ρ	Rendement molaire

SOMMAIRE GENERALE

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

Référence bibliographiques

Chapitre 1. Ligands base de Schiff et leurs complexes de métaux de transitions :

Rappel bibliographique

1.1. Introduction.....	7
1.2. Familles des bases de Schiff.....	8
1.2.1. Synthèse.....	8
1.2.2. Classification.....	9
1.3. Complexes des bases de Schiff.....	14
1.3.1. Généralités.....	14
1.3.1.1. Propriétés électrochimiques et analytiques.....	15
1.3.1.2. Activités biologiques.....	19
1.3.2. Exemples des complexes bases de Schiff bidentés et leurs applications.....	20
1.3.2.1. Travaux de Shabbir et al.....	20
1.3.2.2. Travaux de Bag et al.....	20
1.3.2.3. Travaux de Grivani et al.....	23
1.3.2.4. Travaux de Khalaji et al.....	24
1.3.2.5. Travaux de Saha et al.....	24
1.4. Conclusion.....	25
Références bibliographiques	26
	27

Chapitre 2. Synthèse, caractérisation d'un nouveau ligand base de Schiff bi-dentât et leurs complexes

Le (2-{{(E)-[3-bromoproyl] imino}methyl}-phenol), LH et leurs complexes du cuivre, CuL₂ et du nickel NiL₂

2.1. Introduction.....	30
2.2. Partie expérimentale.....	31
2.2.1. Synthèse	31
2.2.1.1. Ligand base de Schiff (2-{{(E)-[3-bromoproyl] imino}methyl}-phenol), LH.....	31
2.2.1.2. Complexes du ligand base de Schiff NiL ₂ et CuL ₂	32

2.2.2. Analyses.....	33
2.2.2.1. <i>Ligand base de Schiff LH.....</i>	34
2.2.2.2. <i>Complexe de nickel, NiL₂.....</i>	37
2.2.2.3. <i>Complexe de cuivre, CuL₂.....</i>	39
2.2.3. Diffraction par rayon-X des complexes NiL₂ et CuL₂.....	40
2.3. Résultats et discussion.....	40
2.3.1. Caractérisation spectroscopique de LH, NiL₂, et CuL₂.....	40
2.3.1.1. <i>Spectroscopie UV-Vis.....</i>	40
2.3.1.2. <i>Spectroscopie IR.....</i>	41
2.3.1.3. <i>Spectroscopie RMN.....</i>	41
2.3.2. Etude cristallographique des complexes NiL₂ et CuL₂.....	42
2.3.2.1. <i>Description de la structure cristalline du complexe NiL₂</i>	42
2.3.2.2. <i>Description de la structure cristalline du complexe CuL₂.....</i>	45
2.4. Conclusion.....	49

Références bibliographiques

Chapitre 3 : Etude électrochimique de base de Schiff ligand bi-dentates LH et leur complexes NiL₂ et CuL₂

Elaboration des électrodes modifiées

3.1. Introduction.....	51
3.2. Partie expérimentale.....	52
3.2.1. Mesures et étude électrochimique.....	52
3.2.2. Analyse par microscope à balayage électronique (EDS).....	54
3.3. Résultats et discussion.....	54
3.3.1. Comportement électrochimique du ligand LH.....	54
3.3.1.1. <i>Propriété rédox.....</i>	54
3.3.1.2. <i>. Electropolymérisation du ligand</i>	57
3.3.2. Comportement électrochimique du complexe NiL₂.....	58
3.3.2.1. <i>Propriété rédox.....</i>	58
3.3.2.2. <i>Electropolymérisation du NiL₂ sur Electrode en carbone vitreux (CV)</i>	61
3.3.2.3. <i>Electro-polymérisation du NiL₂ sur électrode ITO.....</i>	63

3.3.2.4. Caractérisation surfacique d'électrode modifiée poly-NiL ₂ /ITO...	64
3.3.3. Effet électro-catalytiques d'électrodes modifiées par le poly-NiL₂.....	65
3.3.3.1. Oxydation électro-catalytique de méthanol.....	65
3.3.3.2. Réduction électro catalytique de bromocyclopentane.....	66
3.3.4. Comportement électrochimique du complexe CuL₂.....	67
3.3.4.1. Propriété rédox.....	67
3.3.4.2. Electro-polymérisation du CuL ₂ sur l' électrode FTO.....	69
3.3.4.3. Caractérisation surfacique d'électrode modifiée par poly-CuL ₂ /FTO.....	70
3.3.5. Pouvoir électro-catalytiques d'EM par poly-CuL₂/CV.....	71
3.3.5.1. Caractéristiques électrochimiques sous atmosphères de N ₂ et O ₂	71
3.3.5.2. Effet de la vitesse dd balayage.....	73
3.4. Conclusion.....	75
Références bibliographiques	

Chapitre 4. Etude cinétique de la polymérisation de l'aniline : *Mise en évidence d'une précipitation*

4.1. Introduction.....	78
4.2. Partie expérimentale.....	81
4.2.1. Produits chimiques.....	81
4.2.2. Etudes cinétiques.....	81
4.2.2.1. Réalisation des réacteurs adiabatiques.....	81
4.2.2.2. Mesures effectuées au cours de l'oxydation de l'aniline.....	82
4.2.2.3. Conduite des expériences.....	82
4.3. Résultats et discussion.....	83
4.3.1. Etude cinétique de la réaction standard.....	83
4.3.1.1. Stœchiométrie de la réaction standard.....	83
4.3.1.2. Variations du pH, de la température (T), de la conductivité (χ) et du potentiel redox.....	84
4.3.1.3. Deuxième oxydation après une polymérisation.....	88
4.3.2. Effet de la température.....	88
4.3.3. Effet de la stœchiométrie sur la cinétique et la formation des précipités.....	90
4.3.3.1. Concentration de l'oxydant par défaut ([APS]/ [Ani] = 3/4).....	90
4.3.3.2. Concentration de l'oxydant en excès ([APS]/ [Ani] = 2).....	91
4.3.4. Effet d'un solvant sur la cinétique de l'oxydation.....	

4.3.4.1. Effet de l'acétone.....	92
4.3.4.2. Effet de l'éthanol.....	92
4.3.4.3. Comparaison des effets de solvant.....	93
4.3.5. Observation microscopique au cours d'une polymérisation.....	94
4.3.6. En présence de SDS.....	95
4.3.6.1. Milieu aqueux.....	96
4.3.6.2. Milieu acide.....	96
4.4. Conclusion.....	98
Références bibliographiques	103
Conclusion générale.....	107

Introduction

Générale

Introduction Général

Les bases de Schiff ont joué un rôle déterminant dans le développement de la chimie de coordination et de la biochimie inorganique au cours des trois dernières décennies [1]. Elles ont été utilisées dans la synthèse d'un certain nombre de composés biologiquement actifs et industriellement utiles tels que les formazans [2, 3], les 4-thiazolidinines [4], les benzoxazines [5], etc., par cyclisation et surtout par la mise en œuvre des réactions de substitution sur mesure. Les dérivés de base de Schiff dans divers procédés ont encouragé les chercheurs à concevoir de nouvelles bases de Schiff hétérocycliques/aryliques pour le développement des nouvelles technologies opérant dans le respect de l'environnement [6]. Parmi les ligands des bases de Schiff fortement utilisés, les ligands symétriques NO-bidenté avec différentes unités d'espacement ont été d'un intérêt considérable [7-9].

La synthèse des complexes des métaux de transitions avec des ligands base de Schiff a attiré l'attention de nombreux chercheurs en raison de leur diversité structurale associée à leurs intéressantes propriétés pour leur usage dans de nombreuses applications [10, 11]. Habituellement, les deux hétéroatomes présents sur les ligands bases Schiff symétriques notamment ceux de bidentés et autres, l'atome d'oxygène (O) et celui de l'azote (N). Ces atomes sont donc considérés comme donneurs d'électrons coordonnant facilement les ions de métaux de transition tels que V(II) [12], Cu (II) [13], Ni (II) [14], Hg (II) ou Zn (II) [15, 16]. Cependant, certains d'entre eux peuvent coordonner des ligands mono- ou bidentés en vue de former des ponts entre les centres métalliques comme cela a été décrit par Khalaji et *al.*[17-18].

Récemment, le groupe de Grivani a décrit un ligand base de Schiff contenant des chaînes alkyles sur lesquelles sont greffées de fonction chlorures (C-Cl). Ces ligands ont été exploités dans la synthèse des complexes de vanadium dépourvus d'influence électronique émanant des atomes d'halogènes sur des positions adjacentes [12, 19-20]. Suite à ces travaux, le groupe de Saha et *al.* [14] utilisant cette approche, pour la synthèse d'un ligand base de Schiff, (2-{(E)-[2-bromoroéthyl]imino]méthyl}-6-méthoxyphénol (LH) ayant une fonctionnalité bromure (C-Br) attachée à celui-ci ainsi

la synthèse de leur complexe de nickel (II), $[(L) 2Ni(H_2O)_2Br_2]$ ($L = 9$ -méthoxy-2,3-dihydro-1,4-benzoxypyridine).

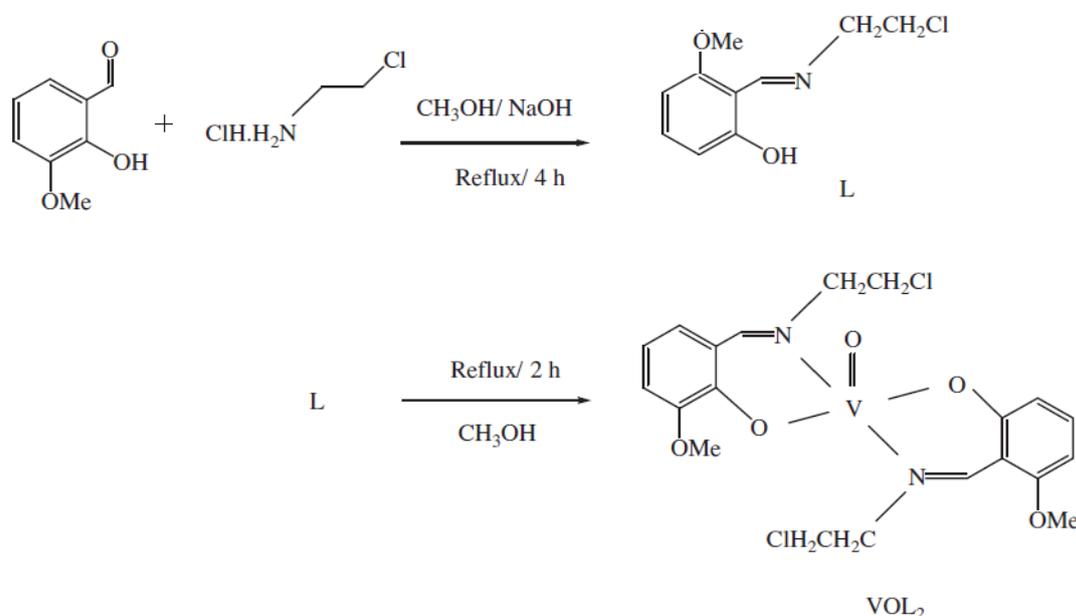


Schéma 1. Synthèse du complexe de base de Schiff bidentate de VOL_2 ($L = 2$ -{(E)-[2-chloroéthyl]imino}méthyl}-6-méthoxyphénol).

Khalaji et *al.* ont publié une série des travaux de recherche, essentiellement focalisés sur la description de la synthèse des complexes de métaux cristallins mono- ou bi-nucléaires halogénés visant la formation des polymères coordonnés par le cuivre (I) et également par une substitution sur des cycles aromatiques de ligands bidentés ayant des chaînes latérales halogénées [17-18].

Un de nos objectifs dans ce travail de recherche est de synthétiser des complexes de métaux bases de Schiff bidentés en essayant d'ajuster leurs propriétés structurales et électroniques par la modification moléculaire désirée sur le groupe fonctionnel halogéné (C-Br).

Cette modification a pour objet de transformer le ligand ou le complexe en un des motifs les plus convoités par ce travail qui est l'entité anilinique dont une étude détaillée fera partie de ce manuscrit ultérieurement (*Chapitre 4*). Ceci, ne nous empêche pas

d'orienter également nos travaux de recherche vers le greffage d'autres motifs électropolymérisables tels que le pyrrole, thiophène, etc.

Les points abordés dans ce travail se présentent comme suit:

- La synthèse d'un nouveau ligand base de Schiff bidenté halogéné par un atome de brome et ses complexes métalliques ML_2 [M : Cu^{II} (Cuivre) et Ni^{II} (Nickel)] employés comme précurseurs pour l'obtention des nouvelles entités monomériques.
- Les caractérisations physicochimiques et morphologiques des produits fournis par l'utilisation des techniques spectroscopiques (UV-Vis, FT-IR, RMN¹H, RMN¹³C), et étude cristallographique (D-RX monocristal, XPS) ainsi que leurs comportements rédox par les techniques électrochimiques.
- La préparation des électrodes modifiées par l'électropolymérisation des deux complexes de ligands base de Schiff du cuivre et du nickel ainsi que leurs caractérisations morphologiques MEB et EDS sont ainsi réalisées.
- Les applications électrochimiques et biologiques des électrodes modifiées obtenues peuvent faire l'objet des réactions d'oxydation ou de réduction électrocatalytiques dans un milieu homogène ou hétérogène.
- La mise en évidence de la cinétique d'oxydation d'aniline par l'action du persulfate d'ammonium (APS) dans diverses conditions opératoires en présence de tensioactifs, à différentes températures ainsi qu'avec divers rapports massiques entre l'aniline et l'oxydant ont été décrites.
- La cinétique de la réaction d'oxydation de l'aniline est étudiée dans un réacteur adiabatique équipé par des capteurs (cellule de conductivité, électrode de mesure du pH, une sonde de température). Ces capteurs peuvent mesurer certains paramètres en fonction du temps de la réaction. On a déterminé aussi la différence d'enthalpie dans les différents stades réactionnels (Période d'induction, période post-réactionnel, et le stade final de la réaction).

Ce mémoire de Doctorat en sciences est organisé sous forme de quatre chapitres.

Dans le *chapitre 1*, nous présentons une *étude bibliographique sur des Ligands bases de Schiff* possédant une variété de sites chélatants, usuellement appelés Mono

dentates, bidentés, tridentés, tétradentés et enfin polydentés et ce, en vue de les complexer sur des ions métalliques de métaux de transition.

Le *chapitre 2*, lui est consacré à *la synthèse et la caractérisation structurale* par les méthodes d'analyses spectroscopiques, microscopiques et cristallographiques du nouveau ligand base de Schiff (*2-[(E)-[3-bromoproyl] imino]methyl-phenol*)/LH et les complexes correspondants obtenus comme le complexe de nickel (NiL₂) et celui du cuivre (CuL₂).

Le *chapitre 3* est focalisé sur *l'élaboration d'électrodes modifiées, comme films électrodéposés sur le carbone vitreux* par l'électropolymérisation des complexes base de Schiff bidenté de cuivre Cu(II), et de nickel Ni(II). Ainsi, leurs applications dans les réactions d'électrocatalyse comme l'électroréduction des halogénures d'alkyles dans un milieu organique.

Dans le *chapitre 4*, nous nous sommes intéressés à deux points originaux : (i) **l'étude cinétique de la réaction** de polymérisation oxydante de l'aniline en suivant les variations de la conductivité ionique des solutions, et (ii) **l'étude des réactions secondaires** susceptibles de se produire dans le milieu réactionnel durant la période d'induction.

Références bibliographiques

- [1] F. Tisato, F. Refosco, G. Bandoli, *Coord.Chem. Rev.* **1994**, *135-136*, 325.
- [2] Altman FP, *Prog. Histochem. Cytochem.* **1976**, *9*, 56.
- [3] D.A. Scudiero, R.H. Shoemaker, K.D. Paull, A. Monks, S. Tierney, T.H. Nofziger, M.J. Currens, D. Seniff, M.R. Boyd. *Cancer Res.* **1988**, *48*, 27.
- [4] V.H. Bhaskar, M. Kumar, B. Sangameswaran, B.R. Balakrishnan, the pharmacist, **2007**, *2*, 1.
- [5] H. Ishida, *Handbook of Benzoxazine Resins*, **2011**.
- [6] A. Jarrahpour, D. Khalili, E. De Clercq, C. Salmi, J. M. Brunel, *Molecules*, **2007**, *12*, 1720.
- [7] A.D. Khalaji, R. Welter, *Inorg. Chim. Acta*, **2006**, *359*, 4403.
- [8] M. Amirnasr, A.D. Khalaji, L.R. Falvello, *Inorg. Chim. Acta*, **2006**, *359*, 713.
- [9] A.D. Khalaji, S.J. Peyghoun, A. Akbari, N. Feizi, M. Dusek, V. Eigner, *Polyhedron* **2016**, *119*, 429.
- [10] Z. Cimerman, S. Miljanic, N. Galic, *Croat. Chem. Acta.* **2000**, *73*, 81.
- [11] A. Elmali, M. Kabak, Y. Elerman, *J. Mol. Struct.* **1999**, *484*, 229.
- [12] G. Grivani, V. Tahmasebi, A.D. Khalaji, K. Fejfarová, M. Dušek, *Polyhedron* **2013**, *51*, 54.
- [13] M.R. Malachowskia, M.E. Adamsa, D. Murraya, R. Whitea, N. Eliaa, A.L. Rheingoldb, L.N. Zakharovb, R.S. Kellyc, *Inorg. Chim. Acta*, **2009**, *362*, 1247.
- [14] S. Saha, R.K. Kottalanka, P. Bhowmik, S. Jana, K. Harms, T. K. Panda, S. Chattopadhyay, H. P. Nayek, *J. Mol. Struct.* **2014**, *1061*, 26.
- [15] A.D. Khalaji, J. Rohlicek, P. Machek, D. Das, *J. Clust. Sci.* **2014**, *25*, 14.
- [16] A.D. Khalaji, G. Grivani, M. Seyyedi, K. Fejfarova, M. Dusek, *Polyhedron*, **2013**, *49*, 19.
- [17] A.D. Khalaji, S.J. Peyghoun, A. Akbari, N. Feizi, M. Dusek, V. Eigner, *Polyhedron* **2016**, *119*, 429.
- [18] A.D. Khalaji, S.J. Peyghoun, A. Akbari, N. Feizi, M. Dusek, V. Eigner, *J. Mol. Struc.* **2017**, *1127*, 511.
- [19] G. Grivani, A.D. Khalaji, V. Tahmasebi, K. Gotoh, H. Ishida, *Polyhedron*, **2012**, *31*, 265.
- [20] G. Grivani, G. Bruno, H.A. Rudbari, A.D. Khalaji, P. Pourteimouri, *Inorg. Chem. Commun.* **2012**, *18*, 15.
- [21] I. Sapurina, J. Stejskal, *Review The mechanism of the oxidative polymerization of aniline and the formation of supramolecular polyaniline, structures*, *Polym. Int.* **2008**, *57*, 1295.

Chapitre 1 : Ligands base de Schiff et leurs complexes de métaux de transitions :

Rappel bibliographique

1.1. Introduction

Une base de Schiff est définie comme étant un produit comportant une fonction imine après sa formation à partir d'une amine primaire et un composé carbonyle soit un aldéhyde ou une cétone [1,2]. Ces bases de Schiff sont des composés pouvant appartenir à la série aliphatique comme ils peuvent s'apparenter aussi à la série aromatique. Les réactions donnant naissance à de tels produits passent obligatoirement par une attaque nucléophile impliquant le doublet électronique libre de l'atome d'azote appartenant à l'amine primaire sur la fonction carbonyle du composé aldehydique ou cétonique. Il est à noter que la formation de ce ligand base de Schiff est accompagnée par la formation d'une molécule d'eau puisque la réaction mise en jeu est réversible et gouvernée par un équilibre. Par conséquent, l'achèvement de la réaction nécessite l'élimination d'eau afin de pouvoir déplacer cet équilibre vers la droite. Ce type de réaction est réalisé par l'utilisation d'un outil couramment appelé « Dean-Stark » (Schéma. 2) [3].

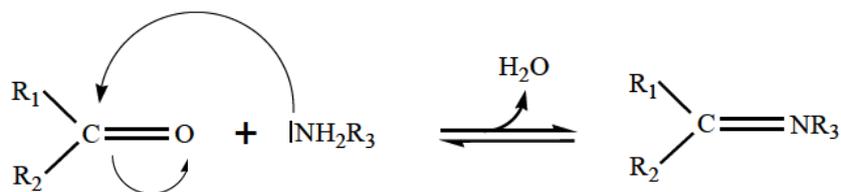


Schéma 2. Réaction générale de formation d'une base de Schiff (R_1 ou R_2 est un phénol).

La présence d'un doublet libre d'électrons dans une orbitale hybridé sp^2 de l'atome d'azote du groupement azométhine est d'une importance capitale du fait qu'il est doué d'une excellente aptitude à la chélation des ions métalliques comme ceux des métaux de transition. Les bases de Schiff sont structurellement d'une très grande variété, ce qui leur offre une multitude d'applications notamment dans la chimie analytique, en catalyse et dans la biologie comme agent antibactériens, antifongiques et anticancéreux etc.

Notons à cet effet, que la versatilité structurale de ces composés est à l'origine de ces diverses applications, par exemple, à ce niveau on peut évoquer l'usage de ces

composés en chimie de coordination ou le nombre de dents devient un sujet d'une très grande attractivité du fait qu'il est possible de rencontrer des bases de Schiff ayant une ou plusieurs dents différemment substituées comme nous allons le constater ultérieurement en particulier dans les composés iminiques obtenus à partir de dérivés salicylaldehydiques et les amines primaires soit aliphatiques ou aromatiques [4,5].

1.3. Familles des bases de Schiff

1.3.1. Synthèse

La caractéristique structurale commune des composés est le groupe azométhine avec une formule générale $\text{CHR}=\text{N-R}'$, où R et R' sont des groupes alkyle, cycloalkyle, aryle ou des groupes hétérocycliques qui peuvent être diversement substitués. Ces composés sont obtenus par la réaction de condensation d'une amine primaire avec un aldéhyde ou une cétone. Cette condensation conduit à un produit renfermant la fonction imine caractérisant la base de Schiff comme le montre le schéma réactionnel suivant :

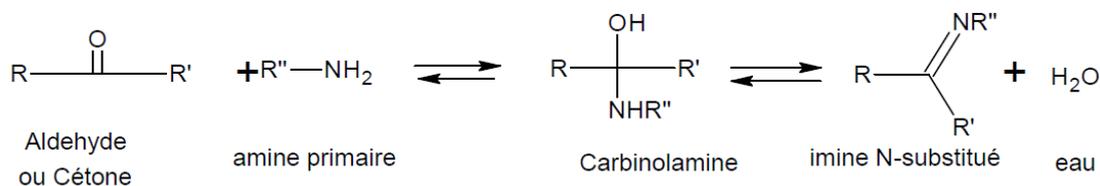


Schéma 3. La séquence réactionnelle pour la synthèse d'une base de Schiff.

Dans ce type de réactions (Schéma. 4), nous pouvons noter qu'un effet catalytique acide est mis en jeu lors de la formation de la fonction iminique où l'intermédiaire réactionnel porteur d'une fonction hydroxyle fait intervenir une attaque par un proton qui achèvera la réaction et ce, par l'éjection d'une molécule d'eau (Catalyse acide).

La réversibilité de cette réaction impose la présence d'un agent de déshydratation qui favorise la formation de la base de Schiff. Enfin, il est à noter que ces composés sont en général doués d'une grande stabilité chimique moyennant quelques réactions possibles comme celles relevant de l'hydrolyse de la fonction iminique ou

éventuellement celles liées à la dégradation des produits chimiques dans le sens le plus général notamment au cours des étapes de purification. Enfin, plusieurs facteurs peuvent affecter le cours de cette réaction de condensation, par exemple la variation du pH de la solution, l'effet stérique ainsi que d'autres effets électroniques [6].

Les bases de Schiff sont généralement des solides qui précipitent au fur et à mesure de leur formation dans le milieu réactionnel facilitant ainsi leur éventuelle séparation qui peut être aisément réalisée par filtration. Dans certains cas, l'ajout des quantités infimes de catalyseur favorise l'attaque nucléophile de l'amine sinon la formation de la base de Schiff ne pourra jamais avoir lieu.

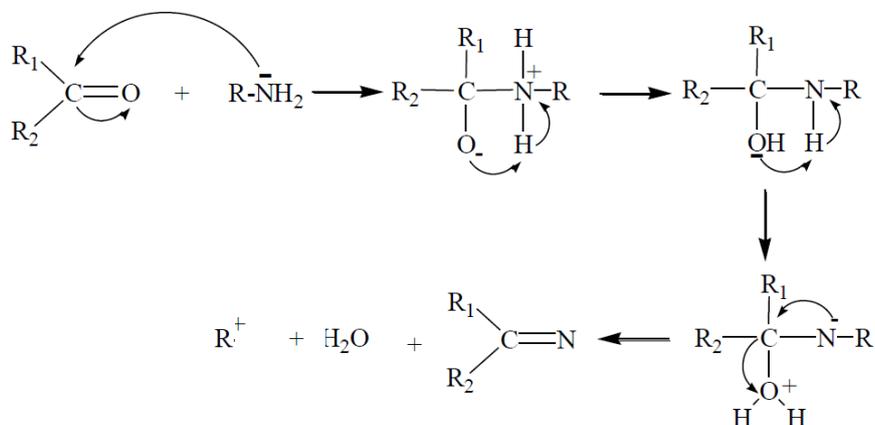


Schéma 4. Mécanisme réactionnel générale de la formation des bases Schiff.

1.3.2. Classification

Les imines, comme dans les composés carbonylés, possèdent une double liaison polarisée. On peut donc prévoir qu'elles donneront bien des réactions d'addition. Compte tenu de l'aptitude de ces composés à former des liaisons de coordination notamment avec les métaux de transition, ils peuvent être classés selon leurs nombres de sites de chélation. Ces ligands peuvent être mono, bi, tri, tétra ou pentadentates comme le montre le tableau 1.

Tableau 1 : Les différents types des sites chélates de base de Schiff.

Type	Nature du site de coordination
1	N Site coordination monodentate 1 N
2	NN Sites coordinations bidentés 2 N
3	NON Sites coordinations mixtes tridentés 2N et 1O
4	NONO Sites coordinations mixtes tétradentés 2N et 2O
5	NONON Sites coordinations mixtes pentadentés 3N et 2O
6	OONNNO Sites coordinations mixtes hexadentés 3N et 3O
7	NONONON Sites coordinations mixtes pentadentés 4N et 3O

❖ **Exemple de bases de Schiff monodentés**

La réaction de la méthylamine avec le benzaldéhyde suivie par une déshydratation donne un ligand possédant un seul atome d'azote donc un seul atome donneur d'électrons (Schéma. 5).

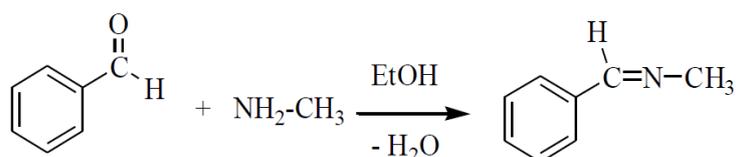


Schéma 5. Synthèse de base de Schiff monodentate.

Généralement, ce type de ligands ne présente pas des complexes stables dû à la présence d'un seul site donneur d'électrons [7].

❖ **Exemple de bases de Schiff bidentés**

Ces bases de Schiff présentent des molécules de petites tailles qui peuvent être impliquées dans de nombreuses réactions de substitutions ouvrant le champ à la diversification des structures moléculaires des ligands comme ceux contenant des motifs polymérisables dans leur structures.

Les bidentés présentent des sites donneurs de nature N, N [8]. Comme ils peuvent avoir également un mélange d'hétéroatomes comme N, O (Fig. 1) [9].

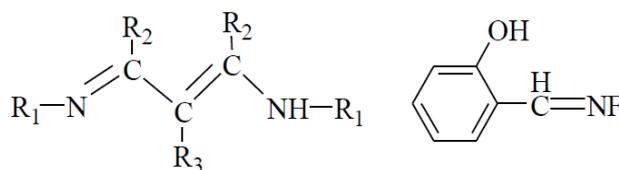


Fig. 1. Exemples des bases de Schiff bidentés (OO, NN et ON atomes donneurs).

❖ **Exemple de bases de Schiff tridentés**

Les ligands tridentés présentent trois sites de coordination comme par exemple celui ayant ONO comme atomes donneurs. Comme exemple, la condensation facile de 2-aminophénol ou de 2-aminoéthanol et de 2-hydroxy-1-naphtaldéhyde ou de 3-éthoxy salicylaldéhyde dans un rapport molaire de 1: 1 a donné quatre ligands de base de Schiff, L^1H_2 , L^2H_2 , L^3H_2 et L^4H_2 respectivement (Fig. 2) [10].

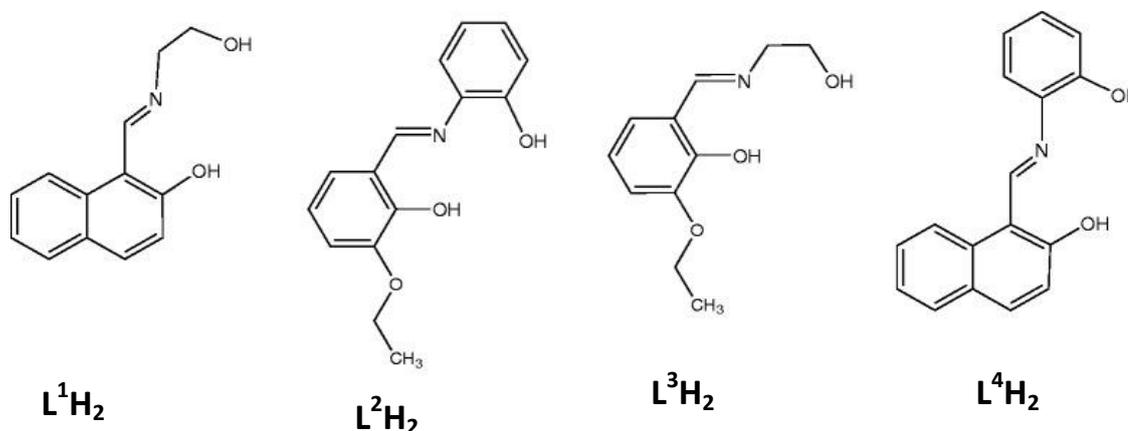


Fig. 2. Les ligands de bases de Schiff sont obtenues entre le 2-aminoéthanol et le 2-hydroxy-1-naphtaldéhyde (L^1H_2) ou 3-éthoxysalicylaldéhyde (L^3H_2); et le 2-aminophénol et le 3-éthoxysalicylaldéhyde (L^2H_2), ou 2-hydroxy-1-naphtaldéhyde (L^4H_2).

Ces ligands tridentés ont réagi facilement avec du sulfate de vanadyle dans du méthanol pour former les complexes d'oxovanadium ayant la même structure générale (Fig. 3) [10].

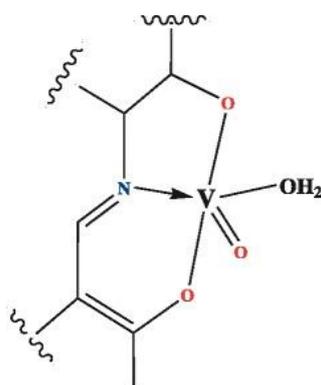


Fig. 3. Structure générale du complexes oxovanadium(IV).

❖ Exemple de bases de Schiff tétradentés

Cette famille présente une grande habilité à coordonner les métaux de transition, et les complexes ainsi formés s'avèrent être relativement stabilisés par leurs structures présentant une forte délocalisation électronique (conjugaison).

Cette classe de ligands qui présente bis-base de Schiff (NNOO) est nommée dans littérature par le terme H₂Salen. Ces ligands tétradentés sont en général des molécules organiques possédant des atomes donneurs d'électrons au sens de Lewis puisqu'ils peuvent se présenter comme OONN, OON, ONNN, ou NNNN (Fig. 4).

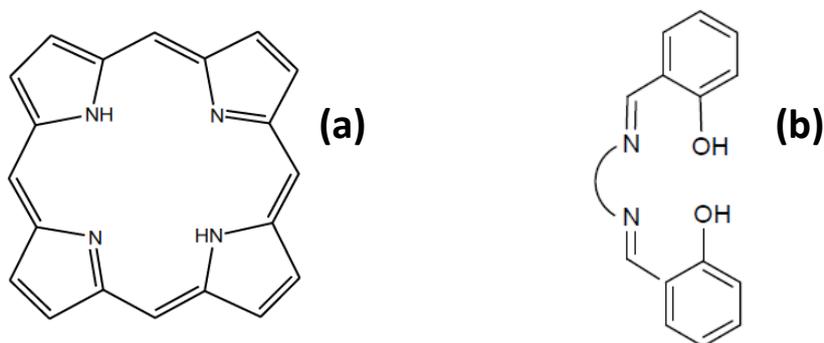


Fig. 4. Exemple base de Schiff tétradentées ((a) NNNN et (b) OONN atomes donneurs).

A ce niveau, il nous paraît important d'expliquer la présence de protons dans ces symboles comme celui des H_2Salen ou nous observons 2 protons associés au Salen. Ces derniers sont les protons des fonctions hydroxyles greffés sur des cycles aromatiques (Phénols). Dans ce cas, il est communément connu en chimie organique que lorsqu'une fonction hydroxyle est fixée sur le noyau benzénique, le nom du produit devient Phénol et par conséquent les composés phénoliques sont considérés comme des substances franchement acides contrairement aux cas où la même fonction hydroxyle est plutôt fixée sur un radical aliphatique, le composé résultant est appelé alcool, connu par son caractère amphotère.

❖ Exemple de bases de Schiff polydentés

Les polydentates disposent d'une ou plusieurs sphères de coordination pouvant loger un ou plusieurs cations métalliques. C'est ainsi qu'on peut dire qu'ils sont mono ou polynucléaires.

Les premiers groupes ont été synthétisés par Armstrong et Lindolyou [9]. Ces auteurs ont rapporté qu'une série de complexes de nickel ont pu être synthétisés en y associant à la fois la sphère de coordination des ligands tétradentés avec celle des macrocycles et que ces composés sont toujours considérés comme des dérivés du salicylaldéhyde et d'amines primaires comme cela est illustré dans la Figure 5.

Les macrocycles type base de Schiff forment facilement des complexes stables avec la plupart des ions des métaux de transition avec différents états d'oxydation [11]. Cette bonne stabilité, elle est essentiellement imputable à la sphère coordinence qui est totalement fermée par un squelette hydrocarboné.

