

**MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS –SETIF-1

THESE

Présentée à la Faculté des sciences

Département de chimie

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Option : Chimie appliquée

Par

M^{me} Wassila DERAFA

THEME

Synthèse et caractérisation de ligands bases de Schiff et leurs complexes de métaux de transition – Etude électrochimique, élaboration d'électrodes modifiées et tests d'efficacité électrocatalytiques

Soutenue le 30/06/2016

devant le Jury composé de :

Lakhmissi KAABOUB	Prof.	Université Ferhat ABBAS Sétif-1	Président
Ali OURARI	Prof.	Université Ferhat ABBAS Sétif-1	Rapporteur
Abdelaziz BOUCHAMA	Prof.	Université Ferhat ABBAS Sétif-1	Examineur
Nacereddine CHELLALI	Prof.	Université M^{ed} EL-Bachir EL-IBRAHIMI BBA	Examineur
Achour DAKHOUCHE	Prof.	Université Md BOUDIAF M'sila	Examineur
Ahmed BAHLOUL	MCA.	Université M^{ed} EL-Bachir EL-IBRAHIMI BBA	Examineur
Spyridon ZAFIERATOS	PhD.	Univ-Strasbourg CNRS (France)	Invité



« Au Nom de Dieu, Le Clément, le Miséricordieux »

*« L'expérience ne trompe jamais, c'est
votre jugement seul qui s'égare en se
promettant des résultats qui ne découlent pas
directement de votre
expérimentation »*

Léonard de Vinci (1510)

Dédicaces

Je dédie cette thèse :

À la mémoire de mon père

*À maman qui m'a soutenu tout au
long de ma vie dans les moments difficiles, dans mes
études, et dans ce moment particulier de ma thèse*

À mes sœurs et à mes frères

À mes nièces et à mes neveux

Remerciements

Ce travail a été effectué au Laboratoire d'Electrochimie, d'Ingénierie moléculaire et de Catalyse Rédox (LEIMCR) Université Setif-1-, et à l'Institut de Chimie et Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé (ICPEES - UMR 7515) du CNRS de l'Université de Strasbourg.

*Je tiens à exprimer tout d'abord ma profonde gratitude envers **Allah** de m'avoir guidé et aidé à réaliser ce travail.*

*Je remercie très chaleureusement en exprimant ma profonde gratitude au Professeur **Ali OURARI** pour m'avoir proposé ce sujet de thèse et pour m'avoir encadré et aidé de m'épanouir en tant qu'étudiante chercheur. Je le remercie pour sa disponibilité, sa rigueur, ses conseils précieux, son assistance, sa patience, enfin qu'il trouve ici l'expression de mon respect profond pour la confiance qu'il m'a accordée pendant toute la période de la réalisation de ma thèse.*

*J'aimerais bien évidemment remercier très sincèrement le Docteur **Spiros Zafeiratos** pour m'avoir accueilli dans son laboratoire. Je voudrais le remercier pour ses qualités humaines et pour m'avoir apporté toute son énergie et son dynamisme pour me faire avancer dans mes travaux de recherche. Ainsi, je tiens à lui témoigner ma reconnaissance pour tous les efforts déployés ayant contribué à l'amélioration de ma formation de chercheur lors de ma présence au laboratoire de Strasbourg.*

*Je tiens à remercier Monsieur le Professeur **Lakhmissi KAABOU** qui a bien voulu présider ce jury et Messieurs les Professeurs, **Achour DAKHOUCHE**, **Nacer eddine CHELLALI** et également Messieurs les docteurs **Abdelaziz BOUCHAMA** et **Ahmed BAHLOUL** pour le temps qu'ils m'ont accordé pour expertiser ce travail de recherche et avoir accepté de participer au jury de cette thèse.*

*Je ne saurais pas oublier de remercier Mme **Corinne PETIT**, Professeur de l'Université de Strasbourg de m'avoir accueillie dans son laboratoire. Je tiens à témoigner de sa gentillesse, sa motivation et ses multiples conseils qui étaient pour moi précieux notamment au cours de la rédaction de ma thèse.*

*Aussi, il m'est difficile d'oublier de remercier le Professeur **Dominique MATT**, directeur de Recherche au CNRS-Univ-Strasbourg qui m'a fait l'enregistrement des quelques*

*analyses utiles pour mes travaux de recherche. Dans le même sens, Je remercie également **Benoit PICHON**, maître de conférences, le Docteur **Thierry DINTZER**, ingénieur et le Docteur **Secou SALL** ingénieur-CNRS, tous de l'université de Strasbourg.*

*Toujours dans le domaine analytique, je ne saurais pas oublier les services d'analyses par DRX de **Soufiane BOUACIDA**, Professeur à l'Université Oum-El-Bouaghi.*

*Je ne peux pas oublier de témoigner de ma reconnaissance à toutes et à tous mes collègues les docteurs et les doctorants du laboratoire LEIMCR ainsi que le personnel technique parmi eux **D. Aggoun**, Maître de conférences, qui a guidé mes premiers pas dans la recherche et **B. Hamza** ainsi que **Mme S. Bellem** et ce, pour avoir semé une atmosphère très conviviale entre les chercheurs du laboratoire ayant fortement contribué à faire avancer nos travaux de recherche.*

*Et les mielleurs pour la fin, j'ai dédié ces quelques lignes à tout les membres da ma famille. En particullier mon grand frère **Achour** maitre de conférence de l'université Setif-1-, qui fut toujours un modèle pour moi.*

*Mes derniers remerciements qui sont les plus importants vont aux personnes les plus chères à mon cœur : **mes parents**. Je leur suis plus qu'extrêmement reconnaissante pour leurs encouragements, l'inspiration que je tire d'eux, leur soutien inconditionnel, leurs conseils plus qu'avisés et tout ce qu'ils m'apportent dans la vie de tous les jours. J'ai tout appris et j'apprends encore d'eux. Je leur dois tout et rien de tout cela n'aurait été possible sans eux.*

Liste d'abréviations

AN Acétonitrile

Ar Aromatique

ATD Analyse Thermique Différentielle.

ATG Analyse Thermogravimétrique.

CCM Chromatographie sur Couche Mince

CHN Analyse élémentaire

CV Carbone vitreux

Cu(L₁)(Py)(ClO₄) (L₁=DHA éthylène diamine) complexe de cuivre base de Schiff non symétrique

Cu(L₁)(Py)(ClO₄) (L₁=DHA 1,2-propylène diamine) complexe de cuivre base de Schiff non

DMF N,N-diméthylformamide

DMSO Diméthylsulfoxyde

DHA Acide déhydroacétique

DRX Diffraction des rayons X

E_{1/2} Potentiel de demi-vague

ΔE Différence de Potentiels anodique et cathodique

E_{pa} Potentiels de pic anodique

E_{pc} Potentiels de pic cathodique

EA Electrode auxiliaire

ER Electrode de référence

ET Electrode de travail

EtOH Ethanol

EM Electrode modifié

EL Energie de liaison

E_c Energie cinétique

IR Infra-Rouge

I_{pa} Courant de pic anodique

I_{pc} Courant de pic cathodique

ITO Oxyde d'indium-étain

FTO Oxyde de fluor-étain

L Ligand

M Métal

MeOH Méthanol

MEB Microscopie électronique à balayage

Ni(L)(Py)(Cl₂) Complexe de nickel base de Schiff non symétrique

ORTEP : Abréviation de Oak Ridge ellipsoïde thermique Plot (logiciel de cristallographie)

R Radical organique

R_f Facteur de rétention

Salen Salicylaldéhyde éthylènediamine

TBAP Tétrabutylammonium perchlorate

UV-Vis Ultraviolet-Visible

v Vitesse de balayage

VC Voltammogramme cyclique

X Halogénure

XPS Spectroscopie de photoélectron induit par les rayons-X

W Travail

λ Longueur d'onde

ρ Rendement molaire

hν Energie du photon incident

χ_M Susceptibilité magnétique

TABLE DES MATIERES

Introduction générale	1
Références bibliographiques	4
CHAPITRE I	
RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUE,	
SYNTHESE ET CARACTERISATION DES COMPLEXES	
BASES DE SCHIFF NON SYMETRIQUE	
I.1- Introduction	5
I.2- Rappels bibliographique sur la synthèse des complexes bases de Schiff non symétriques et leurs applications	6
I.2.1- Synthèse des complexes bases de Schiff non symétriques dérivé de l'acide déhydroacétique (DHA)	6
I.2.1.1- Complexes base de Schiff non symétriques tétradentate de VO(IV) et de MoO(V) dérivé de DHA	6
I.2.1.2- Complexes base de Schiff non symétriques tétradentate de Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn (II) et Cd(II) dérivé de DHA	8
I.2.1.3- Complexes base de Schiff non symétriques de Ru (III) dérivé de DHA et leurs applications dans l'oxydation des alcools.	10
I.2.1.4- Complexes base de Schiff non symétriques de Mo(VI) O ₂ dérivé de DHA et leurs applications dans l'oxydation des alcools.	14
I.2.2- Complexes base de Schiff non symétriques de cuivre et de nickel et leurs propriétés redox.	17
I.3- Partie expérimentale	22
I.3.1- Mesures physico-chimiques.	22
I.3.1.1- Chromatographie sur couche mince.	22
I.3.1.2- Température de fusion	22
I.3.1.3- Spectroscopie d'absorption UV-VIS.	22
I.3.1.4- Spectroscopie infrarouge	24
I.3.1.5- Microanalyse	24
I.3.1.6- Spectroscopie de photoélectron-X (XPS)	25
I.4- Synthèse	27
I.4.1- Réactifs et solvants utilisés	27
I.4.2- Synthèse du complexes Cu (L) (Py) (ClO ₄) 1 et 2	27

I.4.3-	Synthèse du complexe Ni (L) (Py) (Cl ₂) 3	29
I.5-	Caractérisations des complexes synthétisés par les méthodes spectroscopiques	30
I.5.1-	Caractérisation par UV-Visible	30
I.5.2-	Spectroscopie d'absorption infra-rouge	31
I.5.3-	Analyse élémentaire	33
I.5.4-	Spectroscopie de photoélectron-X (XPS)	34
I.5.4.1-	Spectres XPS des composés organiques	34
I.5.4.2-	Les Spectres XPS des complexes bases de Schiff synthétisé	36
I.5.4.2-a	Spectre XPS de Cu (L ₁)(Py)(ClO ₄)	36
I.5.4.2-b	Spectre XPS de Cu (L ₂)(Py)(ClO ₄)	39
I.5.4.2-c	Spectre XPS de Ni (L ₁) (Py)(ClO ₄)	40
I.6-	Conclusion	42
	Références bibliographiques	43

CHAPITRE II
ETUDES CRISTALLOGRAPHIQUES PAR DIFFRACTION DES
RAYONS X, MAGNETIQUES ET THERMIQUES PAR ATG ET
ATD DES COMPLEXES BASES DE SCHIFF NON
SYMETRIQUES

II.1-	Introduction	46
II-2-	Etude par diffraction rx des complexes bases de Schiff non symétriques	47
II-2-1-	Cristallographie	47
II-2-2-	Principe	47
II-2-3-	Quelques structures cristallines des complexes bases de Schiff non symétriques synthétisé et leurs propriétés magnétiques	47
II-3-	Etude cristallographique des complexes synthétisés	51
II-3-1-	Etude cristallographique du complexe Cu (L ₁)(Py) (ClO ₄) 1	52
II-3-1-1-	Enregistrement des intensités	52
II-3-1-2-	Résolution et affinement de la structure	52
II-3-1-3-	Description et raffinement de la structure	53
II-3-1-3-a	Raffinement de la structure	54
II-3-1-3-b	Description de la structure	54
II.3.1.4-	Liaisons et angles	55
II.3.1.5-	Liaisons hydrogène intramoléculaires	56
II.3.2-	Etude cristallographique du complexe Cu (L ₂) (Py) (ClO ₄) 2	57
II.3.2-1-	Résolution et affinement de la structure	57
II.3.2-2-	Description de la structure	58

II-3-2-3-	Liaisons et angles	59
II-3-3-	Etude cristallographique du complexe Ni (L ₁)(Py) (Cl ₂) ₃	62
II-3-3-1-	Description de la structure	63
II-3-3-2-	Liaisons et angles	64
II-4-	Propriétés magnétiques des complexes	65
II-4-1-	Magnétisme	65
II-4-2-	Etude magnétique des complexes	67
II-5-	Analyse Thermogravimétrique (ATG) et Thermodifférentielle (ATD)	68
II-5- 1-	Analyse Thermogravimétrique	69
II-5-2-	Analyse Thermodifférentielle	69
II-5-3-	Caractérisation thermique	69
II-6-	Conclusion	73
	Références bibliographiques	74

CHAPITRE III

ETUDES ELECTROCHIMIQUES, ELABORATIONS DES ELECTRODES MODIFIEES, CARACTERISATIONS PAR MEB ET XPS DES FILMS ELABORES.

III-1-	Introduction	76
II-2-	L'électropolymerisations des complexes de métaux de transition et les complexes bases de Schiff	77
III-2-1-	Électropolymérisation de Tetra-amino- phtalocyanines substitués	77
III-2-2-	Modification électrochimique des électrodes avec phtalocyanine tetrasulfoné de nickel	80
III-2-3-	Électropolymérisation des complexes base de Schiff de métaux de transions substitués de pyrrole ou thiophène et ces dérivés.	82
III-2-4-	L'électropolymérisation des complexes de Salen base de Schiff	85
III-3-	Résultats et expérimentales	89
III-3-1-	Matériels et méthodes	89
III-3-1-1-	Réactifs et solutions électrolytiques	89
III-3-1-2-	Appareillage	89
III-3-2-	Le complexe Cu (L ₁)(Py) (ClO ₄)	90
III-3-2-A-	Le comportement électrochimique de complexe Cu (L ₁)(Py) (ClO ₄)	90
III-3-2-B-	Modification de l'électrode de carbone vitreux (CV)	92
III-3-2-C-	Modification de l'électrode de l'ITO	93

III-3-2-D-	Analyse par microscopie électronique à balayage(MEB)	94
III-3-2-E-	Caractérisation par XPS	96
III-3-3-	Le complexe Cu (L ₂)(Py) (ClO ₄)	99
III-3-3-A-	Le comportement électrochimique de complexe Cu (L ₂)(Py) (ClO ₄)	99
III-3-3-B-	Modification de l'électrode de carbone vitreux (CV)	101
III-3-3-C-	Modification des électrodes de l'ITO et de l'FTO	105
III-3-3-D-	Analyse par microscopie électronique à balayage(MEB)	106
III-3-3-E-	Analyse par Spectroscopie de photoélectron-X (XPS)	108
III-3-4-	Le complexe Ni(L) (Et) (Py)(Cl ₂)	111
III-3-4-A-	Le comportement électrochimique de complexe Ni (L ₁) (Py) (Cl ₂)	111
III-3-4-B-	Modification de l'électrode de carbone vitreux (CV)	112
III-3-4-B-a	L'effet de la vitesse de balayage sur l'électrode modifiée Ni (L ₁) (Py) (Cl ₂) /CV.	117
III-3-4-C-	Modification des électrodes de l'ITO et de l'FTO	119
III-3-4-D-	Analyse par microscopie électronique à balayage(MEB)	123
III-3-4-E-	Analyse par Spectroscopie de photoélectron-X (XPS)	124
III-4-	Conclusion	128
	Références bibliographiques	130

CHAPITRE IV
APPLICATIONS EN ELECTROCATALYSE HOMOGENE ET
HETEROGENE, OXYDATION DES ALCOOLS
ALIPHATIQUES, REDUCTION DES HALOGENURES.