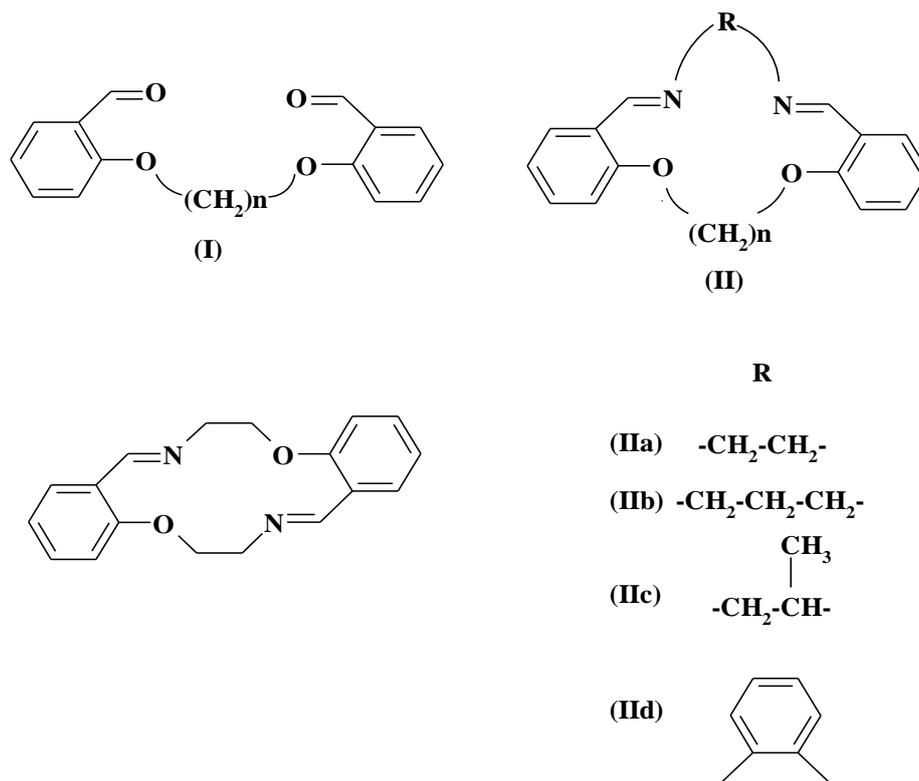


Fig. 5. Ligands macromoléculaires dérivant du salicyaldéhyde et amines.

1.5. Complexes des bases de Schiff

1.5.1. Généralités

Un complexe est constitué d'un ion métallique central sur lequel vient se fixer un certain nombre de molécules neutres ou ioniques, appelés ligands. Les propriétés chimiques de l'assemblage qui en résulte dépendent de la nature de la liaison entre l'ion métallique et les ligands (ion-dipôle, ionique) et de l'arrangement géométrique de ceux-ci autour de l'ion central, lui-même contrôlé par les propriétés électroniques de l'ion et des ligands.

Les complexes des ligands bases de Schiff de par leur versatilité structurale qui a fait d'eux un outil à tout faire a permis d'engager des applications hautement diversifiées dans de différents domaines en particulier au cours de trois dernières décennies. Ceci a fait de ces recherches un thème très fertile compte tenu d'une activité de recherche fortement intense. Les premières séries de complexes de base de Schiff symétriques de ligands tétradentés avec un pont éthylidène, usuellement appelé H₂salen ont été décrits en 1933 pour la première fois par Pffiefer et *al.* [12-20].

Ces complexes présentent une sphère chélatante, composée de quatre dents notées « NNOO » leurs conférant une bonne stabilité chimique. Ces synthèses ont été obtenues selon la réaction suivante:

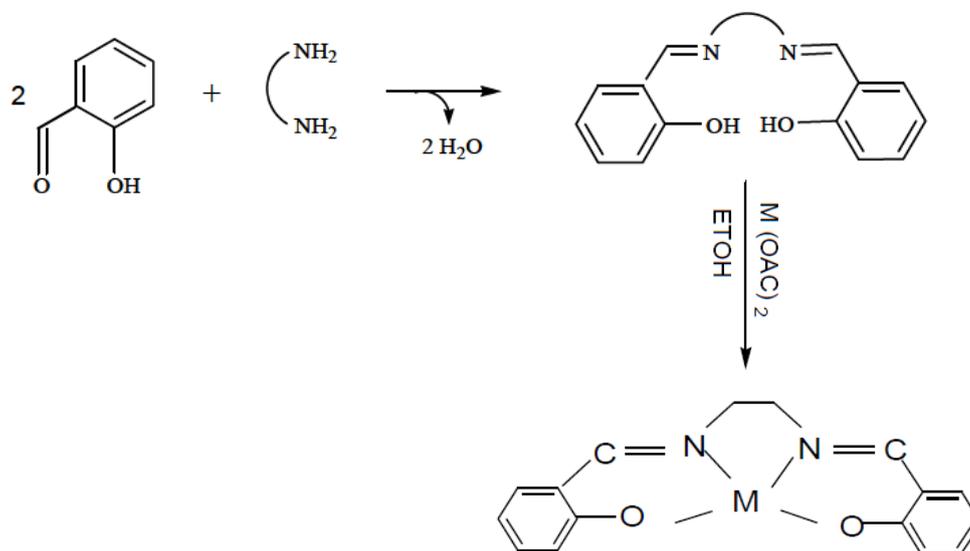


Schéma. 6. Réaction conduisant la formation des complexes base de Schiff tétradentés.

Les ligands symétriques formés dans ces réactions ont été décrits avec différents substituants en position ortho et en para des fonctions phénol ainsi qu'avec des connecteurs variés [21]. Par extension, les complexes correspondants sont appelés des complexes symétriques, ils sont connus pour être de bons chélateurs de métaux [22-24].

En effet, la déprotonation des deux fonctions phénol du ligand fournit deux charges négatives, ce qui permet d'obtenir des complexes neutres par la fixation de cations bivalents.

1.5.2. Propriétés électrochimiques et analytiques

En outre, les ligands en question présentent un intérêt particulier par l'effet coordonnant de l'ion métallique sur le ligand pour une utilisation comme catalyseur efficace en phase hétérogène [25,26], comme agents inhibiteurs[27] ou de nouveaux matériaux modifiant les surfaces d'électrodes classiques (Fig. 5 et 6) [28,29] et les

systèmes possédant des propriétés magnétiques (Fig. 7) [27] [30] ainsi que dans d'autres applications relatives à l'électrochimie [31-33].

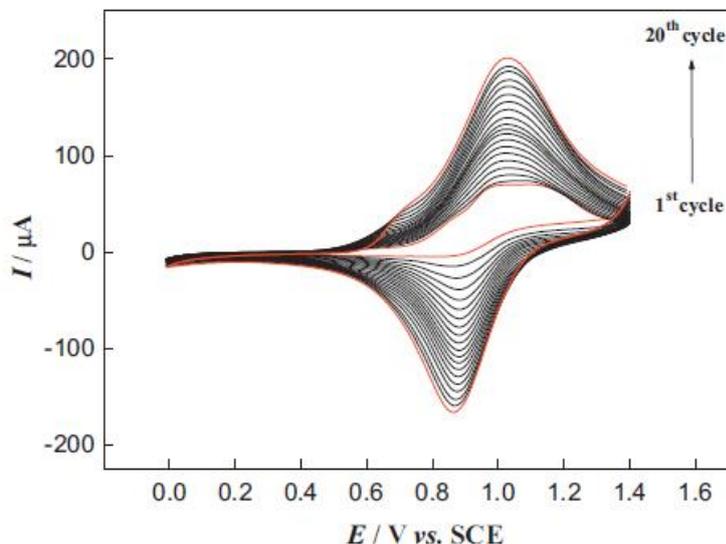


Fig. 5. Réponse de la voltammétrie cyclique de l'électropolymérisation anodique de 5 mmol L⁻¹ de nickel-salen sur électrode de disque de platine dans 0,1 mol L⁻¹ de TBAP/CH₃CN, entre 0 et 1,4 V à 100 mV s⁻¹.

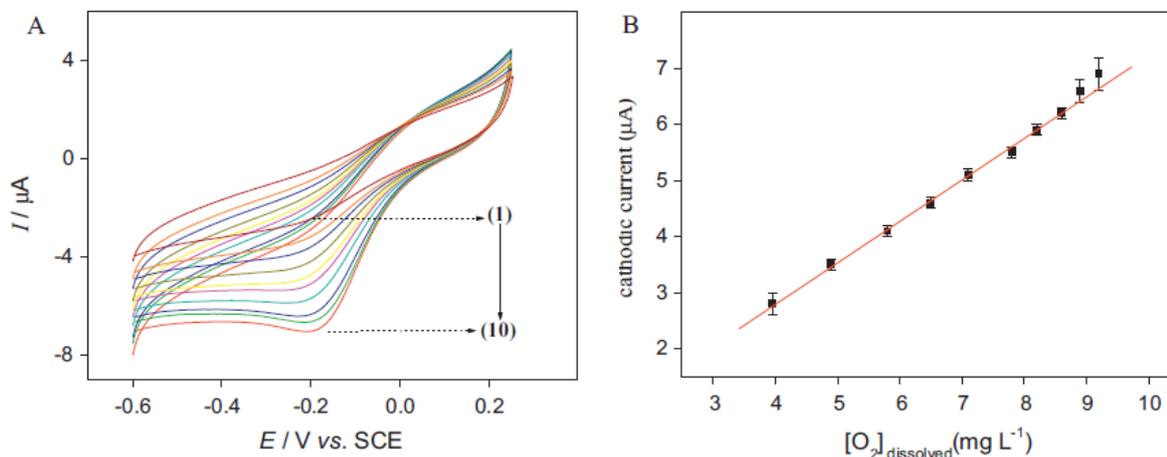


Fig. 6.(A) Réponse voltammétrique du capteur dans une solution de KCl (pH 4) pour différentes concentrations d'oxygène dissous. (1) 3,95; (2) 4,92; (3) 5,80; (4) 6,51; (5) 7,10; (6) 7,81; (7) 8,20; (8) 8,59; (9) 8,90 et (10) 9,20 mg L⁻¹. Vitesse de balayage de 25 mV s⁻¹. **(B)** Capteur de réponse pour différentes concentrations d'oxygène dissous.

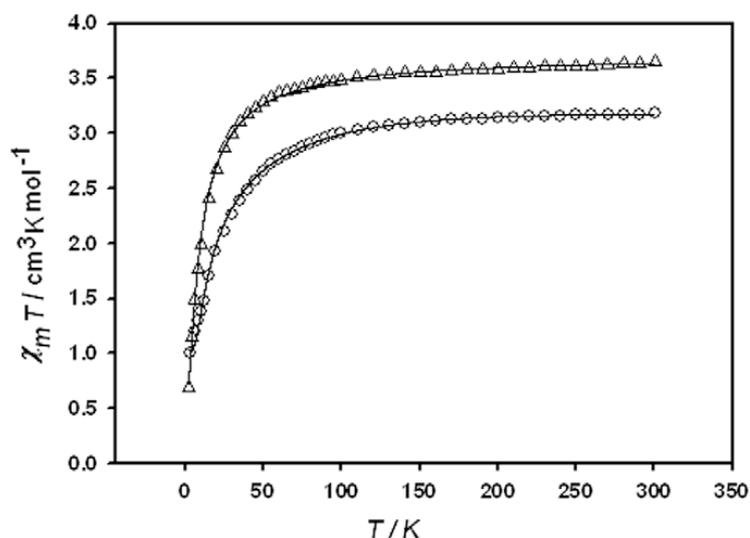


Fig. 7. La température dépendance d'inversion de magnétisation, $\chi_m T$ pour les complexes $Ni_3(1,3\text{-bis}((5\text{-Br-alicylidèneamino})\text{-2-propanol}))$ (O) et $Ni_3(1,3\text{-bis}(\text{salicylidèneamino})\text{-2-propanol})_2$ (Δ).

Des publications récentes ont montré une attention accrue vis-à-vis de ces composés comme inhibiteurs de corrosion dans les milieux acides qui sont potentiellement destructeurs d'installation métallique en dépit de l'usage de différents métaux comme l'acier, l'aluminium et le cuivre [27]. Le grand avantage de ces nombreux composés est le fait qu'ils soient synthétisables par une simple réaction de condensation comme cela a été déjà signalée plus-haut en engageant des moyens relativement pas cher et bon marché.

Il est important aussi d'évoquer d'autres domaines de recherche où ces produits ont été exploités de façon avantageuse et élégante, c'est le cas du domaine de l'induction asymétrique impliquant l'orientation de la réaction vers un chemin réactionnel qui enrichit une espèce énantiomérique de façon spécifique au détriment de son antipode (Son opposée).

Dans ce cas, nous pouvons citer deux chimistes pionniers dans ces recherches comme Jacobsen et Katsuki qui ont démontré l'efficacité de l'utilisation des ligands bases de Schiff dans la synthèse de complexes judicieusement substitués et impliqués dans cet art permettant d'enrichir l'excès énantiomérique pouvant aller jusqu'à l'obtention d'un seul énantiomère avec une pureté énantiomérique 100%[33].

Ainsi, des ligands bases de Schiff, dérivant du salicylaldehyde et d'amines chirales ont été largement appliquées dans : la cyclopropanation énantiosélective des styrènes, aziridination asymétrique des oléfines, époxydation énantiosélective, ouverture énantiosélective d'anneau des époxydes, réduction des cétones aromatiques, et oxydation asymétrique du sulfure de phényle méthyle [34].

La synthèse des complexes stéréosélectifs par l'utilisation des ligands ayant un noyau aromatique substitué comme par exemple les travaux de Szlyk et *al.* [35] ou ils ont étudié la synthèse des complexes de cuivre (II) (Fig. 8), de cobalt (II) et de nickel (II) optiquement actifs avec des structures bases de Schiff N,N'-(1R,2R)(-)-1,2-cyclohexylènebis(3-méthoxybenzylidèneimineato), et (1R,2R)(-)-1,2-cyclohexylènebis(5-méthoxybenzylidèneimineato).

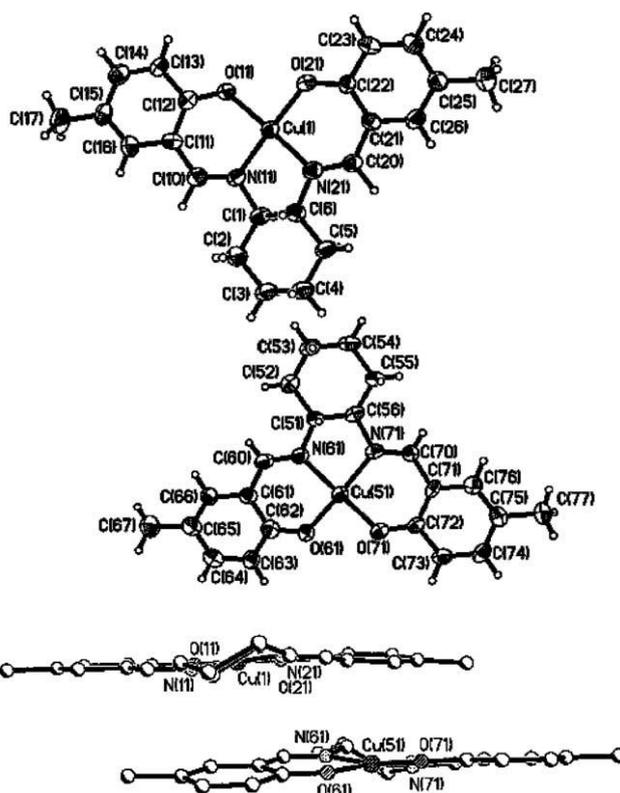


Fig. 8. Diagramme moléculaire avec schéma d'étiquetage atomique pour [Cu(II) (1R,2R) (-) cyclohexanediamine(5-méthoxybenzylidèneimineato)₂].

1.5.3. Activités biologiques

Certaines structures moléculaires type bases de Schiff se sont révélés être des fragments intéressants pour la conception d'agents antipaludéens. Rathelot et *al.* [36]. Celles-ci s'apparentent aux dérivés nitrés telles que les 5-nitroisoquinolines et étudiées, *in vitro*, l'activité de ces composés contre une résistante ACC Niger chloroquine P. falciparum souche. Ces composés se sont révélés comme agents antipaludéens les plus efficaces parmi les dérivés synthétisés dans la série des 5-nitroisoquinoléines.

Les bases de Schiff ont été signalées comme agents antibactériens d'une activité très intéressante et par conséquent ces composés peuvent être considérés comme médicaments prometteurs. Par exemple, la *N*-(salicylidène)-2-hydroxyaniline (Fig. 9b) s'est révélée hautement efficace contre *Mycobactérie tuberculosis* H37Rv [37,38].

A partir d'un ensemble de différentes bases comme le 1-amino-3-hydroxyguanidine tosylate (Fig. 9c), dérivé base Schiff s'est montré très efficace contre le virus de l'hépatite de la souris (MHV) [39].

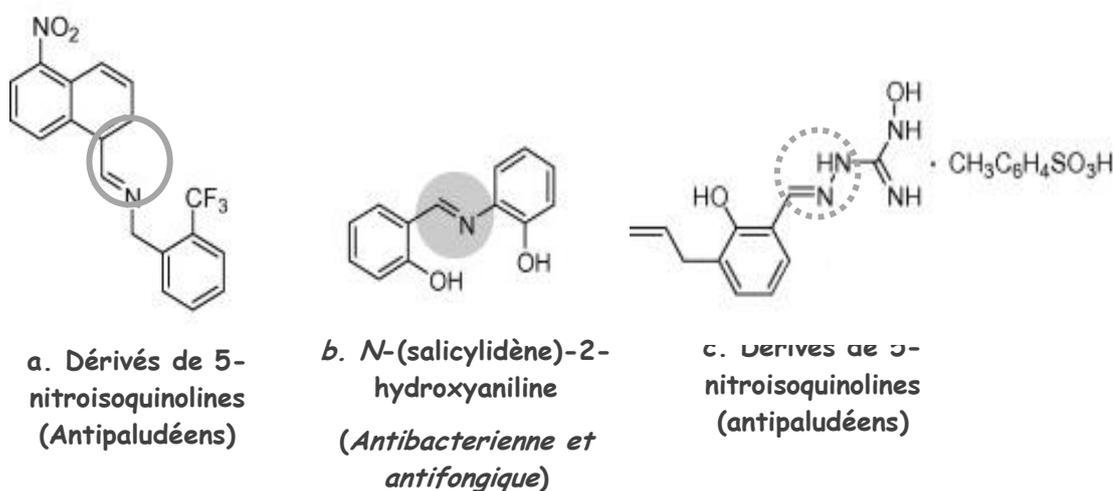


Fig. 9.Exemples de bases de Schiff bioactives. L'imine ou l'azométhine, groupes présents dans chaque structure moléculaire est sous la zone ombrée.

Une application très utile de ces nouveaux composés est celle qui visent spécialement la molécule d'ADN comme site cible faisant de ces produits des médicaments potentiels.

Des bases de Schiff, dérivés de (l,d)-histidine et téréphtaldéhyde ainsi que leurs complexes Cu(II) et Ni(II) avec l'ADN présentent une sélectivité énantiopréférentielle vis-à-vis de l'ADN constituant ainsi un objectif important pour la chimiothérapie (Voir Fig. 10) [40].

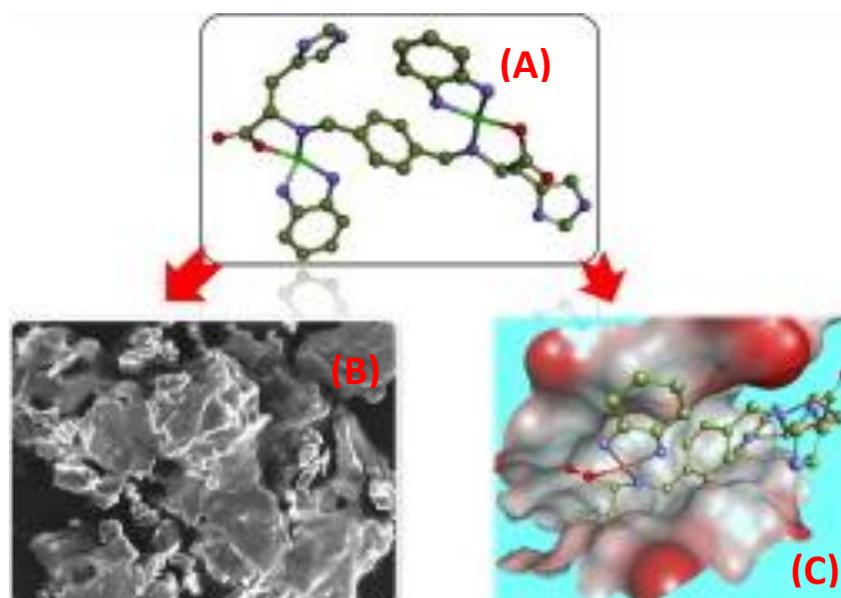


Fig. 10.(A) Base de Schiff chirale réduite par Cu (II) ou Ni(II).(B) *In vitro*; le profil de liaison d'ADN, (C) Les réactions de liaison d'ADN présentées comme rainure et de la condensation de (l) Enantiomère Cu (II) (dérivés de (l,d) histidine et terephtaldehyde).

1.5.4. Exemples des complexes bases de Schiff bidentés et leurs applications

1.5.4.1. Travaux de Shabbir *et al.* [41] [42]

Quatre nouvelles bases de Schiff dotées d'atomes donateurs O N (E)-2-((4-phénoxyphénylimino) méthyl)phénol (L₁H), (E)-2-((4-(4-biphényloxy) phénylimino) méthyl)phénol (L₂H), (E)-2-((4-(naphtalén-1-yloxy)phénylimino)méthyl) phénol (L₃H) et (E)-2-((4-(2-naphtoxy) phénylimino)méthyl)phénol (L₄H) ont été synthétisés et caractérisées (Schéma. 7).

Des études biologiques telles que celles de la cytotoxicité, l'anti-tumeur et l'inhibition des liaisons avec l'ADN ont été induites par l'action des radicaux libres hydroxyles (OH[•]). Ainsi, les différentes structures des bases de Schiff utilisées ont été testées par criblage de telle sorte à évaluer l'importance de l'activité pharmacologique de ces complexes.

La voltamétrie cyclique a été également utilisée pour estimer l'influence et le rôle de ces bases de Schiff comme molécules médicamenteuses en vue d'éviter la dégradation de l'ADN lors de l'interaction de ces deux entités. Dans ce cas, les paramètres caractéristiques des pics de potentiel et de courant d'un composé sont susceptibles provoquer un changement lors de l'addition d'ADN. Ainsi, l'interaction de l'ADN vis-à-vis du ligand base de Schiff se traduit par une variation spécifique selon leur structure moléculaire.

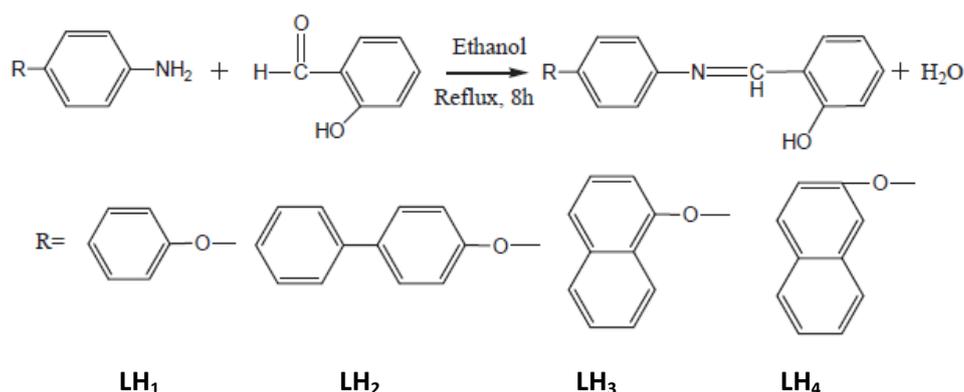


Schéma. 7. Synthèse des bases de Schiff (E)-2-((4-phénoxyphénylimino)méthyl)phénol (L₁H), (E)-2-((4-(4-biphényloxy)phénylimino)méthyl)phénol (L₂H), (E)-2-((4-(naphtalé n-1-yloxy)phénylimino)méthyl)phénol (L₃H) et (E)-2-((4-(2-naphtoxy)phénylimino)méthyl)phénol (L₄H).

La variation des pics de courant avec une concentration variable d'ADN ou avec une concentration fixe d'une base de Schiff a été utilisée pour déterminer les paramètres de liaison de façon quantitative (Fig. 11). La variation de pic du potentiel a été utilisée pour avoir une idée sur les modes d'interaction. Les résultats biologiques ont montré une activité significative dans l'inhibition vis-à-vis de la formation de tumeurs par A.

Tumefaciens sur les disques de pommes de terre. Ces composés se sont révélés également comme inhibiteurs potentiels permettant d'empêcher la production de dommages oxydatifs par l'action de l'eau oxygénée (H_2O_2) sur l'ADN de pBR322. Dans l'ensemble, ces composés ont montré un degré variable de l'activité dans tous les dosages effectués. D'autres recherches s'avèrent alors nécessaires pour explorer le mécanisme exact de ces activités biologiques pouvant présenter une utilité quelconque en vue d'investiguer les effets d'agents chimiothérapeutiques nouveaux.

En outre, on a découvert que ces composés s'interagissent avec l'ADN à travers une espèce d'une forme électrooxydée induisant une résistance suffisamment capable pour jouer le rôle d'une substance médicamenteuse.

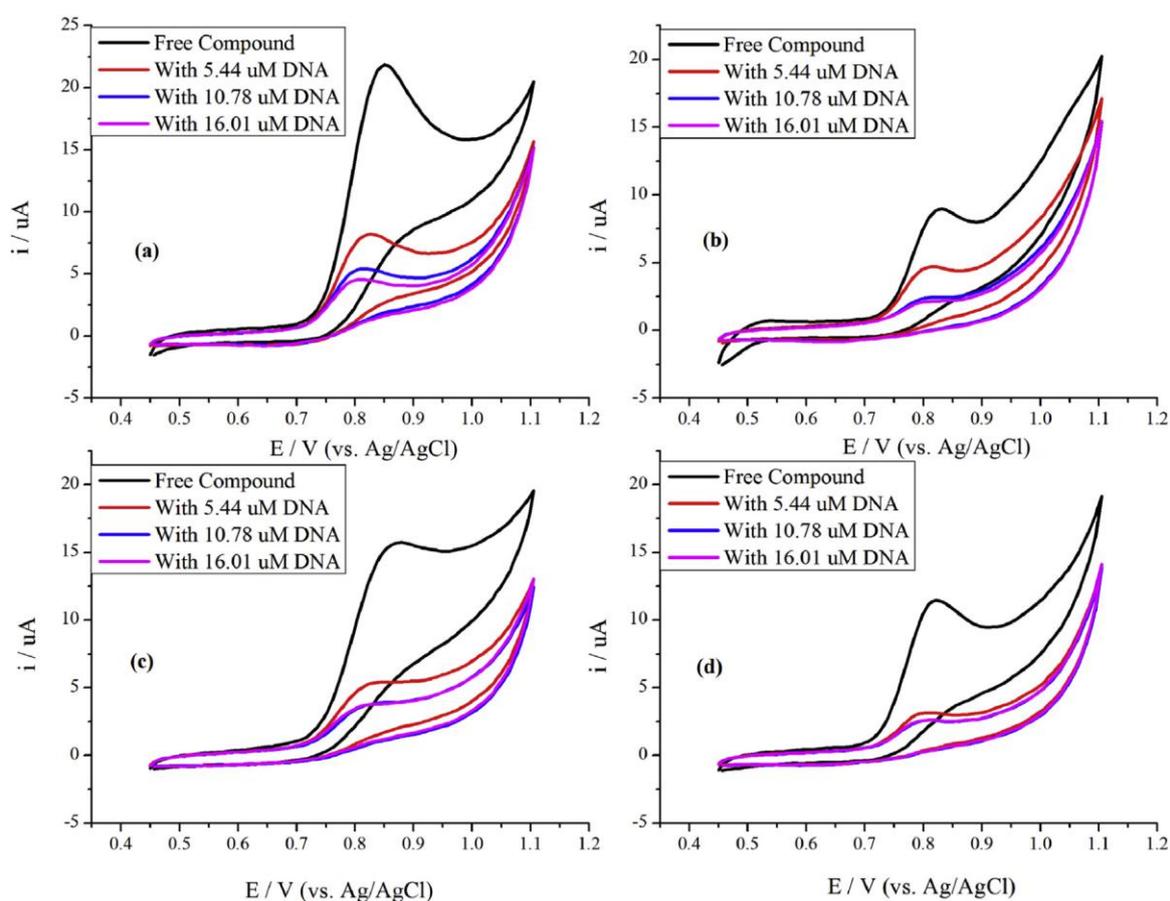


Fig. 11. Les voltampérogrammes cycliques de 2 mM H_2O/DMF (1/9; v/v) de L_1H (a), L_2H (b), L_3H (c) et L_4H (d) (—) sans ADN, (—) en présence de 5,44 mM d'ADN (—), 10,78 mM d'ADN et (—)16,01 mM d'ADN sur électrode de carbone vitreux (CV) à une vitesse de balayage de $100 mVs^{-1}$.

1.5.4.2. Travaux de Bag et al. [42]

La condensation de 2-aminoéthanol avec la 2-hydroxy-1-naphthaldéhyde produit la base de Schiff tridenté, le 1-(2-hydroxyéthylimino)méthyl)naphthalène-2-ol (Schéma 8). Cela est utilisé pour préparer le complexe mononucléaire avec le nickel (II) (Fig. 12), dans lequel la base Schiff tridentée agit comme ligand bidenté maintenant une résistance moléculaire en forme pendante jouant le rôle d'un site donneur éthanolique ($\text{—CH}_2\text{—OH}$)ou propanolique ($\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$) comme est montré dans le schéma suivant.

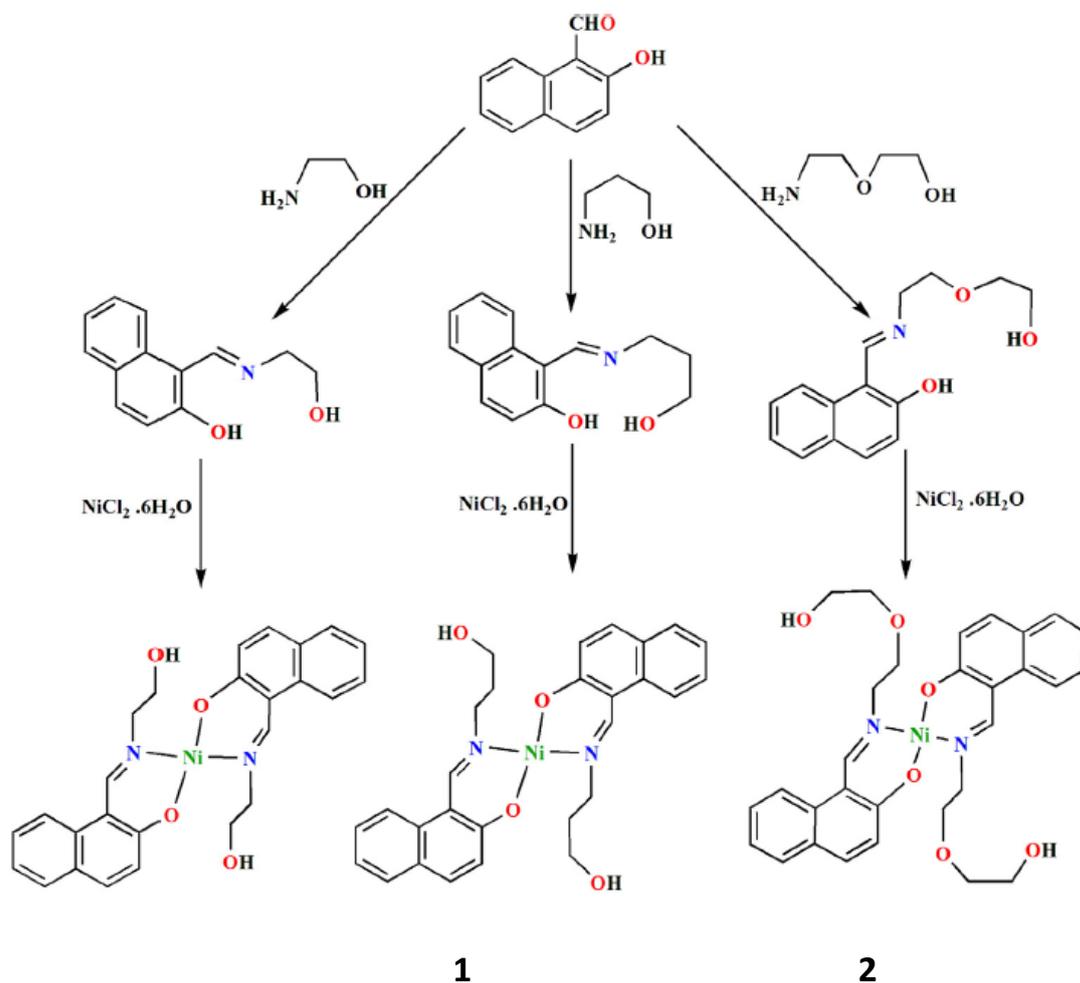


Schéma. 8. Synthèse de la base de Schiff tridentée, le 1-(2-hydroxyéthylimino)méthyl)naphthalène-2-ol et leurs complexes de nickel Ni(II) **1** et **2**.

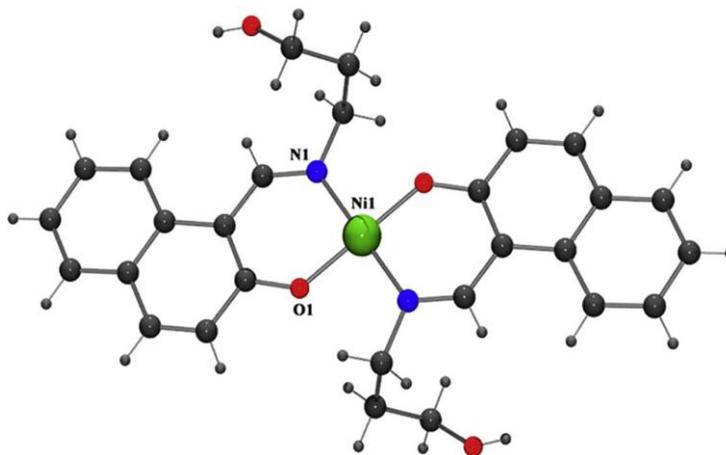


Fig. 12. Vue en perspective du complexe centrosymétrique $[\text{Ni}(\text{L}_1)_2]$ (**1**).

1.5.4.3. Tavaux de Grivani et al. [45]

Récemment, ce groupe de chercheurs a caractérisé deux nouvelles familles de ligands bases de Schiff ON, dérivés du salicylaldéhyde avec du bromhydrate de 2-bromoéthylammonium et du chlorhydrate de 2-chloréthylammonium. Dans ce travail, les auteurs ont étudié l'activité catalytique de leurs complexes de vanadium dans l'époxydation des alcènes tel que le cyclooctène par cinq complexes de base de Schiff coordonnés au vanadium (IV) de VOL₁ (**1**) et de VOL₂ (**2**). Ces réactions d'oxydation ont été réalisées suivant le processus catalytique résumé dans le cycle illustré ci-dessus [43-45].

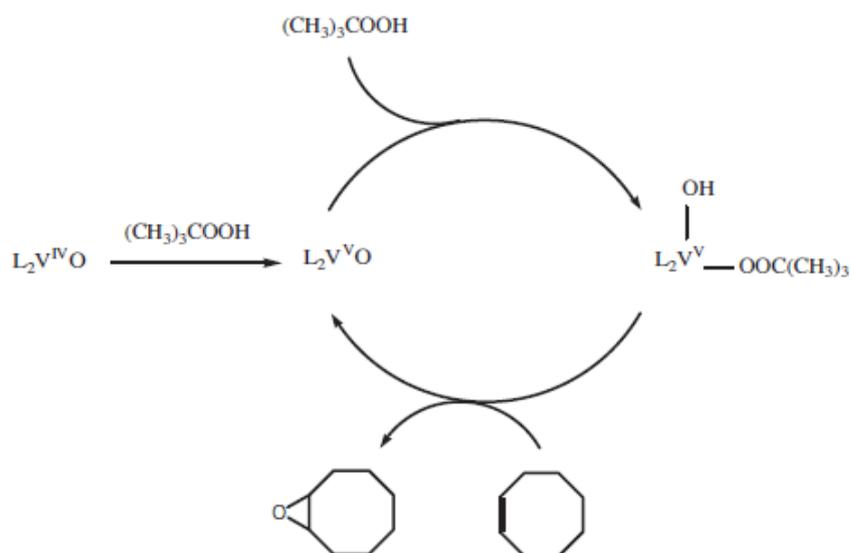


Schéma. 9. Mécanisme proposé pour l'époxydation du cyclooctène par VOL₂

Notons aussi que ces auteurs ont également étudié de façon quantitative les différents paramètres en variant les concentrations des complexes en vue de déterminer la quantité optimale en catalyseur afin d'aboutir au meilleurs rendement de la réaction de l'époxydation du cyclooctène (Voir la Fig. 13 donné ci-après).

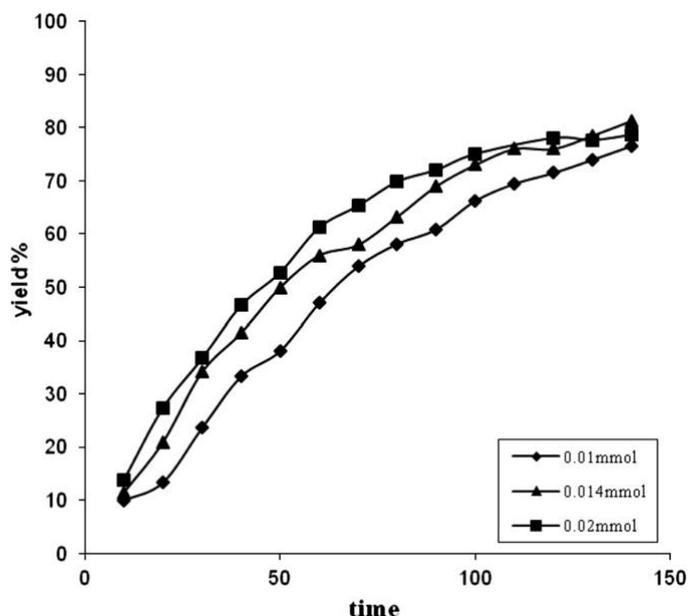


Fig. 13. L'effet de la quantité de complexe Vanadyl-base de Schiff VOL₂ dans l'époxydation du cyclooctène avec CHCl₃ comme solvant en présence de TBHP. Conditions de réaction: 5 mL de solvant, 0,5 mmol de cyclooctène, 1,5 mmol de TBHP et 0.01, 0.014 et 0.02 mmol de complexe de VOL₂.

1.5.4.4. Travaux de Khalaji et al. [46]

Récemment, Khalaji et al. a décrit de nouvelles des structures base de Schiff de type cristallin des mon- et di-nucléaires de complexe de cuivre. Ensuite, ces complexes ont pu être reliés les uns aux autres par un pont à l'aide de l'atome de l'iode qui est aussi à son tour relié aux centres métalliques (l'atome de cuivre). Ceci a donné naissance aussi à un polymère cristallin de forme polymérique monodimensionnelle comme est le cas d'une forme polymérique du complexe de cuivre [Cu((NO₂ba)₂en)(μ-I)]_n (1) (Fig. 13). Ces structures polymériques génèrent finalement une sorte de fils moléculaires [46-48].

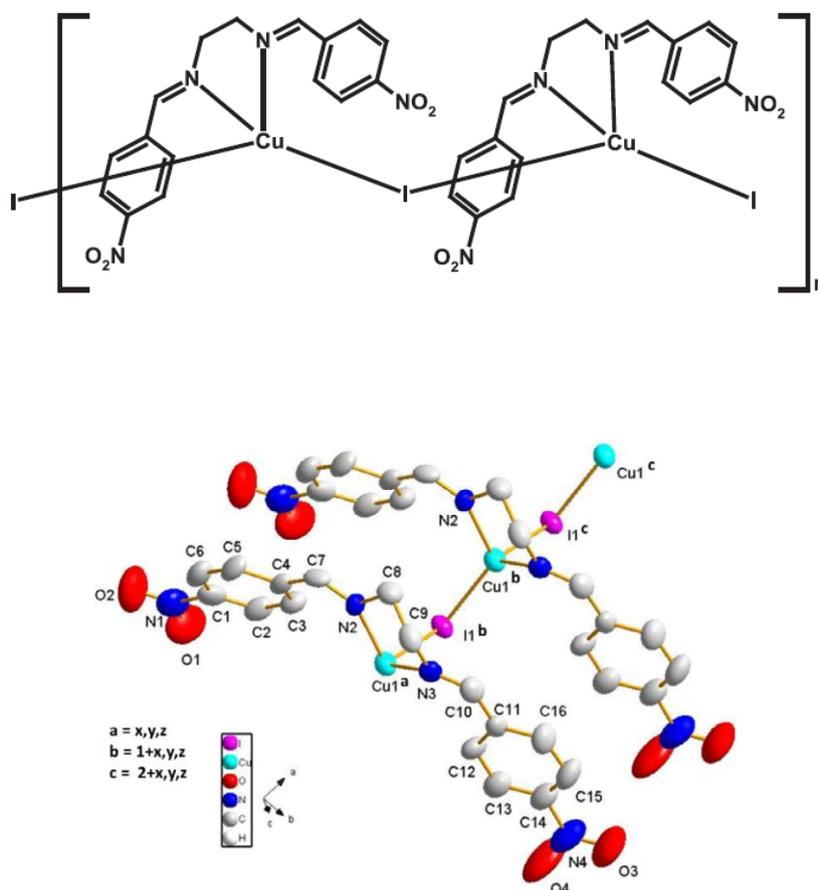


Fig. 13. Polymère de complexe de cuivre (I) monodimensionnel (1).

1.5.4.5. Travaux de Saha *et al.*

Concernant les travaux de recherche rapportée par ces auteurs, on note qu'ils ont adopté l'approche de Girvani *et al.* [46] pour synthétiser leurs complexes. Le ligand (E)-[2-bromoéthyl]imino]méthyl]-6-méthoxyphénol (LH) a été utilisé dans la synthèse d'un complexe de nickel(II)/ [(L)₂Ni(H₂O)₂Br₂] (1) (L = 9-méthoxy-2,3-dihydro-1,4-benzoxazépine). Le complexe (1) conduit à la formation du complexe de nickel [(3-(NH₂-Py))₄Ni(H₂O)₂]Br₂ 2(CH₂Cl₂) après traitement avec la 3-aminopyridine par une réaction de substitution sur le ligand LH (Schéma. 10) [49-50] [50].

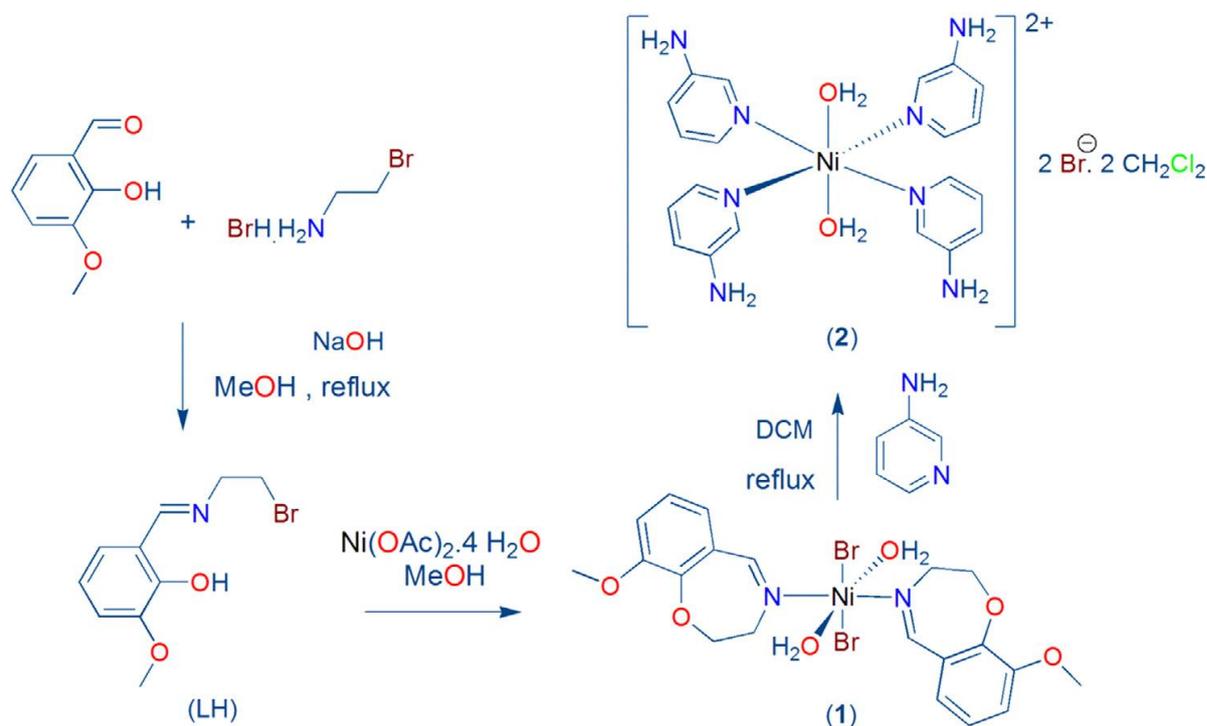


Schéma. 10. Synthèse de 2-((E)-[2-bromoéthyl]imino)méthyl}-6-méthoxyphénol (LH) et leur complexe de nickel (II) (1) et (2).

1.6. Conclusion

L'aisance et la facilité d'accès aux ligands bases de Schiff ainsi qu'à leurs complexes de métaux de transition a ouvert de nombreuses pistes de recherche qui peuvent mener à des horizons variés. Ceci a permis, d'une part, de démontrer l'utilité de ces composés dans différentes applications comme cela a été précédemment mis en exergue.

D'autre part, il est presque établi que le design structural a offert une opportunité certaine aux chercheurs afin de mettre au point des synthèses sur mesure par rapport à l'application désirée ce qui assuré en grande partie le succès de la majorité des applications mises en œuvre.

Références bibliographiques

- [1] R. H. Holm, G. N. Everett, A. Chakravorty, *Prog. Inorg. Chem.* **1966**, 7, 83.
- [2] R. H. Holm, M. J. O'Connor, *Prog. Inorg. Chem.* **1971**, 14, 241.
- [3] R.H. Holm, G.N. Everett, A. Chakravorty, *Prog. Inorg. Chem.* **1966**, 7, 83.
- [4] J.P. Costes. *Bulletin de la Société Chimique de France.* **1986**, 1, 78.
- [5] J.P. Costes, F. Duhan, M.B. Fernandez Fernandez, M.I. Fernandez Garcia, A.M. Garcia Deibe, J. Sanmartin, *Inorg. Chim. Acta.* **1998**, 274, 73.
- [6] Streetwise, A.; Heathcock, C. H.; Kosower, E. M., Ed. 4th. Prentice hall. New Jersey USA. **1998**.
- [7] R.J. Burt, G.J. Leigh, C.J. Pickett; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 940.
- [8] S. Dutta, A. Chakravorty, *Polyhedron*, **1994**, 13, 1811.
- [9] L.G. Armstrong, L.F. Lindoy, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1974**, 10, 349.
- [10] T.A Alsalm, J. S Hadi, O.N Ali, H.S Abbo, S.J.J. Titinchi, *Chem. Cent. J.* **2013**; 7: 3
- [11] N.E. Borisova, M.D. Reshetova, Y.A. Ustynyuk. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 46.
- [12] P. Pfeiffer, E Breith, E. Lubbe et T.Tsumaki, *Ann. Chem. Pharm.* **1933**, 503, 84.
- [13] P. Pfeiffer, et H. Pfitzinger, *J. prakt, Chem.* **1936**, 145, 243.
- [14] P. Pfeiffer, T. Hesse, H. Pfitzinger, W. Scholl, H. Thielert, *J. prakt. Chem.* **1937**, 49, 217.
- [15] P. Pfeiffer, H. Thielert, *Chem. Ber.* **1938**. 71, 119.
- [16] P. Pfeiffer, H. Thielert, H. Glaser, *J. prakt. Chem.* **1939**, 152, 145.
- [17] P. Pfeiffer, H. Krebs, *J. Prakt. Chem.* **1940**, 155, 77.
- [18] P. Pfeiffer, S. Saure, *Chem. Ber.* **1941**, 74, 935.
- [19] P. Pfeiffer, W. Offerman, H. Werner, *J. Prakt. Chem.* **1942**, 159, 313.
- [20] H. Thielrt, P. Pfeiffer, *Chem. Ber.* **1938**, 71, 1399.
- [21] M.H. Habibi, M. Montazerozohori, K. Barati, R.W. Harrington, W. Clegg, J-H. Choi, *Anal. Sci.* **2007**, 23, 117; The Japan Society for Analytical Chemistry.
- [22] A.M. Atria, Y. Moreno, E. Spodine, M.T. Garland et R. Baggio, *Inorg. Chim. Acta.* **2002**, 1, 335.
- [23] C.J. Sanders et P.N. O'Shaughnessy, P. Scott, *Polyhedron*, **2003**, 22, 1617.
- [24] B. Ji, X. Wang, X. Han, G. Qu. *Anal. Sci.* **2007**, 23, 93; The Japan Society for Analytical Chemistry.
- [25] S. Bhunia, S. Koner, *Polyhedron* **2011**, 30, 1857.
- [26] S.H. Kazemi, R. Mohamadia, *Electrochim. Acta.* **2013**, 109, 823.
- [27] E.E. Shehata, M.S. Masoud, E.A. Khalil, A.M. Abdel-Gaber, *J. Mol. Liq.* **2014**, 194, 149.
- [28] C.S. Martin, T.R.L. Dadamos, M.F.S. Teixeira, *Sens. Actuator B-Chem.* **2012**, 175 111.
- [29] M.H. Mashhadizadeh, I. Sheikhshoaie, S. Saeid-Nia, *Sens. Actuators B-Chem.* **2003**, 94, 241.

- [30] J-W. Lu, Y-H. Huang, S-I. Lo, H-H. Wei, *Inor. Chem. Commun.* **2007**, *10*, 1210.
- [31] K. Das, A. Datta, S. Roy, J. K. Clegg, E. Garribba, C. Sinha, H. Kara, *Polyhedron* **2014**, *78*, 62.
- [32] A. Ourari, D. Aggoun, L. Ouahab, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.* **2014**, *446*, 190.
- [33] E.N. Jacobsen, W. Zhang, A.R. Muci, J.R. Ecker, L. Deng, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7063.
- [34] E. B. Bauer, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3153.
- [35] E. Szłyk, M. Barwiolek, R. Kruszynski, T-J. Bartczak, *Inorg. Chim. Acta.* **2005**, *358* 3642.
- [36] P. Rathelot, P. Vanelle, M. Gasquet, F. Delmas, M.P. Crozet, P. Timon-David, J. Maldonado, *Eur. J. Med. Chem.* **1995**, *30*, 503.
- [37] L.B. Rice, *Biochem. Pharmacol.* **2006**, *71*, 991.
- [38] W. Rehman, M.K. Baloch, B. Muhammad, A. Badshah, K.M. Khan, *Chin. Sci. Bull.* **2004**, *49*, 119.
- [39] D. Sriram, P. Yogeewari, N.S. Myneedu, V. Saraswat, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2006**, *16*, 2127.
- [40] I. Yousuf, F. Arjmand, *J. Photochem. Photobiol.* **2016**, *164*, 83.
- [41] M. Shabbir, Z. Akhter, I. Ahmad, S. Ahmed, H. Ismail, B. Mirza, V. McKee, M. Bolte, *J. Mol. Struct.* **2016**, *1116*, 84.
- [42] S. Bag, P.K. Bhaumik, S. Jana, M.Das, P. Bhowmik, S. Chattopadhyay, *Polyhedron*, **2013**, *65*,229.
- [43] G. Grivani, A.D. Khalaji, V. Tahmasebi, K. Gotoh, H. Ishida, *Polyhedron*, **2012**, *31* 265.
- [44] G. Grivani, G. Bruno, H.A. Rudbari, A.D. Khalaji, P. Pourteimouri, *Inorg. Chem. Commun.* **2012**, *18* 15.
- [45] G. Grivani, V. Tahmasebi, A.D. Khalaji, K. Fejfarová, M. Dušek, *Polyhedron*, **2013**, *51*, 54.
- [46] A.D. Khalaji, G. Grivani, M. Seyyedi, K. Fejfarova, M. Dusek, *Polyhedron*, **2013**, *49*, 19.
- [47] A.D. Khalaji, S.J. Peyghoun, A. Akbari, N. Feizi, M. Dusek, V. Eigner, *Polyhedron* **2016**, *119*, 429.
- [48] A.D. Khalaji, S.J. Peyghoun, A. Akbari, N. Feizi, M. Dusek, V. Eigner, *J. Mol. Struct.* **2017**, *1127*, 511.
- [49] S. Saha, R. K. Kottalanka, P. Bhowmik, S. Jana, K. Harms, T. K. Panda, S. Chattopadhyay, H. P.Nayek, *J. Mol. Struct.* **2014**, *1061*, 26-31.
- [50] S. Saha, A. Sasmal, C.R. Choudhury, C.J. Gómez-Garcia, E. Garribba, S. Mitra, *Polyhedron*, **2014**, *69*, 262.

**Chapitre 2 : SYNTHÈSES ET
CARACTÉRISATIONS
STRUCTURALE DE LH, NiL₂,
CuL₂**

2.1. Introduction

L'utilisation des agents chélatants en chimie de coordination tels que les ligands bases de Schiff tétradentés, faisant intervenir quatre atomes donneurs (NNOO) comme dans les H₂Salen, ont suscité l'intérêt de nombreux chercheurs durant les deux dernières décennies [1-5]. Par contre, des structures similaires avec seulement deux atomes donneurs (NO) connues, comme de ligands bases de Schiff bidentés (NO) sont moins étudiés. Ces ligands bidentés lorsqu'ils présentent une fonction chlorure C-Cl ou bromure C-Br dans la chaîne aliphatiques en plus du groupe fonctionnel azométhine (ou la fonction imine) peuvent être considérés comme agents précurseurs potentiels. Ces produits peuvent être impliqués dans des réactions de substitutions nucléophiles pour former des nouvelles entités électro-polymérisables telles que les résidus aniliniques, pyrroliques et thiophéniques [6-9]. Le Schéma 1. présente une variété de monomères électropolymérisables pouvant conduire à de nouveaux matériaux d'électrode comme est résumé dans le schéma 11 donnés ci-après.

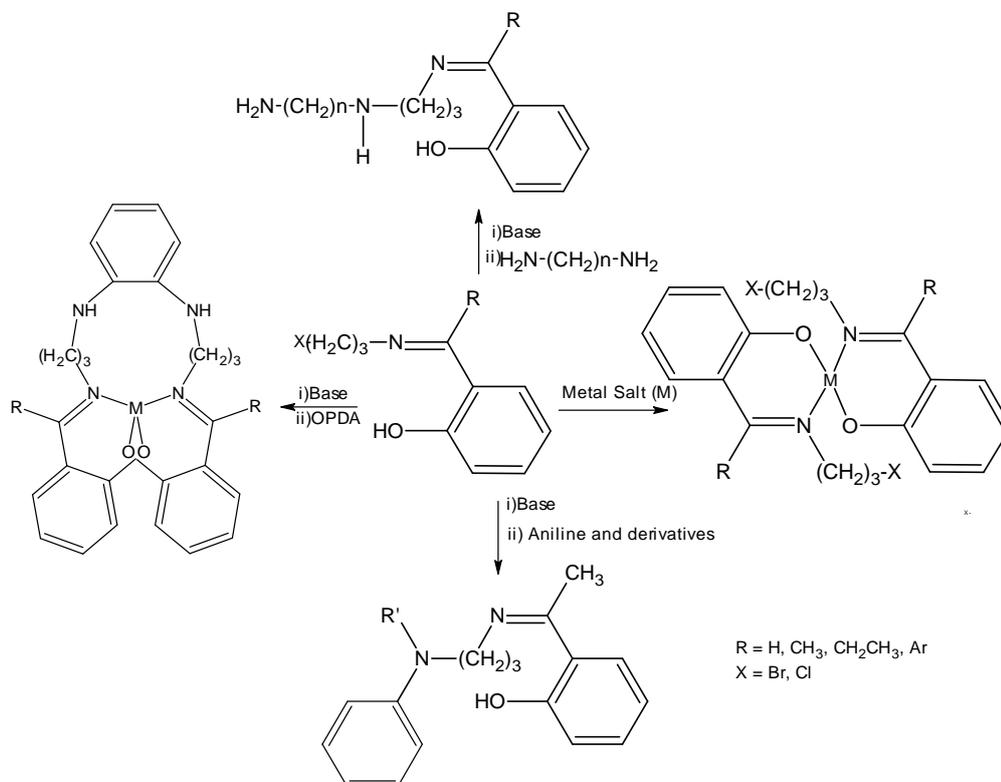


Schéma 11. Différentes voies réactionnelles pour l'obtention des nouveaux monomères électro-polymérisables.

L'électrodéposition de ces ligands bidentés ou leurs complexes avec des métaux de transition sur des surfaces d'électrodes classiques comme le platine, l'or et le carbone vitreux mènent à la formation des nouvelles surfaces plus actives et plus sélectives d'un point de vue électrochimique. Ceci leur permet d'être impliquées dans des applications intéressantes dans divers domaines d'électrochimie.

Dans cette partie, nous allons présenter une nouvelle méthode pour préparer un nouveau ligand base de Schiff (2-*{(E)-[3-bromoproyl] imino}methyl*}-phenol)/LH et ses complexes correspondants comme le complexe du nickel NiL₂ et celui du cuivre CuL₂ qui sont considérés comme produits de départ, précurseurs potentiels permettant d'accéder à des motifs électropolymérisables comme cela est illustré ci-dessous. Les produits issus de ces synthèses ont été identifiés au moyen des méthodes spectroscopiques classiques à savoir: la spectrophotométrie infrarouge (FT-IR), la spectrophotométrie ultraviolet et visible (UV-Vis), la résonance magnétique nucléaire du proton (RMN¹H) et du carbone treize (RMN¹³C) ainsi qu'une étude cristallographique, mise en œuvre pour les ligands et complexes étudiés sous forme de monocristaux.

2.2. Partie expérimentale

2.2.1. Synthèse

2.2.1.1. Ligand base de Schiff (2-*{(E)-[3-bromoproyl] imino}methyl*}-phenol) / LH

La synthèse de ligand LH bidenté est inspirée des travaux de Parchar et *al.*[10] (Schéma. 12). Lors de la préparation de ce ligand, on introduit 221 mg (1 mmole) de sel d'amine de (2-bromopropylamine hydrobromée) que l'on dissout, en présence de 55.65 mg de Na₂CO₃ (0.525 mmole avec un excès 5%) dans 10 ml d'éthanol absolu, placés dans un ballon à deux tubulures et surmonté d'un réfrigérant. Une solution d'éthanol absolu contenant 122 mg (1 mmole) du salicylaldéhyde (2-hydroxybenzaldéhyde) sont ajoutés goutte à goutte à l'aide d'une pipette pasteur au mélange réactionnel.

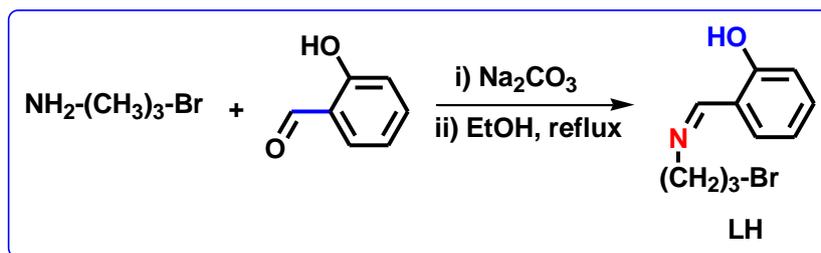


Schéma 12. Voie réactionnelle de la synthèse du ligand base LH.

Le mélange réactionnel, soumis ensuite à une atmosphère d'azote, est porté à 60°C sous agitation continue. Le mélange réactionnel, initialement de couleur blanche, évolue vers une coloration jaunâtre qui confirme la formation du produit attendu. A la fin de la réaction, une filtration simple de la solution finale suivie par l'évaporation totale de l'éthanol. Ainsi, une fraction d'huile visqueuse ayant une couleur orange-jaunâtre est obtenue avec un rendement de 82 %.

2.2.1.2. Complexes du ligand base de Schiff NiL₂ et CuL₂

Les deux complexes base de Schiff NiL₂ et CuL₂ ont été synthétisés selon la méthode décrite dans les travaux d'Akitsu *et al* [11] (Schéma. 13).

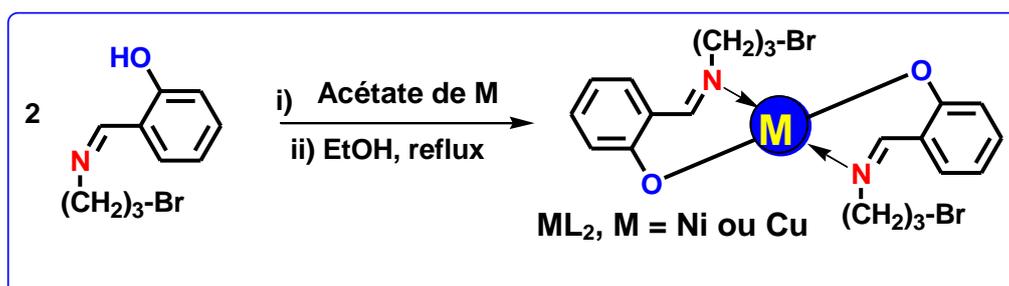


Schéma 13. Voie réactionnelle de la synthèse des complexes base de Schiff NiL₂, et CuL₂.

On introduit dans un ballon de capacité 50 mL, 10 mL d'éthanol absolu dans lequel on a préalablement placé 215 mg (1 mmole) de ligand (LH). A cette solution orange-jaunâtre, on procède à l'ajout d'une solution de 10 mL d'éthanol contenant, 126 mg (0.5 mmol) d'acétates de nickel di-hydratés (Ni(CH₃COO)₂, 2H₂O) pour le cas de la préparation du complexe de nickel NiL₂.

Le mélange réactionnel est ensuite chauffé pendant deux heures sous atmosphère d'azote (N₂) pour donner un précipité de couleur verte que l'on récupère par une simple filtration, qui est lavé par l'éthanol froid puis par l'éther diéthylique et enfin séché sous vide à température ambiante. Des cristaux verts sont ainsi obtenus pour le complexe de nickel (NiL₂) avec un rendement (NiL₂) de 78 %. La température de fusion de ces cristaux a été mesurée sur un banc de Kofler, elle est de 160 °C. Le précipité est repris dans un volume approprié d'acétone en vue de préparer les monocristaux désirés pour la diffraction de rayons X.

Lorsqu'il s'agit de la préparation du complexe de cuivre (CuL₂), on ajoute plutôt 101 mg (0.5 mmol) d'acétate de cuivre mono-hydraté (Cu(CH₃COO)₂, H₂O) tout en suivant une procédure expérimentale parfaitement similaire à celle du complexe de nickel. Dès que le précipité du complexe de cuivre est obtenu. Son rendement a été estimé à 70% sur la base du nombre de mole du sel métallique comme cela a été précédemment appliqué pour le complexe de nickel. La température de fusion de ce complexe de cuivre est de 120 °C. Les monocristaux désirés ont été obtenus dans les mêmes conditions expérimentales employés pour le complexe de nickel NiL₂.

2.2.2. Analyses

Les spectres d'absorption UV-Visible ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre UNICAM UV 300. La cellule d'étude est quartz, et de 1 cm d'épaisseur. Les spectres électroniques ont été tracés dans l'intervalle de 200 à 900 nm.

Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur un appareil PERKIN ELMER type SPECTROM série FTIR à transformée de Fourier en utilisant des pastilles de KBr dans lesquelles est dispersé notre produit (concentration 3% dans 150 mg de KBr) sous une pression de 7 kN.

Les spectres de résonance magnétique nucléaire du proton et du carbone treize (RMN 1H et 13C) ont été respectivement enregistrés sur un appareil type Bruker à 250 MHz et à l'université de Constantine. Les déplacements chimiques sont donnés en ppm dans l'ordre décroissant et les constantes de couplage sont données en Hz.

La multiplicité des signaux est donnée avec l'abréviation s (singlet), d (doublet), t (triplet), q (quadruplet), et m (multiplet).

2.2.1.1. Ligand base de Schiff LH [C₁₀H₁₁ONBr]

- *Spectrophotométrie UV-Visible*

Le spectre électronique UV de ce composé enregistré dans le DMF (Fig. 14) avec une concentration 10⁻⁵ mole.L⁻¹ présente une bande caractéristique à la longueur d'onde $\lambda_{\text{max}} = 319$ nm d'une absorbance de 1.137 ou $\epsilon = 1.14 \times 10^5$ dm³.mol⁻¹.cm⁻¹.

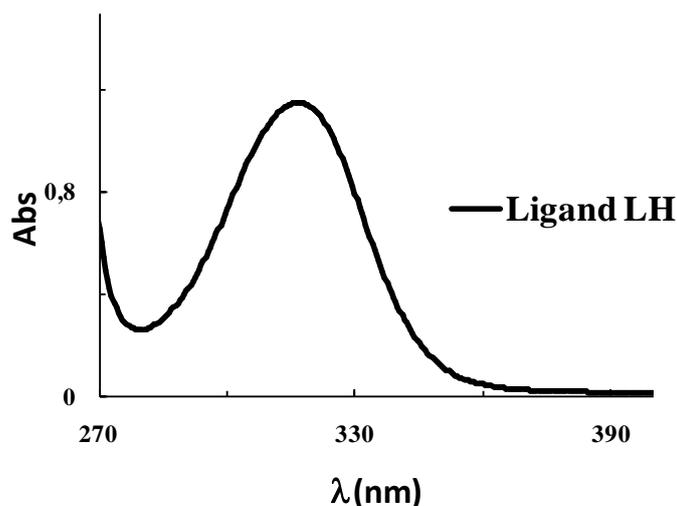


Fig. 14. Spectre UV-Vis du ligand base de Schiff LH dans le DMF à concentration de 10⁻⁶ mol.L⁻¹).

- *Spectrophotométrie IR*

Le spectre IR enregistré en phase solide en forme de pastille de KBr utilisé comme solvant. Les bandes de vibrations caractéristiques du ligand sont rassemblées dans le tableau suivant :

Tableau 2. Bandes caractéristiques FT-IR du ligand base de Schiff LH (Pastilles KBr, L : Large, F : Forte, M : Moyenne).

Groupe- ment Fonctionnel	Nombre d'onde $\bar{\nu}$ (cm⁻¹)	Intensité de l'absorbance
C-OH	3419	L
-CH ₂ ($\bar{\nu}_{as}$)	2926	F
-CH ₂ ($\bar{\nu}_s$)	2872	F
C=N	1635	F
C=CH	1541	F
CH ₂	1475	M
C=CH(arom)	1456	M
CH ₂ (déformation)	667	M

- **Spectroscopie RMN**
- **RMN du proton (¹H)**

Le spectre RMN¹H du ligand LH (Fig. 14) présente les différentes valeurs des déplacements chimiques (δ en ppm). Les lettres de **a** à **f** correspondent à la numérotation des différents protons existants dans la structure du ligand (Fig. 16(A)):

- $\delta^H_a = 13.62$ pap (s, **O-H**)
- $\delta^H_b = 7.1$ à 7.4 ppm (m, **Arom**)
- $\delta^H_c = 8.45$ ppm (s, **H-C=N**)
- $\delta^H_d = 3.59$ ppm (t, **C=N-CH₂**)
- $\delta^H_e = 3.87$ ppm (t, **CH₂Br**)
- $\delta^H_f = 2.32$ ppm (m, **C=N-CH₂-CH₂-CH₂Br**)

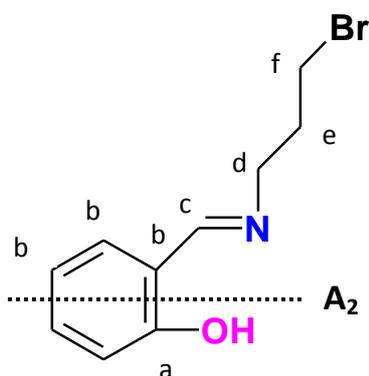
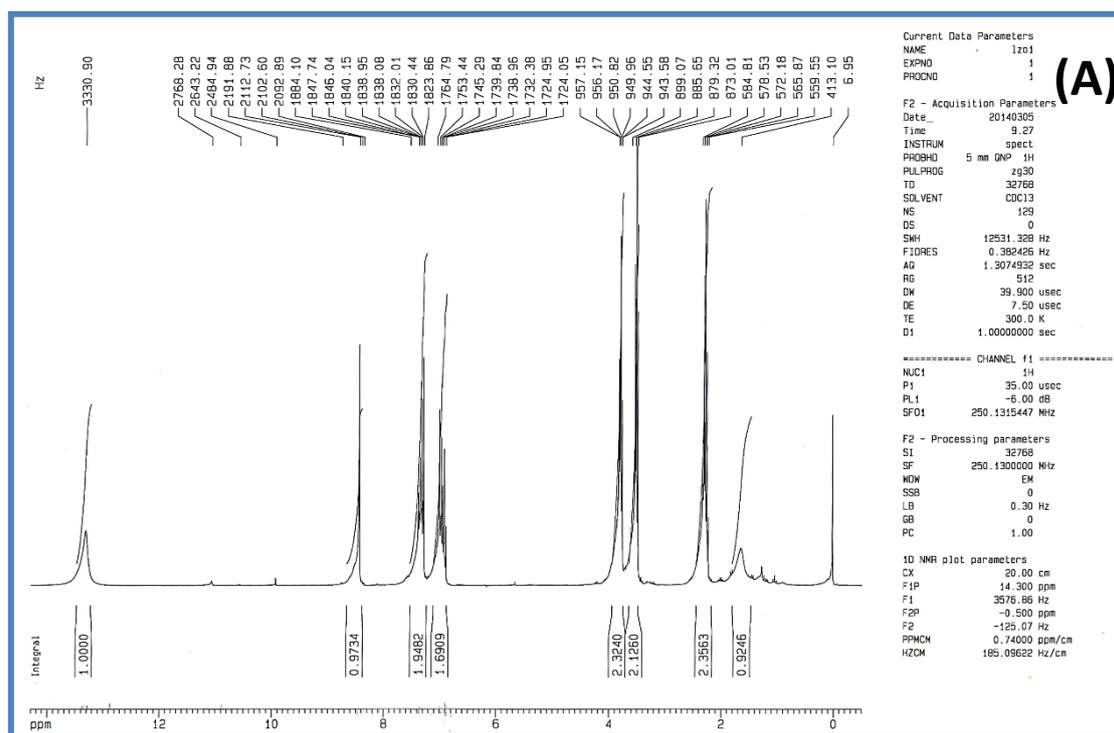


Fig. 15. Ligand base de Schiff LH.