IV-1-	Introduction	134
IV-2-	Applications des électrodes modifiées	137
IV-2-1-	La réduction électrocatalytique des halogénures d'alkyle par les complexes base de Schiff	137
VI-2-1-1-	Mécanisme réactionnelle proposé pour la réduction électro catalytique des halogénures d'alkyle	141
IV-2-2-	L'oxydation électrocatalytique des alcools par les complexes base de Schiff de nikel	142
VI-2-2-1-	Mécanisme réactionnelle proposé pour l'oxydation électrocatalytique des alcools	144

VI-3-	Résultats et discussion	146
IV-3-1-	Electrocatalyse homogène et hétérogène des halogénures par le complexe de Cu (L ₂) (Py) (ClO ₄) et son EM poly-Cu (L ₂) (Py)(ClO ₄)	146
IV-3-1-1-	Réduction de bromocyclopentane et d'iodobenzène	146
VI-3-1-1-A-	Catalyse homogène	146
VI-3-1-1-B-	Catalyse hétérogène	148
VI-3-1-1-B.a	L'effet de la concentration	148
VI-3-1-1-B.b	L'effet de la vitesse	149
VI-3-1-1-B.d	Mécanisme proposé pour l'électro-réduction de cyclobromopentane	151
VI-3-1-1-B.d	Mécanisme proposé pour l'électro-réduction de cyclobromopentane	151
VI-3-1-1-B.e	Chronoampèremétrie	153
VI-3-2-	Electrocatalyse hétérogène des alcools par l'électrode modifiée le poly-Ni (L ₁)(Py) (Cl ₂)/CV	154
VI-3-2-1-	Electroxydation du méthanol sur l'électrode modifiée poly-[Ni (L ₁) (Py) (Cl ₂)]/CV	155
VI-3-2-1-A-	L'effet de concentration de méthanol	156
VI-3-2-2-	Electroxydation de l'éthanol sur l'électrode modifiée de poly-[Ni (L ₁) (Py) (Cl ₂) ₃]/CV	158
VI-3-2-2-A-	L'effet de concentration d'éthanol	159
VI-3-2-3-	Electroxydation d'isopropanol sur l'électrode de poly-[Ni (L ₁)(Py) (Cl ₂)]/CV	161
VI-3-2-3-A-	L'effet de concentration d'isopropanol	163
VI-4-	Conclusion	165
	Références bibliographiques	166
	Conclusion générale et perspectives	170

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Les bases de Schiff présentent une classe fondamentale de ligands en chimie de coordination depuis 1933 [1]. Elles ont été largement étudiées, plus de mille composés ont été synthétisés. L'importance accordée à ces composés s'est intensifiée lorsque les groupes de Jacobsen et Katsuki en 1990 ont découvert que l'époxydation énantiosélective d'alcènes non fonctionnalisés pouvait être catalysée par des complexes chiraux Mn (salen) [2]. Depuis, de nombreuses différentes réactions catalysées par ces complexes salen ont été décrites. Ceci a fortement contribué à l'accroissement du nombre de ces composés dans la littérature, et une attention particulière s'est portée sur l'étude des propriétés rédox de ces composés.

Généralement, les rendements des ligands bases de Schiff obtenus par la condensation des aldéhydes ou des cétones avec les amines sont élevés [3]. En chimie de coordination, ce type de réaction conduit à des ligands base de Schiff bidentates, tridentates, tétradentates et polydentates qui sont considérés comme composés très importants en raison de leurs caractéristiques exceptionnelles des structures polyvalentes et leurs propriétés physico-chimiques diversifiées [3]. Cette classe de ligands et de leurs complexes de métaux de transition a été étudiée dans différents domaines d'applications tels que l'électrocatalyse, la protection de structures métalliques [4], la corrosion [5], les biocapteurs [6] et dans diverses activités biologiques, comme l'activité antitumorale, antifongique, antibactérienne [7].

Parmi les réactifs usuellement utilisés dans la synthèse des composés bases de Schiff, l'acide déhydroacétique (DHA) est l'un des composés organiques très intéressants qui est impliqué dans la synthèse de plusieurs composés hétérocycliques et des agents chélatants [8]. Ces ligands sont en général utilisés dans la synthèse de complexes de métaux de transition qui sont couramment appliqués en catalyse et électrocatalyse [9]. En outre, il a été montré que les composés hétérocycliques résultants de ces matériaux de départ ont occupé une place appréciable dans la recherche de la chimie de coordination notamment certaines activités thérapeutique et pharmacologiques utiles dans le traitement des maladies humaines [10]. Ainsi, les complexes bases de Schiff ont développé une activité catalytique importante que ce soit dans des phases homogènes ou hétérogènes, en particulier dans les réactions d'oxydation, telles que celles mimant l'enzyme cytochromes P450 [11]. Compte tenu de l'aisance de leur obtention associée de leur faible coût, ils sont devenus par conséquent des matériaux très attractifs pour diverses applications en tant que catalyseurs pour une grande variété de

réactions, y compris celles de la polymérisation d'oléfines [12], la réduction de l'oxygène moléculaire et le dioxyde de carbone [13,14].

Concernant les complexes de métaux de transition tétradentate contenant deux atomes d'oxygène et de deux atomes d'azote (NNOO) comme atomes donneurs, ils ont attiré l'attention de beaucoup de chercheurs [15], en raison de leurs versatilité structurales et leurs propriétés électroniques qui peuvent être affinées en choisissant une amine appropriée et les dérivés de salicylaldéhyde judicieusement substitués [16].

Le pouvoir réducteur de l'électropolymérisation des divers complexes a été aussi étudié [17], et la conception électrochimique des électrodes modifiées par électrodéposition de films de polymère a également été largement développée. En outre, les complexes base de Schiff de cuivre(II) et de nickel(II) ont également suscité un grand intérêt à cause de leur activité biologique et pharmaceutique très large. Le cuivre (II) est connu pour former des complexes avec différentes variétés de géométries à l'échelle moléculaires (par exemple, tétraédrique, carrée plane, carré pyramidale, et octaédriques) et le nickel est un métal rédox actif qui a pour degrés d'oxydation (+II) d^8 ou (+III) d^7 dans la gamme usuelle des potentiels. Concernant le premier état d'oxydation, le nickel peut être soit paramagnétique (octaédrique) ou diamagnétique (plan carré). En outre, des complexes de cuivre et de nickel ont été abondamment étudié en raison de leur propriétés structurales, catalytiques et leurs propriétés magnétiques.

Dans le cadre de notre recherche sur la synthèse de nouveaux complexes base de Schiff de cuivre et de nickel, une série de complexes hétérocycliques a été réalisée; dérivé de l'acide déhydroacétique, l'éthylène diamine ou le 1,2-diaminopropane, la pyridine, le perchlorate de cuivre hexahydraté ou le chlorure de nickel hexahydraté dans une solution méthanolique. Ces complexes s'étaient formé dans un milieu avec seulement un groupement azométhine (-C (CH₃) N-) laissant un groupe amino de l'éthylène diamine ou de 1,2-diaminopropane libre (sans réaction). Cette réaction conduit à un rendement acceptable.

Dans ce cas, nous remarquons que le noyau de l'acide déhydroacétique ne s'ouvre pas pendant le processus réactionnel bien que la littérature signale une haute réactivité de ce composé [18], en particulier en présence d'agent nucléophile. Ce comportement peut être dû à une inhibition de l'effet nucléophile de la pyridine puisque la réaction est effectuée dans une solution éthanolique à température ambiante et sans reflux. Les structures moléculaires des

composés résultants ont été élucidées par des analyses de diffraction des rayons X (études cristallographiques).

Dans ce présent manuscrit nous décrivons tout d'abord la structure générale de ces complexes, leur chimie de coordination et leur synthèse, ensuite l'implication de ces complexes base de Schiff en électrocatalyse de manière non exhaustive. Enfin, nous nous intéresserons à l'électropolymérisation de ces complexes qui a constitué l'essentiel des travaux de recherche de cette thèse.

Le premier chapitre, présente un rappel bibliographique sur la préparation des complexes bases de Schiff non symétriques. Les modes opératoires de la synthèse réalisée ainsi que les caractérisations physicochimiques et l'identification structurale de nouveaux complexes de type N_3O (NNNO) tridentate non symétrique.

Dans le deuxième chapitre, une étude cristallographique, par DRX, magnétiques et thermique par l'ATG des structures monocristallines des complexes de cuivre et de nickel a été menée.

Dans un troisième chapitre, nous nous exposerons les résultats de l'étude du comportement électrochimique, élaboration des électrodes de carbone vitreux de l'ITO et de l'FTO modifiées et leurs caractérisations par MEB et XPS.

Enfin, le quatrième chapitre, donne une description sur l'application concernant la réduction électrocatalytique des halogénures d'alkyle dans un milieu organique et l'oxydation électrocatalytique des alcools aliphatiques dans un milieu alcalin par les électrodes modifiées.

Références bibliographiques

- [1] P. Pfeiffer, Breith, E. Lübbe, E. Tsumaki, T. *Justus Liebigs Ann. Chem.*, , 503, (1933), 84.
- [2] E. Jacobsen, N.; Zhang, W.; Muci, A. R.; Ecker, J. R.; Deng, L. *J. Am. Chem. Soc.* 113, (1991), 7063.
- [3] M. Aslantas, E. Kendi, N. Demir, A. E. Sabik, M. Tumer and M. Kertmen, *Acta, Part A*, , 74, (2009), 617–624.
- [4] A. Adhikari, S. Radhakrishnan and R. Patil, *Met.*, 159, (2009), 1682–1688.
- [5] M. Rizzi, M. Trueba and S. P. Trasatti *Synth. Met.*, 161, (2011), 23–31.
- [6] D. D. Ateh, A. Waterworth, D. Walker, B. H. Brown, H. Navsaria and P. Vadgama, *J. Biomed. Mater. Res., Part A*, 83, (2007), 391–400.
- [7] T. Rosu, E. Pahontu, C. Maxim, R. Georgescu, N. Stanica and A. Gulea, *Polyhedron*, 30, (2011), 154–162.
- [8] E. S. Azam, A. F. EL Hussein and H. M. Al-Amri, *Arabian J. Chem.*, 5, (2012), 45–53.
- [9] A. H. Kianfar, W. A. K. Mahmood, M. Dinari, M. H. Azarian and F. Z. Khafri, *Acta, Part A*, , 127, (2014), 422–428.
- [10] T. Punniyamurthy, S. J. S. Kalra and J. Iqbal, *Tetrahedron Lett.*, 36, (1995), 8497–8500.
- [11] *Metal Ion Activation of Dioxygen*, ed. J. P. Collman, T. R. Halbert, K. S. Suslick and T. Spiro, Wiley-Interscience, New-York, 1980.
- [12] J. N. Pedeutour, K. Radhakrishnan, H. Cramail and A., *Macromol. Rapid Commun.*, , 22, (2001), 1095–1123.
- [13] P. Manisankar, A. Gomathi and D. Velayutham, *J. Solid State Electrochem.*, 9, (2005), 601–608.
- [14] A. Rios-Escudero, M. Villagran, F. Caruso, J. P. Muena, E. Spodine, D. Venegas-Yazigi, L. Massa, L. J. Todaro, J. H. Zagal, G. I. Cardenas-Jiron, M. Paez and J., *Inorg. Chim. Acta*, 359, (2006), 3947–3953.
- [15] A. Ourari, Y. Ouenoughi, D. Aggoun, M. S. Mubarak, *Polyhedron*, 2014, 67, 59–64.
- [16] A. Ourari, D. Aggoun L. Ouahab, A., *Inorg. Chem. Commun.*, 33, (2013), 118–124.
- [17] S. Kannan, M. Sivagamasundari, R. Ramesh and Y. Liu, *J. Organomet. Chem.*, 693, (2008), 2251–2257.
- [18] C. P. Horwitz and R. W. Murray, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 160, (1988), 389–404.

CHAPITRE I

RAPELS BIBLIOGRAPHIQUES ET ETUDE DES COMPLEXES BASES DE SCHIFF NON SYMÉTRIQUES.

I.1.Introduction

Dans cette étude, nous nous sommes fixés comme objectif de synthétiser des complexes non-symétriques en passant par la technique procédant par deux étapes réactionnelles dont la première consiste en la préparation de la demi-unité d'un complexes tridentate base de Schiff et la seconde étape servira à l'achèvement de l'obtention du complexe base de Schiff tetradentate en faisant réagir la fonction amine qui a été épargnée au cours de l'étape précédente. Compte tenu de certaines difficultés rencontrées au cours de la réalisation de ce travail, notamment celles liées à l'analyse spectroscopiques comme la résonance magnétique nucléaire, nous avons pensé qu'il est plutôt intéressant d'exploiter les complexes obtenus lors de la première étape qui sont également non-symétriques. Dans cette optique, l'acide déhydroacétique (DHA) est l'un des dérivés qui a été le plus utilisé dans ces premières manipulations. Ainsi, le DHA est principalement utilisé comme fongicide et bactéricide [1] et couramment impliqué dans les produits cosmétiques pour empêcher l'altération, la dégradation et la formulation des produits. Cependant, cet agent de conservation peut être nocif pour les consommateurs en raison de sa tendance à provoquer une dermatite allergique de contact. Ce DHA a été largement utilisé comme un agent antimicrobien dans les produits pharmaceutiques et cosmétiques en raison de son large spectre antimicrobien avec la bonne stabilité et la non-volatilité [2]. Par conséquent, une réaction sélective pour DHA a été étudiée afin d'établir une méthode qualitative et quantitative d'analyse pour la formation de différents chélates métalliques de nouveau ligand DHA.

Au cours de ces dernières années, la conception, la synthèse et la caractérisation structurale des complexes de base de Schiff dérivées de l'acide déhydroacétique continuent d'être un sujet d'intérêt actuel, non seulement car ils peuvent être des modèles utiles pour la compréhension de la nature de complexes de pertinence biologique [3], mais également en raison de leurs propriétés structurales et magnétiques souvent très intéressantes [4,5].

Des complexes de métaux de transition issus de l'acide déhydroacétique ont montré des propriétés antifongiques plus actives que le déhydroacétique seul ou inorganique pur [6,7]. Les complexes base de Schiff de cuivre (II) et de nickel (II) non symétrique contenant l'acide déhydroacétique ont été préparés et caractérisés [8]. Les complexes de cobalt (II, III), nickel (II) et de cuivre de N4-dialkyle acide déhydroacétique et thiosemicarbazones 3-azabicyclo ont été aussi étudiés [9] ainsi que les complexes de manganèse (III) contenant l'acide déhydroacétique ont été caractérisés [10].

La synthèse et la caractérisation structurale des complexes de Co (II), Ni (II), Cu (II), Zn (II) et Cd (II) de 3-[4-aminophényl) amino]-6-méthyl-2,4-dioxo-3,4-dihydro-2H-pyranne ont été réalisées [11].

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés à la synthèse des complexes bases de Schiff de cuivre et de nickel non symétriques contenant une fonction imine et une fonction amine libre à la fois dérivée de l'acide déhydroacétique [12,13].

I.2. Rappels bibliographique sur la synthèse des complexes base de Schiff non symétriques et leurs applications

I.2.1. Synthèse des complexes base de Schiff non symétriques dérivé de l'acide déhydroacétique (DHA)

Les complexes de base de Schiff non symétriques dérivés de DHA ont été utilisés comme catalyseurs dans certaines réactions organiques d'oxydo-réduction [14], leur utilisation comme ligands dans la complexation de métalloenzymes [15]. Ces métalloenzymes facilitent une variété de réactions, y compris les réactions rédox (effectuée paroxydases et les oxygénases), l'hydrolyse catalysée par un acide (hydrolases), et le réarrangement des liaisons carbone-carbone (synthèses et les isomérasés) [16].