• RMN du carbone (¹³C)

Dans le spectre RMN¹³C du ligand LH (Fig. 16(B)) la région des atomes de carbone du noyau aromatique (C=C) apparaît entre 117 et 161.625 ppm (⁶C), le carbone respectivement des liaisons CH₂Br, -CH₂-, CH₂-N, apparaissent à 31.275 ; 33.095, et à 57.215 ppm et enfin du groupement l'azoméline situé à 166.970 ppm. Ces pics observés dans le spectre confirment le nombre d'atomes de carbone de la structure étudiée.

δ_{CH_2} 31.275 ppm (-CH₂-). δ_{Carom} 117.113, 118.847, 131.512, 132.526 ppm (C=C)
 $\delta_{\text{CH}_2\text{Br}}$ 33.095 ppm (CH₂Br). δ_{Carom} 161.625 ppm (C-OH).
 $\delta_{\text{N-CH}_2}$ 57.215 ppm (N-CH₂). δ_{Carom} 166.970 ppm (C=N).



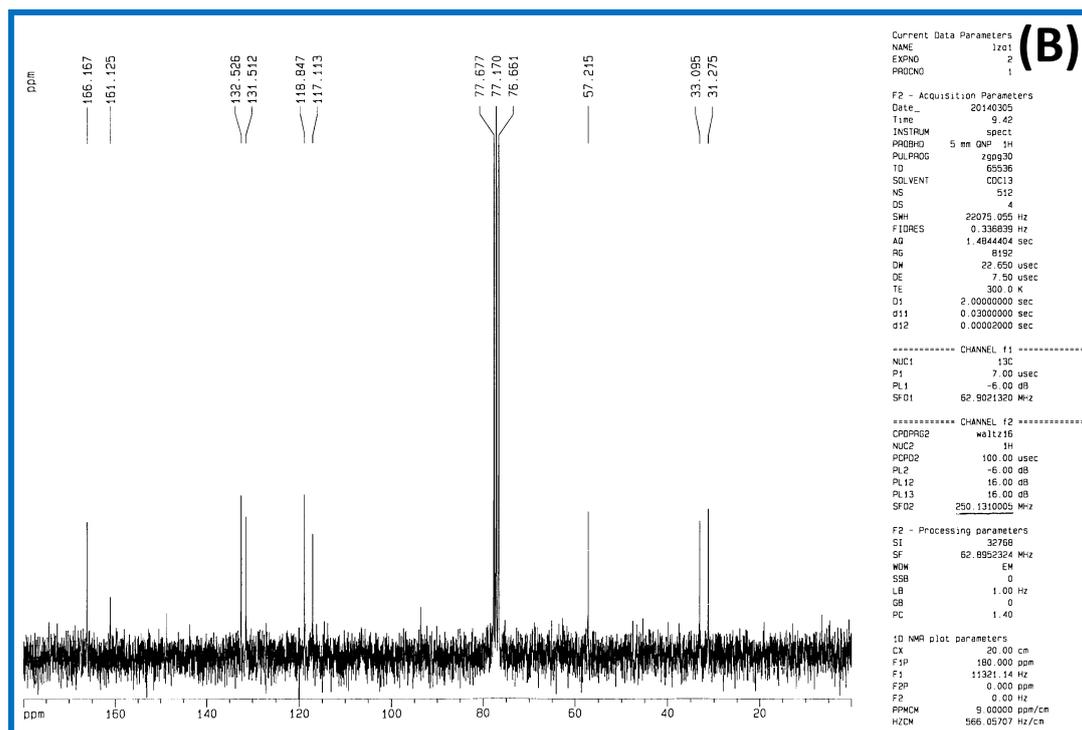


Fig. 16. Spectre RMN¹H (A) et le Spectre RMN¹³C du ligand base de Schiff LH.

2.2.1.2. Complexe de nickel NiL₂ ; [NiC₂₀H₂₀O₂N₂Br₂]

- *Spectrophotométrie UV-Vis*

Le spectre électronique UV du complexe NiL₂ dans enregistré dans le DMF avec une concentration 10⁻⁵ mol. L⁻¹ (Fig. 17) présente les bandes caractéristiques comme suit :

$$\lambda_{\max} \text{ (nm)} (\epsilon_{\max}, \text{ (dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})) = 619 (2.3 \times 10^3), 419 (1.336 \times 10^5), 329 (2.593 \times 10^5).$$

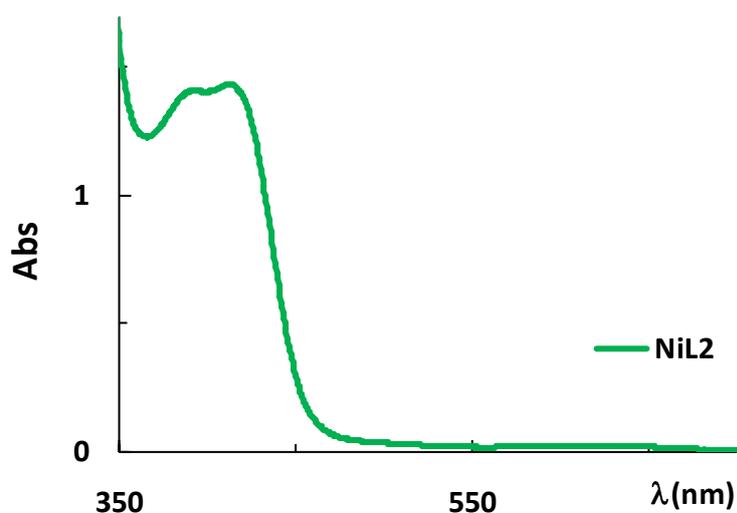


Fig. 17. Spectre UV-Vis du complexe de nickel NiL₂ dans le DMF à concentration de 10⁻⁵ mol.L⁻¹ (changer l'échelle à 350vrs 600).

- *Spectroscopie IR*

Les modifications que l'on peut observer sur les bandes caractéristiques du ligand après complexation sont rassemblées dans le tableau suivant :

Tableau 3 : Bandes caractéristiques IR du complexe du nickel NiL₂.

Groupement Fonctionnel	Nombre d'ondes $\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	Intensité de d'absorbance
-CH ₂	2922	L
C=N	1607	F
C=C	1544	M
C-H (Ar)	1450	M
C-O	1333-1215	F
C-Br	717	M
Ni(ii)-O	568	F
	534	M

2.2.1.3. Complexe de cuivre CuL₂ ; [CuC₂₀H₂₀O₂N₂Br₂]

• *Spectrophotométrie UV-Visible*

Le spectre électronique UV du complexe CuL₂ dans le DMF à concentration 10⁻⁵ mol.L⁻¹ (Fig. 17) présente les bandes caractéristiques comme suit : λ_{max} (nm) (ε_{max}, (dm³.mol⁻¹.cm⁻¹)) = 304 (7.52 x 10⁵), 364 (8.55 x 10⁵).

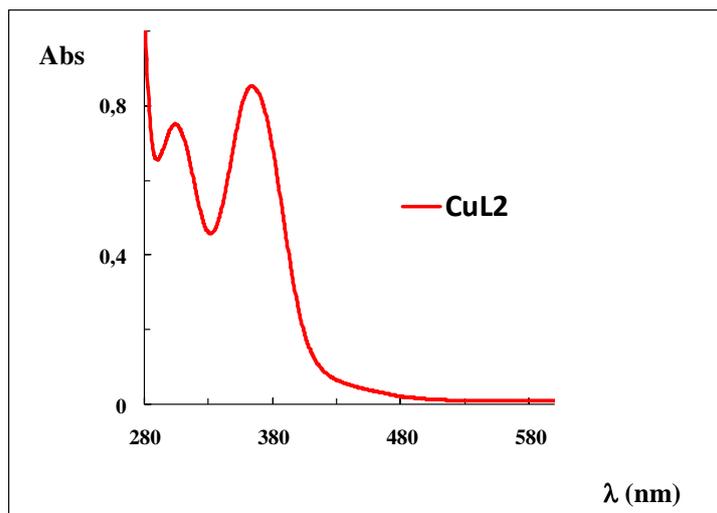


Fig. 17. Spectre UV-Vis du complexe de cuivre CuL₂ dans le DMF à concentration de 10⁻⁶ mol.L⁻¹.

• *Spectrophotométrie IR*

Les modifications que l'on peut observer sur les bandes caractéristiques du ligand après complexation avec le cuivre sont rassemblées dans le tableau 6.

Tableau 4. Bandes caractéristiques IR du complexe CuL₂.

Groupement Fonctionnel	Nombre d'ondes ν (cm ⁻¹)	Intensité de d'absorbance
CH ₂	2949 et 2864	L
C=N	1607	F
C=C	1544	M
C-N	1450	M
C-O	1333 et 1215	F
C-Br	717	M
Cu(ii)-O	568	F
Cu(ii)-N	534	M

2.2.2. Diffraction par rayon-X des complexes NiL₂ et CuL₂

Les complexes obtenus de nickel (NiL₂) et de cuivre de (CuL₂) ont été recristallisé dans une solution d'acétone (CH₃COCH₃) sous un chauffage doux. Les solutions d'acétone/CuL₂ et d'acétone/NiL₂ sont refroidies lentement (24 Heures) afin d'assurer une meilleure germination et la croissance des monocristaux. L'obtention de ces monocristaux pour les deux complexes préparés nous a permis de déterminer les structures moléculaires par diffraction des rayons X (DRX) à l'aide d'un diffractomètre. Nous avons pu ainsi avoir la géométrie de leurs structures moléculaires qui nous a guidé à connaître déduire la structure du ligand après la complexation, ainsi que la nature des atomes coordinants (L'oxygène de la fonction hydroxyle et l'azote de la fonction imine).

Les structures cristallographiques ont été déterminées après traitement de l'ensemble des données de diffraction des complexe, par les méthodes directes au moyen du programme SIR2002 [12] et après une série d'affinement par la méthode des moindres carrés grâce au programme SHELXL-97 [13] par l'utilisation des matrice – intégrales de moindre-carré affinées par WinGX [14].

2.3. Résultats et discussion

2.3.1. Caractérisation spectroscopique de LH, NiL₂ et CuL₂

2.3.1.1. Spectrophotométrie UV-Vis

Le ligand LH présente une bande d'absorption caractéristique intense à 319nm qui peut être attribuée à la transition $n \rightarrow \pi^*$ du groupe azométhine C=N (Fig. 51). Pour le complexe de nickel, NiL₂, la bande d'absorption à 419 nm est attribuée par la bande de Soret [15] qui suggère que le nickel est effectivement coordonné avec le ligand base de Schiff LH [16, 17]. L'apparition de la bande à 619 nm démontre la présence de transitions électroniques du type d-d qui sont généralement caractérisées par de faibles intensités d'absorption en UV-Vis [18, 19].

Par la même analogie de raisonnement vis-à-vis du spectre UV-Vis du complexe de cuivre. On peut confirmer la coordination par l'apparition d'une nouvelle bande

d'absorption dû au transfert de charge ligand-métal (TCLM) caractéristique, couramment exprimée par bande de Soret[15-17].

2.3.1.2. Spectrophotométrie FT-IR

Le spectre IR du ligand LH présente une bande de vibration d'une intensité moyenne observée sous forme d'un massif centré à 3436 cm⁻¹, caractéristique du groupement O-H. Celle-ci est suivie par une autre à 3050 cm⁻¹ correspondant aux bandes d'absorption C-H aromatiques. Autres bandes observées à 2934 cm⁻¹ et correspondant au C-H aliphatiques comme bandes asymétrique et symétrique. Enfin une bande intense du groupement imine (C=N) a été observée vers 1634 cm⁻¹. La bande intense à 1455 cm⁻¹ est attribuée à la vibration de valence de (C-H) aromatique. La déformation de la vibration de groupe hydroxyle (O-H) est située à 1268 cm⁻¹. En effet, pour le ligand LH, il a été constaté la disparition de la bande d'absorption du groupement carbonyle et l'apparition d'une bande d'absorption d'une intensité moyenne à 1634 cm⁻¹ confirmant la formation du groupement fonctionnel azométhine [16, 17].

Les spectres IR des complexes NiL₂ et CuL₂ ont été confirmés la disparition de la bande de vibration de l'hydroxyle phénolique, située au voisinage de 3436 cm⁻¹ et la persistance de la bande d'absorption de la fonction imine aux alentours de 1610 cm⁻¹. Cette dernière subit un faible déplacement bathochrome. Ce comportement est caractéristique d'une conjugaison plus étendue, assurée par la présence du centre métallique qui joue le rôle de pont entre les deux noyaux aromatiques des complexes. En plus, l'apparition de nouvelles bandes entre 462-488 cm⁻¹ attribuées aux vibrations M-N et entre 500-566 cm⁻¹ assignées aux vibrations M-O [20, 21].

2.3.1.3. Spectroscopie RMN

Le spectre RMN ¹H de LH ligand présente un singulet très déblindé, observé dans les champs faibles, caractérisant la fonction phénolique δ = 13,62 ppm [8, 9]. Ce dernier est attribué au proton phénolique. Les protons aromatiques du ligand apparaissent sous forme de multiplet dans la plage de δ = 7,1 à 7,4 ppm. Un triplet est apparu à δ = 3,59 ppm. Il est du groupement CH₂-Br. Ce déplacement chimique situé relativement dans les champs faibles est assigné au CH₂ et en raison de l'électronégativité de l'atome de

brome qui exerce un effet électroattracteur sur l'atome de carbone auquel il est attaché. En ce qui concerne le groupe méthylène, lié au groupe imine, CH₂-N = C, il apparaît au $\delta = 3,87$ ppm, puisque ce voisinage de protons subit un effet très déblindant, causé par la double liaison iminique et celles du noyau aromatique(CH₂-Br). Ceci peut être expliqué aussi par l'électronégativité de l'atome d'azote associé aux lignes de circulation d'électrons résultant de la conjugaison électronique du noyau benzénique. Ainsi, les signaux dus à un groupe méthylène se trouvant entre les deux groupes méthylène ont été observée sous forme quintuplet, situé à $\delta = 2,32$ ppm. Pour le proton lié au groupe fonctionnel imine (N = CH), donnant un singulet a été observée à $\delta = 8,45$ ppm.

Quant au spectre RMN¹³C du ligand LH, chacune des différentes résonances d'atomes de carbone apparaît dans sa région caractéristique en fonction de leur propre type d'hybridation. Pour les atomes de carbone qui résonnent dans la gamme 117-161 ppm sont associées aux atomes de carbone (sp²) aromatiques. L'atome de carbone du groupe azométhine est observé à 162,4 ppm alors que ceux appartenant à l'hybridation (sp³) tels que les atomes de carbone aliphatiques résonnent entre 31-57 ppm.

Ces atomes de carbone tels que Br-CH₂-**CH**₂-CH₂-N=CH, Br-**CH**₂ et **CH**₂-N=CH ont été observés à 31,275, 33,095 et 57,215 ppm respectivement.

2.3.2. Etude cristallographique des complexes NiL₂ et CuL₂

Dans cette partie, nous allons présenter et discuter la résolution structurale pour les complexes de nickel NiL₂ et de cuivre CuL₂ avec la base de Schiff bidentés L¹ ayant fourni les monocristaux en question. Les résultats obtenus nous permettent d'appuyer ainsi les propositions structurales des complexes de nickel et de cuivre ainsi que celle du ligand. Enfin, ces composés ont été étudiés par les techniques spectroscopiques couramment appliquées en chimie structurale.

2.3.2.1. Description de la structure cristalline du complexe NiL₂

Les intensités de réflexions ont été enregistrées à l'aide d'un diffractomètre APEX II. La longueur d'onde et celle de la radiation K _{α} du molybdène ($\lambda = 0.71073$ Å) à 295 K. Le monocristal étudié du complexe NiL₂, avec des dimensions 0.11 x 0.12 x 0.13 mm³ a été sélectionné par une analyse de diffraction des rayons-X sur monocristal. Les

mesures ont été effectuées dans le domaine angulaire allant de 3.07-30.43°. Les conditions d'enregistrements sont rassemblées dans le tableau 5.

Tableau. 5. Conditions d'enregistrement des intensités diffractées.

Radiation	Mo-K α ($\lambda = 0.71073\text{\AA}$).
Monochromateur	Graphite monochromatique
Mode de balayage	CCD rotation images, thin slices scans
Limites des hkl	$-19 \leq h \leq 19$
Limites d'enregistrement en θ ; (°)	3.07-30.43°

Le complexe de nickel cristallise dans un système monoclinique ayant le groupe d'espace P2₁/n. La maille élémentaire contient deux motifs de complexe NiL₂. Les paramètres de maille sont les suivants: $a = 10.6818(2)\text{\AA}$, $b = 7.1071(1)\text{\AA}$, $c = 13.7925(3)\text{\AA}$, $\beta = 105.51(1)^\circ$, $V = 1008.92(3)\text{\AA}^3$, et $Z = 2$ (Z : Nombre de motifs par maille). L'affinement de la structure du complexe de nickel NiL₂ à conduire au facteur d'accord $R = 2.9\%$, $wR = 7.2\%$ et $S = 9.98\%$, ces faibles valeurs reflètent la bonne qualité des données collectées. La Figure 18. représente en modes ORTEP-3 (OakRidge Thermal Ellipsoid Plot) la structure du complexe de nickel NiL₂ avec la numérotation des atomes.

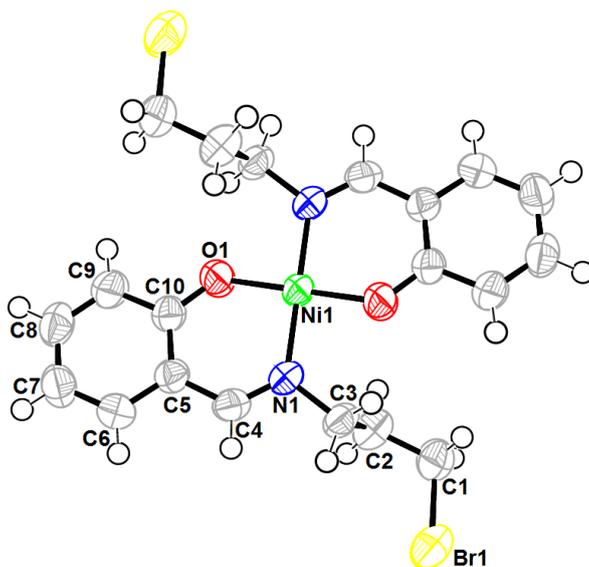


Fig. 18. Représentation de la molécule NiL₂ par ORTEP-3.

L'atome de Ni est coordonné par quatre liaisons dans un plan régulier et symétrique avec deux anions du ligand base de Schiff bidenté LH. Les résultats d'affinements pour ce complexe NiL₂ sont rassemblés dans le Tableau. 6.

Tableau 6. Les données de raffinement de la structure cristalline du complexe de Nickel/NiL₂.

Formule moléculaire	C₂₀ H₂₂ Br₂ N₂ NiO₂
Masse moléculaire	540.89
Temperature (K)	295
Radiation λ	0.71073 Å
Système de cristallisation	Monoclinique
groupe d'espace	P2 ₁ /n
$a/\text{Å}$	10.6818 (2)
$b/\text{Å}$	7.1071(1)
$c/\text{Å}$	13.7925(3)
α	90
β	105.51(1)
γ	90
$V/\text{Å}^3$	1008.92
Z	2
D_x (mg.cm ⁻³)	1.781
Dimension du cristal (mm ³)	0.15 × 0.12 × 0.11
Description du cristal	Prisme
Couleur du cristal	Verte
Coefficient d'absorption, μ (mm ⁻¹)	4.94
$F(000)$	540
Réflexions collectées/ unique	11826 /3050 [$R_{\text{int}} = 0.0243$]
Limite des /indices (h, k, l)	$h = -13 \rightarrow 15, k = -10 \rightarrow 9, l = -19 \rightarrow 19$
θ limite	3.07 - 30.43°
Nombre de réflexions enregistrées, $I > 2\sigma(I)$	2088
Nombre de variables	124
Nombre de restreints / S	0 / 0.998
$R [F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.029
$wR(F^2)$	0.072

Le réseau cristallin peut être décrit par une alternance de couches en zigzag du organique le long de l'axe *a* (Fig. 19). Il n'y aucune des liaisons d'hydrogène dans la structure.

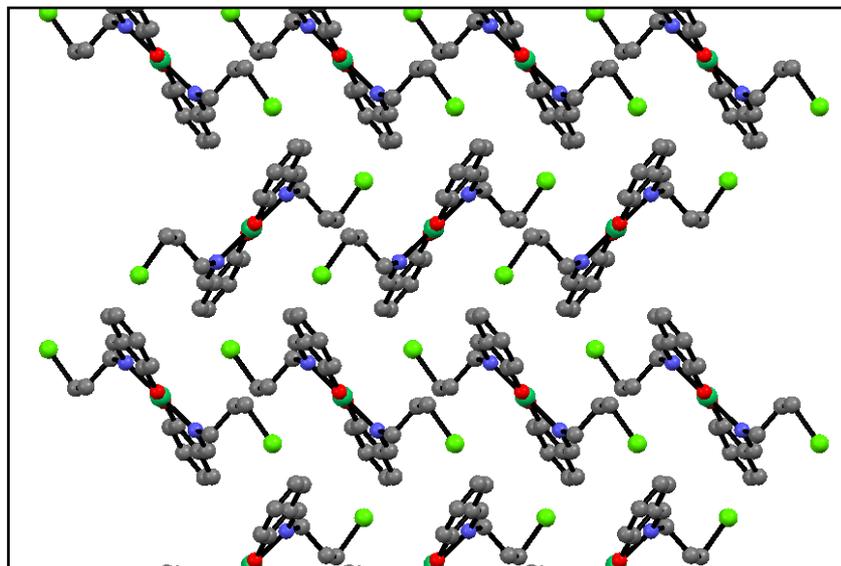


Fig. 19. Vue sur un plan parallèle du réseau cristallin du complexe NiL₂.

Les valeurs moyennes de distances des liaisons et celles des angles entre les atomes du complexe de nickel NiH₂ sont donnés dans le tableau 7.

Tableau 7. Liaisons (Å) et angles (°) du complexe de cuivre CuL₂.(Code de symétrie : (i)-x+2, -y+2 et -z+2)

Ni1—O1 ⁱ	1.8268 (13)	O1 ⁱ —Ni1—N1	87.11 (6)
Ni1—O1	1.8268 (13)	O1—Ni1—N1	92.89 (6)
Ni1—N1	1.9274 (15)	O1 ⁱ —Ni1—N1 ⁱ	92.89 (6)
Cu1—N1 ⁱ	1.9274 (15)	O1—Ni1—N1 ⁱ	87.11(6)
O1 ⁱ —Ni1—O1	180.0000 (10)	N1—Ni1—N1 ⁱ	180.0000 (10)

2.3.2.2. Description de la structure cristalline du complexe CuL₂

- **Description structurale**

Les intensités de réflexions ont été enregistrées à l'aide d'un diffractomètre APEX II. La longueur d'onde et celle de la radiation K_α du molybdène ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) à 295 K.

Le monocristal étudié du complexe CuL₂, avec des dimensions 0.19 × 0.18 × 0.15 mm³ a été sélectionné par une analyse de diffraction des rayons-X sur monocristal. Les mesures ont été effectuées dans le domaine angulaire allant de 3.2–27.7°. Les conditions d'enregistrements sont rassemblées dans le tableau 8.

Tableau 8. Conditions d'enregistrement des intensités diffractées.

Radiation	Mo-K α
Monochromateur	Graphite
Mode de balayage	CCD rotation images, thin slices scans
Limites des $h k l$	$-13 \leq h \leq 15$
Limites d'enregistrement en θ ; (°)	2,8 – 29,5°

Le complexe de cuivre cristallise dans un système monoclinique ayant le groupe d'espace P2₁/n. La maille élémentaire contient deux motifs de complexe CuL₂. Les paramètres de maille sont les suivants:

$a = 10.6478 (4) \text{ \AA}$, $b = 7.1990 (3) \text{ \AA}$, $c = 13.9283 (5) \text{ \AA}$, $\beta = 104.900 (2)^\circ$, $V = 1031.75 (7) \text{ \AA}^3$, et $Z = 2$ (Z : Nombre de motifs par maille). L'affinement de la structure du complexe de nickel NiL₂ a conduit au facteur d'accord $R = 2.9\%$, $wR = 7.2\%$ et $S = 9.98\%$, ces faibles valeurs reflètent la bonne qualité des données collectées. La Figure 18. représente en modes ORTEP-3 (OakRidge Thermal Ellipsoid Plot) la structure du complexe de nickel NiL₂ avec la numérotation des atomes.

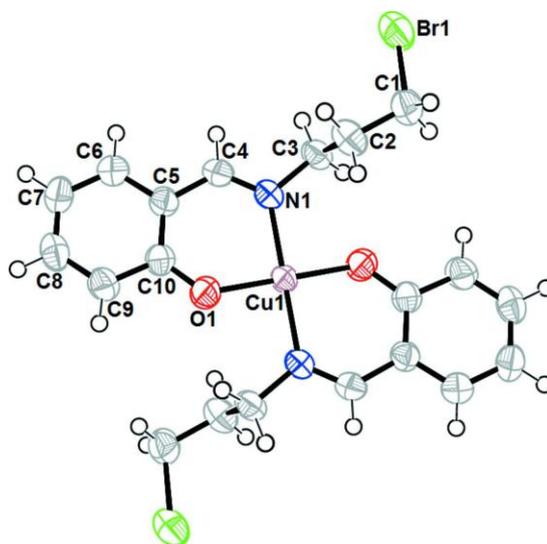


Fig. 20. Représentation de la molécule CuL₂ par ORTEP-3.

L'atome de Cu est coordonné quatre fois dans plan régulière et symétrique avec deux anions du ligand bidenté base de Schiff LH. Les conditions d'enregistrement et les résultats des affinements pour le complexe de cuivre CuL₂ sont rassemblées dans le Tableau 9.

Tableau 9. Les données de raffinement de la structure cristalline du complexe du cuivre/CuL₂.

Formule moléculaire	Cu(C₁₀H₁₁BrNO)₂
Masse moléculaire	545.75
Température (K)	295
Radiation λ	0.71073 Å
Système de cristallisation	Monoclinique
groupe d'espace	P2 ₁ /n
$a/\text{Å}$	10.6478 (4)
$b/\text{Å}$	7.1990 (3)
$c/\text{Å}$	13.9283 (5)
β	104.900 (2)
$V/\text{Å}^3$	1031.75 (7)
Z	2
D_x (mg.cm ⁻³)	1.757
Dimension du cristal (mm ³)	0.19 × 0.18 × 0.15
Description du cristal	Prisme
Couleur du cristal	Vert
Coefficient d'absorption, μ (mm ⁻¹)	4.95
$F(000)$	542.0
Réflexions collectées/ unique	8212 /2594 [$R_{\text{int}} = 0.020$]
Limite des /indices (h, k, l)	$h = -12 \rightarrow 14, k = -9 \rightarrow 6, l = -18 \rightarrow 18$
θ limite	3.2–27.7°
Nombre de réflexions enregistrées, $I > 2\sigma(I)$	2088
Nombre de variables	124
Nombre de restraints / S	1.04
$R [F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.032
$wR(F^2)$	0.089

Le réseau cristallin peut être décrit par une alternance de couches en zigzag des ligands organiques et des octaèdres de Cu(II)-N₂O₂ le long de l'axe c. La Figure 21. illustre la vue du complexe CuL₂ cristallin sur un plan parallèle du réseau.

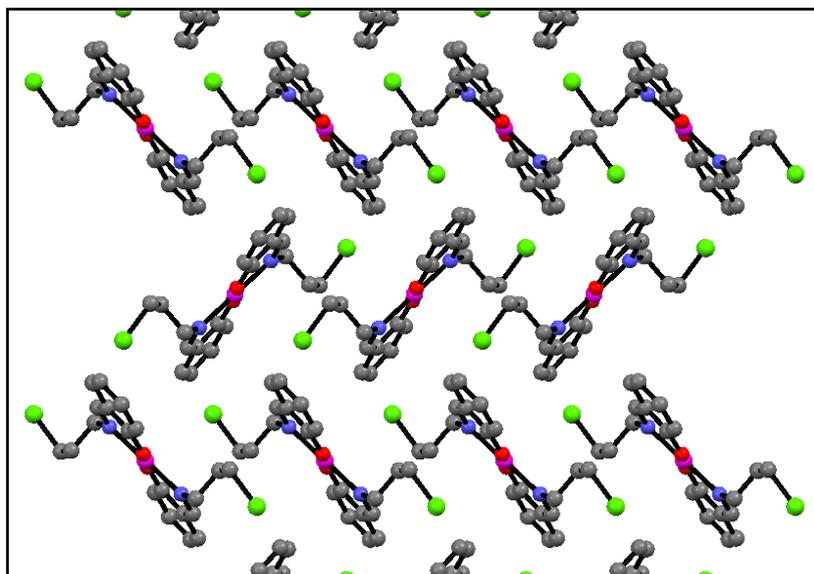


Fig. 21. Vue sur un plan parallèle du réseau cristallin du complexe CuL₂.

Les valeurs moyennes de distances des liaisons et celles des angles entre les atomes du complexe CuL₂ sont donnés dans le tableau 10 ci-après.

Tableau 10. Liaisons (Å) et angles (°) du complexe de cuivre CuL₂ (*Symmetry code: (i) -x+2, -y, -z+2*).

Cu1—O1 ⁱ	1.8786 (19)	O1 ⁱ —Cu1—N1	88.28 (8)
Cu1—O1	1.8786 (19)	O1—Cu1—N1	91.72 (8)
Cu1—N1	2.009 (2)	O1 ⁱ —Cu1—N1 ⁱ	91.72 (8)
Cu1—N1 ⁱ	2.009 (2)	O1—Cu1—N1 ⁱ	88.28 (8)
O1 ⁱ —Cu1—O1	180.0000 (10)	N1—Cu1—N1 ⁱ	180.0000 (10)

2.4. Conclusion

Dans ce travail, nous avons synthétisé et caractérisé un ligand base de Schiff bidenté LH (N-3-bromopropylsalicylaldimine) et ses complexes de nickel NiL₂ et de cuivre CuL₂.

Les résultats spectroscopique et l'étude cristallographique de monocristal des composés obtenus identifient leurs structures détaillé de ces produits et confirment bien la formule suggérés du ligand base de Schiff LH ainsi la coordination symétrique bidenté (ON) avec l'atome du métal soit le nickel ou le cuivre.

Références bibliographiques

- [1] A. Burkhardt, H. Görls, W. Plass, Carbohydr. Res. **2008**, 343, 1266.
- [2] J.W. Lu, Y.H. Huang, S.I. Lo, H.H. Wei, In. Chem. Commun. **2007**, 10, 1210.
- [3] A. Ourari, Y. Ouennoughi, D. Aggoun, M.S. Mubarak, E.R. Pasciak, D.G. Peters, Polyhedron, **2014**, 67, 59.
- [4] I.C. Santos, M. Vilas-Boas, M.F.M. Piedade, C. Freire, M.T. Duarte, B. de Castro, Polyhedron, **2000**, 19, 655.
- [5] J. Tisato, F. Refosco, F. Bandoli, *Structural survey of technetium complexes*, Coord. Chem. Rev. **1994**, 135, 325.
- [6] G. Grivani, A.D. Khalaji, V. Tahmasebi, K. Gotoh, H. Ishida, Polyhedron, **2012**, 31, 265.
- [7] G. Grivani, G. Bruno, H.A. Rudbari, A.D. Khalaji, P. Pourteimouri, Inorg. Chem. Commun. **2012**, 18, 15.
- [8] G. Grivani, V. Tahmasebi, A.D. Khalaji, K. Fejfarová, M. Dušek, Polyhedron, **2013**, 51, 54.
- [9] S. Saha, R.K. Kottalanka, P. Bhowmik, S. Jana, K. Harms, T.K. Panda, S. Chattopadhyay, H.P. Nayek, J. Mol. Struct. **2014**, 1061, 26.
- [10] R.K. Parashar, R.C. Sharma, A. Kumar, G. Mohan, Inorg. Chim. Acta. **1988**, 151, 201.
- [11] T. Akitsu, T. Itoh, Polyhedron, **2010**, 29, 477.
- [12] M.C. Burla, R. Caliandro, M. Camalli, B. Carrozzini, G.L. Casciaro, L. De Caro, C. Giacovazzo, G. Polidori, R. Spagna, J. Appl. Cryst. **2003**, 38, 381.
- [13] G.M. Sheldrick, *A short history of SHELX*, Acta Cryst. A. **2008**, 64, 112.
- [14] L.J. Farrugia, J. Appl. Cryst. **2012**, 45, 849.
- [15] C. Rimmington, J. Biochem. **1960**, 75, 620.
- [16] R.C. Felicio, G.A. Da Silva, L.F. Ceridorio, E.R. Dockal, Synth. React. Met.-Org. Chem. **1999**, 29, 171.
- [17] S.M. Abu-El-Wafa, R.M. Issa, C.A. McAuliffe, *Unusual Cu(III)-Schiff'S Base complexes*, Inorg. Chim. Acta 99 (1985) 103.
- [18] S. Meghdadi, M. Amirnasr, K. Mereiter, H. Molaei, A. Amiri, Polyhedron, **2011**, 30, 1651.
- [19] J. Losada, I. del Peso, L. Beyer, J. Electroanal. Chem. **1998**, 447, 147.
- [20] M. Shebl, S.M.E. Khalil, S.A. Ahmed, H.A.A. Medien, J. Mol. Struct. **2010**, 980, 39.
- [21] R.J. Platt, J. Chem. Phys. **1949**, 17, 484.

Chapitre 3 :
Comportement
électrochimique de LH,
NiL₂ CuL₂ et ses électrodes
modifiées

3.1. Introduction

L'étude électrochimique des complexes bases de Schiff a été effectuée par voltamétrie cyclique à variation linéaire de potentiel. Cette technique est une bonne méthode pour rendre compte sur les propriétés rédox de façon générale. Ainsi, ces propriétés rédox permettent également de nous renseigner sur les caractéristiques électrochimiques des composés étudiés et elles aident aussi à prévoir leurs réactivités chimiques et électrochimiques.

Cette méthode permet notamment d'apprécier le degré de réversibilité des systèmes rédox étudiés et de déterminer dans certains cas le mécanisme se produisant à la surface de l'électrode notamment lorsque des réactions chimiques sont associées aux transferts d'électrons.

Ainsi, l'activité électrocatalytique des complexes bases de Schiff est actuellement l'un des éléments moteurs incitant les chercheurs à déployer des efforts considérables dans le domaine de la modification chimique de la surface des électrodes [1] [2]. Ceci est une démarche ouvrant des horizons sur l'élaboration des électrodes modifiées en vue de mettre en œuvre des processus réactionnels bien établis que ce soit en électrocatalyse ou en détection des molécules spécifiques comme celles des substances toxiques ou des molécules présentant une utilité importante.

A cet effet, notons que les diverses possibilités d'application de l'électrochimie organique peuvent être déduites à partir des propriétés des intermédiaires réactionnels, formés à la surface de l'électrode.

Dans cette partie, on s'intéresse alors au comportement électrochimique du ligand LH et ses complexes de nickel NiL₂ et de cuivre CuL₂, en étudiant les points suivants :

- Les propriétés rédox de ligand LH, et de leurs complexes métalliques NiL₂ et CuL₂.
- L'élaboration des électrodes modifiées en électrodéposant des formes polymériques sur les surfaces d'électrodes. Ainsi, pour chaque motif électropolymérisable qui peut subir un processus d'électrodéposition sur une surface d'électrodes classiques ou sur d'autres substrats d'électrode.

- Les applications de ces électrodes dans des processus électrocatalytiques peuvent présenter un intérêt considérable lors des réactions de réduction et d'oxydation que ce soit de milieu homogène ou hétérogène.

3.2. Partie expérimentale

3.2.1. Mesures et étude électrochimique

L'étude électrochimique du ligand base de Schiff LH et ses complexes du nickel NiL₂ et du cuivre CuL₂ a été réalisée à température ambiante (~25°C) en utilisant la voltammétrie cyclique sur un voltalab-PGZ 301 avec une cellule dotée d'un monocompartiment d'une capacité de 5 mL. Les électrodes utilisées dans cette étude sont présentées ci-dessous:

- Une électrode de travail en carbone vitreux ($\phi = 3\text{mm}$);
- Une électrode de référence ECS saturée en KCl;
- Une contre électrode en platine ;
- Le solvant étant l'acétonitrile (CH₃CN)
- Le tétrabutylammonium perchlorate (TBAP) ;
- Concentration du ligand LH et des complexes, NiL₂ et CuL₂, sont égales à 10⁻³ mol. L⁻¹ ;
- Une électrode de travail pour l'électrodéposition de ligand LH et ses complexes NiL₂ et CuL₂ sur un substrat d'ITO, préalablement déposé sur du verre avec une épaisseur de 100 nm et une résistance de 50 Ω (SOLEMS).

Les conditions de travail sont résumées dans les étapes suivantes :

- ❖ Avant chaque expérience, on nettoie la surface de l'électrode de travail en utilisant du papier émeri 4000. Un barbotage de l'azote est indispensable pour chasser l'oxygène dissous dans la solution électrolytique. Toutes les expériences ont été réalisées à température ambiante.
- ❖ Un système à trois électrodes a été adopté à cet effet :

- Électrode de travail (ET) est une électrode de carbone vitreux de 3 mm de diamètre. Elle est polie avant chaque utilisation à l'aide d'une pâte diamantée, lavée à l'acétone et ensuite à l'eau distillée.
 - Électrode auxiliaire (EA) est constituée d'un fil de platine
 - Comme électrode de référence (ER), nous avons utilisé une électrode au calomel en solution aqueuse saturée en KCl (ECS). Cette électrode est reliée à la solution par l'intermédiaire d'un pont de jonction rempli du même solvant et du même électrolyte support que la solution d'étude. La jonction entre le pont et la solution est réalisée par l'intermédiaire d'une céramique de très faible porosité. Ceci permet de maintenir le potentiel de jonction constant et d'éviter la diffusion de la solution aqueuse de l'électrode vers la solution étudiée.
- ❖ Toute étude électrochimique impose que le milieu formé par le solvant et l'électrolyte support présente un domaine d'électroactivité le plus large possible et une bonne conductivité. De ce fait, le solvant ne doit être ni oxydable ni réductible dans le domaine de potentiel exploré. Nous avons choisi l'acétonitrile (CH₃CN) pour l'étude électrochimique de nos complexes en raison de leur forte solubilité dans ce dernier.
- ❖ Parmi les sels d'ammonium quaternaires, très solubles dans les solvants organiques, les perchlorates et les tétrafluoroborates (BF₄⁻) sont ceux dont le domaine d'électroactivité est le plus large en zone cathodique. Le tétrabutylammonium perchlorate (TBAP) a été choisis comme sel de conductibilité dans ce travail.
- ❖ La pureté du milieu de travail est vérifiée par la mesure du courant résiduel et le domaine d'électroactivité.
- ❖ Toutes les mesures électrochimiques ont été effectuées sous atmosphère inerte (N₂). 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.
- ❖ Les solutions d'études étaient préparées par dissolution des complexes dans un volume de 10 ml, la concentration en espèce électroactive était toujours de 10⁻³M et la concentration en sel de conductibilité était dans toutes nos expériences égale à 10⁻¹M.

❖ Les vitesses de balayage utilisées pour les tracés des cyclovoltampérogrammes étaient comprises entre 10 et 1000 mV.s⁻¹.

3.2.2. Analyse par microscopie à balayage électronique (MEB)

L'observation et l'analyse des électrodes modifiées par microanalyse des espèces se trouvant sur la surface de l'électrode. Le MEB a été réalisé au Centre de Microscopie Électronique à Balayage et Microanalyse de l'Université de Strasbourg (En France) avec un équipement JEOL JSM-7001F. Les échantillons des électrodes modifiées sont des matériaux conducteurs (Electrodéposition d'ITO et d'FTO sur du verre).

3.3. Résultats et discussion

3.3.1. Comportement électrochimique du ligand bidenté LH

3.3.1.1. Propriétés rédox

Le ligand LH est présenté par la structure chimique suivante :

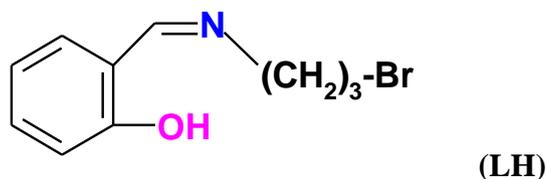


Fig. 22. Structure développée du ligand LH

Le ligand contient une fonction chimique générée par la condensation de la fonction amine (-NH₂) sur l'aldéhyde (CHO). Celle-ci est couramment appelée fonction imine ou azométhine (C=N). Dans les structures moléculaires de ce genre de composés, il existe aussi dans le voisinage immédiat de cette fonction un groupement hydroxyle (Ph-OH). La Figure 23. présente le voltampérogramme cyclique de ce ligand base de Schiff bidenté LH (10⁻³ M) en présence de TBAP (10⁻¹ M) comme sel de fond dissout dans CH₃CN. L'enregistrement de ce voltamogramme a été réalisé entre -2.30 et +1.80 V/ECS, à une vitesse de balayage de 100 mV.s⁻¹.

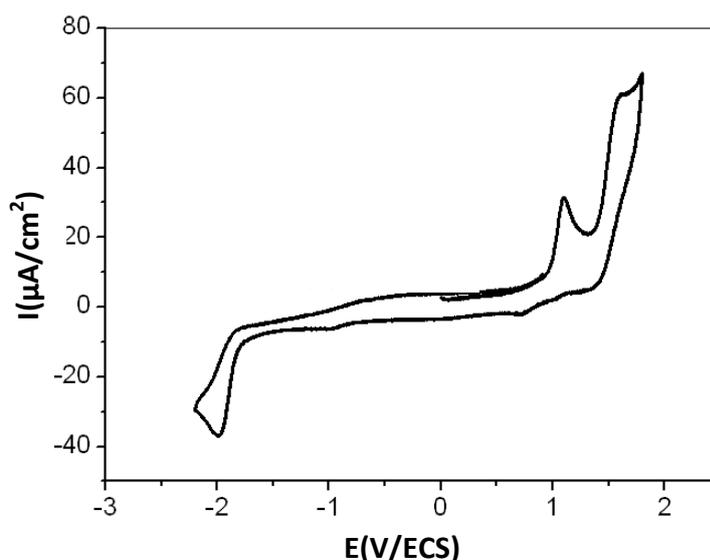


Fig. 23. Voltamérogramme cyclique du ligand LH (10^{-3} M) enregistré dans une solution CH_3CN / TBAP (10^{-1} M) sur électrode de CV ($\Phi = 3$ mm entre -2.30 et +1.80 V/ECS, à $v = 100$ mVs⁻¹).

Nous observons sur ce voltampérogramme un pic d'oxydation $E_{p_a} = 1.09$ V/ECS (Figure 23). Ce pic anodique montre l'oxydation irréversible correspondant à un transfert électronique qui est dû à l'oxydation de la fonction phénolique.

En limitant le balayage des potentiels entre +0.40 à +1.80 V/ECS, nous avons réussi dans ce cas à observer l'augmentation successive de l'intensité de courant des pics d'oxydation et ce au fur et à mesure que la vitesse de balayage augmente comme on peut le constater sur la Figure 24.

La représentation graphique d' I_{p_a} en fonction de la racine carrée de la vitesse décrit une droite qui passe par l'origine. Ceci est en parfait accord avec la présence d'un processus de diffusion (Fig. 25).

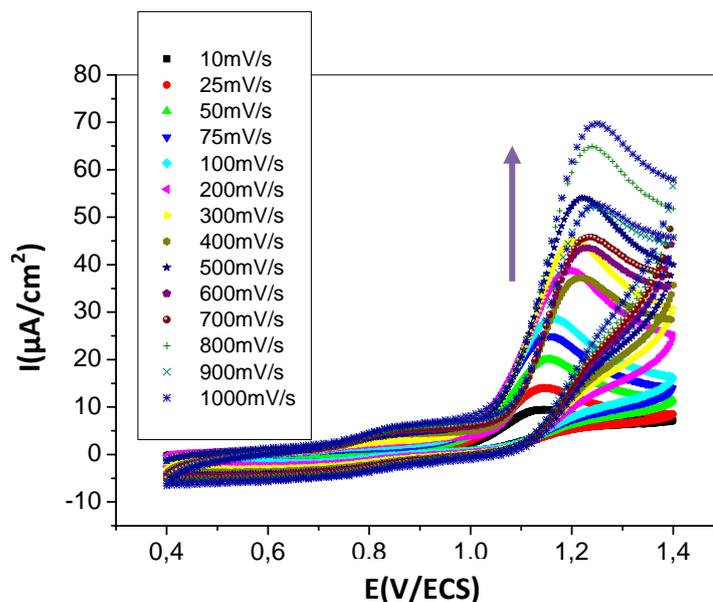


Fig. 24. Voltampérogramme cyclique de l'oxydation du ligand LH (10^{-3} M) enregistré dans une solution CH_3CN / TBAP (10^{-1} M) sur électrode de CV ($\Phi = 3\text{mm}$), entre +0.40 et +1.40 V/ECS, à différentes vitesses de balayage de 10 à 1000 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

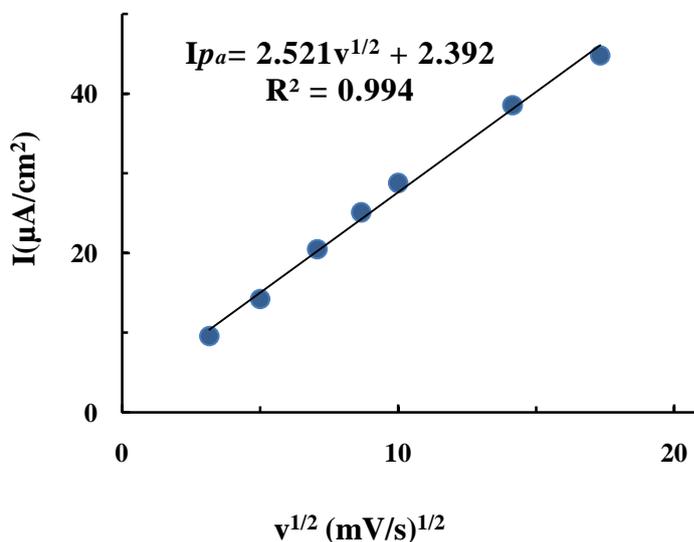


Fig. 25. Evolution des courants anodiques I_{pa} du ligand LH en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.

Au balayage de retour, nous avons observé une vague de réduction, correspondant à $E_{p_c} = -2$ V/ECS qui est attribuée à la réduction du ligand notamment la fonction azométhine (N=C) [8, 9].

3.3.1.2. Electropolymérisation du ligand

Le balayage successif entre 0.00 et +1.80 V/ECS provoque une diminution des intensités des pics anodiques (I_{p_a}) (Fig. 26). Ceci est dû à la formation d'un dépôt qui se dépose à la surface de l'électrode, et ceci s'explique par le phénomène de passivation qui s'est produit à la surface de l'électrode de travail [10].

D'après les images présent par le EDS (Fig. 27) le dépôt du ligand LH présente une membrane compacte et microporeuse (l'ordre de diamètre des pores aller jusqu'à 1 μm).

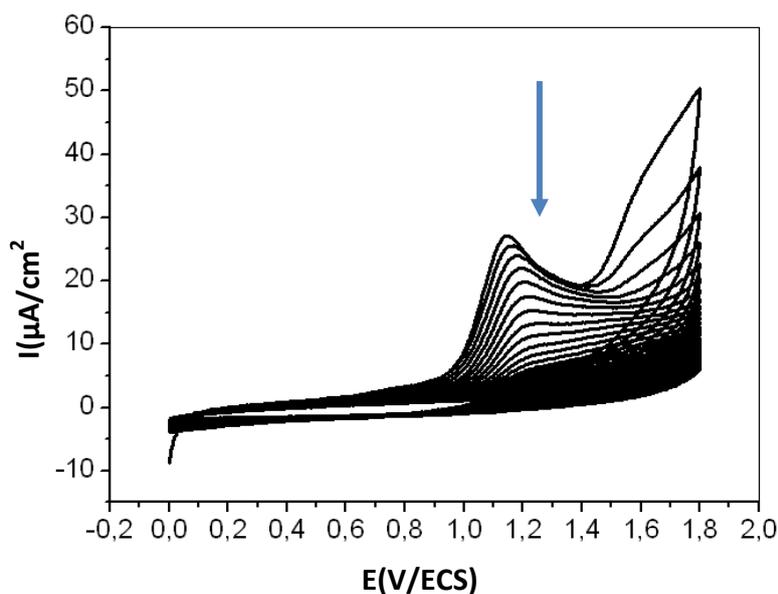


Fig. 26. Electropolymérisation du monomère ligand LH (10^{-3} M) par balayage répétitif enregistré entre 0.00 et +1.80 V/ECS 100 cycles, dans une solution CH₃CN / TBAP (10^{-1} M) sur électrode de *FTO-substrat*, à $v = 75$ mV.s⁻¹ (50 cycles).

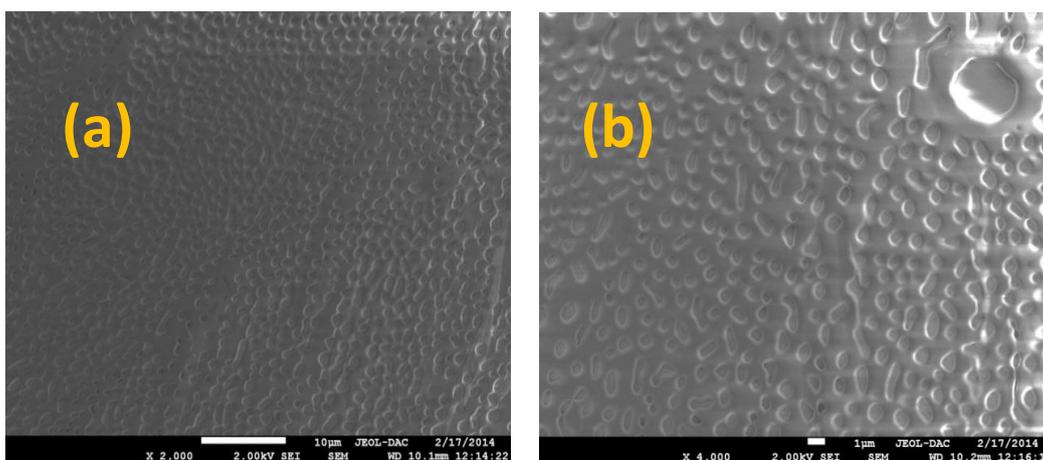


Fig. 27. Images de EDS de la surface d'électrode modifiée ITO par le polyLH, (X2.000, 10 µm), (b) : (X4.000, 1µm).

3.3.2. Comportement électrochimique du complexe NiL₂

3.3.2.1. Propriétés rédox

Les propriétés rédox du complexe NiL₂ ont été enregistrées à température ambiante en opérant dans une solution d'acétonitrile sur la plage de potentiels allant de -1.80 à +1.80 V/ECS. Ces propriétés ont été étudiées sur toute l'étendue du domaine d'électroactivité que l'on présente sur la Figure 28.

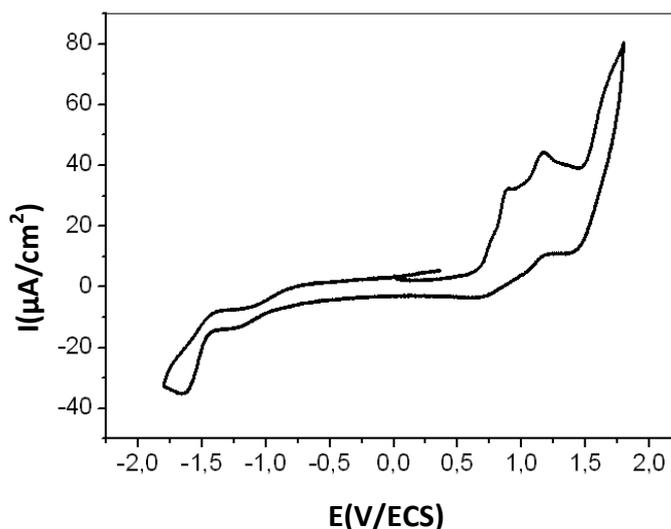


Fig. 28. Voltampérogramme cyclique de l'oxydation du complexe NiL₂ (10⁻³ M) enregistré dans une solution CH₃CN / TBAB (10⁻¹ M) sur électrode de CV (Φ = 3 mm), entre -1.800 et +1.80 V/ECS, à v=100 mV.s⁻¹. (Sle voltamogramme du ligand)

Il semble évident que les deux cyclovoltamérogrammes soient similaires exceptées quelques différences dûes à la coordination des ions du nickel. Parmi elles, la vague de réduction de l'azomethine qui a été déplacée vers les valeurs des potentiels plus positifs (de -2.00 à -1.56V/ECS). Dans ce cas, on peut noter que la vague de réduction est déplacée vers des potentiels plus anodiques car la densité électronique de la fonction imine est diminuée (Spectre IR) à cause de la formation du complexe nickel par coordination [6, 7].

Les deux couples rédox du nickel sont présentés par deux systèmes irréversibles, le premier Ni(III)/Ni(II) est observé dans la zone anodique ($E_{p_a} = 0.930$ et $E_{p_c} = 0.624$ V/ECS) alors que le second Ni(II)/Ni(I) est observé dans la zone cathodique ($E_{p_c} = -0.894$ et $E_{p_a} = -1.166$ V/ECS). L'oxydation de la fonction phénolique est localisée à $E_{p_a} = 1.683$ V/ECS.

Dans la Figure 29, nous allons présenter l'influence la vitesse de balayage sur le système rédox précédemment cité (Ni(II)/Ni(III)). Ainsi, plusieurs enregistrements de courbes voltammétriques ont été obtenues (50 – 1000 mV.s⁻¹). La différence de potentiels E_{p_a} et E_{p_c} du système rédox est égal à $\Delta E_p = 360$ mV. Cette différence de potentiel semble être loin d'un système Nernstien ou cette valeur devrait être égal à 60 mV.

Concernant les courants I_{p_a} et I_{p_c} , notons que leur rapport (I_{p_a}/I_{p_c}) est supérieur à l'unité (1.51) puisque $E_{p_a} = 0.930$ et $E_{p_c} = 0.624$ V/ECS et $E_{1/2} = 0.797$ V/ECS. Ces résultats indiquent que ce système rédox peut être approché d'un couple quasi-réversible. La vague d'oxydation de ce couple rédox se divise en deux vagues dans la gamme des vitesses allant de 50 à 100 mV.s⁻¹ alors que ces deux vagues se transforment en une seule au delà de 100 mV.s⁻¹ [7,13]. Ceci peut être probablement expliqué par l'effet de la vitesse de balayage régissant un processus de transfert électronique qui ne peut pas être observé à des vitesses de balayages élevées. Quant à la vague de réduction de même couple rédox, celle-ci ne présente aucune variation de forme que ce soit à faibles vitesses ou à hautes vitesses de balayage.

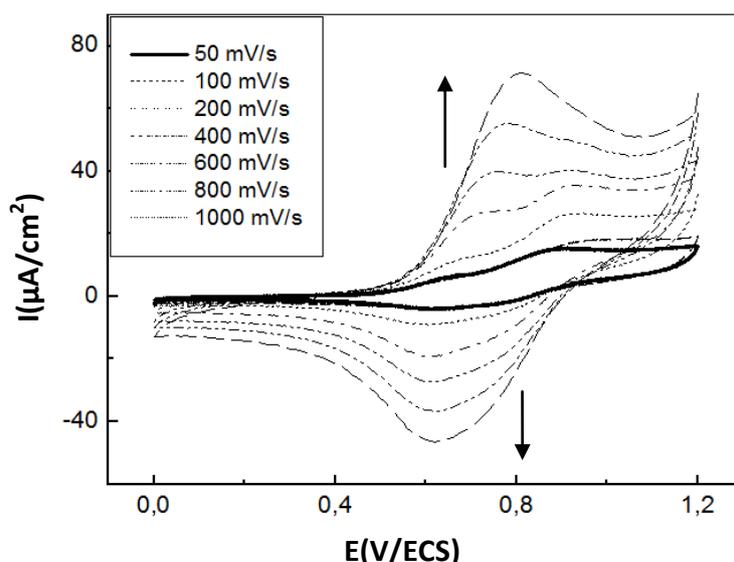


Fig.29. Voltampérogramme cyclique à différentes vitesses de balayage du complexe NiL₂ (10⁻³ M) enregistré dans une solution CH₃CN / TBAP (10⁻¹ M) de couple rédox Ni(II)/Ni(III).

La Figure 30. Présente l'influence la vitesse de balayage sur le système rédox du couple Ni(II)/Ni(I). Ainsi, plusieurs enregistrements de courbes voltammétriques ont été obtenues (100 – 1000 mV.s⁻¹). La différence de potentiels E_{p_a} et E_{p_c} du système rédox est égal à $\Delta E_p = 392$ mV. Concernant les courants I_{p_a} et I_{p_c} , notons que leur rapport (I_{p_a}/I_{p_c}) est supérieur à l'unité (1.84).

Dans ce cas, nous observons que la réversibilité du système de couple rédox Ni(I)/Ni(II) n'est pas Nernstienne. Ainsi, la vague E_{p_a} commence à exhiber deux vagues à partir de 600 mV.s⁻¹. En allant vers des vitesses de balayages supérieures à 600 mV.s⁻¹, les deux vagues s'éclaircissent de plus en plus que la vitesse augmente. Ceci peut probablement être attribué aux espèces oxydées ayant des durées de vie extrêmement courtes. Quant à la vague de réduction de même couple rédox, celle-ci ne présente aucune variation de forme que ce soit à faibles vitesses ou à hautes vitesses de balayage.

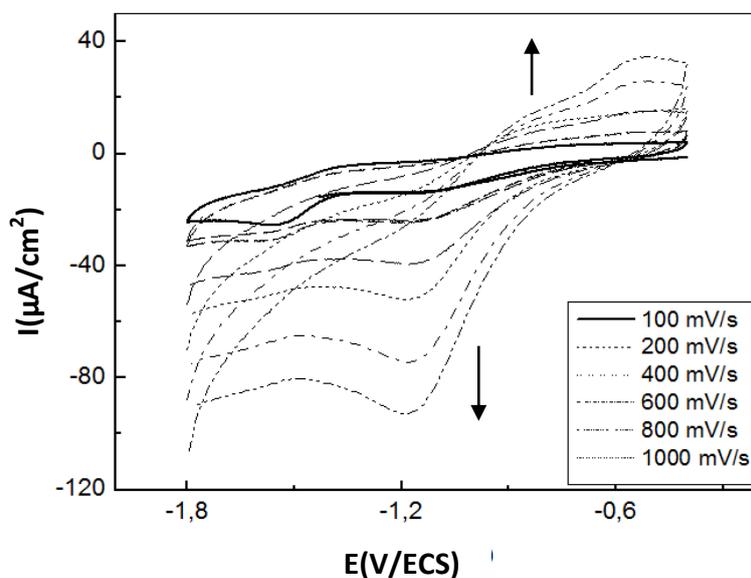


Fig.30. Voltampérogramme cyclique à différentes vitesses de balayage du complexe NiL₂ (10^{-3} M) enregistré dans une solution CH₃CN / TBAP (10^{-1} M) de couple rédox Ni(I)/N(II).

3.3.2.2. Electropolymérisation du NiL₂ sur Electrode en carbone vitreux (CV)

Le complexe de nickel a été électropolymérisé sur une électrode du carbone vitreux (CV) au cours d'une oxydation anodique par cyclage successif entre 0.00 à 1.200 V/ECS (Fig. 31A). La réaction d'électropolymérisation est réalisée dans une solution d'acétonitrile / TBAP (10^{-1} M) avec une concentration du monomère NiL₂ égale à 10^{-3} M.

Une augmentation du courant de pic anodique est accompagnée de la croissance du nombre de cycles (50 cycles) (Fig. A32). Au cours de ce processus d'oxydation, nous observons autour de 0.65 V/ECS un grossissement de la vague d'oxydation qui indique la formation du film polymérique sur la surface de l'électrode. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus dans la littérature dans le cas des processus d'électropolymérisation [14,15].

Dans la plage cathodique, le même complexe NiL₂ fournit un autre système rédox correspondant au couple rédox Ni(II)/Ni(I). Le film de poly-NiL₂ a été formé par cyclage successif entre -0.400 et -1.800 V/ECS [16] (Voir Fig.31B). La réaction

d'électropolymérisation est réalisée dans une solution d'acétonitrile / TBAP (10^{-1} M) avec une concentration du monomère NiL₂ égale à 10^{-3} M.

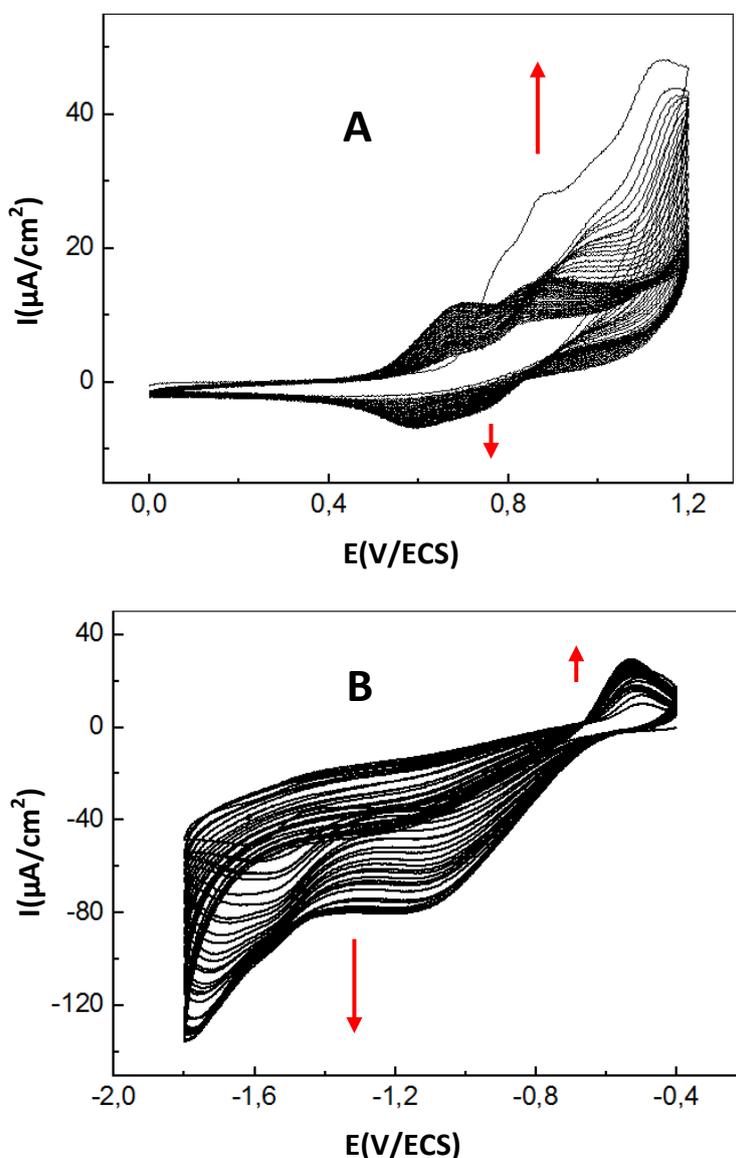


Fig. 31. Electropolymérisation de monomère de complexe NiL₂ (10^{-3} M) dans une solution CH₃CN TBAP (10^{-1} M) sur une électrode de CV par balayage répétitif enregistré (A) entre 0.00 et +1.20 V/ECS (50 cycles) à $v = 75 \text{ mV.s}^{-1}$; (B) entre -0.4 et -1.80 V/ECS (30 cycles).

L'augmentation du nombre de cycles (30 cycles) n'influe que sur la valeur du courant de pic mais, aussi sur le déplacement des potentiels vers les valeurs les plus cathodiques. Audbert et *al.* [17, 18] ont proposé que la polymérisation oxydative des

complexes bases de Schiff du nickel dépend essentiellement de la réaction du couplage radical-radical sur la position para entre les noyaux phénoliques. Cette propagation radicalaire est responsable de la formation du polymère. Ce nouveau composé peut être alors considéré comme une électrode modifiée.

Le comportement électrochimique de cette électrode modifiée (polyNiL₂/CV) dans une solution de CH₃CN/TBAP (10⁻¹ M) exempte du monomère NiL₂, dans la plage anodique à différentes vitesses de balayages (allants de 10 à 1000 mV/ECS) ne présente aucun pic du couple rédox Ni(II)/ Ni(III) qui confirme sa bonne stabilité électrochimique avec diverse vitesses de balayage précédemment indiquées (Voir Fig. 32).

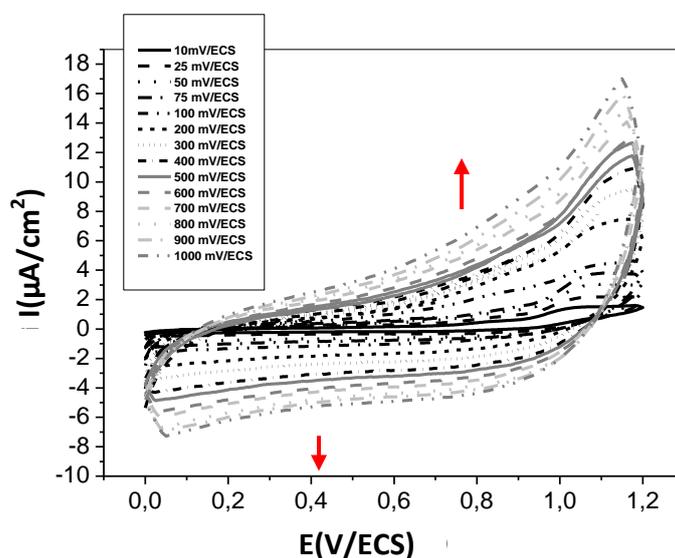


Fig. 32. Voltampérommes cycliques d'électrode modifiée poly-NiL₂/CV (50 cycles) à différentes vitesses de balayage enregistré entre 0.0 et 1.2 V/ECS dans une solution de CH₃CN 0,1 MTBAP exempt de monomère.

3.3.2.3. Electropolymérisation du NiL₂ sur électrode d'ITO

Le monomère NiL₂ a été aussi électropolymérisé sur une surface d'électrode ITO dans les conditions expérimentales précédemment décrites pour l'électrode modifiée en carbone vitreux (Fig. 33). Par conséquent, le film polymérique de poly-NiL₂ obtenu sur une électrode/ITO en utilisant 30 cycles avec une vitesse de 100 mV.s⁻¹.

Dans la Figure 34, le pic anodique qui est observé à 0.76 V/ECS pour l'électrode/ITO est attribué aux espèces du Ni(III).

Lorsque l'épaisseur de film polymérique augmente par cyclage répétitif montre un déplacement des potentiels vers les valeurs moins positives. Notons que ce comportement a été signalé par Mo et *al.* [19]. Une croissance progressive du courant de pics de système rédox Ni(II)/Ni(III) a été observé autour de 0.7 V/ECS.

Cette électrode modifiée a été analysée par les méthodes MEB pour explorer l'état de sa surface.

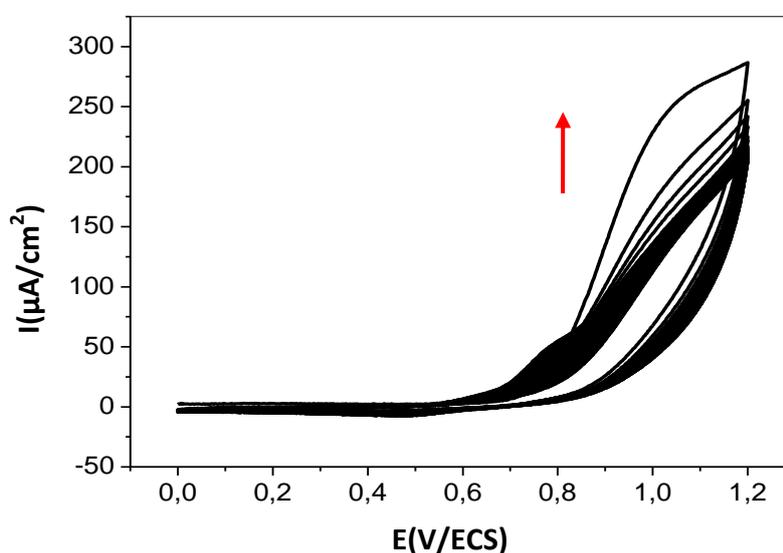


Fig. 33. Electropolymérisation de monomère de complexe NiL₂ (10⁻³M) enregistrée dans une solution CH₃CN contenant 0,1 M TBAP sur ITO-électrode par balayage répétitif de 50 cycles entre 0.00 et +1.20 V/ECS.

3.3.2.4. Caractérisation de la surface de l'électrode modifiée par le poly-NiL₂/ITO

La Figure 34(a, b, c, d, e et f) présente les images obtenues par microscopie électronique à balayage de l'électrode de travail modifiée par le film poly-NiL₂. Afin d'observer ces particules en détail, l'image de la Figure 35(f) a été enregistrée à un plus fort grossissement. Ces particules métalliques sur la surface de l'électrode modifiée présentent une homogénéité accrue conduisant à une taille uniforme dont le rayon de la particule est inférieur à 200 nm.