En plus, les complexes base de Schiff de métaux de transition dérivés de DHA ont des activités biologiques tels que le traitement du cancer, des fongicides, des bactéricides, et le fonctionnent comme des catalyseurs dans des procédés industriels [17].

I.2.1.1-Complexes tétradentates bases de Schiff non symétriques de VO(IV) et de MoO(V) dérivant de DHA.

La synthèse des ligands tétradentates N_2O_2 non symétriques et leurs complexes bases de Schiff de VO (IV) et MoO (V) a été établie par des techniques classiques et la méthode micro-ondes. Les ligands non symétriques de base de Schiff résultant L1-L3 caractérisés par différentes méthodes spectrales. Leurs complexes avec oxocations de VO (IV) et MoO (V) ont été synthétisés et caractérisés par l'analyses élémentaires, la conductimétries, l'absorption infrarouge et électroniques, les spectres RMN 1H , la spectrométrie de masse, les spectres ESR, la susceptibilité magnétique et l'étude thermique ont été accomplies.

L'étude magnétique suggère que l'ion métallique oxo est lié au ligand par l'atome d'azote d'oxygène et un groupe imino et la géométrie autour ion métallique conduit à un octaédre déformé (Schéma I.1).

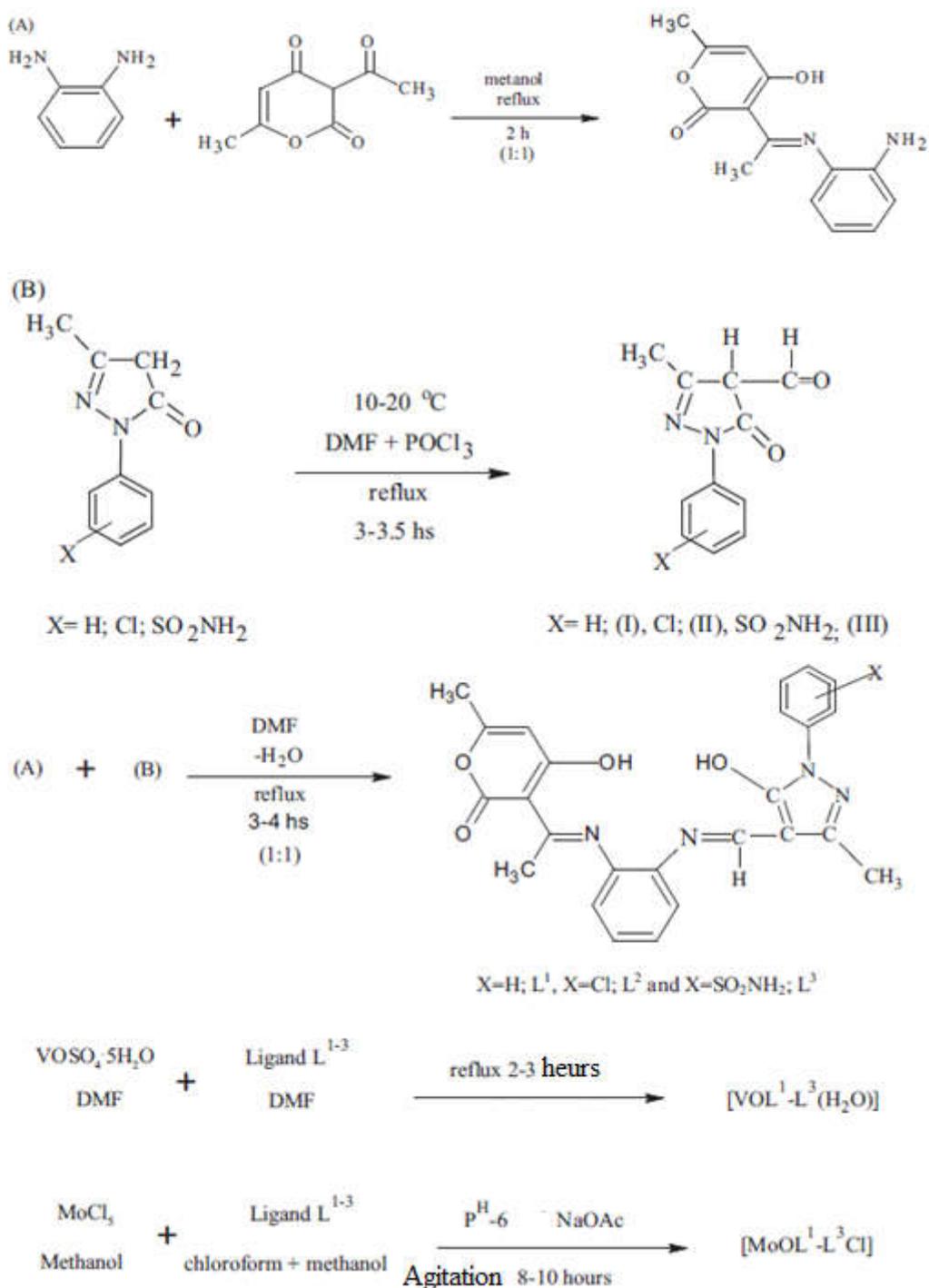


Schéma.I.1. Voies de synthèse conduisant à la formation de complexes bases de Schiff tétradentate non symétriques VO (IV) et MoO (V) par **B.T. Thaker et coll.** [18].

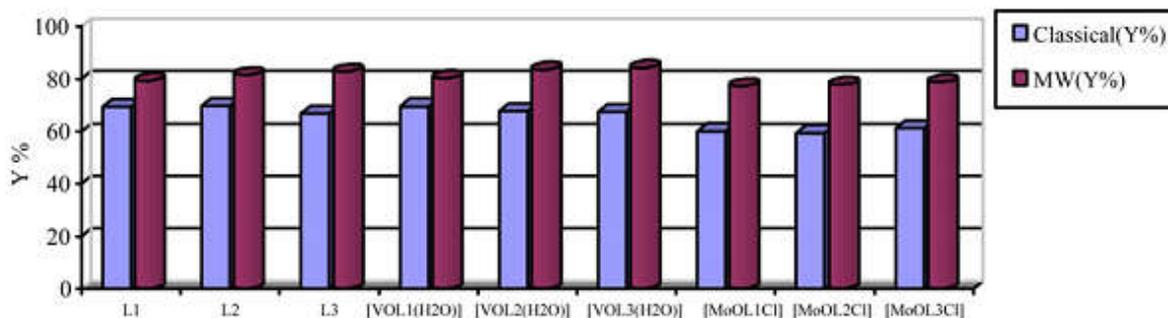


Figure .I.1 . Représentation graphique de comparaison de rendements entre la synthèse par voie classique et par irradiations micro-ondes.

A partir de la parcelle de comparaison le rendement indiqué sur la (figure.I.1) entre la synthèse classique et la synthèse par micro-ondes, les ligands base de Schiff tétradentates non symétriques et leurs complexes métalliques indique que la synthèse par micro-ondes est plus facile, commode et les rendements sur tous les produits sont plus intéressants lorsqu'ils sont comparés à la méthode classique [18].

I.2.1.2-Complexes bases de Schiff non symétriques tétradentate de Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn (II) et Cd(II) dérivés de DHA.

De nouveaux complexes de Cobalt (II), nickel (II), cuivre (II), de zinc (II) et de cadmium (II) dérivés de l'acide déhydroacétique 3-acétyl-4 - [(4-aminophényl) amino] -6-méthyl-2H-pyranne-2-one et 1,4-diaminobenzène (HL1) ont été préparés et caractérisés par **Emam, S.M et coll.** [11]. Les caractéristiques de ces structures ont été déterminées à partir de leurs analyses spectroscopiques. Les mesures de la susceptibilité magnétique et les données faibles de conductance fournissent des preuves de la nature des complexes mono- ou binucléaires et non-électrolytiques.

Le spectre E.S.R. des complexes de cuivre (II) montrent le type de la symétrie axiale avec le caractère de la liaison covalente ou ionique. L'activité biologique du ligand et de ses complexes métalliques (II) a également été étudiée. Ces derniers ont montré une activité plus importante que celle du ligand libre (Schéma.I.2).

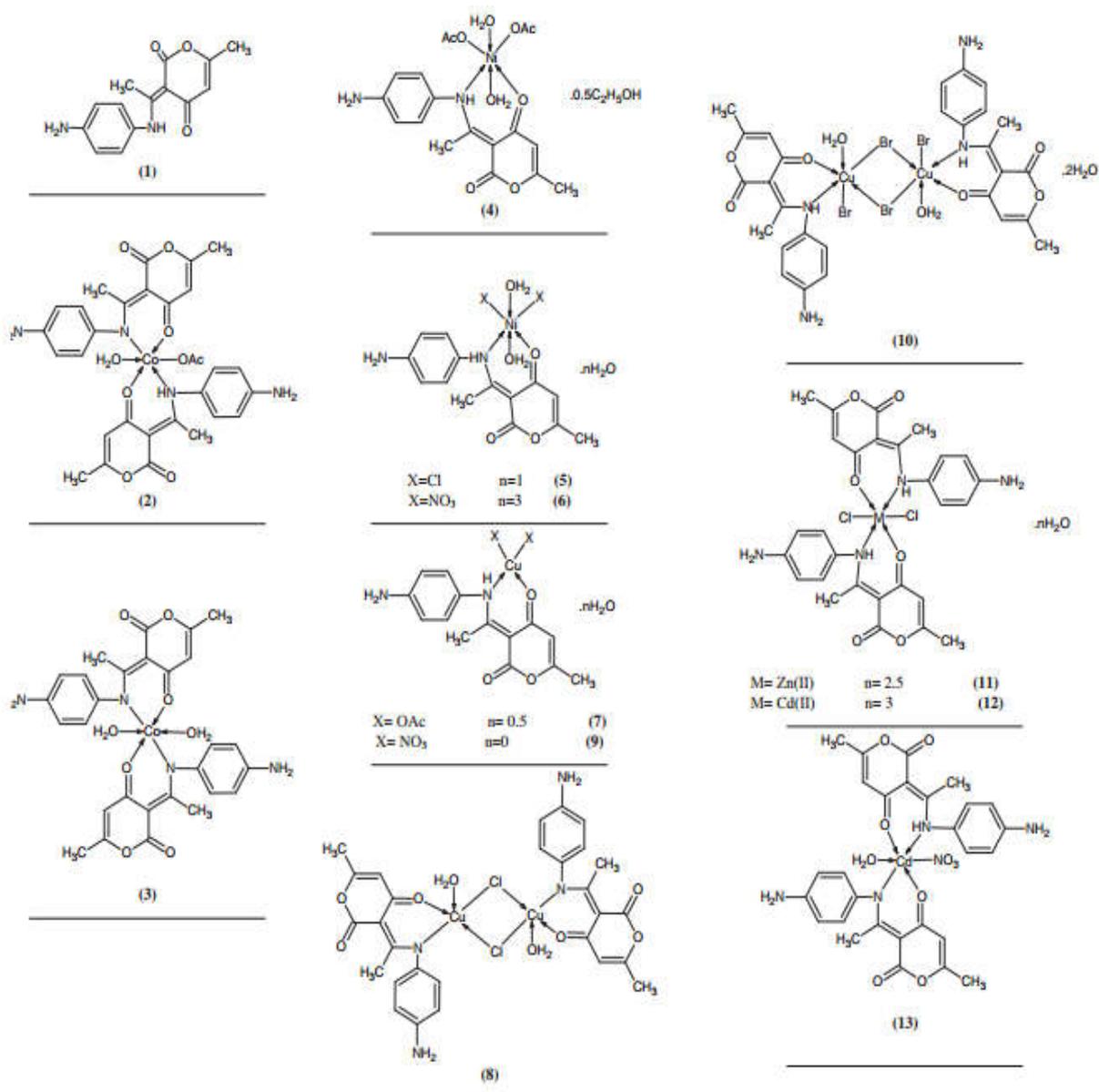


Schéma I.2. Structures proposées du ligand HL1 et leurs complexes métallique (II) [11].

L'enregistrement des voltammogramme cycliques du ligand (1) et de ses complexes métalliques, dans le DMF / MeCN de 50/50 V avec 0,1 M LiCl comme électrolyte support dans la gamme des potentiels entre -1,80V et 1,00 V en opérant avec une vitesse de balayage de 100 mV s⁻¹ a montré que le ligand HL (1) est électrochimiquement inactif dans l'intervalle de potentiel compris entre -1,8V et 1,0 V et les données électrochimiques sont présentées dans le tableau.I.1

Tableau .I.1 : Les caractéristiques électrochimiques des complexes métalliques du ligand HL

Complexes	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	ΔE_p (V)	$E_{1/2}$
(2)	-0.89	-0.80	0.09	0.84
(3)	-1.05	-1.0	0.05	1.02
(4)	-0.96	-0.88	0.08	0.92
(5)	-0.97	-0.70	0.27	0.83
(6)	-0.83	-0.60	0.23	0.71
(7)	-0.94	—	—	—
(8)	-1.12	-0.85	0.27	0.98
(9)	-0.95	-0.77	0.18	0.86
(11)	-0.76	-0.55	0.21	0.65
(12)	-0.94	-0.65	0.29	0.79
(13)	-0.87	-0.67	0.2	0.77

I.2.1.3- Complexes base de Schiff non symétriques de Ru (III) dérivés de DHA et leurs applications dans l'oxydation des alcools.

Une série des complexes de Ru (III) du type $[RuX_2(EPH_3)_2(L)]$ (où X = Cl ou Br; E = P ou As et L = ligand base de Schiff monodentate ou bidentate) ont été synthétisés à partir de la réaction de précurseurs ruthénium (III), à savoir. $[RuX_3(EPH_3)_3]$ (où X = Cl, E = P; X = Cl ou Br, E = As) et $[RuBr_3(PPh_3)_2(CH_3OH)]$ et de ligand base de Schiff provenant de la condensation de DHA (3-acétyl-6-méthyl-2H-pyranne-2,4(3H)-dione) avec de la méthylamine (HL1), de la cyclohexylamine (HL2) et de 2-aminopyridine (HL3) dans le benzène sous reflux. Dans toutes ces réactions, le ligand base de Schiff remplace une molécule de triphénylphosphine, triphénylarsine, un chlorure ou un bromure et un méthanol à partir des précurseurs (Schéma.I.3).

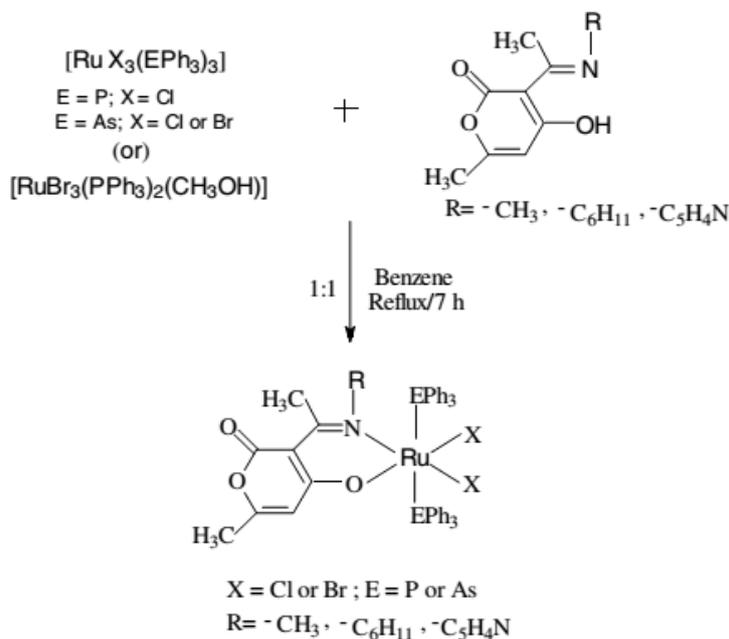


Schéma I.3. Structure des complexes de Ru (III) bases de Schiff [19].

L'analyse élémentaire et spectroscopie IR montrent que ces ligands base de Schiff se comportent comme des ligands bidentates de coordination monobasiques à cause de l'atome d'oxygène du groupe phénolique déprotoné et l'atome d'azote du groupe azométhine.

La mesure de la susceptibilité magnétique à température ambiante pour ces complexes se situent dans la gamme 1.79-1.92 Mo, ce qui indique que ces complexes ont un électron paramagnétique s , ce qui suggère un faible spin t_{2g}^5 ($S = 1/2$) autour de la configuration de l'ion de ruthénium (III) dans un environnement octaédrique (figure I.2).

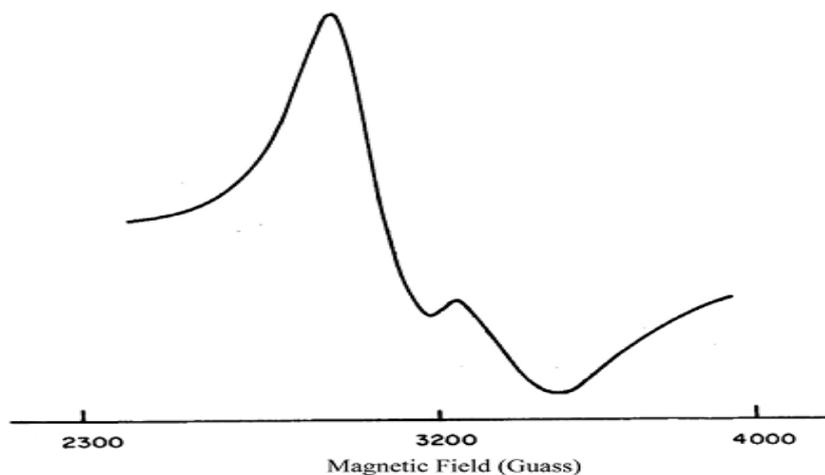


Figure.I.2. EPR spectre de $[RuCl_2(PPh_3)_2(DHA-met)]$.

Le comportement rédox des complexes fourni par voltampérométrie cyclique montre que les complexes présentent deux oxydations quasi-reversibles, Ru(IV) / Ru(III) et Ru(V) / Ru(IV) dans la gamme de potentiels variant entre 0,67 - 0,82 V et 1,00 - 1,17 V/ECS, successivement et une vague de réduction irréversible située entre 0,79 et 0,92 V. [19]

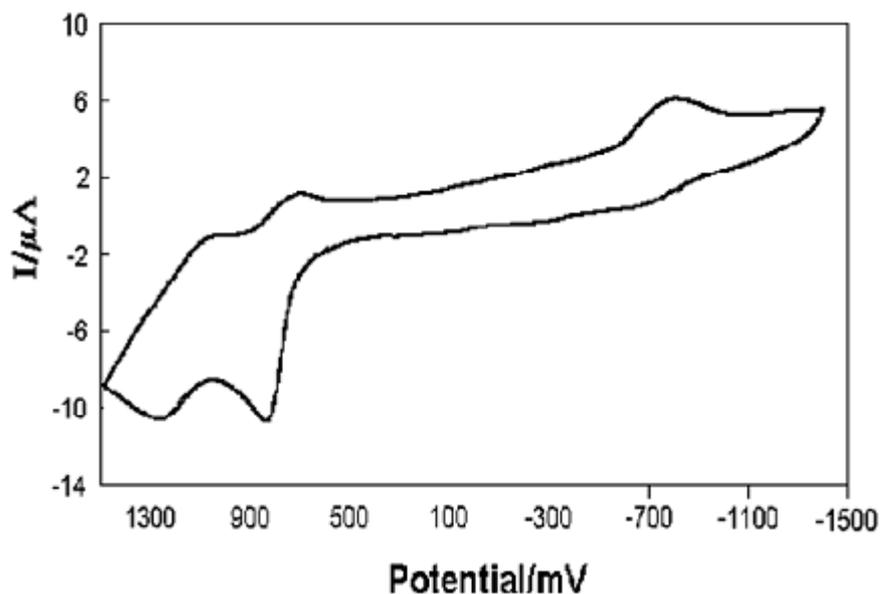
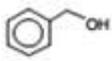
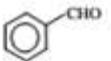
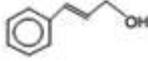
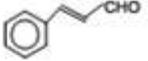
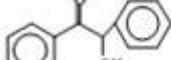
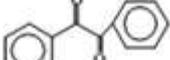
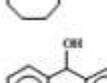
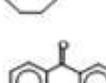
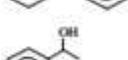
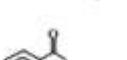
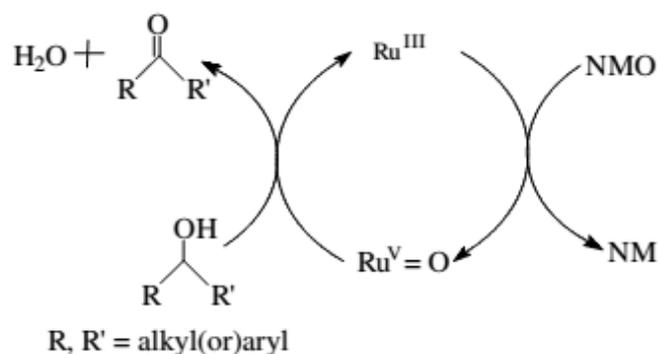


Figure I.3. Voltammogramme cyclique de $[\text{RuBr}_2(\text{AsPh}_3)_2(\text{DHA-ampy})]$.

En outre, l'efficacité catalytique des (10) complexes de ruthénium a été déterminée pour l'oxydation des alcools primaires et secondaires dans leurs aldéhydes et cétones correspondants, en présence de N-méthylmorpholine- N-oxyde (NMO) comme co-oxydant. La formation des espèces de haut degré d'oxydation comme l'espèce métaloxo $\text{Ru}^{\text{V}}=\text{O}$ du ruthénium. Dans ces processus, on observe la formation d'espèces intermédiaires ayant à la fois des degrés d'oxydation élevés avec des spins important rendant le centre métallique hautement oxydant par voie catalytique ou électrocatalytique. Un tel comportement est proposé dans le cas des procédés catalytiques [19].

Tableaux I. 3. L'oxydation catalytique des alcools par [RuCl₂ (AsPh₃)₂(DHA-ampy)]/ NMO

Entrée	Substrats	Produits	Temps(h)	Rendement (%)
1			3	88
2			3	96
3			3	52 ^a
4			7	99
5			7	90
6			8	99
7			8	98
8			3	65 ^a
9			4	63
10			4	88
11			7	84
12			7	92

**Schéma. I.4.** Cycle catalytique proposé pour l'oxydation des alcools par le complexe de Ru (III).base Schiff proposé par **S. Kannan et coll.** [19].

I.2.1.4. Complexes bases de Schiff non symétriques de Mo(VI) O₂ dérivés de DHA et leurs applications dans l'oxydation des alcools.

Quatre complexes dioxo-molybdène(VI), [MoVIO₂(dha-bhz)(MeOH)] (H₂dha-bhz) (1), [MoO₂(dha-inh)(MeOH)] (2), [MoO₂(dha-nah)(MeOH)] (3) et [MoO₂(dha-fah)(MeOH)] (4), et de leur complexes oxydo et peroxyde de molybdène (VI) correspondante, [MoO(O₂)(dha-bhz)(MeOH)] (5), [MoO(O₂)(dha-INH)(MeOH)] (6), [MoO(O₂)(dha-nah)(MeOH)] (7) et [MoO(O₂)(dha-fah)(MeOH)] (8), avec des ligands ONO tridentate base de Schiff dérivés de 3-acétyl-6-méthyl- (2H) pyran-2,4 (3H) -dione (acide déshydroacétique, H dha) et les hydrazides aromatiques, benzoyle {hydrazide (CNF), isonicotinoyle hydrazide (INH), l'hydrazide nicotinoyle (NaH) et l'hydrazide furoyle (FaH)} ont été synthétisés et caractérisés par M.R.Maurya et col. [20] selon les deux schémas réactionnels ci-dessous.

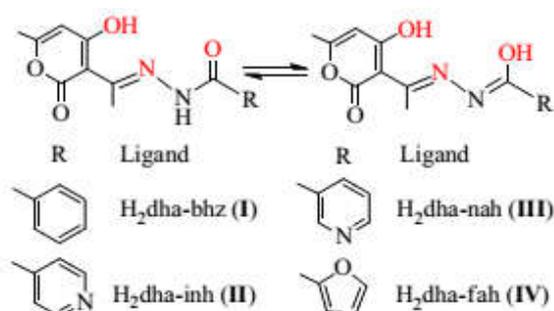


Schéma I.5. Les ligands dérivés de 3-acétyl-6-méthyl-2H-pyrane 2,4 (3H) -dione [20].

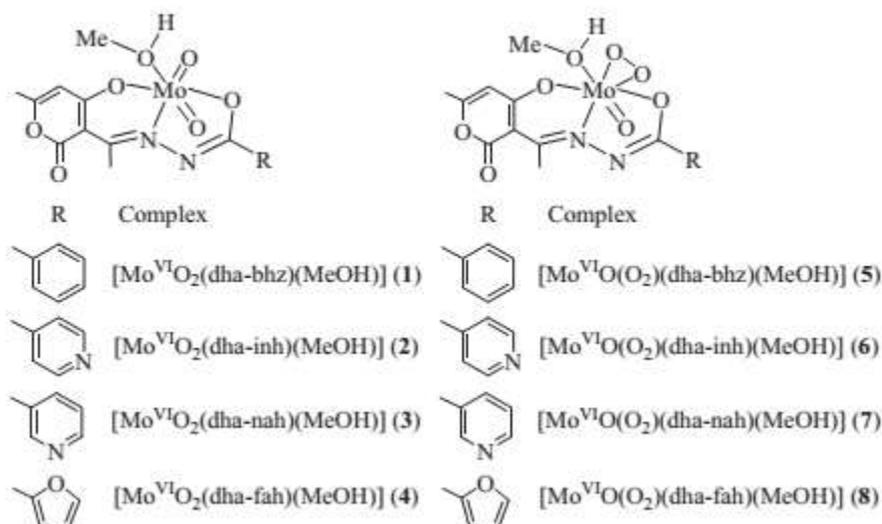


Schéma. I.6. Structure des complexes de dioxido et oxydo-peroxyde de molybdène (VI) [20].

Les structures des complexes 1 et 2, confirmées par une simple étude aux rayons X du cristal, montrent que le ligand tridentate se lie aux centres métalliques par les atomes de l'oxygène énolique (du groupe pyrone), l'azote azométhine et de l'oxygène énolique (du groupe hydrazide); le méthanol est coordonné à un site par l'atome d'oxygène (figure I.4. et I.5).

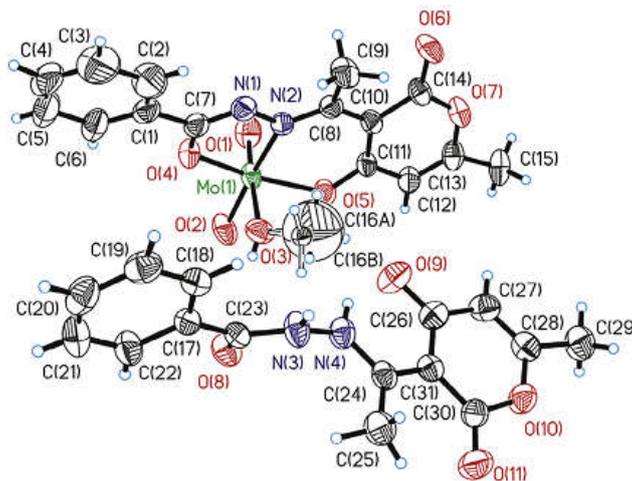


Figure. I.4. ORTEP parcelle du complexe $[\text{MoO}_2(\text{dha-bhz})(\text{MeOH})](\text{H}_2\text{dha-bhz})$ (1). Tous les atomes non-hydrogène sont présentés par les 50% de probabilité des ellipsoïdes [20].

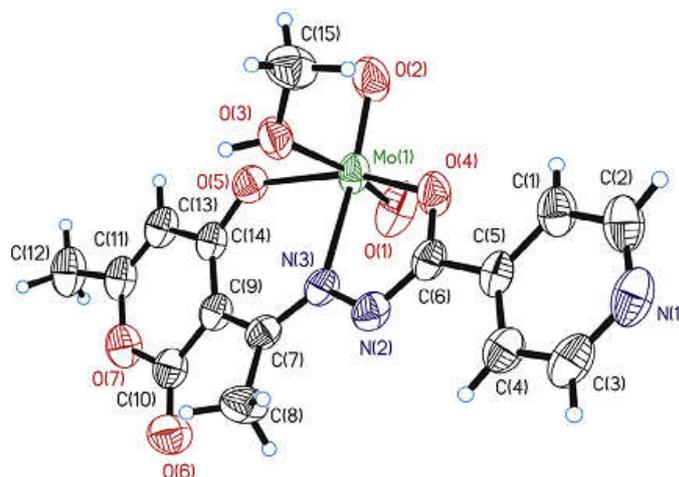


Figure. I.5. ORTEP du complexe $[\text{MoO}_2(\text{dha-inh})(\text{MeOH})]$ (2) [20].

Les complexes de dioxidomolybden (VI), ont été testés en tant que catalyseurs homogènes pour l'oxydation d'alcools secondaires (1-phényléthanol, le 2-propanol et le 2-butanol), en utilisant 30% de H₂O₂ comme oxydant selon le tableau suivant.

Tableau. I.4.Oxydation en phase liquide d'alcools en l'absence / présence d'un additif à base d'azote à 80°C.

Catalyst	Catalyst amount (g, mmol × 10 ⁻³)	Oxidant (30% H ₂ O ₂) (g, mmol)	(NEt ₃) (g, mmol)	Reaction time (h)	% Conv.	TOF [h ⁻¹]	Selectivity
<i>2-Propanol (0.60 g, 10 mmol)</i>							
1	0.002, 2.25	2.83, 25	-	6	88	666	100
2	0.001, 2.24	2.83, 25	-	6	84	622	100
3	0.001, 2.24	2.83, 25	-	6	90	681	100
4	0.001, 2.30	2.83, 25	-	6	87	630	100
1	0.002, 2.25	2.83, 25	0.03, 0.29	3	89	1318	100
2	0.001, 2.25	2.83, 25	0.03, 0.29	3	86	1279	100
3	0.001, 2.24	2.83, 25	0.03, 0.29	3	81	1205	100
4	0.001, 2.30	2.83, 25	0.03, 0.29	3	88	1275	100
<i>2-Butanol (0.74 g, 10 mmol)</i>							
1	0.002, 2.25	2.83, 25	-	6	76	563	100
2	0.001, 2.24	2.83, 25	-	6	69	513	100
3	0.001, 2.24	2.83, 25	-	6	70	521	100
4	0.001, 2.30	2.83, 25	-	6	62	449	100
1	0.002, 2.25	2.83, 25	0.03, 0.29	3	82	1215	100
2	0.001, 2.24	2.83, 25	0.03, 0.29	3	77	1146	100
3	0.001, 2.24	2.83, 25	0.03, 0.29	3	72	1071	100
4	0.001, 2.30	2.83, 25	0.03, 0.29	3	74	1073	100
<i>1-Phenylethanol (1.22 g, 10 mmol)</i>							
1	0.002, 2.25	2.83, 25	-	1	73	541	100
2	0.001, 2.24	2.83, 25	-	1	65	483	100
3	0.001, 2.24	2.83, 25	-	1	60	446	100
4	0.001, 2.30	2.83, 25	-	1	52	377	100
1	0.002, 2.25	2.83, 25	0.03, 0.29	3	78	1155	100
2	0.001, 2.24	2.83, 25	0.03, 0.29	3	72	1071	100
3	0.001, 2.24	2.83, 25	0.03, 0.29	3	69	1027	100
4	0.001, 2.30	2.83, 25	0.03, 0.29	3	74	1072	100

L'oxydation catalytique des alcools organiques volatils, par exemple, 2-propanol, le 2-butanol, et le 1-phényléthanol, a été effectué par les complexes de [MoVIO₂]²⁺ en tant que catalyseur en présence de H₂O₂ comme agent oxydant. Les trois alcools ont donné la cétone correspondante de manière sélective (schéma.I.7).[20].