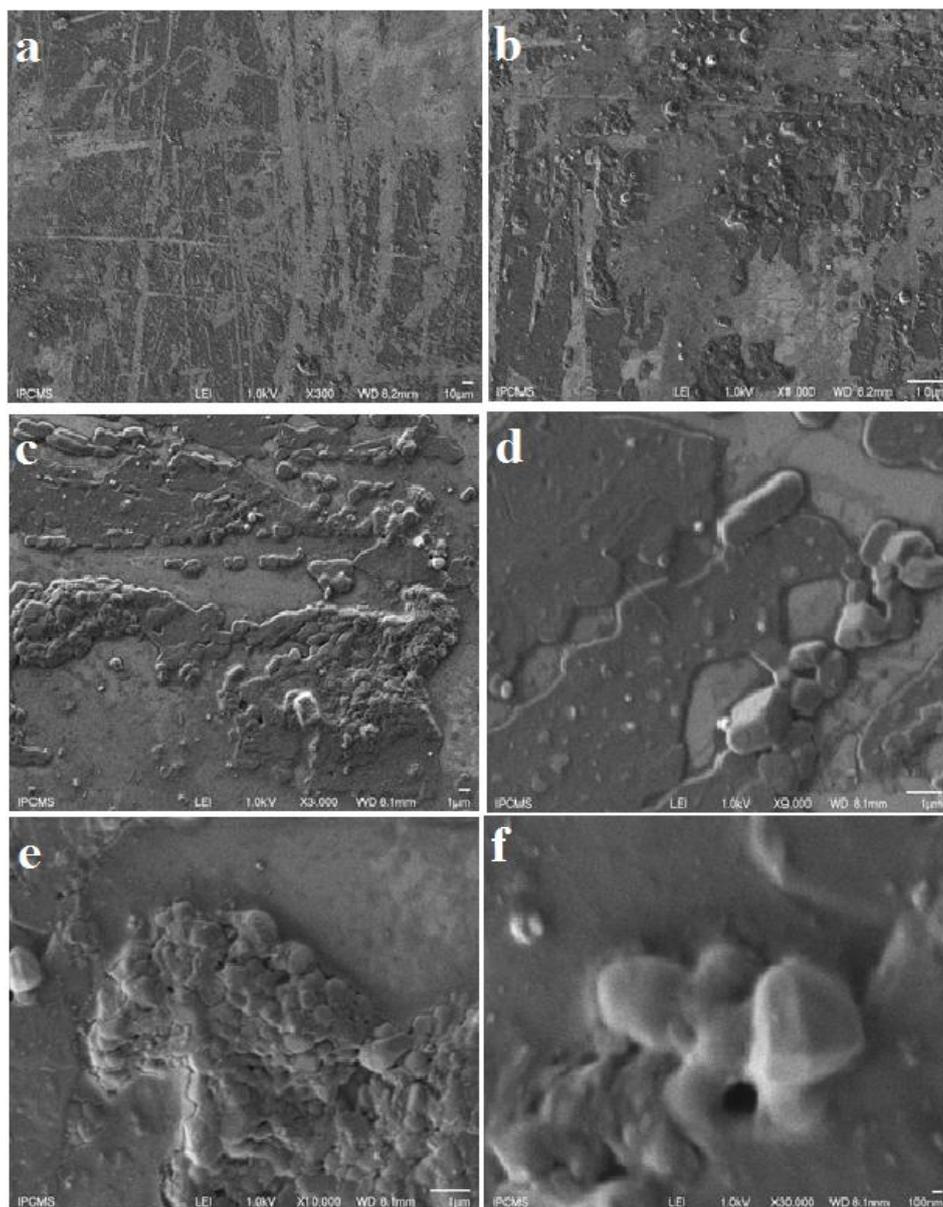


Fig. 34. Images de SEM de la surface d'électrode modifiée ITO par le poly-NiL₂ (II)-2L, (a) : (X300, 1 μm), (b) : (X1.000, 1 μm), (c) : (X3000, 1 μm), (d): (X9.000, 1 μm), (e): (X10.000, 1 μm), (f): (X30.000, 100nm).

3.3.3. Effet électro-catalytiques d'électrodes modifiées par le poly-NiL₂/CV

3.3.3.1. Oxydation électrocatalytique de méthanol

La Figure 35. Présente l'oxydation électrochimique de méthanol sur une électrode par le film du poly-NiL₂ dans une solution d'acétonitrile /TBAP (10⁻¹ M). L'oxydation sur une électrode de carbone vitreux sans modification est faible (Voir le

voltampérogramme A) par contre, sur la surface d'électrode modifiée en poly-NiL₂ présente un effet catalytique important ou le courant correspondant l'oxydation du méthanol augmente avec la croissance de la concentration de celui-ci [2] [19].

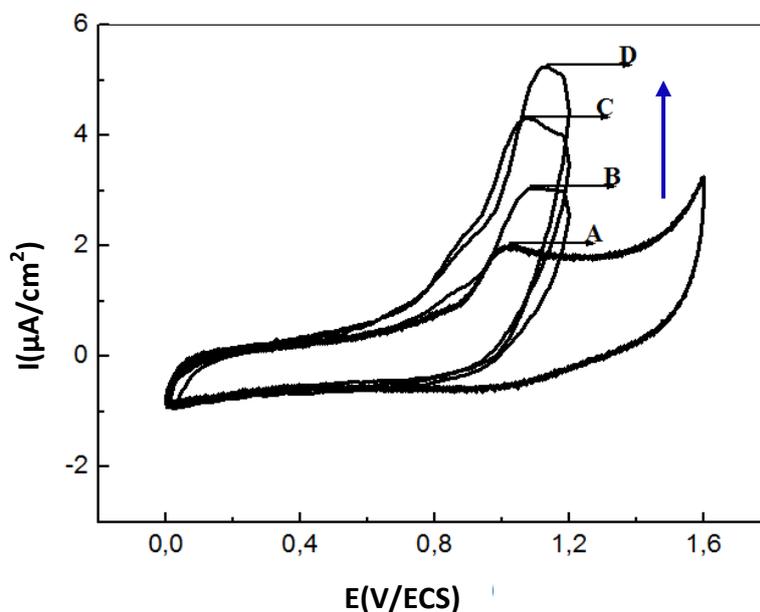


Fig. 35. Voltammogrammes cycliques à $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (10^{-3}M) dans une solution CH_3CN contenant $0,1\text{ M}$ TBAP : Electrode en CV ((A) 1mM de méthanol), Electrode modifiée en poly-NiL₂ ((B) 0 , (C) $0,25$ et (D) 1 mM de méthanol).

3.3.3.2. Réduction électrocatalytique de bromocyclopentane

La réduction électrochimique de bromocyclopentane a été étudiée sur une électrode de CV modifiée. Le dépôt du film de poly-NiL₂ à partir d'une solution de TBAP/ CH_3CN $0,1\text{ M}$ pour $0,00$ à $-1,200\text{V/ECS}$, à une vitesse de balayage 100 mVs^{-1} , et en présence et en absence de bromocyclopentane (Fig. 36).

Dans le cas présence de l'alkyle halogéné (Voir la courbe b, Fig. 36), le système rédox Ni(II)-Ni(I) devient irréversible. Ceci est caractéristique d'un courant électrocatalytique. La réduction de bromocyclopentane sur l'électrode modifiée a été donc observée à un potentiel de $-1,04\text{ V/ECS}$. Ainsi, le courant I_{p_a} disparaît au profit de I_{p_c} ce qui exprime un processus d'une réaction d'électroréduction. Ainsi lorsqu'on ajoute du bromocyclopentane à la solution (Courbes c-e, Fig. 36), le pic I_{p_c} est exalté.

Ce dernier est observé clairement à -1.05 V/ECS. Ce dernier croit avec l'augmentation de la concentration en bromocyclopentane. Ainsi, l'espèce Ni(I) catalyse la réduction de cyclopentyle en cyclopentane. La réduction électrochimique de bromocyclopentane avec l'électrode modifiée a été récemment discuté [20, 21].

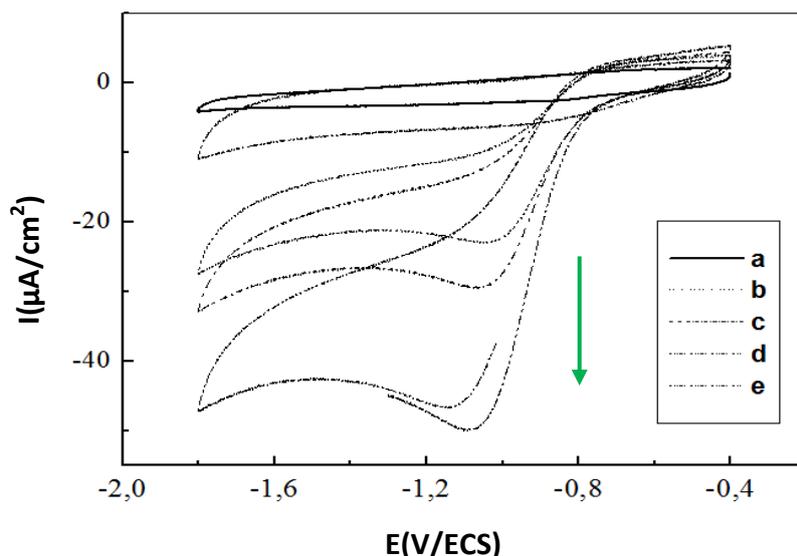


Fig. 36. Voltammogrammes cycliques à $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (10^{-3}M) dans une solution CH_3CN contenant $0,1\text{ M}$ TBAP : Electrode en CV ((a) 0mM bromocyclopentane); Electrode modifiée en poly-NiL₂ ((b) 0 , (c) $2,0$, (d) $4,0$ et 10 mM de bromocyclopentane).

3.3.4. Comportement électrochimique du complexe CuL₂

3.3.4.1. Propriété rédox

L'étude électrochimique du complexe CuL₂ a été effectuée à température ambiante en solution dans de acétonitrile/ TBAP (10^{-1} M) sur la plage des potentiels allant de $-2,00$ à $+2,00\text{ V/ECS}$ (Fig.37).

Les propriétés rédox du complexe étudié sur toute l'étendue du domaine d'électroactivité sont représentées sur la Figure 37. Le voltampérogramme du complexes du CuL₂ présente dans la plage anodique deux pics à $E_{p_{a1}} = +1,1$ et à $E_{p_{a2}} = +1,2\text{ V/ECS}$. Le pic $E_{p_{a1}}$ est dû à l'oxydation du Cu(II) en Cu(III) [22]. Tandis que le deuxième pic $E_{p_{a2}}$ a été attribué à des états d'oxydation supérieurs comme Cu(III) selon Naskar et al. [23, 24]. Au balayage retour, nous avons observé un pic $E_{p_a} = +0,9\text{ V/ECS}$ de réduction du complexe.

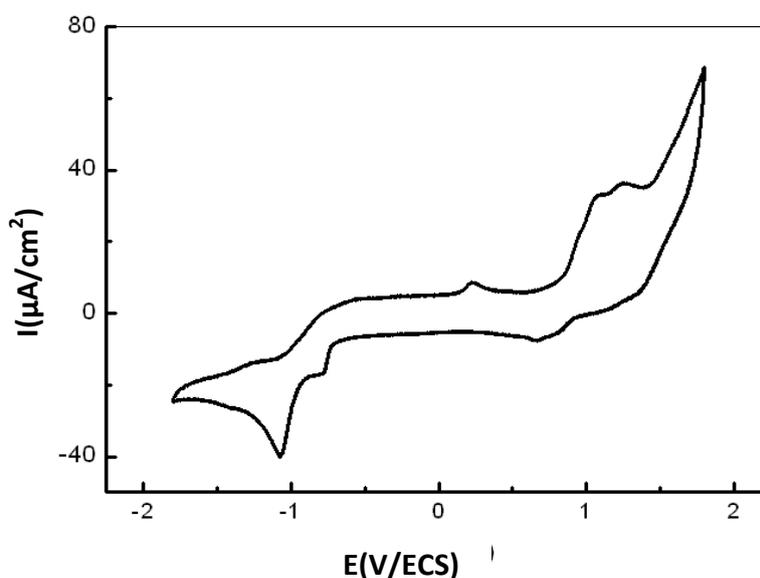


Fig. 37. Voltampérogramme cyclique de l'oxydation du complexe CuL₂ (10^{-3} M) enregistré dans une solution CH₃CN contenant 0,1 M TBAB sur électrode de carbone vitreux (Diam = 3 mm), entre -2.00 et +2.00 V/ECS, à $v = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Le comportement rédox du complexe de CuL₂ est observé sur le côté cathodique entre 0 et -2.00 V/ECS (Fig. 38) et lors du balayage aller, on voit deux vagues d'oxydation à -1.10 et -0.75 V/ECS qui correspondent aux oxydations successives du cuivre Cu(0) en Cu(I) et Cu(I) en Cu(II) [25, 26]. Notons qu'au balayage retour, nous avons observé également l'apparition de deux vagues de réduction à -1.05 et -1500 mV//ECS exprimant la réduction des espèces Cu(II) en Cu(I) et des espèces Cu(I) en Cu(0) [25, 26]. En limitant le balayage des potentiels à la gamme -0.75 à +2.00 V/ECS, nous avons réussi, dans ce cas, à observer l'augmentation successive de l'intensité des courants des pics d'oxydation et ce au fur et à mesure que la vitesse de balayage augmente (Fig. 38).

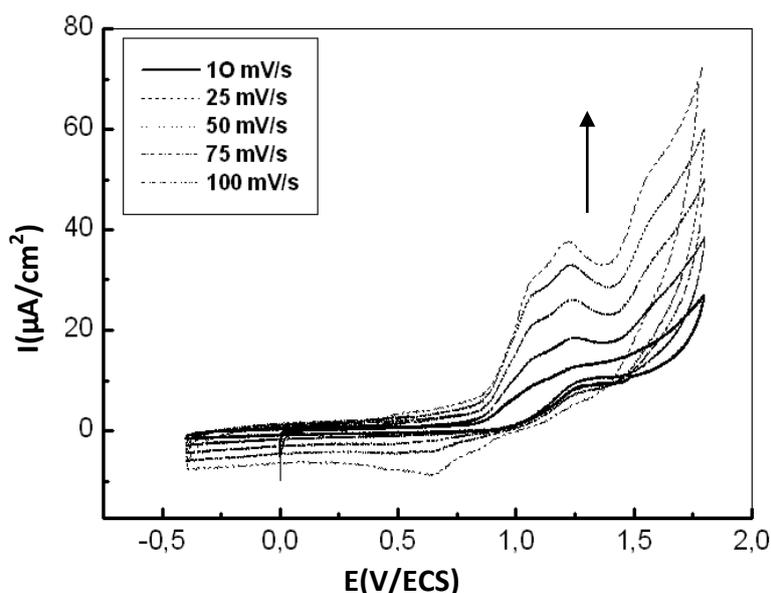


Fig. 38. Voltampérométrie cyclique de l'oxydation du complexe Cu(II)-2L (10^{-3} M) enregistré dans une solution CH₃CN contenant 0,1 M TBAB sur électrode de carbone vitreux ($\Phi = 3$ mm), entre -0.40 et +1.70 V/ECS, à $v = 100$ mV.s⁻¹.

3.3.4.2. Electro-polymérisation du complexe CuL₂ sur l'électrode FTO

Le comportement électrochimique du complexe de CuL₂ par balayage répétitif 50 cycles à la vitesse 75 mV/s (Fig. 39B) (100 cycles (Fig. 39A) sur une électrode FTO) dans une plage des potentiels aller de -0.40 à -1.80 V/ECS présente une augmentation de l'intensité courants de pics avec le nombre de cycles. Ceci permet d'électrodéposer des films du complexe de cuivre autour du système rédox Cu(III)/Cu(II).

Ce processus d'électrodéposition conduit à la formation un système rédox réversible, caractéristique de la formation du polymère électrodéposé. Ce dernier peut être utilisé comme électrode modifiée pour des applications électrochimiques préalablement visées.

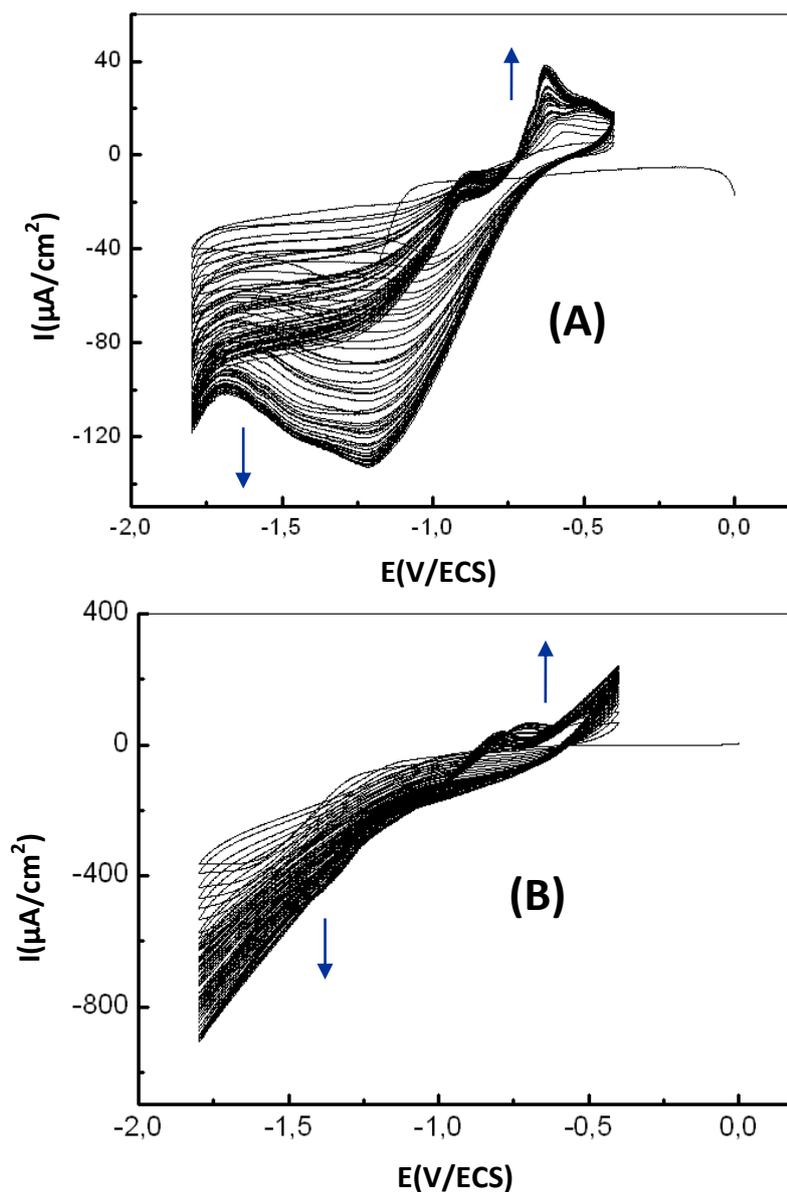


Fig. 39. Electropolymérisation du monomère complexe CuL₂ (10⁻³ M) par balayage répétitif enregistré entre -1.8 et +0.40 V/ECS, (a) 50 cycles à $v = 75 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ et (b) 100 cycles à $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, dans une solution CH₃CN TBAP (10⁻¹M) sur électrode FTO.

3.3.4.3. Caractérisation surfacique d'électrode modifiée poly-CuL₂/FTO

La Figure 40. présente une image typique d'une observation sous le microscope à balayage électronique d'un film du polymère obtenu par l'électrodéposition du complexe du cuivre sur électrode FTO conduisant à l'électrode modifiée par cyclage successif dans plage des potentiels allant de -1.8 au +0.40 V/ECS.

Les micrographes présentent une surface microporeuse contenant des endroits montrant une brillance [26]. On suggère que ces endroits correspondent à des particules métalliques du cuivre.

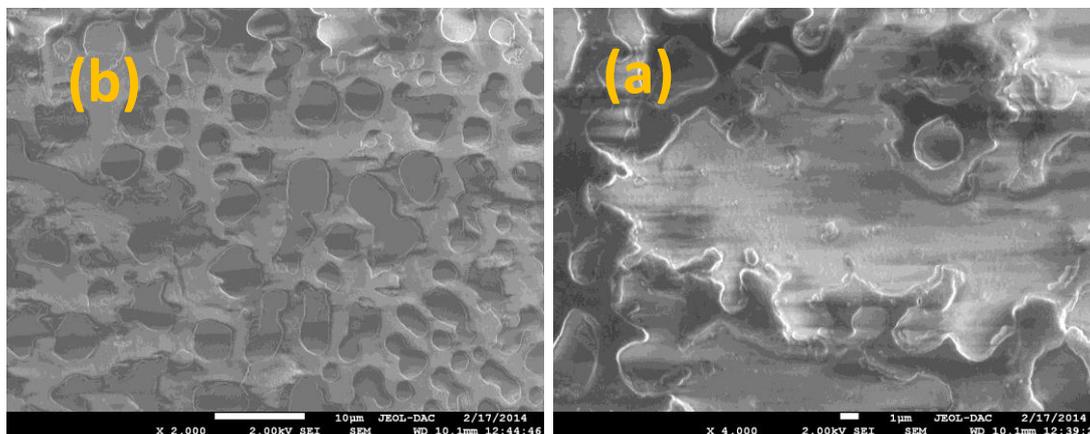


Fig. 40. Images de SEM de la surface d'électrode modifiée FTO par le poly-CuL₂, (a) : (X2.000, 10 μm), (b) : (X5.000, 1μm).

3.3.5. Pouvoir électro-catalytique d'EM par poly-CuL₂/CV

3.3.5.1. Caractéristiques électrochimique sous atmosphères de N₂ et O₂

L'interaction des métaux de transition avec les molécules d'oxygène moléculaire conduit à la formation d'espèces oxydantes telles que les espèces peroxydases ou les espèces métal-oxo si la rupture de la liaison O-O est préalablement réalisée comme le montre les équations suivantes, réactions 1 et 2 (Schéma. 14).

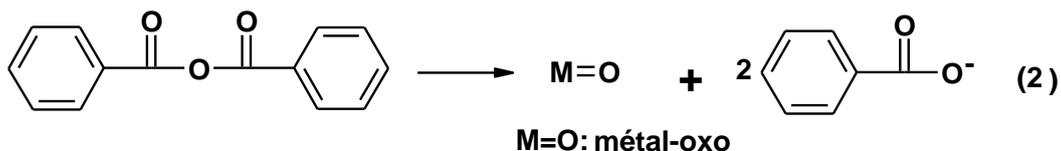
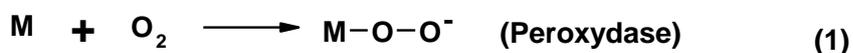


Schéma 14. Réaction de la formation d'espèces oxydantes métal-oxo si la rupture de la liaison O-O.

Ce comportement s'explique bien par la réaction entre le métal M(II) et l'oxygène moléculaire (O₂) et la consommation d'un deuxième électron pour former l'intermédiaire super-oxo. Il est important de noter que cette espèce (super-oxo) se forme au même potentiel que les espèces Cu(II) se caractérisant par un phénomène de non réversibilité et que le rapport $I_{p_c}(O_2)/I_{p_c}(N_2)$ exprime l'ampleur de la concentration en espèces super-oxo présents dans le milieu réactionnel.

Cette étude a été réalisée dans une solution de CH₃CN contenant 10⁻¹ M de TBAP et 10⁻³ M du complexe à caractériser. Deux voltamogrammes ont été tracés, sous atmosphère d'azote et l'autre sous oxygène (Fig. 41). Les caractéristiques électrochimiques d'électrode modifiée par poly-CuL₂/CV d'après les deux voltamogrammes obtenus sous atmosphère d'azote, et oxygène sont rassemblées dans le Tableau. 11.

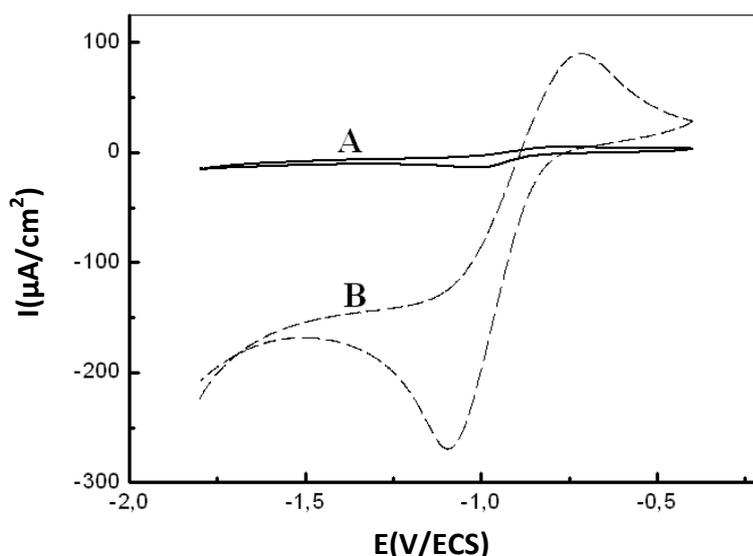


Fig. 41. Voltampérogrammes cycliques de l'oxydation de l'oxygène sur l'électrode modifiée par poly-CuL₂/CV (10⁻³M) enregistré dans une solution CH₃CN contenant 0,1 M TBAB sous deux atmosphères, l'azote (N₂) (a), et l'oxygène (O₂) (b) sur une électrode de carbone vitreux (Φ = 3mm), entre -2.00 et +2.00 V/ECS, à v = 100 mV.s⁻¹.

Tableau. 12. Données de pouvoir catalytique de l'électrode modifiée par le poly-CuL₂/CV.

Complexe de CuL ₂	Sous azote (N ₂)		Sous oxygène (O ₂)	
	-E _{p_c} (V/ECS)	I _{p_c} (μA)	-E _{p_c} (V/ECS)	I _{p_c} (μA)
	0.990	13.644	1.01	268.504

D'après les données illustrées dans le Tableau. 11, le potentiel E_{p_c} en présence de l'oxygène moléculaire est plus négatif que le potentiel E_{p_c} du couple Cu(II)/Cu(I) sous atmosphère d'azote avec un courant I_{p_c} plus important ; ceci nous ramène à dire que ce complexe est en faveur pour son utilisation en catalyse.

3.3.5.2. Effet de la vitesse de balayage

La cinétique du phénomène de pouvoir électro-catalytique présenté par l'électrode modifiée poly-CuL₂/CV est en particulier, de mettre en évidence l'existence d'étapes chimiques associées à la réaction électrochimique. Pour cela, nous avons étudié le comportement électrochimique de ce complexe pour différentes vitesses de balayages sous les deux atmosphères, d'azote (Fig. 42(a)), et d'oxygène (Fig. 42(b)) entre -2.00 et +2.00 V/ECS dans CH₃CN.

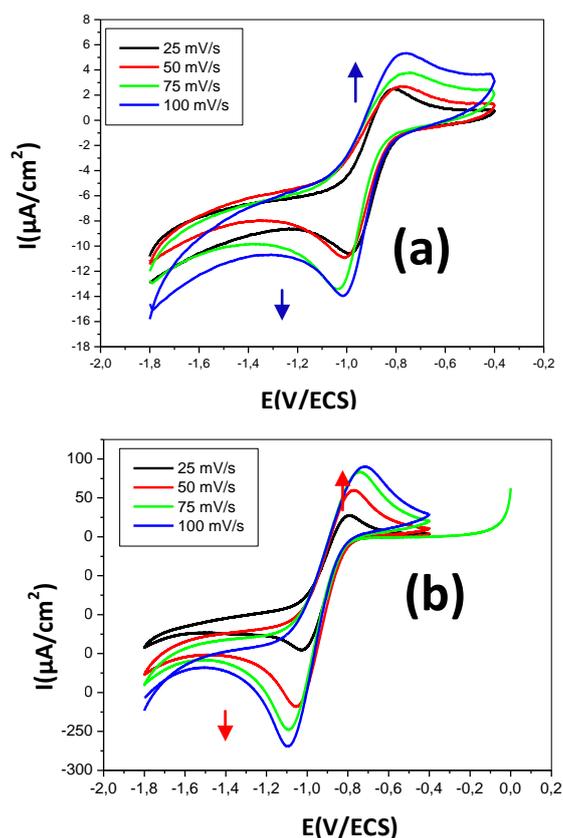


Fig. 42. Voltampérogrammes cycliques de l'oxydation de l'oxygène poly-CuL₂/CV enregistré dans une solution CH₃CN / M TBAB (10⁻¹ M), (a) sous atmosphère d'azote (N₂), (b) et atmosphère d'oxygène (O₂), sur une électrode de CV ($\Phi = 3$ mm), entre -1.80 et +0.40 V/ECS, à différentes vitesses de balayage.

Tableau 12. Caractéristiques électrochimiques d'électrode modifiée par le poly-CuL₂/CV sous deux atmosphères, l'azote (N₂) (a), et l'oxygène (O₂) (b) à différentes vitesses de balayage entre -1.80 et +0.40 V/ECS.

Oxydation du complexe CuL ₂ à différentes vitesses de balayage				
V(mV.s ⁻¹)	-E _{p_c} (V/ECS)	-I _{p_c} O ₂ (μA)	-I _{p_c} N ₂ (μA)	I _{p_c} (O ₂)/ I _{p_c} (N ₂)
100	1.069	270.649	14.044	19.276
75	1.089	247.740	13.343	18.567
50	1.053	218.866	10.876	20.124
25	1.016	145.129	10.62	13.666

Le traçage de la courbe $I_{p_c} = f(v^{1/2})$, où v est la vitesse de balayage, nous a permis de distinguer entre une réaction purement électrochimique (Courbe linéaire) et une réaction électrochimique couplée avec une réaction chimique sous les deux atmosphères (Courbe non linéaire). La Figure 44. Présente la linéarité des intensités cathodique (I_{p_c}) par rapport la racine carré de la vitesse de balayage, se qui montre que le pouvoir électro-catalytique d'électrode modifiée par le poly-CuL₂/CV est proportionnel avec la vitesse de balayage entre plage potentiel -1.80 à +0.40 V/ECS.

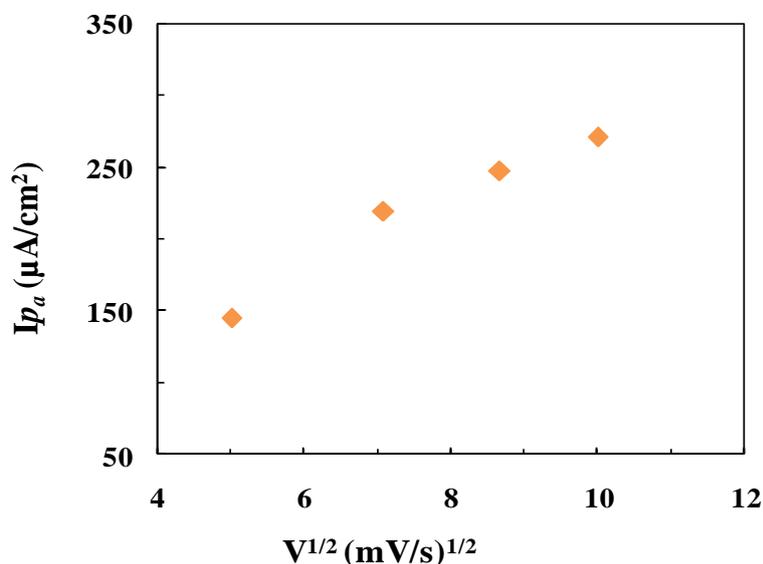


Fig. 44. Evolution des courants anodiques I_{p_a} de l'oxydation d'oxygène sur l'électrode modifiée par le poly-CuL₂/CV (10^{-3} M) enregistré dans une solution CH₃CN/TBAB(10^{-1} M) sous atmosphère d'oxygène (O₂) sur une électrode carbone vitreux ($\Phi = 3$ mm), entre -1.80 et +0.40, à différentes vitesses de balayage 100, 75, 50 et 25 mV.s⁻¹.

3.4. Conclusion

L'étude électrochimique du ligand base de Schiff LH et ses complexes de nickel NiL₂ et de cuivre CuL₂ respectivement, a permis de conclure les points suivants :

- Le ligand base de Schiff bidenté LH présente un potentiel positif d'oxydation pour le groupe hydroxyle et la fonction azométhine se réduit à un potentiel négatif avec un pic réversible.
- L'électrodéposition du ligand LH sur une électrode FTO donne une membrane microporeuse par un phénomène de passivation.
- Les complexes de cuivre CuL₂, et du nickel NiL₂ respectivement, sont caractérisés par un important courant catalytique mis en évidence par voltampérométrie cyclique. Ces complexes présentent les couples rédox Cu(III)/Cu(II), Cu(II)/Cu(I) et Cu(II)/Cu(0) pour CuL₂ et Ni(III)/ Ni (II), Ni (II)/ Ni (I) et Ni (II)/ Ni (0) pour Ni L₂.
- L'électropolymérisation sur une électrode ITO donne des membranes microporeuses avec des endroits brillants, on suggère qu'ils sont les agrégats des particules de ces deux métaux (Ni et Cu).
- Le complexe de nickel présente une activité électrocatalytique importante par l'électroréduction du bromocyclopentane et l'électrooxydation du méthanol dans un milieu homogène.
- Le pouvoir électrocatalytique du complexe de cuivre CuL₂ est présenté par le pic anodique de l'oxydation du Cu(I) en Cu(II) sous atmosphère d'oxygène ou il donne un rapport très élevé avec celle sous l'azote (Exempte d'O₂) ($I_p_c(O_2) / I_p_c(N_2) \sim 20$) et ce dernier augmente proportionnelle avec la racine carrée des vitesses de balayage de potentiels.

Références bibliographiques

- [1] S. Bhunia, S. Koner, *Polyhedron*, **2011**, *30*, 1857.
- [2] S. H. Kazemi, R. Mohamadnia, *Electrochim. Acta*. **2013**, *109*, 823.
- [3] A. Ourari, K. Ouari, W. Moumeni, L. Sibous, *Transition. Met. Chem.* **2006**, *31*, 169.
- [4] S. Durmus, A. Atahan, M. Zengin, *Spectrochimica Acta*, **2011**, *84*, 1.
- [5] J.C. Liu, J. Cao, W.T. Deng, *Chin. J. Inorg. Chem.* **2010**, *26*, 343.
- [6] L-Q. Chai, H-S. Zhang, J-J. Huang, Y-L. Zhang, *Spectrochimica Acta*, **2014**, *01275*, 1386.
- [7] B-P. Singh, P. Mishra, A. Prakash, N. Bhojak, *Arab. J. Chem.* **2012**, *10.007*, 10-1016 <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.10.007>. Bibhesh.
- [8] P. Gili, M.G.M. Reyes, P.M. Zarza, I.L.F. Machado, M.F.C. GuedesdaSilva, M. Lemos, A.J.L. Pombeiro, *Inorg. Chim. Acta*. **1996**, *25*, 244.
- [9] M.M.H. Khalil, M.M. Aboalyet, R.M. Ramadan, *Spectrochim. Acta*. **2005**, *61*, 157.
- [10] R.S. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem.* **1964**, *36*, 706.
- [11] A.H. Kianfar, L. Keramat, M. Dostani, M. Shamsipur, M. Roushani, F. Nikpour, *Spectrochim. Acta*, **2010**, *77*, 424.
- [12] A. Anthonysamy, S. Balasubramanian, *Synthesis*, *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, *8*, 908.
- [13] I.C. Santos, M. Vilas-Boas, M.F.M. Piedade, C. Freire, M.T. Duarte, B. de Castro, *Polyhedron*, **2000**, *19*, 655.
- [14] T.R.L. Dadamos, M.F.S. Teixeira, *Electrochim. Acta*, **2009**, *54*, 4552.
- [15] M. Vilas-Boas, C. Freire, B. de Castro, A.R. Hillman, *J. Phys. Chem.* **1998**, *102*, 8533.
- [16] C.S. Martin, T.R.L. Dadamos, M.F.S. Teixeira, *Sens. Actuator B-Chem.* **2012**, *175*, 111.
- [17] P. Audebert, P. Capdevielle, M. Maumy, *New J. Chem.*, **1991**, *15*, 235
- [18] P. Guo, T-W. Hui, K-C. Cheung, K-Y. Wong, K-K. Shiu, *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *498*, 142.
- [19] Y. Mo, E. Hwang, D.A. Scherson, *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 37.
- [20] A. Ciszewski, I. Stepniak, *Electrochim. Acta*, **2012**, *76*, 462.
- [21] A. Ourari, D. Aggoun, L. Ouahab, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*. **2014**, *446*, 190.
- [22] J. Losada, I. Peso, L. Beyer, *J. Electroanalytical. Chem.* **1998**, *147*, 447.
- [23] J. Losada, I. Peso, L. Beyer *Inorganica. Chimica. Acta*, **2001**, *321*, 107.
- [24] S. Naskar, S. Naskar, H. Mayer-Figge, W.S. Sheldrick, S.K. Chattopadhyay, *Polyhedron*, **2011**, *30*, 529.