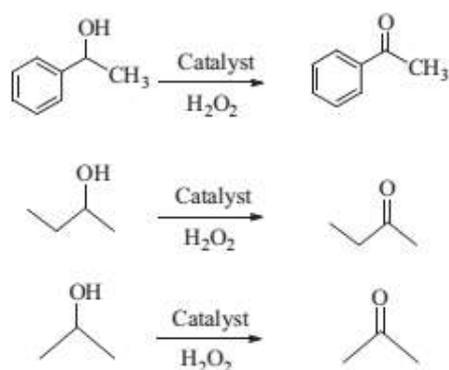


Schéma. I.7.produit d'oxydation des alcools secondaires [20].

I.2.2. Complexes bases de Schiff non symétriques de cuivre et de nickel et leurs propriétés redox.

Les premiers complexes de base de Schiff de type salen ont été synthétisés en 1933 par condensation de deux équivalents de salicylaldéhyde avec l'éthylènediamine en présence de différents sels métalliques et ce, en une seule étape [1]. Plus tard, cette méthode est devenue plus générale dans son utilisation pour synthétiser et isoler dans un premier temps le ligand salen puis le sel métallique désiré. Ces ligands sont préparés en une étape par condensation de deux équivalents de dérivé salicylaldéhyde avec un équivalent de diamine, le plus souvent dans un solvant protique polaire (méthanol ou éthanol) pour former les deux imines et libérer en même temps les deux molécules d'eau (Figure I.6). Ils sont souvent isolés directement de la solution de réaction par précipitation avec des rendements quasi quantitatifs.

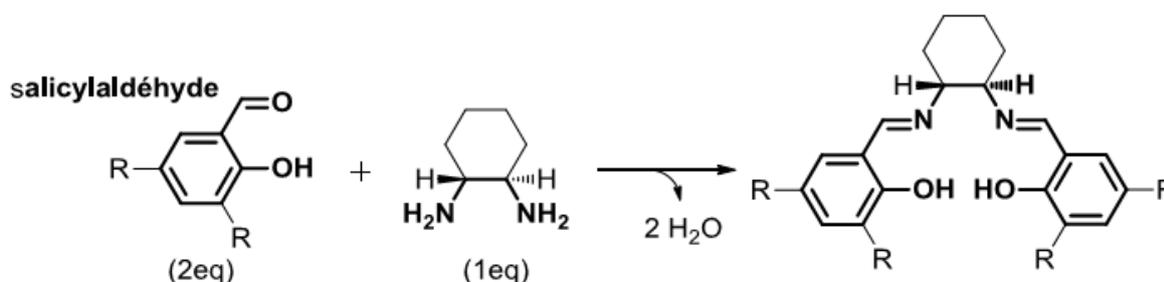


Figure I.6. Synthèse de ligands salen.

Des formes chirales appartenant à ces ligands peuvent être préparées par des structures non symétriques peuvent également être obtenues en synthétisant dans un premier temps un synthonmono (imine) par condensation d'un équivalent d'aldéhyde sur un large excès de diamine afin d'éviter la formation du ligand symétrique [21]. La condensation du deuxième aldéhyde de nature différente sur ce synthon conduit au ligand dissymétrique (Figure I.7.a).

Néanmoins, la réaction de condensation est plus ou moins déplacée dans le sens de la formation de ce précurseur imine selon l'aldéhyde ou l'amine utilisé et cette synthèse peut conduire à un mélange de ligands symétrique et non symétrique difficile à séparer. Ce problème peut être surmonté par synthèse en une étape par addition d'un équivalent du sel métallique désiré sur le synthon mono imine, puis d'un équivalent du deuxième aldéhyde en

présence de base. Dans ce dernier mécanisme, le métal joue le rôle de gabarit et évite la formation de structures symétriques (Figure I.7.b).

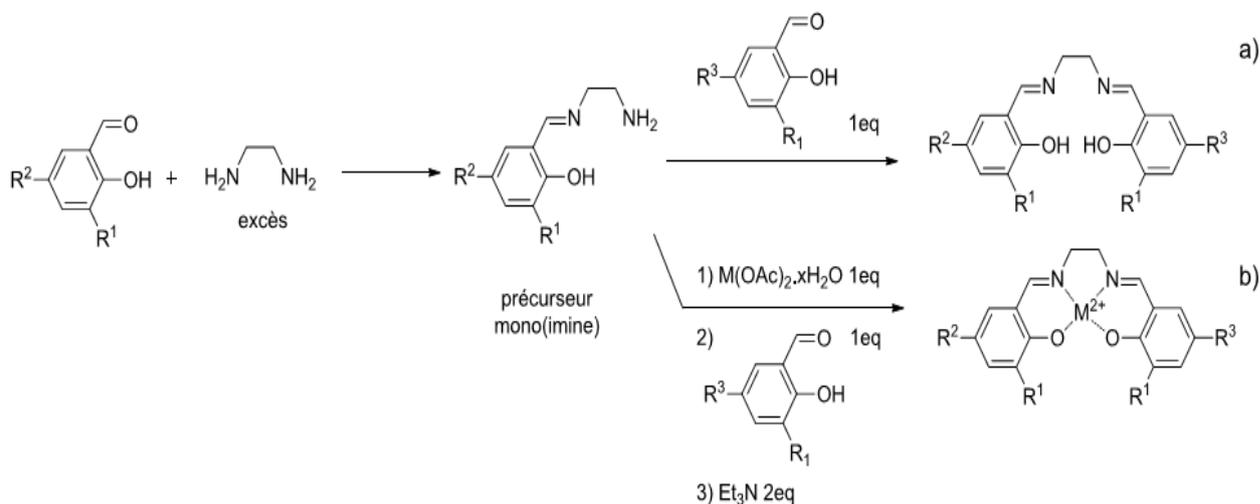


Figure I.7. Synthèse des ligands et des complexes salen non symétriques.

Dans ce contexte, nous allons citer quelques travaux récents des complexes base de Schiff non symétriques :

Commençant par le travail de **Apurba Biswas et coll. [22]**, qui ont préparé deux nouveaux ligands de base de Schiff [**HL1** = 4-{2-[(pyridin-2-ylméthyl)-amino] méthylamino} pentan-2-one et [**HL2**=4-{2-(1-pyridine-2-yl-méthyl-amino) méthylamino} pentan-2-one]

Quatre complexes, [Ni (L1)] ClO₄ (**1**), [Cu (L1)] ClO₄ (**2**), [Ni (L2)] ClO₄ (**3**), et [Cu (L2)] ClO₄ (**4**) avec ces deux formes réduites (Schéma I.8) ci-dessous :

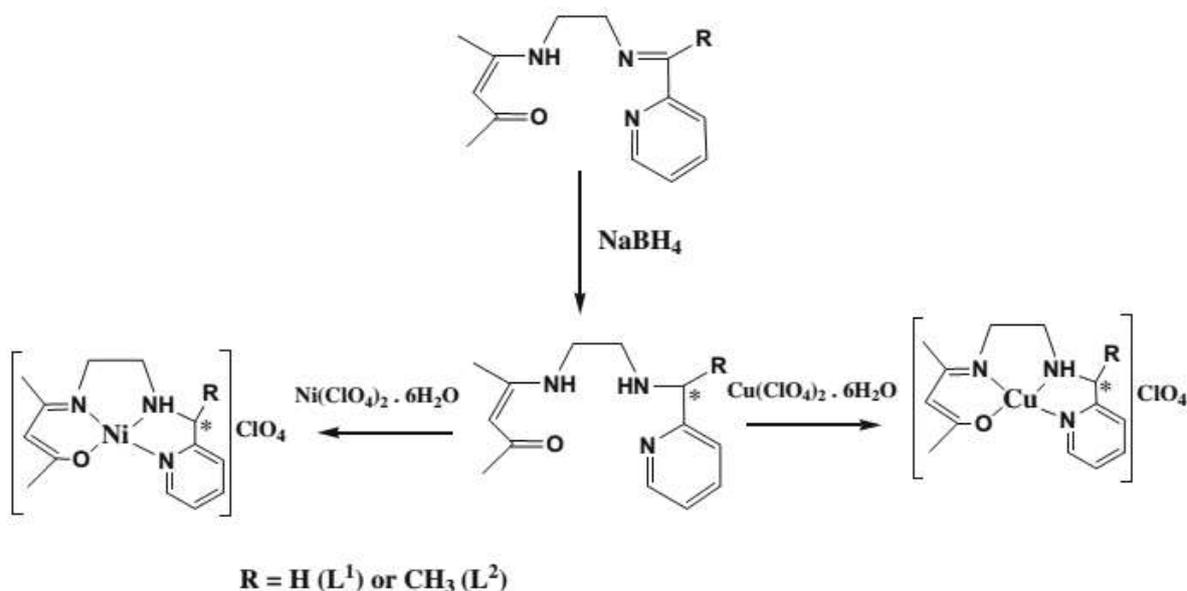


Schéma I.8. Formation des complexes de Cu(II) et de Ni(II) non symétrique [22].

La voltamétrie cyclique des deux complexes de Cu (II) (**2** et **4**) présentent deux couples rédox irréversibles (Cu(II) / Cu(I)) dont le Epc est égale à -1,00 et -1,04 V. Pour le couple (Cu(III) / Cu(II)) dont le Epa est égale à +1.22 et +1.17 V respectivement. Les espèces Cu(I) générées électrochimiquement pour les deux complexes sont instables et subissent une dismutation. Figure (I.8)

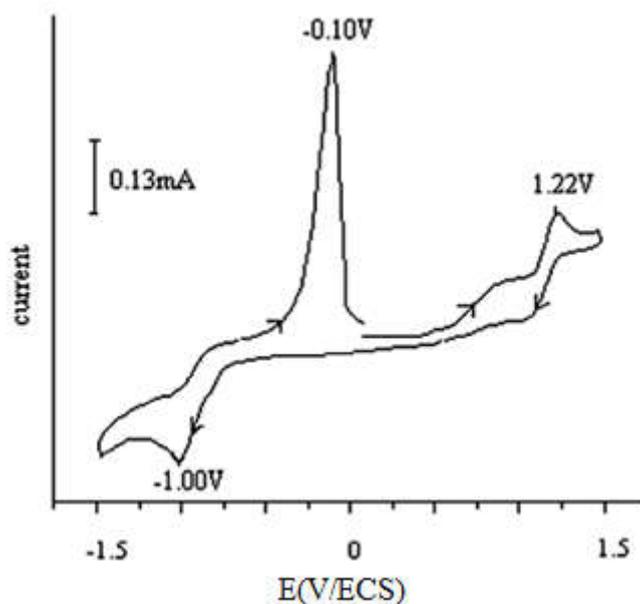


Figure.I.8 Voltamogramme cyclique de complexe de Cu(II) dans MeCN ($v=100 \text{ mV/ s}$) [22].

Récemment en 2012, **S. Meghdadi et coll.** [23] ont synthétisé et caractérisé par analyse élémentaire et les méthodes spectroscopiques, un nouveau ligand base de Schiff non symétrique **HL1**, et ses complexes de cuivre (II) $[\text{Cu}_2\text{L}^1_2(\text{OAc})_2]$ (**1**) et $[\text{Cu}_2\text{L}^2_2(\text{N}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**) avec HBacabza. HBacabza=3-(2-aminobenzylimino)-1-phénylbutane-1-one sous forme HL1 et son isomère hydrolytiquement réarrangé 3-(2-aminométhylphénylèneimino)-1-phénylbutane-1-one sous forme **HL2**. La réorganisation de HL1 à HL2 se produit dans un procédé d'hydrolyse-condensation ultérieure dans la réaction de HL1 avec $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et de NaN_3 comme représenté dans le schéma I.9 réactionnel ci-dessous :

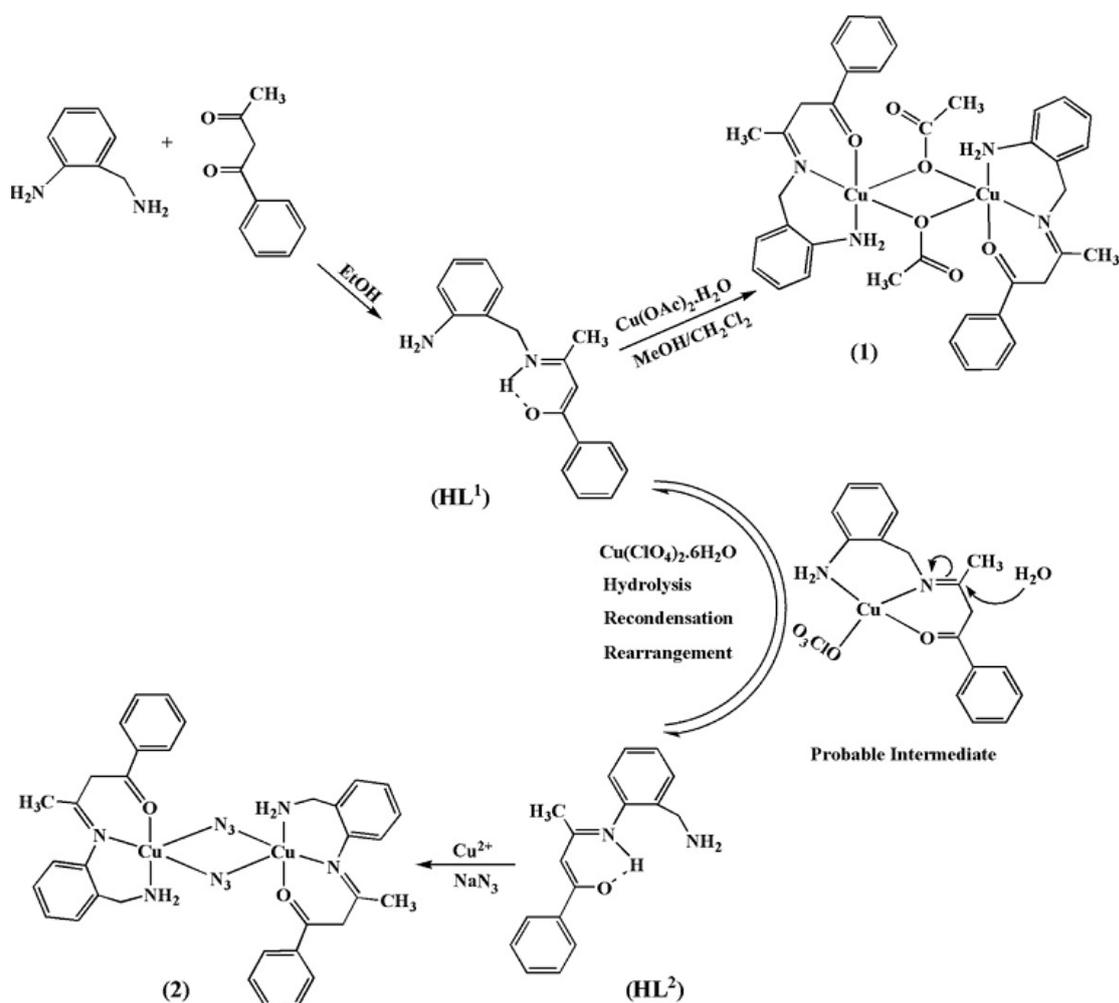


Schéma I.9. Synthèse du ligand HBacabza (HL^1) non symétrique, son complexe d'acétate de cuivre (II), son complexe d'azoture de cuivre (II) et son isomère hydrolytiquement réarrangés [23].

Les études de la voltamétrie cyclique de ces complexes dans le DMF indiquent que le procédé de réduction correspondant à Cu(II) / Cu(I) est électrochimiquement irréversible pour le complexe **1**, vraisemblablement en raison des changements structuraux survenus au cours de la réaction d'oxydo-réduction. Ainsi, son comportement électrochimique semble obéir à un système quasi-réversible pour le complexe **2** [23].

Un nouveau ligand base de Schiff (H₂cdditbutsalen) a été préparé par condensation de 2-méthyl-{-N-(2-amino-éthane)}- amino-1-cyclopentène carboxylate thiol (Hcde) et le 3,5-di-tert-butyl-2- hydroxybenzaldéhyde, et leurs complexes de cuivre et de nickel ont été synthétisés par **Saeid Menati et coll.** [24], selon le **schéma I.10** réactionnel suivant:

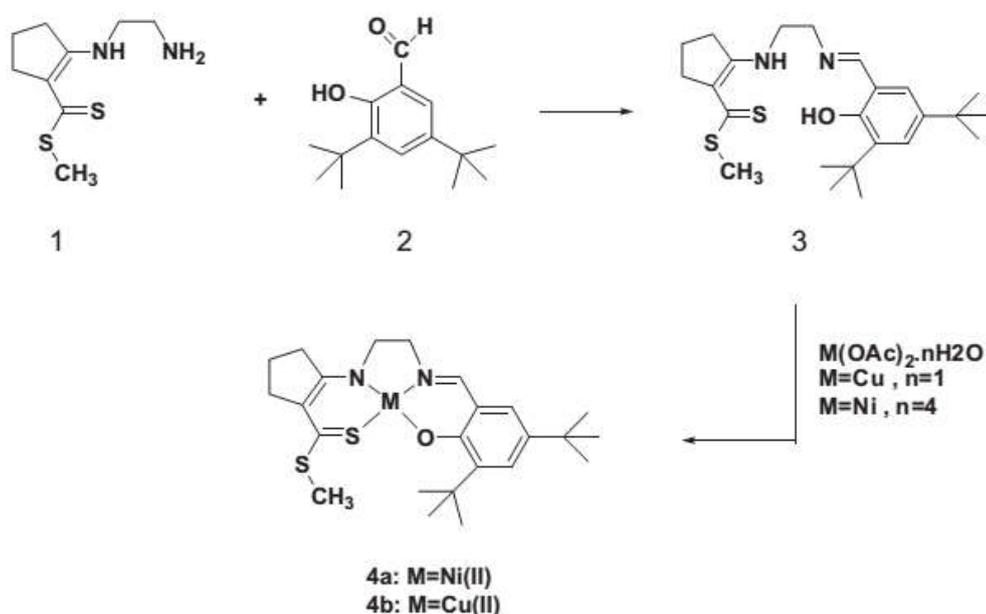
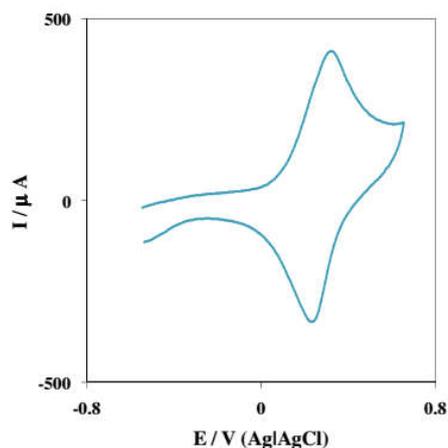


Schéma.I.10. Synthèse des complexes de Ni (II) et de Cu (II) [24].

Le voltammogramme cyclique de [Cu (cdditbutsalen)] sur l'électrode de CV a été enregistré. Comme le montre la (figure.I.9), un couple rédox réversible avec $E^0 = 0,19$ V par rapport à Ag | AgCl a été observé.

Figure I.9 Voltammogramme Cyclique de [Cu (cdditbutsalen)] sur l'électrode de carbone vitreux à vitesse de balayage de 50 mV s^{-1} [24].



I.3.Partie expérimentale

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux bases de Schiff tétradentates non symétriques qui seront utilisées comme produits de bases pour la préparation des complexes métalliques non symétriques. Pour la préparation de ces derniers, nous nous sommes inspirés des travaux de A. Ourari et coll. [12, 13]. nous focaliserons nos travaux sur la préparation des demi unités non symétriques qui sont formées en ajoutant à des quantités équimolaires d'acide déshydroacétique et de sel métallique (1mmole) avec un excès de base monodentate (pyridine) puis une mmole d'un diamine, préalablement dissoute dans le méthanol absolue, est additionnée au mélange réactionnel.

I.3.1.Mesures physico-chimiques

I.3.1.1. Chromatographie sur couche mince

Il s'agit là d'une technique d'analyse, très utile et simple à mettre en œuvre. On l'utilise en général pour suivre l'avancement d'une réaction afin connaître la composition d'une fraction séparée sur colonne ou visualiser la pureté d'un produit. La pureté des composés synthétisés (1-3) a été vérifiée par chromatographie sur couche mince (CCM) en utilisant des plaques d'aluminium pré-revêtues avec du gel de silice (60F, Merck), ont été utilisés.

I.3.1.2.-Température de fusion

Le **banc Köfler-7797** est une plaque constituée d'un alliage métallique recouvert d'un acier anti-corrosion. L'alimentation électrique permet le chauffage d'une des extrémités à environ 260°C. L'autre extrémité n'est pas chauffée, il s'établit donc un gradient de température le long de la plaque. La prise du point de fusion d'un solide sur le banc Kofler, c'est à dire la mesure de sa température de fusion, est rapide et simple à mettre en œuvre. C'est pourquoi cette mesure est un critère de pureté très répandu dans les laboratoires de synthèse. En effet, un produit pur présente un point de fusion bien net : la transition solide-liquide a lieu sur un intervalle de moins de un degré. Un tel point de fusion est couramment appelé point de fusion corrigé.

I.3.1.3.Spectroscopie d'absorption UV-VIS

La spectroscopie d'absorption dans l'UV et le visible est une méthode très commune dans les laboratoires. Elle est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée.

-Le domaine UV-visible s'étend environ de 800 à 10 nm.

-Visible: 800 nm (rouge) - 400 nm (indigo)

-Proche-UV : 400 nm - 200 nm

-UV-lointain : 200 nm - 10 nm.

Dans une molécule, les transitions électroniques UV-visibles mettent en jeu les énergies les plus importantes de la chimie (environ de 13000 à 50000 cm^{-1} soit 160 à 665 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). L'ordre de grandeur des énergies mises en jeu est celui des énergies de liaison des molécules et ces rayonnements peuvent parfois provoquer des ruptures de liaisons. Plus généralement, ils provoquent des transitions électroniques entre les différents niveaux d'énergie des molécules.

Soit une lumière monochromatique traversant une solution absorbante de concentration C contenue dans une cuve d'épaisseur l . Une partie de ce rayonnement sera absorbée par l'échantillon et une partie sera transmise. Bouguer, Lambert et Beer ont étudié les relations qui existent entre I_0 et I : l'intensité d'une lumière monochromatique traversant un milieu où elle est absorbée décroît de façon exponentielle :

On obtient alors la relation connue sous le nom de loi de Beer-Lambert :

$$A = -\log T = \epsilon l C.$$

* % T est la transmittance.

* ϵ est le coefficient d'extinction molaire ; c'est une caractéristique de la substance étudiée à une longueur d'onde donnée. C : la molarité, ϵ : en $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

*Les spectres électroniques ont été effectués sur un **Shimadzu Spectrophotomètre UV-1 800**.

I.3.1.4- Spectroscopie infrarouge

Le rayonnement infrarouge (IR) fut découvert en 1800 par Frédéric Wilhelm Hershel. Ces radiations localisées au-delà des longueurs d'onde dans le rouge, sont situées entre la région du spectre visible et des ondes hertziennes. Le domaine infrarouge s'étend de 0,8 μm à 1000 μm . Il est arbitrairement divisé en 3 catégories, le proche infrarouge (0,8 à 2,5 μm soit 12500-4000 cm^{-1}), le moyen infrarouge (2,5 à 25 μm soit 4000-400 cm^{-1}) et le lointain infrarouge (25 à 1000 μm soit 400-10 cm^{-1}).

Dès 1924, on s'est aperçu que l'énergie du rayonnement infrarouge moyen coïncidait avec celle des mouvements internes de la molécule. Ainsi, la relation entre l'absorption d'un rayonnement IR par une molécule et sa structure moléculaire est mise en évidence. Même si les régions du proche IR et du lointain IR ont suscité un certain intérêt, l'utilisation de la spectroscopie moyenne IR reste la plus adaptée pour l'élucidation de la composition moléculaire d'un composé. Les spectromètres IR sont construits à partir d'éléments principaux, avec quelques différences au niveau des matériaux utilisés ou de leur montage selon le domaine de l'IR exploité et selon le type d'interaction entre la matière et le rayonnement.

Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur un **Shimadzu FTIR IR-Affi nity-1 spectrophotomètre**.

I.3.1.5- Microanalyse

La microanalyse organique, c'est à dire du dosage des principaux constituants de la matière organique : carbone, hydrogène, oxygène, azote et soufre. Certains éléments, tels les halogènes, le soufre, le phosphore et même le bore ont été dosés sous l'une ou l'autre des appellations. Le développement de la chimie des composés organométalliques a contribué à la banalisation du terme microanalyse élémentaire, sans distinction entre les branches minérale et organique. De plus, le terme microanalyse n'est plus exclusivement réservé au microsodage d'éléments ; il est également utilisé pour le dosage de substances composant un microéchantillon. Les analyses élémentaires ont été effectuées sur **un analyseur ElementarVario EL-III CHNSO**.

I.3.1.6- Spectroscopie de photoélectron induit par les rayons-X (XPS)

Spectroscopie de photoélectrons induit par les rayons X a été développée au milieu des années 1960 par Siegbahn et ses collègues de l'Université d'Uppsala, en Suède [25]. Dans l'XPS, les électrons sont libérés par l'échantillon à la suite d'un processus de photoémission. Un électron est éjecté à partir d'un niveau d'énergie atomique ou une bande de valence par un photon de rayons X, la plupart du temps à partir d'une source primaire d'Al-Ka ou de Mg-Ka, et son énergie cinétique est analysé par le spectromètre (Fig.I.10). Ensuite, les données présentées sous forme de graphique de l'intensité (habituellement exprimés sous forme de comptages ou unités atomiques) par rapport à l'énergie des électrons est de rayons X induit par le spectre photoélectronique [26].

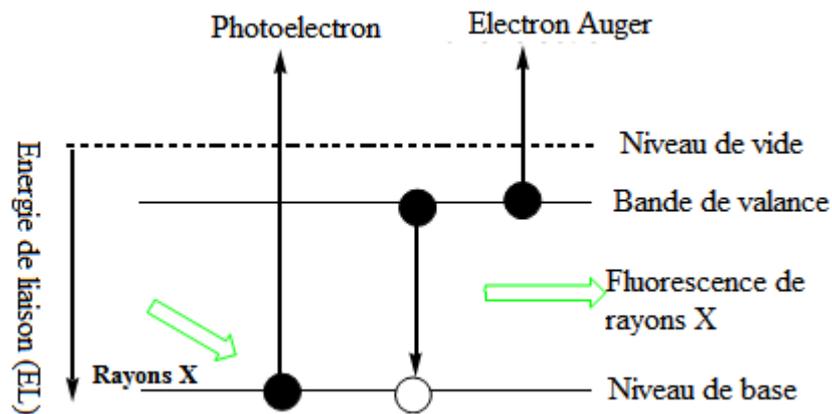


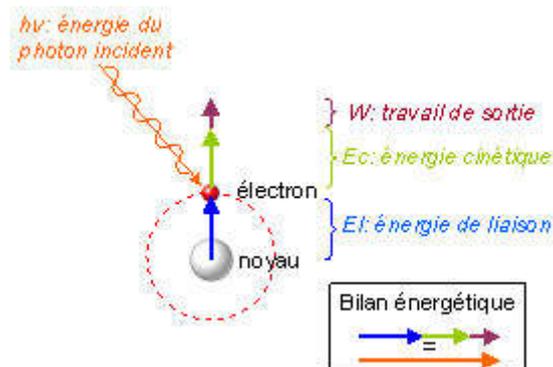
Figure I.10. Représentation schématique du processus de photo-ionisation et un mécanisme de relaxation possible.

L'XPS permet non seulement d'identifier et de quantifier les éléments constitutifs d'un échantillon, mais rend également possible d'obtenir des informations sur leur état

chimique. Les pics de niveau de base dans XPS montrent un net changement dans l'énergie de liaison, changement chimique, liée à des différences dans l'environnement chimique de l'élément d'émission.

L'interaction de photons d'une source X avec la matière rend instables les atomes qui la composent. Cet apport d'énergie, pour peu qu'il soit suffisant, permet aux électrons qui gravitent autour du noyau de rompre l'attraction qui les maintient sur leurs orbitales. Ils quittent alors l'atome avec une énergie cinétique E_c . Propulsés dans la matière, ils parcourent une distance qui est fonction de cette énergie et du matériau dans lequel ils évoluent. Si leur énergie est suffisante, certains électrons atteignent la surface, sont extraits du matériau et passent dans le vide. Les électrons émis sont collectés et comptés en fonction de leurs énergies cinétiques.

La relation $E_l = h\nu - E_c - W_{\text{travail de sortie}}$ permet de déterminer l'énergie de liaison E_l des électrons et d'identifier les atomes dont ils proviennent. Ces grandeurs sont indiquées sur le schéma 1 donné ci-dessous.



$$E_l = h\nu - E_c - W$$

Les spectres XPS ont été enregistrés sur le spectrophotomètre MULTILAB 2000 (THERMO VG), équipé d'une source de rayons X Al Ka (1486,6 eV). Cet appareil est localisé à l'Institut de chimie et procédés pour l'énergie, l'environnement et la santé (ICPEES - UMR 7515) du CNRS et de l'Université de Strasbourg. Les spectres généraux et les spectres à haute résolution ont été enregistrés sur un appareil dont l'analyseur d'énergie a été fixé à (100 et 20 eV, respectivement). En mode constant (constant analyzer energy ; CAE). La composition de l'échantillon a été calculée d'après les intensités des pics, lesquelles ont été déterminées par plusieurs balayages suivi d'une correction linéaire pour la ligne de base est corrigée par la fonction de transmission, la section efficace de

photoémission avec le libre parcours moyen pour les photoélectrons. Le programme CASAXPS est doté avec une fonction Gaussienne-Lorentzienne et les soustractions Shirley de ligne de base a été utilisée pour la déconvolution des spectres XP. Le C 1s pic à 284,6 eV a été utilisé pour corriger l'effet de charge.