[25] A.G. Majouga, E.K. Beloglazkina, O.V. Shilova, A.A. Moiseeva, N.V. Zyk, Russ. Chem. Bull. Int. **2009**, 1392.

[26] J.M. Fernández-G, F.A. López-Duránd, S. Hernández-Ortega, V. Gómez-Vidales, N. Macías- Ruvalcaba, M. Aguilar-Martínez, J. Mol. Struct. **2002**, 612, 69.

hiff LH ainsi la coordination symétrique bidenté (ON) avec l'atome du métal soit le nickel ou le cuivre.

Chapitre 4. Etude cinétique de la polymérisation de l'aniline

4.1. Introduction

La polyaniline (PAni) est un polymère conducteur très étudié en raison de sa facilité de préparation [1] et de ses diverses applications potentielles qui ont été rappelées dans l'introduction générale. La méthode de préparation la plus simple consiste en une oxydation autocatalytique de l'aniline [2]. La synthèse a été explorée dans diverses conditions expérimentales afin d'étudier l'influence de la morphologie du matériau (nano-tube, nano-fil, nano-sphère, nano-cylindre, etc.) sur les propriétés physicochimiques de la PAni [3-4] dans la perspective d'applications dans divers domaines technologiques [5-8].

Plusieurs auteurs ont étudié le mécanisme et la cinétique de la réaction d'oxydation chimique de l'aniline afin de comprendre le déroulement de la réaction et le mode de formation des chaînes polymériques de PAni. La cinétique d'oxydation chimique d'aniline (Ani) par le persulfate d'ammonium (APS) comme oxydant dans des solutions aqueuses d'acide obéit à l'équation cinétique semi-empirique suivante (Eq. 1) dans laquelle [P] est la concentration équivalente du polymère formé [9].

$$-\frac{[Ani]}{dt} = K_1[Ani][APS] + K_2'[Ani][P] \quad (\text{Eq. 1})$$

La valeur obtenue pour K_2' dépend essentiellement de la concentration d'acide et de la présence des substrats. La constante K_1 est affectée par la présence de catalyseur et les concentrations initiales des réactifs. En général, K_2' a une valeur environ deux à trois fois plus grande que K_1 [9].

Toutes les études cinétiques montrent que l'oxydation chimique de l'aniline par l'APS passe par trois étapes caractéristiques de la réaction [10] et qui sont les suivantes :

- La première étape est une phase d'attente ou « *période d'induction* » pendant laquelle la réaction d'oxydation ou de polymérisation n'a pas lieu quelle que soit la méthode d'observation utilisée. La température et le pH du milieu réactionnel ne varient pratiquement pas. Le milieu ne se colore pas beaucoup.

- La seconde étape est une *étape réactionnelle*. Elle est caractérisée par une diminution rapide du pH du milieu, par un effet exothermique notable, ainsi que par le développement d'une coloration intense et la précipitation de la PANi sous la forme d'un solide noir.
- La troisième étape ou étape post-réactionnelle est caractérisée par une température et un pH du milieu qui ne varient pratiquement pas. Cette étape montre que la réaction est terminée.

Le déroulement cinétique de l'oxydation chimique de l'Ani a conduit à diverses hypothèses portant sur le mécanisme auto-catalytique et cherchant à comprendre comment le phénomène d'auto-assemblage des chaînes polymériques de PANi peut produire une telle diversité de structure micro- ou nanométrique.

Beadle et al. ont étudié l'oxydation de l'Ani par l'APS en présence de chlorure de lithium (LiCl) à basses températures ($T < -43^{\circ}\text{C}$) en mesurant le pH, la température et le potentiel rédox du milieu réactionnel. Les auteurs suggèrent que la période d'induction est une étape déterminante pour l'organisation des chaînes polymériques.

La cyclisation intramoléculaire de quelques molécules d'Ani conduit à des oligomères de type phénazine qu'ils ont proposé comme des points de départ dans la formation des chaînes de PANi [11]. Cette hypothèse a été confortée par d'autres études expérimentales et théoriques [12-14].

Au cours des dix dernières années, cette hypothèse d'un intermédiaire phénazine a été discutée par d'autres auteurs qui se sont intéressés à la cinétique et au mécanisme d'oxydation de l'aniline et d'anilines substituées [15-16] dans différentes conditions expérimentales. Ainsi, en milieux organiques, la polarité du solvant accélère l'oxydation et la forme de PANi devient plus organisée dans les solvants moins polaires [17-18].

Dans des solutions aqueuses, le pH de la solution a une influence notable sur la cinétique. La réaction est rapide à bas pH et conduit à des formes de PANi tubulaires. A pH peu acide la réaction est plus lente et conduit à des formes de PANi nanotubulaires ou nanofibreuses. A pH élevé, la réaction est plus lente que dans les cas précédents et conduit à des formes de PANi généralement sphériques [10] [19-21].

La présence de certains substrats dans le milieu réactionnel peut influencer la cinétique de l'oxydation. Ainsi, le tungstate du sodium (Na_2WO_4) est considéré comme un inhibiteur de la réaction [22]. La réaction peut être accélérée par l'ajout de radicaux cationiques dérivés de phénylamines substituées [23].

Konyushenko et al. ont montré que la cinétique de l'oxydation est bien contrôlée à basses températures (-5°C , et -24°C). Ils ont constaté que l'oxydation est plus lente dans la période d'induction et que ce ralentissement influence la morphologie du produit.

La PANi obtenue à basses températures est mieux structurée et sa conductivité est plus grande [24]. Le rapport de la concentration de l'oxydant sur l'Ani ($[\text{APS}]/[\text{Ani}]$) a une influence sur la période d'induction qui diminue lorsque la quantité d'APS augmente [25].

Tous les travaux cités auparavant montrent la relation entre la cinétique de l'oxydation et l'architecture des chaînes polymériques de PANi. La période d'induction est vraiment l'étape déterminante qui influence la cinétique par le changement d'une des conditions opératoires de la réaction. Cette étape intervient lors de la construction des chaînes organisées de PANi pour conduire à une variété de morphologie : nanotubes, nano-sphères ou nano-fils. Les oligomères formés dans cette phase jouent un rôle d'intermédiaire et peuvent être un support (Ou Template) lors de la structuration du polymère.

Les études cinétiques portant sur la polymérisation de l'aniline utilisent plusieurs méthodes physicochimiques. Généralement la cinétique est suivie par des variations de la température ou du pH, et plus rarement par la variation du potentiel rédox du milieu réactionnel au cours de l'oxydation [10-11] [18]. Il y a aussi quelques travaux qui utilisent la spectroscopie UV-Visible pour suivre la concentration de l'Ani ou de PANi [26-27].

Dans ce chapitre nous nous intéressons à deux points originaux :

- (i) **l'étude cinétique de la réaction** en suivant les variations de la conductivité ionique des solutions ;
- (ii) **l'étude des réactions secondaires** susceptibles de se produire durant la période d'induction.

4.2. Partie expérimentale

4.2.1. Produits chimiques

Les produits chimiques étaient de qualité « pour analyse ». Ils ont été utilisés sans purification supplémentaire, sauf indication contraire. L'aniline (Ani), l'acétone et l'éthanol ont été distillés avant usage et conservés à l'abri de la lumière. Les produits étaient les suivants : Ani : PhNH_2 ($M = 93.13$, pureté 99%, $d = 1.022$, Aldrich) ; le dodécylsulfate de sodium (SDS) ($M = 288.32$; 99%, Aldrich) ; le persulfate d'ammonium : $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ($M = 228.19$, pureté 98%, Aldrich) ; l'acide sulfurique H_2SO_4 ($M = 74.56$, pureté 98%, $d = 1.98$, Aldrich) ; Acétone : CH_3COCH_3 , Ethanol : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; l'eau déionisée.

4.2.2. Etudes cinétiques

4.2.2.1. Réalisation des réacteurs adiabatiques

Toutes les études cinétiques ont été réalisées dans un réacteur adiabatique construit au laboratoire et dont la structure est présentée dans la Figure 44. Ce réacteur était composé d'un ballon tricol de 50, 100 ou 250 mL. La paroi extérieure du ballon était recouverte par un film d'aluminium. Ce ballon était ensuite placé dans une boîte à parois isolantes (idéalement en polystyrène expansé). L'espace entre le ballon et la boîte était rempli d'un matériau isolant (laine de verre ou polystyrène expansé). Les cols du ballon permettaient de disposer les capteurs de mesure. L'agitation était assurée par un barreau magnétique.

Les capteurs de mesures de la conductivité (4), de la température (5) et du pH (6) étaient positionnés dans le mélange réactionnel à travers les cols de ballon tandis qu'un des cols du réacteur servait à l'addition des réactifs (7).

Le réacteur était placé sur un agitateur magnétique. Trois réacteurs ont été utilisés. Ils se distinguaient par les volumes et par le nombre de cols disponibles : R1 (250 mL; dicol), R2 (100 mL ; tricol) et R₃ (50 mL ; tricol).

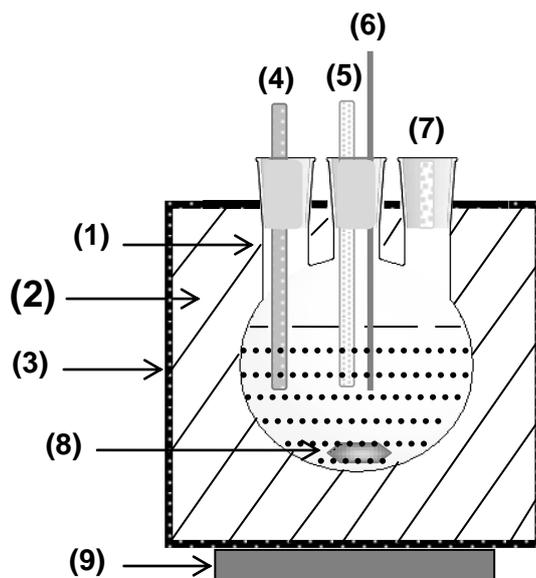


Fig. 44. Schéma du réacteur adiabatique, (1) Ballon tricol, (2) Matériau isolant, (3) Parois isolantes, (4) Cellule de conductivité, (5) Electrode de verre de mesure du pH, (6) Sonde de température, (7) Entrée des réactifs, (8) Barreau aimanté (9) Agitateur magnétique.

4.2.2.2. Mesures effectuées au cours de l'oxydation de l'Ani

Dans le réacteur 100 mL de solution H_2SO_4 0.101 M sont introduits. L'Ani (1.95 g, 20 mmol) est ajoutée en une seule fois sous agitation magnétique. La conductivité ionique de la solution est mesurée. L'APS (5.71 g, 25 mmol) est ajouté en une seule fois sous agitation magnétique.

La conductivité, le pH et la température sont mesurés en fonction du temps en utilisant un conductimètre, une cellule de conductivité [Constante de cellule = 1.341, cdc 745-9, 515-11-050], et un pH-mètre couplé à une sonde de température [INFROLAB. CHIMIE pH-mètre IC 5030, Electrode de Thermo].

4.2.2.3. Conduite des expériences

L'observation de la variation de l'aspect de mélange réactionnel au cours de l'oxydation l'Ani par l'APS a été effectuée par microscopie optique en utilisant le microréacteur présenté Fig. 2. 3 mL d'une solution d'aniline [(0.989 g, 10.4 mmol) dissous dans 50 mL d'acide sulfurique 0.1 M] étaient placés dans un tube à hémolyse en verre et refroidis à 5°C environ. Le persulfate d'ammonium solide était ensuite ajouté

4.3.1.2. Variations du pH, de la température (T), de la conductivité (χ) et du potentiel rédox

❖ Variations de pH, et de la température (T)

Les variations de pH et de la température révèlent les principales étapes réactionnelles de l'oxydation de l'aniline. Dans les premières minutes la température est stable, c'est-à-dire il n'y a pas de dégagement de chaleur. En même temps, le pH est constant ce qui signifie qu'il n'y a pas de libération de protons. Nous sommes dans la période d'induction. Au cours de cette période, Sapaurina et al. ont observé la formation d'oligomères d'aniline [10].

Après la période d'induction on observe une étape réactionnelle très rapide (3 min) caractérisée par un effet exothermique important ($\Delta H = - 340.92 \text{ kJ.mol}^{-1}$) et une décroissance rapide du pH (de 2.2 à 1 unité) [13]. Puis, la température et le pH se stabilisent, montrant ainsi que la réaction de polymérisation est terminée et que les réactifs ont été consommés. La mesure du pH au cours de la réaction de polymérisation de l'aniline n'est pas rigoureuse en raison de la variation de la température du milieu réactionnel. En effet, la mesure du pH nécessite un étalonnage de l'électrode de verre à la température de mesure et il n'est pas possible d'effectuer une correction automatique de l'effet de la température.

❖ Variation de la conductivité

A notre connaissance, la variation de la conductivité de la solution lors de l'oxydation de l'aniline par l'APS n'a jamais été décrite. L'avantage de faire des mesures de conductivité réside dans la possibilité d'effectuer des corrections de l'effet de la température.

La figure 4 (d) montre la variation de conductivité observée au cours de la polymérisation de l'aniline. Le déroulement de la réaction est mieux illustré que précédemment et présente plusieurs étapes :

- **L'étape 1 (<0.5 min)** correspond à l'addition et la dissolution de l'APS dans la solution d' Ani^+ : la conductivité augmente rapidement et passe de 26.69 à 60 mS.cm^{-1} .

Cette variation de la conductivité est due à l'augmentation de la concentration des ions du fait de l'addition de l'APS (présence des ions ammonium (NH_4^+) et persulfate ($\text{S}_2\text{O}_8^{--}$)). On note également au cours de cette étape un effet endothermique dû à la dissolution de l'APS ($\Delta H = + 41.85 \text{ kJ.mol}^{-1}$).

- **L'étape 2 (0.5-7 min)** correspond à la période d'induction. Au cours de cette période on constate une diminution inattendue et notable de la conductivité qui passe de 60 à 51.2 mS.cm^{-1} avant de retrouver une conductivité de 60 mS.cm^{-1} vers 4.5 min. Cette diminution de la conductivité ne peut s'expliquer que par une réaction de précipitation.

Nous faisons l'hypothèse d'une précipitation d'un persulfate d'anilinium (Réaction 2). Selon cette hypothèse la variation de la conductivité décroît grâce à la diminution de la concentration des ions dans le milieu réactionnel.



Cette hypothèse a déjà été formulée par Zhang et al. qui ont suggéré qu'il y a une formation d'agrégats transparents de persulfate d'anilinium $\text{Ani}_2\text{S}_2\text{O}_8$ qui ont une forme fibreuse et qui seraient à la base de l'architecture des chaînes de PAni [25]. Après 4.5 min la conductivité augmente lentement jusqu'à la 7^{ième} min. Cette croissance peut être due à l'intervention des espèces catalytiques formées intermédiairement.

- **Étape 3 (7-14 min)**, cette étape correspond au cœur de la réaction de polymérisation : la conductivité augmente rapidement et se stabilise à $\chi = 178.8 \text{ mS.cm}^{-1}$. Cette croissance de la conductivité est due à la variation de concentration de protons associée à l'oxydation de l' Ani^+ .

- **Étape 4 (> 14 min)** est l'étape post-réactionnelle pendant laquelle la conductivité mesurée est constante. C'est celle d'une solution acide contenant en suspension de PAni ($\chi = 189.9 \text{ mS.cm}^{-1}$). Nous avons vérifié après filtration de PAni que la présence de cette dernière n'interfère pas dans la mesure de la conductivité de la solution.

En effet, après filtration de PAni nous avons trouvé une conductivité du filtrat proche de celle de la suspension de PAni (181.5 mS.cm^{-1} à $T = 19.6 \text{ }^\circ\text{C}$).

D'après ces observations sur la variation de la conductivité nous pouvons conclure sur le déroulement de l'oxydation au cours de la période d'induction les points suivants :

- La période d'induction est caractérisée par une diminution partielle de la concentration des réactifs ionisés.
- L'augmentation de la conductivité avant le déclenchement d'une oxydation rapide résulte d'un effet catalytique des intermédiaires formées pendant la période d'induction

Les principales questions qui se posent sont :

- Est-ce que les réactions qui se passent pendant la période d'induction sont importantes ?
- Quelles sont les conséquences notables de ces réactions ?

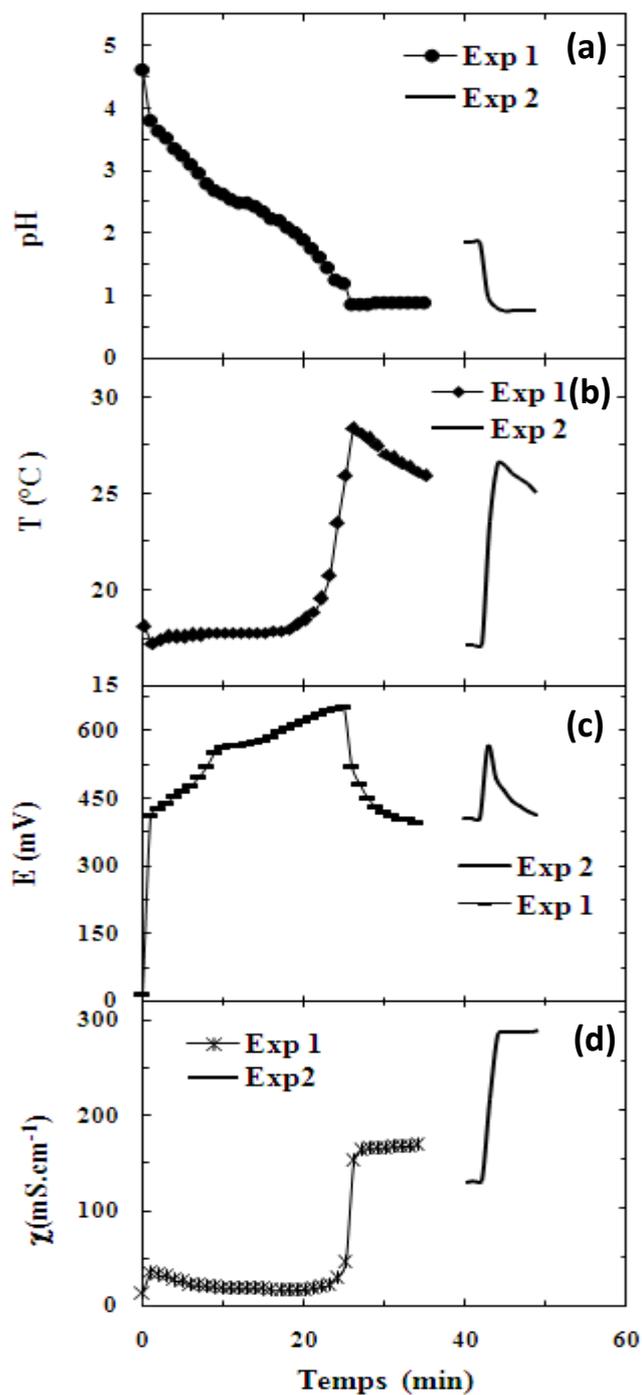


Fig. 45. Variations du pH (a), de la température (b), du potentiel (c) et de la conductivité (d) lors de la polymérisation après addition de l'APS dans une solution de Ani^+SO_4 .

4.3.1.3. Deuxième oxydation après une polymérisation

Dans le réacteur (R₄) 50 mL de H₂SO₄ 0.101 M sont introduits. L'Ani (1.013g, 10.65 mmol) est ajouté en une seule fois sous agitation magnétique. La conductivité est mesurée. Puis l'APS (2.927g, 12.57 mmol) est ajoutée en une seule fois sous agitation magnétique. Le pH, la température, le potentiel rédox et la conductivité sont mesurés en fonction du temps. Les variations sont représentées Fig. 46-a,b,c,d.

A la fin de la polymérisation, le mélange réactionnel est refroidi à 14.9°C, puis l'APS (1,52 g, 6.25 mmol) est ajoutée. Le pH, la température, le potentiel rédox et la conductivité sont mesurées en fonction du temps. Il n'y a pas de période d'induction et les variations observées prouvent que le milieu réactionnel après la première polymérisation contient encore de l'Ani⁺ ou d'autres composés oxydables.

4.3.2. Effet de la température

Plusieurs travaux ont montré que la température du milieu réactionnel a une influence sur la durée de la période d'induction de la réaction et sur la structure des PAni obtenues [11].

Les travaux de Beadle et *al.* montrent l'influence de la température sur la période d'induction. La période d'induction est d'autant plus longue que la température est plus basse. Il nous a semblé intéressant d'utiliser un abaissement de la température pour augmenter la durée de la période d'induction afin de faciliter l'observation de la réaction de précipitation du persulfate d'anilinium. Les résultats des expériences réalisées à 0 et 13°C sont présentées Fig. 48. La réaction passe par les quatre étapes caractéristiques. On voit bien que la période d'induction augmente quand la température diminue [24,30].

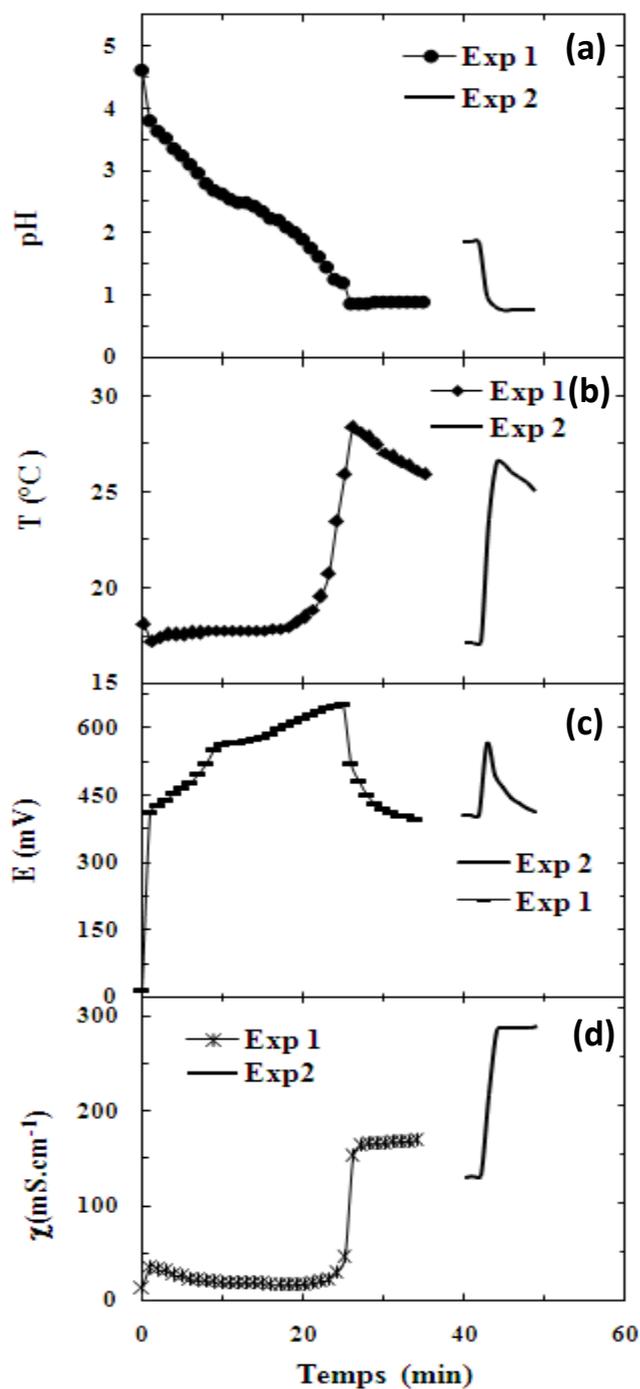


Fig. 46. Variation du pH (a), de la température (b), du potentiel (c) et de la conductivité (d) du mélange réactionnel en fonction du temps dans deux polymérisations successives (Expériences 1 et 2) dans la même solution initiale d'aniline.

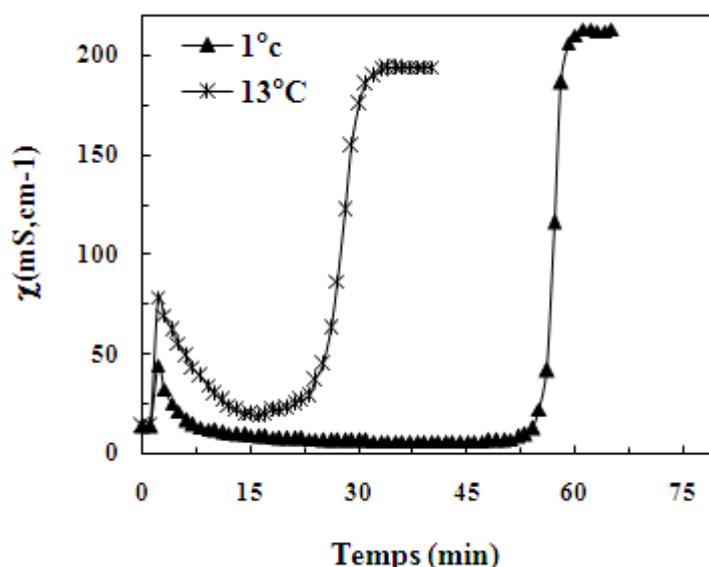


Fig. 47. Effet de la température sur la variation de la conductivité dans des conditions standards.

Le mélange réactionnel dans les deux températures présente une diminution notable de la conductivité. On observe bien que cette décroissance est plus importante à la température de 13°C par rapport à celle de 1°C. La décroissance de la conductivité montre bien que les réactions de précipitation sont plus favorisées à froid.

4.3.3. Effet de la stœchiométrie sur la cinétique et la formation des précipités

Nous avons étudié l'effet de la stœchiométrie de la réaction pour identifier quel réactif, APS ou Ani, peut donner des quantités plus ou moins importantes de précipité.

4.3.3.1. Concentration de l'oxydant par défaut ($[APS]/ [Ani] = 3/4$)

La Figure 48 présente la variation de la conductivité dans deux conditions : standard (ou stœchiométrique) et par défaut d'oxydant. On voit bien que la diminution de la conductivité des deux milieux réactionnels dans la période d'induction est notable.

Pour le cas par défaut (La quantité d'APS est moins importante), la diminution de la conductivité atteint 19.3 mS.cm^{-1} .

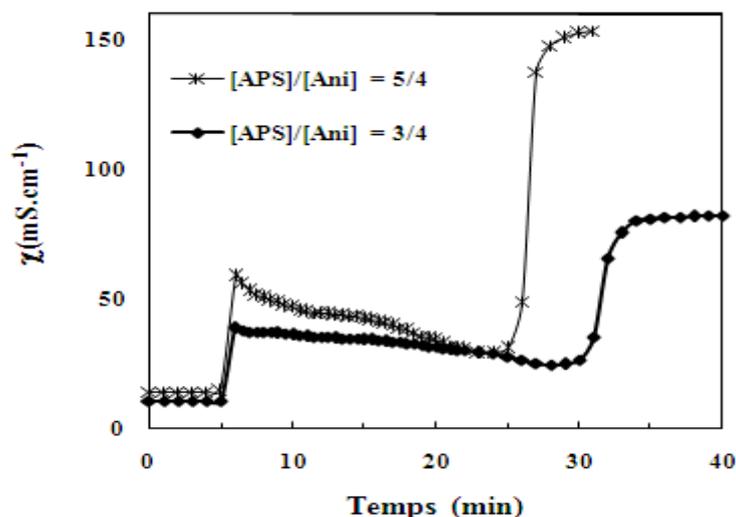


Fig. 48. Variation de la conductivité en fonction du temps de la réaction pour deux concentrations d'APS.

Par contre dans le cas standard la diminution est supérieure et atteint 29.7 mS.cm^{-1} . Par ailleurs, la période d'induction est plus longue pour la concentration par défaut que dans le cas standard ($t_{1/2(\text{par défaut})} = 29.7 \text{ min}$, $t_{1/2(\text{standard})} = 19.1 \text{ min}$).

Il faut signaler que la température de milieu réactionnel était un peu plus basse que l'ambiante ($\sim 14.5^\circ \text{ C}$) dans cette expérience.

4.3.3.2. Concentration de l'oxydant en excès ($[\text{APS}] / [\text{Ani}] = 2$)

L'excès d'APS par rapport à la stœchiométrie peut favoriser la précipitation du persulfate d'anilinium mais aussi augmenter la vitesse d'oxydation de l'Ani. Dans la Figure 49 la variation de la conductivité, lorsqu'il y a un excès d'APS, présente une diminution notable de 54.2 mS.cm^{-1} . La cinétique de la réaction est effectivement plus rapide ($t_{1/2(\text{excès})} = 9 \text{ min}$) [30].

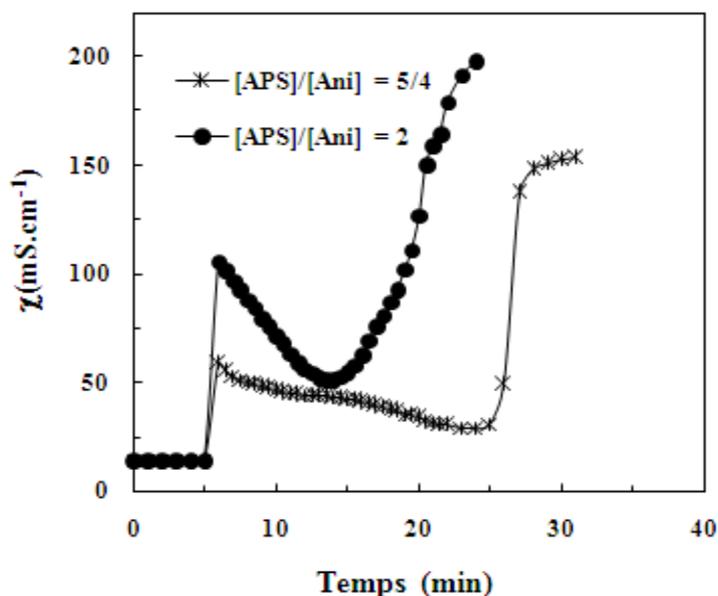


Fig. 49. Variation de la conductivité en fonction du temps de la réaction pour deux concentrations d'APS.

4.3.4. Effet du solvant sur la cinétique de l'oxydation

4.3.4.1. Effet de l'acétone

L'effet d'une concentration croissante d'acétone sur la cinétique de la polymérisation est représenté Fig. 50. La réaction est plus lente lorsque la concentration d'acétone augmente comme cela avait déjà été observé par Geng *et al.* [18]. Mais la diminution de la conductivité n'est pas plus marquée quand la concentration d'acétone augmente. Il est possible que la présence d'acétone favorise la dissolution du persulfate d'anilinium.

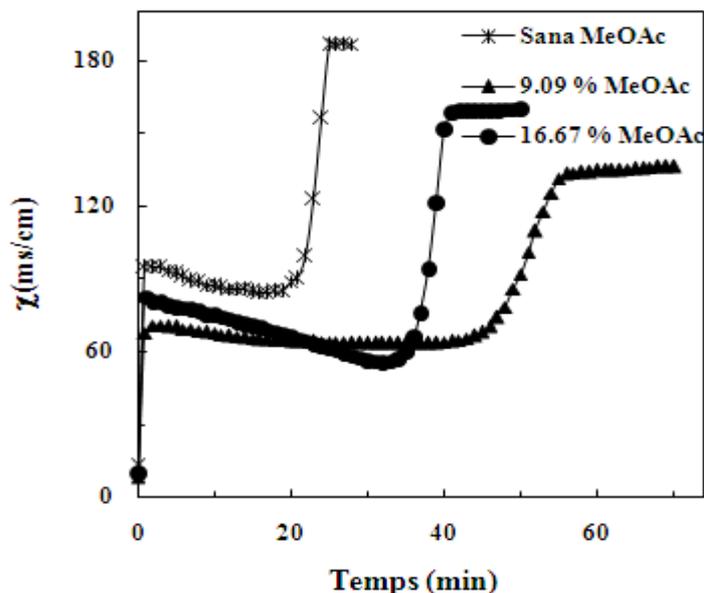


Fig. 50. Variation de la conductivité en fonction du temps pour l'oxydation stœchiométrique en présence des proportions différentes d'acétone.

4.3.4.2. Effet de l'éthanol

L'ajout de l'éthanol dans le mélange réactionnel présente un effet sur la morphologie de PANi [31] mais aussi sur la cinétique de la réaction [18]. La variation de la conductivité du mélange réactionnel (Fig. 51) montre bien qu'il y a une augmentation de la période d'induction avec la concentration d'éthanol. Ici aussi, la diminution de la conductivité est moins notable lorsque la concentration d'éthanol augmente. Même avec une longue période d'induction on n'observe pas une précipitation plus marquée du persulfate d'anilinium.

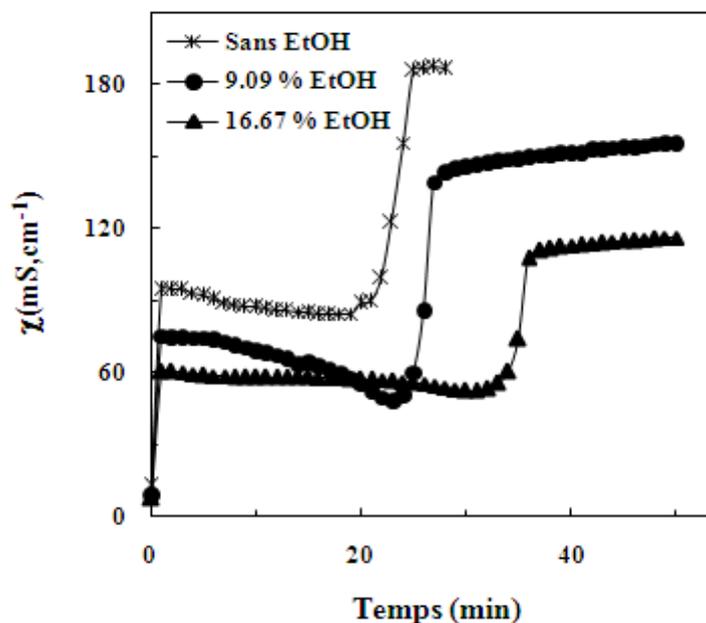


Fig. 51. Variation de la conductivité en fonction du temps pour l'oxydation stœchiométrique en présence des proportions différentes d'éthanol.

4.3.4.3. Comparaison des effets de solvant

On peut conclure les points suivants sur l'effet de la présence d'un solvant organique lors de la polymérisation de l'Ani dans un milieu aqueux (Fig. 52) :

- La variation de conductivité montre que le solvant augmente notablement la durée de la période d'induction. L'effet de l'acétone est plus important que celui de l'éthanol.
- La conductivité maximale permet d'estimer le rendement de polymérisation. La présence de solvant organique oxydable diminue notablement le rendement. On peut en conclure que l'APS est consommée en partie dans une oxydation du solvant.
- La précipitation au cours de la période d'induction est moins importante en présence d'un peu de solvant organique.

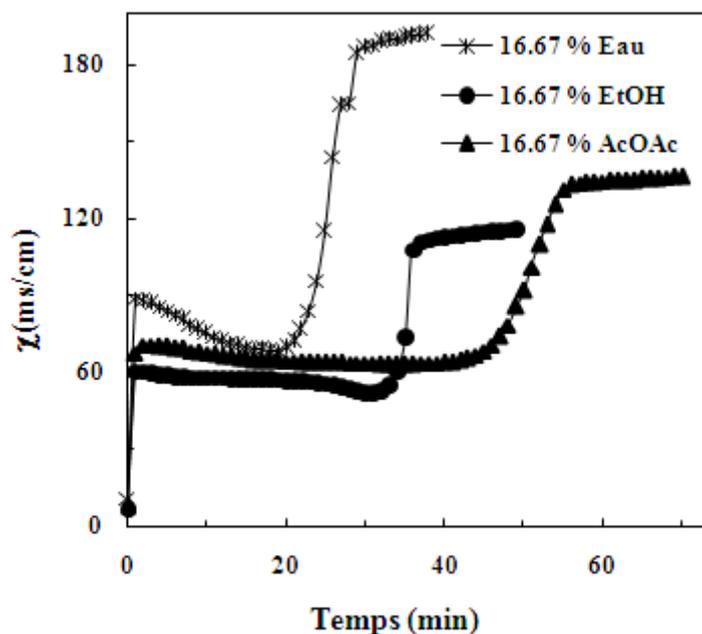


Fig. 52. Variation de la conductivité en fonction du temps pour l'oxydation stœchiométrique en présence des proportions différentes d'acétone / eau.

4.3.5. Observation microscopique au cours d'une polymérisation

L'objectif de cette étude microscopique est de confirmer la formation d'un précipité de persulfate d'anilinium au cours de la période d'induction de la polymérisation de l'Ani. Il nous a semblé intéressant d'essayer d'observer la formation du précipité de persulfate d'anilinium. La Figure 53 montre l'apparition de particules solides d'environ 12 μm lors d'une polymérisation de l'Ani. Ces particules sont colorées aussi il n'est pas possible de les attribuer à un précipité de persulfate d'anilinium qui devrait être incolore. Des observations analogues ont déjà été effectuées par le groupe de Trchová et *al.* dans un milieu aqueux exempt d'acide et les particules ont été attribuées à des sulfonates des oligoanilines [20]. Les oligoanilines sont des dérivés de phénazine [29] [32-33]. La formation du persulfate d'anilinium $\text{Ani}_2\text{S}_2\text{O}_8$ [25] et d'autres composés comme un cristal brun n'ont pas encore identifiés jusqu'à maintenant [20].

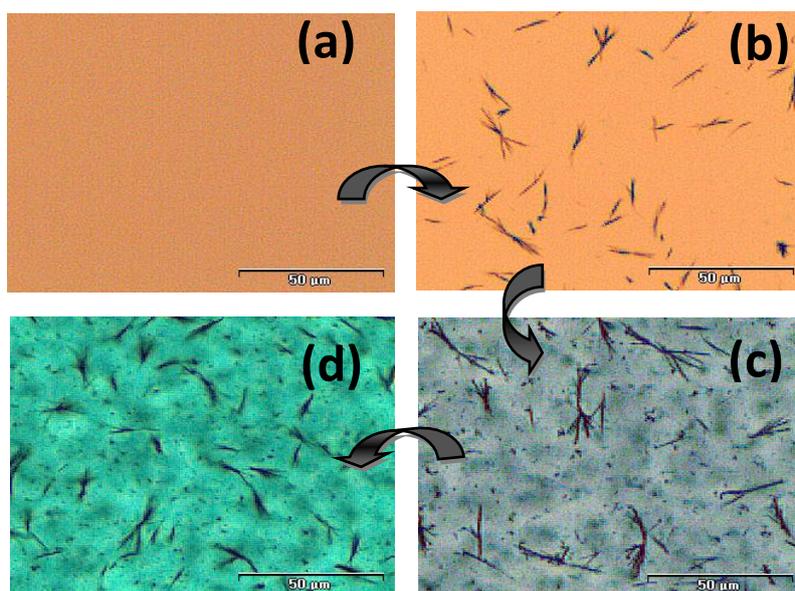


Fig. 53. Variation de l'aspect de la solution réactionnelle ($[APS]/ [Ani] = 1$) en fonction du temps sous le microscope optique, (a) 1 min, (b) 7 min, (c) 13 min et (d) 22 min.

4.3.6. En présence de tensioactif SDS

4.3.6.1. Milieu aqueux

❖ Système non micellaire ($[SDS] \leq CMC$)

La Figure 54. présente la variation de la conductivité en fonction du temps lors de l'oxydation de l'Ani dans les conditions standards dans une solution aqueuse de SDS à une concentration inférieure (5 mM du SDS) et à la concentration micellaire critique CMC[34] (8.2 mM du SDS).

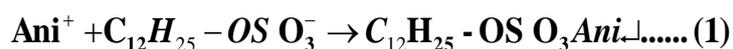
Les résultats montrent que la réaction se déroule en quatre étapes et présente le même profile de la variation de la conductivité dans les deux milieux du tensioactif comme suit :

- **L'étape 1 (< 1 min)** correspond à l'addition et la dissolution de l'APS : la conductivité varie très rapidement et passe de 0.6 à 56.9 $mS.cm^{-1}$ dans le cas de la concentration inférieure à la CMC (5 mM du SDS) et de 0.8 à 42.8 à la concentration micellaire critique CMC (8.2 mM du SDS). Cette variation de la conductivité est

due à l'augmentation de la concentration des ions du fait de l'addition de l'APS l'APS (en présence des ions ammonium (NH₄⁺) et persulfate (S₂O₈²⁻)).

- **L'étape 2 [de 1-11 min (5 mM de SDS), et de 1-18 min (CMC = 8.2 mM de SDS)]** correspond à une période d'induction pendant laquelle la conductivité augmente de 56.9 à 59.9 mS.cm⁻¹ pour la concentration inférieure à la CMC (5 mM de SDS), et de 42.8 à 48.1 mS.cm⁻¹ pour la concentration égale à la CMC (8.2 mM de SDS), puis respectivement diminue de 59.9 à 55.3 mS.cm⁻¹, et de 48.1 à 43.7 mS.cm⁻¹ de manière notable.

L'augmentation de la conductivité peut être due de la protonation de l'aniline, et la diminution selon l'hypothèse annoncée sur la cinétique de la polymérisation standard sans présence du tensioactif (Voir Chapitre 1.), par l'association des deux sels d'anilinium présentés dans les deux réactions suivantes :



Après 7^{ième} min la conductivité augmente lentement jusqu'à la 11^{ième} min pour le cas de la concentration inférieure à la CMC (5 mM du SDS) et après 15^{ième} min la conductivité augmente lentement jusqu'à la 18^{ième} min pour le cas de pour le cas de la concentration égale à la CMC (8.2 mM du SDS). Cette croissance peut être due à l'intervention des espèces catalytiques formées intermédiairement. Si on compare entre les deux cas, on voit bien que la polymérisation est plus rapide dans le système non micellaire ([SDS] < CMC) que le système micellaire, on peut expliquer sa par à l'association de l'Ani dans l'interface des micelles/eau [35] et qui peut trainer l'action du l'oxydant.

- **L'étape 3 [de 11-15 min (5 mM de SDS), et de 15-25 min (à la CMC)]** est l'étape réactionnelle caractérisée par une conductivité augmente rapidement et se stabilise à $\chi = 117.6$ mS.cm⁻¹ et à 139.3 mS.cm⁻¹ dans les deux milieux respectivement. Cette augmentation est due libération de protons associée à l'oxydation de l'Ani. Comme cela avait déjà été souligné dans des publications (Voir Chapitre. 1.).

- **Etape 4 (>15 min (5 mM de SDS), et > 18 (CMC = 8.2 mM de SDS))** est l'étape post-réactionnelle pendant laquelle la conductivité mesurée est constante. C'est celle d'une solution acide contenant en suspension de PAni ($\chi = 117.6 \text{ mS.cm}^{-1}$ (5 mM de SDS) et à 139.3 mS.cm^{-1} (CMC = 8.2 mM de SDS)).

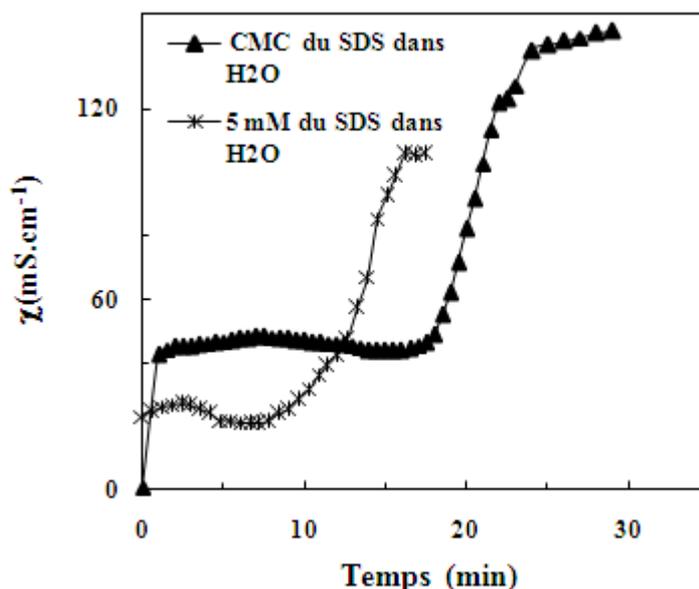


Fig. 54. Variation de la conductivité lors de la polymérisation après l'addition de l'APS dans une solution aqueuse d'Ani (APS/Ani = 5/4) et en présence de SDS avec des concentrations inférieure ou égale à la CMC (5 et 8.2 mM (CMC)).

4.3.6.2. Système micellaire ([SDS] > CMC)

La Figure 55. présente la variation de la conductivité en fonction du temps lors de l'oxydation de l'Ani dans les conditions standards dans une solution aqueuse de SDS à des concentration supérieures à la concentration micellaire critique CMC [34] (8.2 mM du SDS). Les résultats montrent que la réaction se déroule en quatre étapes et présente le même profile de la variation de la conductivité dans les deux milieux du tensioactif dans ce ca là, nous allons discuter le cas de la concentration de SDS = 50mM et comme suit :

- **Etape 1 (< 1 min)** correspond à l'addition et la dissolution de l'APS : la conductivité varie très rapidement et passe de 4,53 à 23,1 à 50 mM du SDS pendant la première minute. Cette variation de la conductivité est due à l'augmentation de la concentration

des ions du fait de l'addition de l'APS l'APS (en présence des ions ammonium (NH_4^+) et persulfate ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$)).

- **L'étape 2 (1-22 min)** correspond à une période d'induction pendant laquelle la conductivité augmente moins rapide et notablement de 23.1 à 71.4 mS.cm^{-1} dans les premières 13 min, puis elle augmente lentement de 71.4 à 88 mS.cm^{-1} . Cette augmentation peut être expliquée par l'oxydation de l'aniline dans l'eau et elle est trop rapide et les micelles peuvent créer un système gradient par des couches des micelles où l'Ani est pénétrer [35].

- **Etape 3 (22-26 min)** est l'étape réactionnelle caractérisée par une augmentation de plus en plus rapide de la conductivité qui se stabilise à $\chi = 136.1 \text{ mS.cm}^{-1}$.

L'augmentation de la conductivité pendant cette étape réactionnelle est due à la formation de protons associée à la réaction d'oxydation de l'Ani (Voir Chapitre 1. Figure 1).

- **Etape 4 (> 26)** C'est une étape post-réactionnelle pendant laquelle la conductivité mesurée constante est celle d'une solution acide contenant en suspension de PANi (138 mS.cm^{-1}).

4.3.6.3. Milieu acide (H_2SO_4 0.1 M)

❖ Système non micellaire ($[\text{SDS}] < \text{CMC}$)

La Figure 57. présente la variation de la conductivité en fonction du temps lors de l'oxydation standard de l'Ani dans un milieu acide pour deux systèmes non micellaires, sans et avec une concentration inférieure à la CMC du SDS dans un milieu acide 5 mol.L^{-1} [36].

La courbe de la variation de la conductivité dans les deux solutions montre bien que la réaction se déroule en quatre étapes comme suit (on prend le cas de 5 mM de SDS) :

- **Etape 1 (>1 min)** correspond à l'addition et la dissolution de l'APS : la conductivité varie très rapidement en présence du SDS. Cette variation de la conductivité est due à l'augmentation de la concentration des ions du fait de l'addition de l'APS (en présence des ions ammonium (NH_4^+) et persulfate ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$)).

- **L'étape 2 (1-10 min)** correspond à une période d'induction pendant laquelle la conductivité varie de manière notable, elle diminue de 47.78 jusqu'à 16.51 mS.cm^{-1} avant d'augmenter progressivement vers 21.71 mS.cm^{-1} après les 2 min. Aussi, on voit bien l'intervention du tensioactif sur la diminution importante de la conductivité en comparant le cas sans présence de SDS (La diminution est plus que 3.5 fois importante). Cette diminution de la conductivité ne peut s'expliquer que par deux précipitations en parallèles. La première correspond à l'association de ADS [37] [38] et la deuxième de persulfate d'Ani.
- **L'étape 3 (10-14 min)** est caractérisée par l'augmentation de la conductivité. La conductivité atteint 152.8 mS.cm^{-1} . L'augmentation de la conductivité dans les deux cas et pendant cette période est due de la formation de protons associée à la réaction d'oxydation de l'Ani (Chapitre. 1, Figure 1).
- **L'étape 4 (>14 min)** C'est une étape post-réactionnelle pendant laquelle la conductivité mesurée constante est celle d'une solution acide contenant en suspension de la PANi.

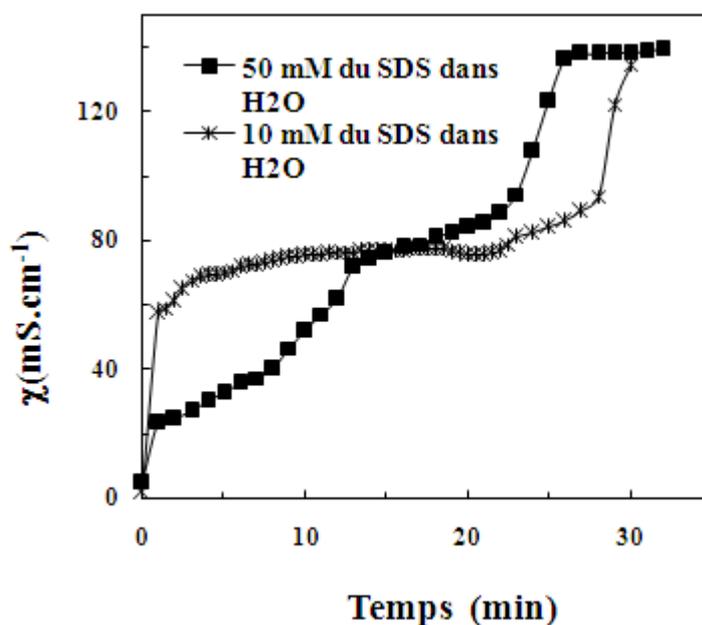


Fig. 55. Variation de la conductivité lors la polymérisation après addition de l'APS dans une solution aqueuse d'Ani ($\text{APS/Ani} = 5/4$) en présence de SDS avec des concentrations supérieures à la CMC (10 et 50 mM).

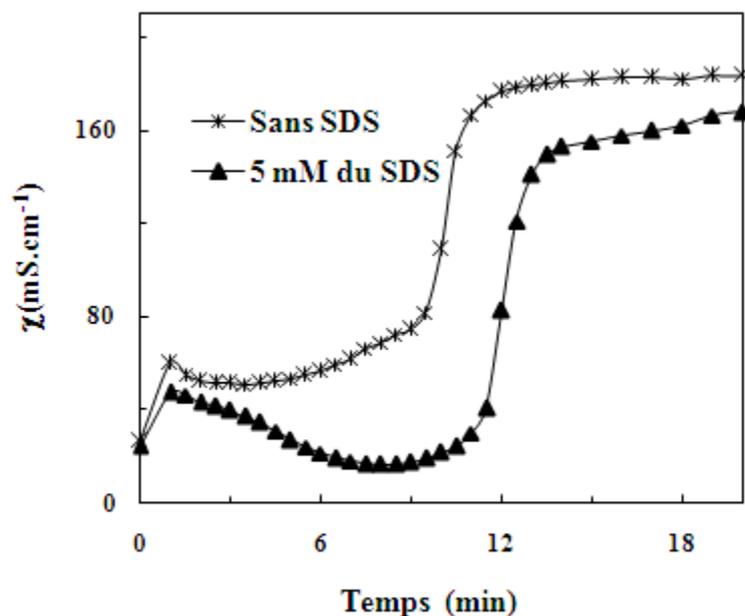


Fig. 57. Variation de la conductivité lors la polymérisation après addition de l'APS dans une solution acide (1N de H₂SO₄) d'Ani (APS/Ani = 5/4) sans et en présence de SDS avec une concentration inférieure à la CMC (5 mM).

❖ **Système micellaire ([SDS] > CMC)**

Dans ces deux systèmes le scénario cinétique est un peu différent par l'intervention de précipité ADS. La Figure 57. présente la variation de la conductivité lors de l'oxydation standard de l'Ani dans un milieu acide pour deux systèmes micellaires, 40 et 80 mol. L⁻¹ du SDS. Les courbes de la variation de conductivité présentent un profil cinétique presque analogue pour les cas. On prend le cas de 40mM de SDS et on le discute comme suit :

- **L'étape 1 (< 1 min)** correspond à l'addition et la dissolution de l'APS : la conductivité varie très rapidement et elle est moins notable et lentement que celle de système sous la CMC, sa peut expliquer par une quantité d'Ani⁺ retenue dans les micelles et de ADS.
- **Etape 2 (1-9 min)** correspond à une période d'induction pendant laquelle la conductivité diminue considérablement de 48 à 11. 42 mS.cm⁻¹, elle est plus important plus que 4 fois sans SDS. Sa peut justifier aussi par l'intervention de la deuxième précipitation de ADS.

On remarque dans ces deux cas là, qu'il n'y a pas une augmentation de la conductivité qui suit la diminution. Par conséquent, la conductivité rendue par la formation des intermédiaires catalytiques est réduite par la diminution importante rendue par la précipitation de ADS.

- **Etape 3 (9-14 min)** est caractérisée par une augmentation de la conductivité. La conductivité atteint $\chi = 126.9 \text{ mS.cm}^{-1}$. Cette valeur finale peut être expliquée par la production de protons dans cette étape (Voir l'étape 3 du cas précédent).
- **Etape 4 (> 14 min)** dans ces deux milieux, on voit bien que la réaction n'est pas totalement terminée, donc ce n'est pas le poste réactionnelle ou la conductivité augmente lentement de l'ordre $4 \text{ mS.cm}^{-1}/\text{min}$. Cette croissance est due de l'association e l' Ani^+ dans l'ADS précipité.

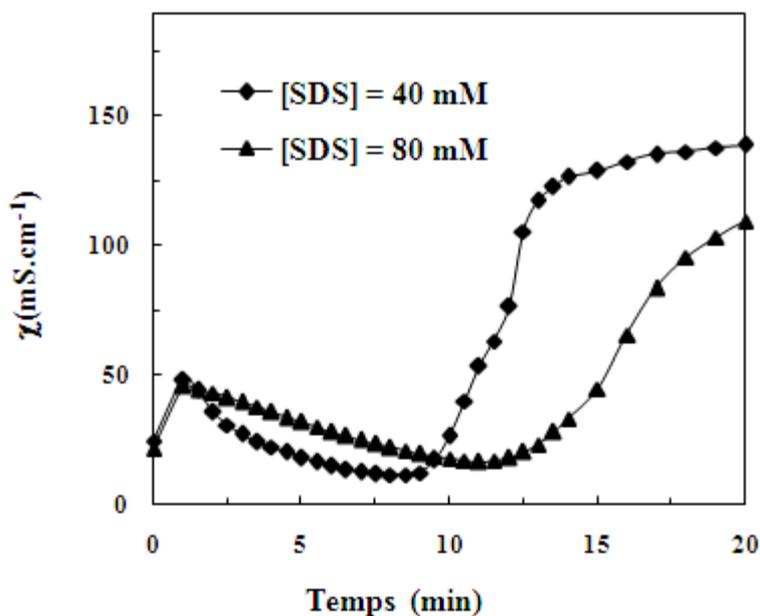


Fig. 57. Variation de la conductivité lors la polymérisation après addition de l'APS dans une solution acide (1N de H_2SO_4) d'Ani (APS/Ani = 5/4) sans et en présence de SDS avec une concentration supérieure à la CMC (40 et 80 mM).

4.4. Conclusion

L'étude cinétique de la réaction d'oxydation chimique d'Ani par l'APS dans un milieu aqueux acide a été étudiée par les mesures de variation de la conductivité du mélange réactionnel au cours du temps dans un réacteur adiabatique.

La variation de la conductivité de la réaction standard ($[APS] / [Ani^+] = 1.25$) présente une diminution notable dans la période d'induction qui peut s'expliquer par l'intervention d'une réaction de précipitation des réactifs ionisés (cation Ani^+ et anion PS^-). Le changement de l'ordre d'addition des réactifs n'entraîne pas de modification notable.

Les mesures cinétiques montrent bien que la polymérisation dans les conditions standards n'est pas complète car il reste de l'Ani non oxydée comme le montre la poursuite de la réaction en ajoutant de l'APS dans le milieu réactionnel. Cette observation suggère qu'une partie de l'APS initial est consommée dans une réaction secondaire.

L'effet de la température est notable sur la variation de la conductivité, en particulier pendant la période d'induction. La diminution de la conductivité est plus importante à basses températures.

L'effet catalytique du filtrat vis-à-vis la cinétique indique qu'il y a des espèces actives formées lors de la première oxydation d'Ani. Mais il est possible que l'acidité forte du filtrat contribue aussi à l'effet catalytique.

Le rapport $[APS] / [Ani^+]$ a un effet présenté par la variation de la conductivité lorsque la polymérisation est rapide. La conductivité diminue notablement et proportionnellement par rapport la quantité d'oxydant dans la période d'induction ce qui présente l'influence de la quantité des précipités dans la solution par la concentration de l'APS.

La présence du tensioactif SDS dans la solution du mélange réactionnel a un effet sur la polymérisation soit dans le système micellaire ou non micellaire.

Les mesures cinétiques de la réaction d'oxydation présentées par la variation de la conductivité montrent bien l'intervention de la formation de produits secondaires qui

précipitent dans la période d'induction. Ces réactions sont déclenchées simultanément après l'ajout de l'oxydant dans la solution réactionnelle.

L'étude de la turbidité du milieu réactionnel sans et avec présence d'un solvant organique (acétone) confirme bien l'intervention de la formation des précipités dans les premiers temps et elle varie notablement en présence du solvant.

L'observation microscopique du milieu réactionnel permet de visualiser la formation de précipités et confirme les résultats cinétiques.

Références bibliographiques

- [1] J. Stejskal, *Pure. Appl. Chem.* **2002**, *74*, 857.
- [2] J. Piccard, F. De montmollin, *Helv. Chem. Acta.* **1923**, *6*, 1021.
- [3] J. Stejskal, I. Sapurina, M. Trchová, and E. N. Konyushenko, *Macromolecules*, **2008**, *41* 3530.
- [4] M. Wan, *Macromol. Rapid. Commun.* **2009**, *30*, 963.
- [5] S. Liu, X. Xin, J. Yu, W. Lian, J. Li, M. Cui, J. Huang, *Biosensors and Bioelectronics*, **2012**, *36*, 186.
- [6] H. Mi, X. Zhang, S. Yang, X. Ye, J. Luo, *Mater. Chem. Phys.* **2008**, *112*, 127.
- [7] R. Pauliukaite, C.M.A. Brett, A. P. Monkman, *Electrochim. Acta.* **2004**, *50*, 159.
- [8] J. Huang, *Pure. Appl. Chem.* **2006**, *78*, 15.
- [9] K. Tzou, R.V. Gregory, *Synth. Met.* **1992**, *47*, 267.
- [10] I. Sapurina, J. Stejskal, *Struct. Polym. Int.* **2008**, *57*, 1295.
- [11] P.M. Beadle, Y.F. Nicolau, E. Banka., P. Rannou., D. Djurado, *Synth. Met.* **1998**, *95*, 29.
- [12] G. Ćiric-Marjanović, E.N. Konyushenko, M. Trchová, J. Stejskal, *Synth. Met.* **2008**, *158*, 200.
- [13] S. Mu, C. Chen, J. Wang, *Synth. Met.* **1997**, *88*, 249.
- [14] Y. Wei, *J. Chem. Ed.* **2001**, *78*, 551.
- [15] M. Mazur, M. Tagowska, B. Lys, K. Jackowska, *Electrochem. Commun.* **2003**, *5*, 403.
- [16] H.D. Tran, I. Norris, J.M. Darcy, H. Tsang, Y. Wang, B.R. Mattes, R.B. Kaner, *Macromolecules*, **2008**, *41*, 7405
- [17] S. Xing, H. Zheng, *J. Polymers*, **2008**, *106*, 1.
- [18] Y. Geng, J. Li, Z. Sun, X. Jing, F. Wang, *Synth. Met.* **1998**, *96*, 1.
- [19] C. Laslau, Z.D. Zujovic, L. Zhang, G.A. Bowmaker, J. Travas-Sejdic, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 954.
- [20] M. Trchová, I. Sedenkova, E. N. Konyushenko, J. Stejskal. P. Holler, G. Ćiric-Marjanovic, *G. J. Phys. Chem.* **2006**, *110*, 9461.
- [21] N.V. Blinova, J. Stejskal, M. Trchová, J. Prokes, *J. Polymer*, **2006**, *47*, 42.
- [22] I. Sapurina, S. Fedorova, J. Stejskal, *J. Langmuir*, **2003**, *19*, 7413.
- [23] J. Stejskal, P. Kratochvil, *J. Polymer*, **1995**, *36*, 4135.
- [24] E.N. Konyushenko, J. Stejskal., M. Trchová, *Synth. Met.* **2008**, *158*, 927.
- [25] X. Zhang, H.S. Kolla, X. Wang, K. Raja, S.K. Manohar, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 1145.
- [26] N. Kohut-Svelko, S. Reynaud, J. François, *Synth. Met.* **2005**, *150*, 107.
- [27] H. Girault, Publié par PPUR presses polytechniques, Second Ed, **2007**, 191.
- [28] C.L. Liotta, E.M. Perdue, H.P. Hopkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 2439.
- [29] M.T. Gill, S.E. Chapman, C.L. DeArmitt, F.L. Baines, C.M. Dadswell, J.G. Stamper, G.A. Lawless, N.C. Billingham, S.P. Armes, *Synth. Met.* **1998**, *93*, 227.

- [30] L.H. Masacaro, D. Gonçalves, J. e-Polymers, **2007**, *71*, 18.
- [31] J. Kan, R. Lv, S. Zhang, Synt. Met. **2004**, *145*, 37.
- [32] J. Stejskala, I. Sapurina, M. Trchová, Prog. Polym. Sci. **2010**, *35*, 1420.
- [33] N. Gospodinova, L. Terlemezyan, P. Mokreva, Polymer. **1996**, *37*, 4431.
- [34] B-J. Kim, S-S. Im, S-G. Oh, Langmuir, **2001**, *17*, 565.
- [35] P.L.O. Volpe, E.A.S. Filho, Thermochemic Acta, **1995**, *257*, 59.
- [36] R. Pazo-Llorente, C. Bravo-Díaz, E. González-Romero, Langmuir, **2004**, *20* 2962.
- [37] G. Garg, P.A. Hassan, V.K. Aswal, S.K. Kulshreshtha, J. Phys. Chem. **2005**, *109* 1340.
- [38] T. Jeevananda, J.H. Lee, Siddaramaiaha, Mater. Lett. **2008**, *62*, 3995.

Conclusion

Générale

Conclusion Générale

Les investigations réalisées lors de ce travail de thèse ont été focalisés sur deux objectifs principaux notamment l'élaboration de matériaux d'électrodes et les propriétés physicochimique et biologique.

Le objectif de ce travail est de synthétiser des nouveaux ligands base de Schiff bidentés (NO) avec une fonction halogénée voir la possibilité de fixer des dérivés aniliniques ayant un pouvoir polymérisable ainsi la synthèse de leurs complexes associant par un élément métallique et d'explorer leurs réactivités électrocatalytiques et biologiques. Pour ce faire, la première étape essentielle de ce travail consiste en la synthèse et la caractérisation du ligand base de Schiff bidenté (*2-((E)-[3-bromoproyl) imino]methyl)-phenol*) / LH et ses complexes métalliques, de cuivre et CuL_2 et de nickel NiL_2 .

Les résultats spectroscopiques et l'étude cristallographique de monocristal des complexes obtenus ont été identifiés. Les structures détaillées de ces produits confirment bien les formules suggérées du ligand base de Schiff LH et de ses complexes du nickel NiL_2 et du cuivre CuL_2 .

En outre, ce ligand et ses complexes se sont révélés capables de jouer le rôle de monomères électropolymérisables.

A l'aide d'un processus d'électroréduction, le mécanisme de la réaction d'électropolymérisation semble probablement se produire par un couplage radical-radical par les positions para des groupes phénoxy de bases Schiff ou la réduction des liaisons C-Br sont impliquées.

La caractérisation morphologique des films formés par MEB a permis d'observer l'état des surfaces des électrodes modifiées obtenues.

L'activité électrocatalytique de ces nouvelles électrodes a été confirmée comme efficaces.

Le deuxième objectif est d'étudier le déroulement de la réaction d'oxydation chimique de l'Ani par l'APS dans différentes conditions opératoires et par des mesures cinétiques de la réaction d'oxydation présentées par la variation de la conductivité, la température et la quantité des protons libérés.

La variation de la conductivité de la réaction standard ($[APS] / [Ani^+] = 1.25$) dans un milieu acide aqueux montre bien l'intervention de la formation des produits secondaires qui précipitent dans la période d'induction. Ces réactions sont déclenchées simultanément après l'ajout de l'oxydant dans la solution réactionnelle. Par conséquence, notre hypothèse est qu'on peut orienter la formation des chaînes polymériques de l'Ani vers des structures chimiques et morphologiques intéressantes par le contrôle de la période d'induction. Cette hypothèse peut avoir lieu pour la réaction standard ($[APS] / [Ani^+] = 1.25$) dans un milieu aqueux ou un milieu micellaire (La présence d'un tensioactif).

Généralement, l'élaboration des électrodes modifiées ou des capteurs « Sensors » font un champ de recherche avenacé et obéit de ce travail on a révélés plusieurs points à discuter et on considère ces points comme des nouveaux projets invités pour des futurs études.

Nos perspectives pour ce travail qui sont en cours dans notre laboratoire sont les suivants :

- La synthèse de nouveaux monomères pour la préparation de nouvelles électrodes modifiées plus élaborées.
- Mettre en évidence de nouvelles propriétés originales prometteuses propres à la conception des électrodes modifiées susceptibles de donner des activités electrocatalytiques plus performantes en phases homogène et hétérogène.
- La mise au point des conditions opératoires pour la synthèse de nouveaux matériaux d'électrode à base de la PANi avec des structures chimiques aisément synthétisables et douées de propriétés physicochimiques plus attractives.

Résumé

Les investigations réalisées lors de ce travail de thèse ont eu pour objectifs principaux l'élaboration de matériaux présentant une réactivité physicochimique et biologique intéressante. Le premier objectif était la synthèse et la caractérisation structurale d'un nouveau ligand base de Schiff bidentés (2-{(E)-[3-bromopropyl imino]methyl}-phenol) / LH et leurs complexes métalliques, de cuivre (CuL₂) et de nickel (NiL₂). Les résultats spectroscopique et l'étude cristallographique de monocristaux des complexes obtenus confirment bien la formule suggérée du ligand base de Schiff LH et la coordination bidentées (OONN) avec l'atome du métal, soit le nickel ou le cuivre. En outre, ce ligand et leurs complexes montrés qu'ils se comportaient comme monomères et qu'ils étaient facilement électropolymérisés par électroréduction. L'activité électrocatalytique efficace de ces nouvelles électrodes a été démontrée. Nos nouvelles perspectives de ce travail sont en cours dans notre laboratoire pour synthétiser d'autres nouveaux monomères pour l'élaboration d'électrodes modifiées. Le second objectif de ce travail était d'étudier le déroulement de la réaction d'oxydation chimique de l'aniline par le persulfate dans différentes conditions opératoires et par des mesures cinétiques de la réaction d'oxydation présentées par la variation de la conductivité, de la température et de la quantité des protons libérés. Les mesures cinétiques effectuées montrent bien l'intervention des réactions de précipitations lors les premiers temps de la réaction de polymérisation.

Mots clés : Base de Schiff bidenté ; Complexes métalliques ; Electrocatayse ; Nanomatériaux ; Polyaniline ; Cinétique.

Abstract

The major investigations carried out during this thesis were to develop the materials with interesting physicochemical and biological reactivity. The main objective of this work was the synthesis and structural characterization of a new ligand Schiff base bidentate ligand, (2-{(E)-[3-bromopropyl imino]methyl}-phenol) (LH) and its metal complexes with copper (CuL₂) and nickel (NiL₂). The results obtained from spectroscopic and single crystal X-ray studies intelligibly confirm the molecular structures of the synthesized compounds. In addition, the prepared ligand and its complexes thereof showed the properties of monomers and thus they were easily electropolymerized by electroreduction. The effective electrocatalytic activity of these new electrodes has been demonstrated. Our new perspectives of this work are underway in our laboratory to synthesize other new monomers for the modified electrodes prepared. The second objective was to study the progress of chemical oxidation of aniline by reacting persulfate in different operating conditions and by kinetic measurement of oxidation reaction shown by the change in conductivity, temperature and quantum of protons released. Kinetic measurements clearly show the involvement of precipitation reactions during the early stages of polymerization reaction.

Keywords: Bi-dentate Schiff base; Metals complexes; Electrocatalysis; Micromaterials; Polyaniline; kinetics.

ملخص

الدراسات التي أجريت خلال هذه الأطروحة و التي أهداف الرئيسية تطوير مواد ذات فاعلية فيزيوكيميائية و بيولوجية هامة. وكان الهدف الأول على تصنيع وتوصيف هيكلية لقاعدة شيف ثنائية المسنن جديدة- {E}-[3-bromopropyl imino]methyl} / LH / 2-phenol) / ومعقداتها المعدنية من النحاس CuL₂ والنيكل NiL₂. نتائج الطيفية ودراسة البلورات أحادي البلورية لمعقدات المعدنية التي تم الحصول عليها تؤكد بوضوح الصيغة المقترحة لقاعد شيف (الجديدة LH والتنسيق ثنائية المسنن (OONN) مع ذرة المعدن النيكل أو النحاس. وبالإضافة إلى ذلك، قاعدة شيف و معقداتها المعدنية لها القدرة على البلمرة الكهروكيميائية بسهولة على سطوح أقطاب. وقد تبين نشاط التحفيز المتجانس الفعال لهذه الأقطاب الجديدة. لدينا وجهات نظر جديدة من خلال هذا العمل سنقوم بدراستها في مختبرنا لإعداد جزيئات أخرى جديدة لتطوير سطوح أقطاب جد فعالة. وكان الهدف الثاني من هذا العمل أن يدرس تتابع تقدم الأكسدة الكيميائية للأنيلين عن طريق بيرسلفات (APS) في ظروف تجريبية مختلفة وهذا من خلال قياسات حركية تفاعل الأكسدة التي أظهرها تغيير في الناقلية الكهربائية ودرجة الحرارة و كمية البروتونات الناتجة في محلول التفاعل. قياسات حركية تفاعل تظهر بوضوح اشتراك تفاعلات ترسب خلال المراحل المبكرة لتفاعل البلمرة.

الكلمات المفتاحية : قواعد شيف ثنائية الأسنان؛ المجمعات المعدنية؛ تحفيز الكهروكيميائي؛ المواد النانوية؛ بولي أنيلين؛ حركية.