I.4. Synthèse

I.4.1-Réactifs et solvants utilisés

Tous les produits chimiques, réactifs et solvants, utilisés pour la préparation des complexes de métaux de transition correspondants, sont de provenance Sigma-Aldrich. Ils sont utilisés sans purification ultérieure.

Il s'agit des molécules suivantes: l'acide déhydroacétique-3-acétyl-4 - [(4-aminophényl) amino] -6-méthyl-2H-pyranne-2-one, l'éthylène diamine, 1,2-diaminopropane, le perchlorate de cuivre(II) hexahydraté, et le chlorure de nickel hexahydraté.

Parmi les solvants standards que nous avons a utilisé, le méthanol (MeOH), l'éthanol (EtOH), l'acétonitrile (CH₃CN), le diéthyléther (Et₂O), le diméthylformamide (DMF).

I-4.2-Synthèse du complexes Cu (L₁) (Py) (ClO₄)**1** et Cu (L₂) (Py) (ClO₄)**2**.

La synthèse des complexes base de Schiff de cuivre a été achevée selon des réactions chimiques connues, comme cela a été décrit dans la littérature [12,13]. Les complexes de cuivre **Cu (L₁) (Py) (ClO₄)** ont été obtenus en mélangeant des quantités stoechiométriques d'acide déhydroacétique 0,168 g (1 mmole) avec 0,06g (1mmole) d'éthylène diamine pour le complexe **(1)** et 0,075 g (1 mmole) de 1,2-diaminopropane pour le complexe **(2)** dans une solution de méthanol (10 ml). A ce mélange, on a ajouté un excès de pyridine 0.158 g (2 mmole), puis perchlorate de cuivre hexahydraté 0,370 g (1 mmole) ont été dissous de manière similaire dans le méthanol comme il est montré dans le **schéma I.10**. Une solution de couleur bleue est agitée à température ambiante pendant 2 heures. Le volume du mélange réactionnel a été réduit à environ 20 ml en éliminant l'excès de méthanol sous vide avant de laisser la solution bleue se cristalliser, à la température ambiante. Ainsi, de gros cristaux de couleur mauve de complexes **Cu (L) (Py) (ClO₄)** ont été isolés au bout de 10 jours dans CH₃CN par filtration sur un filtre à disque frité, doté d'une faible porosité. Cette étape est suivie d'un lavage avec du méthanol (3 x 20 ml) et d'un séchage sous vide.

Les rendements sont 77% et 75% pour les deux complexes 1 et 2 respectivement. La température de fusion est $T_f > 260^\circ\text{C}$. UV-Vis (DMF) $\lambda_{\text{max}(n)}$ (nm), $\epsilon_{\text{max}(n)}$ [$\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$]: $\lambda_{\text{max}(1)}$ (279), $\epsilon_{\text{max}(1)}$ [3250]; $\lambda_{\text{max}(2)}$ (312), $\epsilon_{\text{max}(2)}$ [1000]; $\lambda_{\text{max}(3)}$ (378), $\epsilon_{\text{max}(3)}$ [400]. IR (KBr) ν_x (cm^{-1}): ν_{NH_2} (amine libre) 3345, 3297 cm^{-1} , $\nu_{\text{O}=\text{C}-\text{O}}$ 1691, $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 1649, ν_{ClO_4} 1089, $\nu_{\text{Cu}-\text{O}-\text{C}}$ 1457, 1353 cm^{-1} , $\nu_{\text{C}-\text{N}}$ 1343, $\nu(\text{M}-\text{O})$ 439–520, $\nu(\text{M}-\text{N})$ 624–670. Anal. Calc. pour: $(\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{CuN}_3\text{O}_3.\text{ClO}_4)\text{CH}_3\text{CN}.3\text{H}_2\text{O}$: calc. C, 36.30; H, 4.83; N, 9.96. trouv.: C, 36.35; H, 3.93; N, 10.20 %. Anal. Calc. pour: $(\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{CuN}_3\text{O}_3.\text{ClO}_4)2\text{CH}_3\text{CN}.5\text{H}_2\text{O}$: Calc. C, 37.97; H, 5.39; N, 11.02. Trouv.: C, 37.60; H, 4.42; N, 11.10 %.

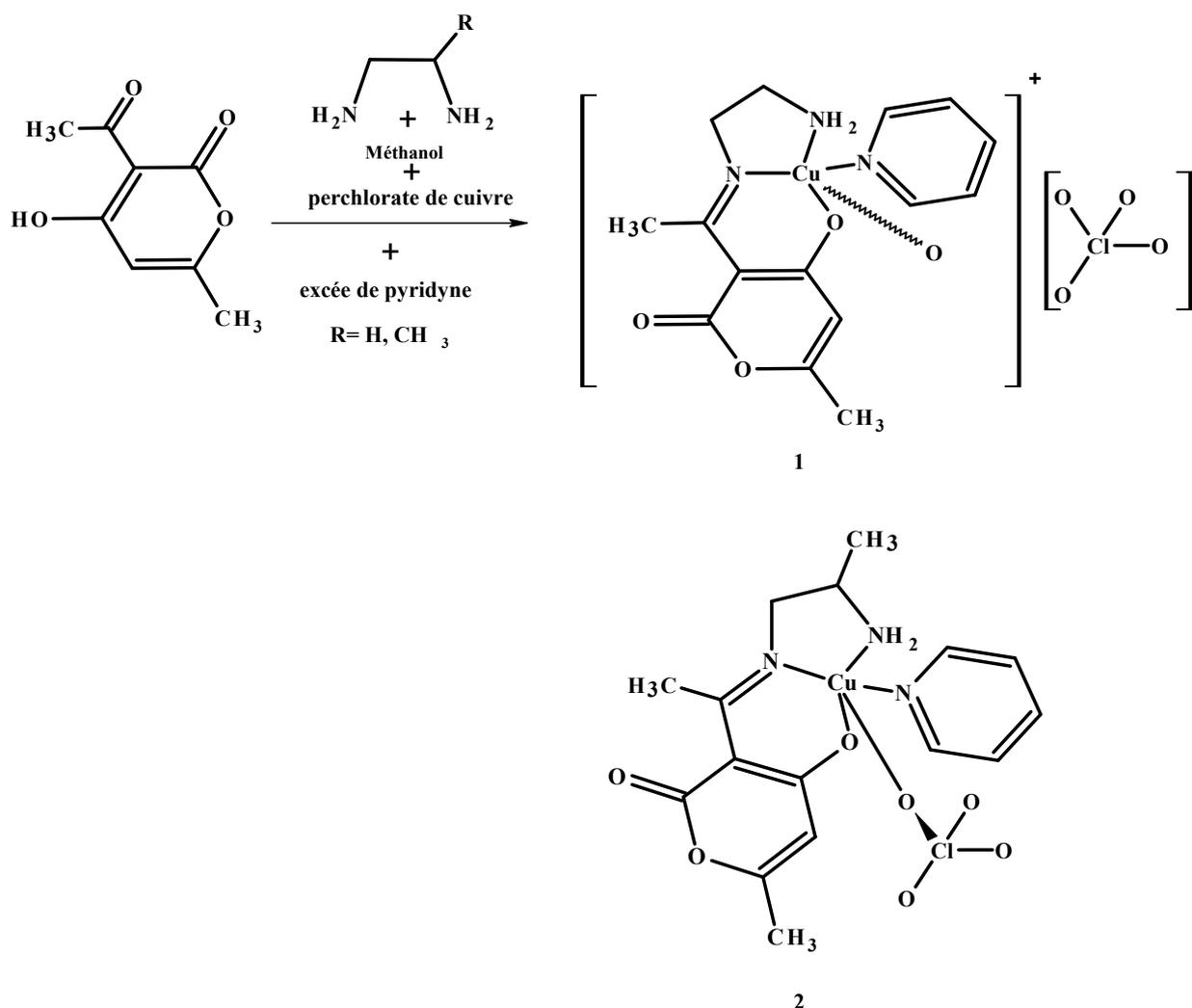


Schéma I.10. Schéma réactionnel de formation des complexes Cu(L)(Py)(ClO₄).

I.4.3. Synthèse du complexe Ni (L₁) (Py) (Cl₂)

La synthèse du complexe de nickel a été effectuée de la même manière que celle des complexes de cuivre, comme cela a été décrit dans la littérature [12,13]. Le complexe a été obtenu en mélangeant des quantités stoechiométriques de l'acide déhydroacétique 0,168 g (1 mmole) avec du chlorure de nickel hexahydraté (NiCl₂.6H₂O) 0.238g (1 mmole). A ce mélange, on a ajouté 0,06 g (1 mmole) d'éthylènediamine en solution dans le méthanol (10 ml), puis un excès de pyridine 0.158 g (2 mmole) ont été dissous de manière similaire en opérant dans le même solvant selon le **schéma I.11**. Après deux heures de réaction, un précipité bleu ciel a été observé et récupéré par filtration. Il a été ensuite purifié par des lavages successifs en utilisant du méthanol froid et de l'éther diéthylique suivi d'un séchage sur CaCl₂ pour donner une poudre bleu ciel. Le rendement obtenu est de 75%, la température de fusion Tf.: >260 C°. UV-Vis (DMF) $\lambda_{\max(n)}$ (nm), $\epsilon_{\max(n)}$ [M⁻¹ cm⁻¹]: $\lambda_{\max(1)}$ (318), $\epsilon_{\max(1)}$ [3250]; $\lambda_{\max(2)}$ (368), $\epsilon_{\max(2)}$ [1000]; $\lambda_{\max(3)}$ (620), $\epsilon_{\max(3)}$ [400]. IR (KBr) $\nu_x(\text{cm}^{-1})$: ν_{NH_2} (amine libre) 3338, 3274 cm⁻¹, $\nu_{\text{O}=\text{C}-\text{O}}$ 1723, $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 1641, ν_{Cl_2} 1306, $\nu_{\text{Ni}-\text{O}-\text{C}}$ 1393, C-N 1343, $\nu(\text{Ni}-\text{O})$ 420–550, $\nu(\text{Ni}-\text{N})$ 600–700. Anal. Calc. Pour : C₁₅H₁₈N₃O₃Cl₂Ni.2(CH₃OH): Calc. C, 37.41; H, 5.40; N, 8.73. Trouv.: C, 42.09; H, 5.34 ; N, 8.43%.

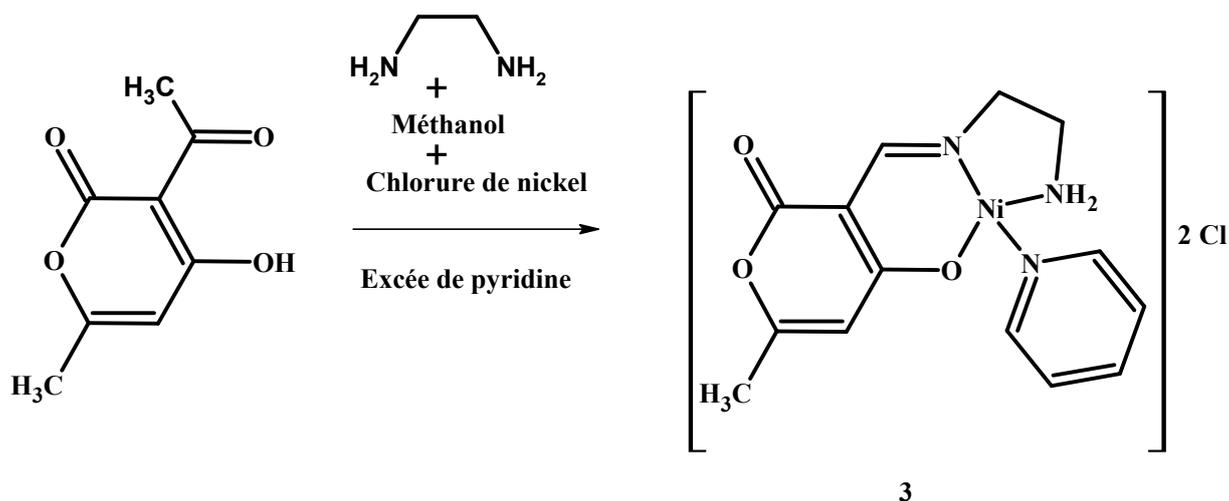


Schéma I.11. Schéma réactionnel de formation de complexe de Ni (L₁) (Py) (Cl₂).

Tableau I.5.Caractéristiques physico-chimiques des complexes

Composé	Formule brute	Couleur	T _f (°C)	ρ (%)	R _f (%)
Cu (L₁) (Py) (ClO₄) 1	C ₁₅ H ₁₈ CuN ₃ O ₃ .ClO ₄	mauve	>250	67.72	53
Cu (L₂) (Py) (ClO₄) 2	C ₁₆ H ₂₀ CuN ₃ O ₃ .ClO ₄	mauve	>250	72	50
Ni (L₁) (Py) (Cl₂)	C ₁₅ H ₁₈ NiN ₃ O ₃ .Cl ₂	bleu	>250	45	47

Eluant : (CH₂Cl₂/EtOH : 90/10)

I.5.Caractérisations des complexes synthétisés par les méthodes spectroscopiques

I.5.1-Caractérisation par UV-Visible

- Les complexes **Cu (L) (Py) (ClO₄) 1 et 2**: La structure des complexes de cuivre (II) a été également confirmée par les spectres UV-Vis. Les spectres électroniques du complexe Cu (L) (Py) (ClO₄), sont enregistrés dans des solutions de DMF. Sur ces spectres, nous observons ses raies caractéristiques entre 300 et 370 nm. La bande d'absorption intense à 310 nm est due à la transition (n- π^*) impliquant la transition d'électrons tout au long de l'ensemble du système conjugué du ligand associé aux liaisons C = N [27]. La bande d'intensité relativement faible à près de 368 nm est à son tour assignée à la transition ligand-Métal (L-M) transfert de charge [28]. Les transitions électroniques, observées dans la région du visible autour de 620 nm, sont attribuées aux faibles transitions d-d [29].
- **Ni (L₁) (Py) (Cl₂)**: Le spectre UV-Vis du complexe étudié, enregistré dans la solution de DMF, se composent ainsi de deux bandes principales dues aux deux différents types de transitions indiquées plus-haut. Dans ce cas, il ya également une bande relativement intense dans la région comprise entre 270 et 350 nm qui exprime des transitions principalement imputables aux transitions du type intra-ligand π - π^* et une bande plus large dans la région 380-480 nm, impliquant aussi le transfert de charge métal-ligand (CT) exprimant des transitions du centre métallique de Ni (II) [30].

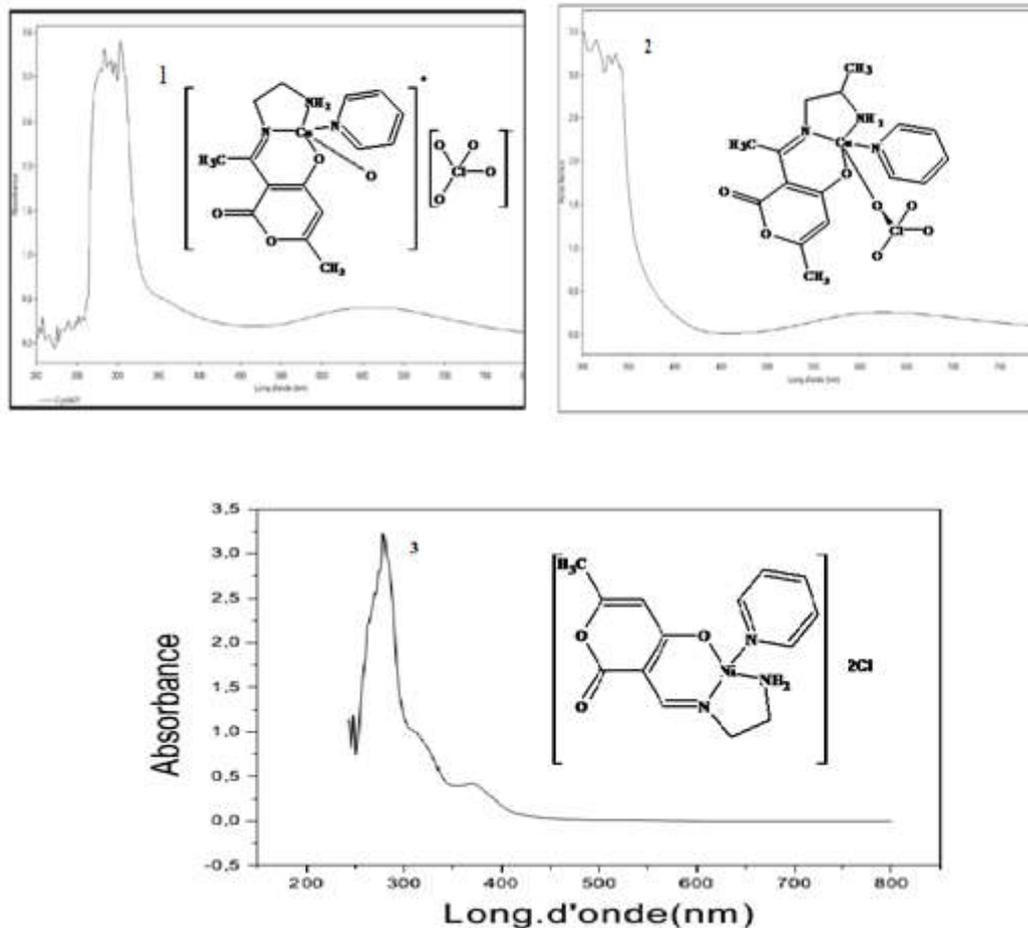


Figure.I.11: Spectres UV-Visibles des trois complexes synthétisés respectivement.

I.5.2.Spectroscopie d'absorption infrarouge

- **Cu (L) (Py) (ClO₄) 1et 2:** Les spectres des complexes de cuivre IR montrent deux bandes d'absorption à 3345 et 3297 cm^{-1} qui sont attribuées à la vibration γ (NH₂) [31]. Une autre bande avec une intensité moyenne observée à 1691 cm^{-1} a été attribuée à la vibration γ (C = O-O) de la fonction lactone. La bande d'absorption de forte intensité due à la présence du groupement azométhine $\gamma\text{C} = \text{N}$ de la base de Schiff apparaît à 1649 cm^{-1} [32]. Les complexes montrent une bande à 1089 cm^{-1} suggérant la présence de l'ion perchlorate comme contre anion [33]. En outre, des bandes observées à 1457 et 1352 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux vibrations stretching du groupe phénoxy, coordonnée au centre métallique Cu-O-C et le Cu-N stretching γ (C-N) coordonnée au doublet de LEWIS de l'atome d'azote azométhinique. La formation des liaisons M-O et M -N sont confirmées par l'apparition de la γ (M-O) et γ (M-N) des bandes dans les régions 439-520 et 624-670 cm^{-1} respectivement [34].

Ceci indique que les atomes d'oxygène du groupement phénolique et l'azote iminique sont impliqués dans la coordination du métal au ligand considéré.

- **Ni (L₁) (Py) (Cl₂):** Le complexe montre clairement deux bandes à 3338 et à 3274 cm⁻¹. L'apparition de ces deux bandes est expliquée par la vibration de groupement libre d'amine ν (NH₂) [31]. Une autre bande ayant une intensité moyenne a été observée à 1723 cm⁻¹ est attribuée à la vibration ν O = C-O de la fonction lactone. La bande d'absorption de forte intensité est attribuée au groupement azométhine C = N de la base de Schiff. Celle-ci a été observée à 1641 cm⁻¹ [35]. Le complexe montre aussi une bande à 1005 cm⁻¹ suggérant la présence de chlore comme contre-anion. En outre, les bandes observées à 1393 et à 1343 cm⁻¹ sont attribuées respectivement à la vibration stretching de groupement phénolique Ni-O-C et de ν (Ni-N) stretching. La formation des liaisons Ni-O et Ni-N sont confirmés par l'apparition des bandes ν (M-O) et ν (M-N) dans les régions 420 à 550 et 600 à 700 cm⁻¹, respectivement [36, 37]. Cela indique que les atomes d'oxygène phénolique et l'azote d'azométhine sont impliqués dans la coordination.

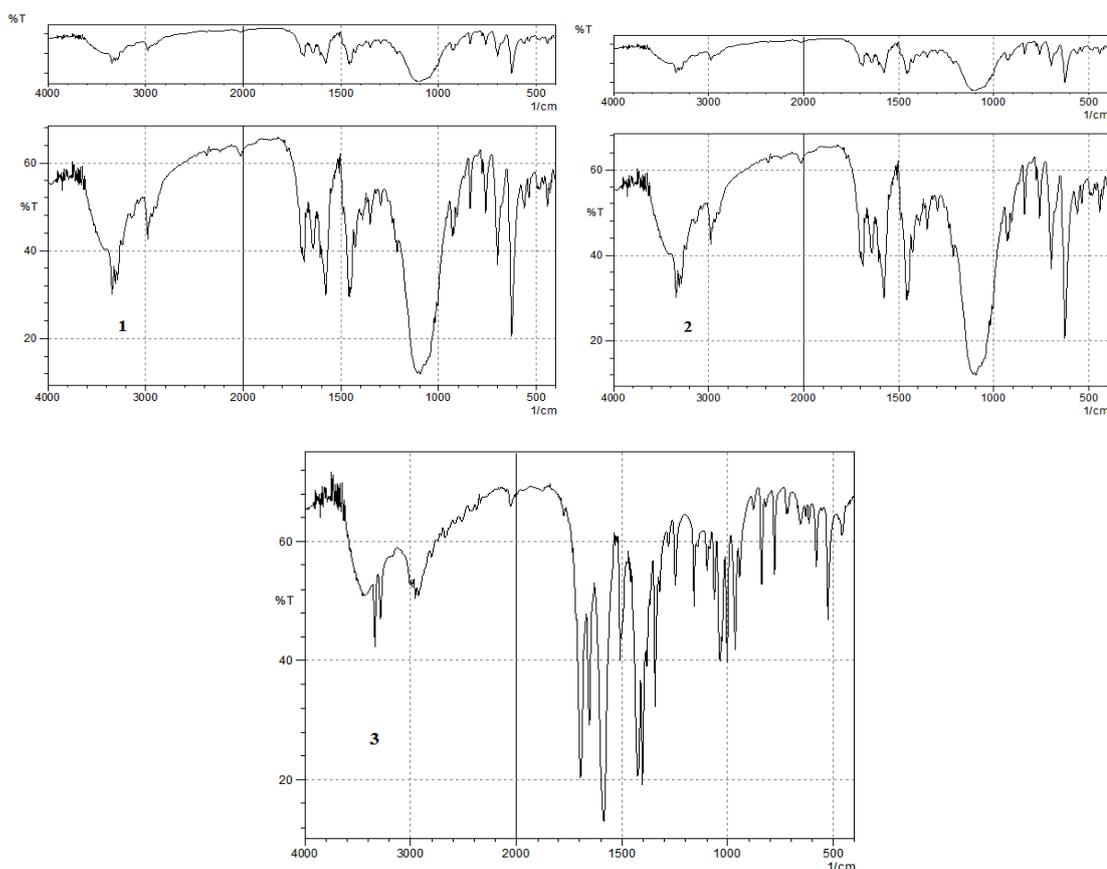


Figure I.12: Spectres IR des trois complexes synthétisés respectivement.

I.5.3. Analyse élémentaire

Tous les complexes sont obtenus à partir d'un seul ligand. Selon la structure cristallographique, les deux complexes du cuivre, sont cationiques, avec les anions perchlorates en guise de contre ions. Les analyses élémentaires mesurées sur le carbone, l'hydrogène et l'azote (CHN) pour les structures sont en parfait accord avec les rapports centésimaux calculés.

La microanalyse a montré aussi que les rapports stoechiométriques ligand/métal des complexes corroborent en faveur de la forme mononucléaires avec un rapport 1:1.

Les résultats d'analyse élémentaire des complexes de métaux de transition sont présentés dans le tableau I.6 ci-après.

L'analyse montre plusieurs formules moléculaires pour les complexes. Ceci est naturellement lié à l'association de molécules de solvant de synthèse ou de recristallisation. On note la présence de trois molécules d'eau et une molécules d'acétonitrile dans le complexe de $\text{Cu}(\text{L}_1)(\text{Py})(\text{ClO}_4)\mathbf{1}$ et cinq molécules d'eau et deux molécules d'acétonitrile dans le complexe de $\text{Cu}(\text{L}_2)(\text{Py})(\text{ClO}_4)\mathbf{2}$ et deux molécules de méthanol dans le cas du complexe $\text{Ni}(\text{L}_1)(\text{Py})\text{Cl}_2\mathbf{3}$.

Tableau I.6. Résultats de la microanalyse des complexes.

Complexes	Analyse élémentaires trouvées (calculées)		
	C%	H%	N%
Cu (L₁) (Py) (ClO₄) 1 (C₁₅H₁₈N₃O₇ClCu).CH₃CN.3H₂O	36.35 (36.30)	3.93 (4.84)	9.96(10.20)
Cu (L₁)(Pr) (Py) (ClO₄) 2 (C₁₅H₁₈N₃O₇ClCu).2CH₃CN.5H₂O	37.60(37.79)	4.42(5.39)	11.02(11.10)
Ni (L₁) (Py) Cl₂ 3 (C₁₅H₁₈N₃O₃Cl₂Ni).2CH₃OH	42.09(42.36)	5.34(5.43)	8.43(8.71)

I.5.4.Spectroscopie de photoélectron-X (XPS)

I.5.4.1.Spectre XPS des composés organiques.

La spectroscopie de photoélectron-X (XPS) est l'une des techniques d'analyse de surface les plus utilisées. Elle permet une analyse élémentaire quantitative de surfaces, mais sa capacité à détecter et à quantifier un certain nombre de groupes fonctionnels reste toujours limitée [38].

Dans plusieurs cas, les déplacements de spectroscopie de photoélectron-X (XPS) chimiques relatifs aux différents groupes sont en dessous de la résolution en énergie réalisables, même par les nouveaux spectromètres génération de XP, en raison de l'existence des largeurs de pointe intrinsèques importantes [39]. Par conséquent, les données ont une valeur limitée pour la détermination de la concentration d'un groupe fonctionnel particulier. Par exemple, le changement d'énergie de liaison (EL) des groupes fonctionnels contenant de l'oxygène ou de l'azote sur la surface sont plus petits en raison de leur électronégativité presque similaire. Les déplacements chimiques d'une grande variété de ces espèces sont présentés dans une fenêtre d'énergie de liaison EL étroite, et la plupart des pics indiquant ces espèces se chevauchent [40].

En outre, de petites variations induites par des doubles liaisons sont également présentes dans cette région, ce qui complique encore l'analyse des C 1s de l'enveloppe spectrale. Les atomes de carbone peuvent être distingués en fonction du nombre de liaisons à des atomes d'oxygène voisins. Par exemple, un CO donnera un changement différent d'un CC ou un OCO. Toutefois, la différenciation des groupes hydroxyle à partir des éthers, des époxydes et des peroxydes en raison de leurs énergies de liaison C1s est difficile [41]. De même, les déplacements chimiques contenant de l'azote pour les fonctions, comme amine, imine, nitrile ou amide sur les niveaux de base N 1s ou C 1s, sont très petites.

Tableau I.7. Tableau de référence XPS avec N 1s et C 1s les énergies de liaisons pour les espèces aliphatiques. Les intervalles de l'énergie de liaisons EL sont établis à partir des données de la littérature ainsi que celles de nos propres mesures.

Les fonctions organiques	L'énergie de liaison
N=C	397.8-399.0 [42,43]
N≡C	398.0

N=C=C	398.8	[43]
NH₂	399.1-399.6	[42]
NHC=O	400.3-400.7	
---NH₂/NH₃⁺	400.9-401.7	
C-Si	284.4	[44]
C-C, C-H	285	
C-COOH (β-COOH)	285.2	[45]
C-N, C-O, C=N/C≡N	C-N 285.7-286.0	[42, 45, 46]
	C=N/C≡N 286.5-286.7	[42, 46]
	C-O 286.2-286.7	[42,44, 45,46]
C=O	287.6-287.9	[42]
	amide: 287.9-288.3	[45, 46]
COOH	289.3-290.5	[45]
COOR	289.4	

Tableau I.8 : Montre les intervalles d'énergie de liaison (EL) XP C 1s et N 1s établies à partir des données de la littérature sur les espèces aromatiques.

Les fonctions organiques	L'énergie de liaison	
N=C	397.8-399	[47]
NH₂	399.0-399.3	[47]
NHC=O	400.3-400.7	
---NH₂/NH₃⁺	400.6-401.9	
C-Si	284.4	
C-C, C-H + Carom	285 + 284.3	
C-N, C-O, C=N/C≡N	C-N 285.7-286.0	[46]
	C=N/C≡N 286.5-286.7	[25,2942, 46]
	C-O 286.2-286.7	[46]
C=O	287.6-287.9	
	amide: 287.9-288.3	
COOH	289.3-290.5	

I.5.4.2. Les Spectres XPS des complexes base de Schiff synthétisé

L'analyse par la spectroscopie de photoélectrons par rayons X (XPS) a été utilisée pour examiner la composition de la surface des complexes base de Schiff de **Cu (L₁)(Py)(ClO₄)**, **Cu (L₁)(Py) (ClO₄)** et de **Ni(L₁)(Py) (Cl₂)**. Les résultats de l'analyse semi-quantitative XPS des couches de surface sont en accord avec les compositions de l'échantillon. Les environnements d'électrons 2p des métaux de cuivre et de Ni et les valeurs pour les 1s de carbone, d'azote, d'oxygène, et les énergie de liaison d'électrons 2p de chlore sont représenté dans les spectres générales de L'XPS de **Cu (L₁)(Py) (ClO₄)**, **Cu (L₂)(Py) (ClO₄)** et de **Ni (L₁)(Py) (Cl₂)** sur les Figures (I.11, I.12, I.13) correspondants ci-dessous.

L'étude par spectroscopie IR de la poudre a permis de mettre en évidence la liaison imine et la liaison amine libre pour les trois complexes base de Schiff non symétriques. De ce fait, il est possible de valider la réaction entre le DHA et les amines primaires d'une seule cotée. L'étude par XPS doit nous permettre de confirmer ces résultats par une analyse de surface. L'analyse a été focalisée sur des bandes de carbone pour lesquelles nous avons immobilisé les poudres sur les portes échantillons. Les figures (I.13, I.14, I.15) ci-dessous présentent les spectres XPS généraux et les spectres à haute résolution pour chacun des éléments constituants ces complexes bases de Schiff non symétriques.

➤ Spectre XPS de **Cu (L₁)(Py)(ClO₄)**

Le spectre XPS général du complexe **Cu (L₁)(Py)(ClO₄)** montre la présence des pics de C-1s à 285,4 eV, de N-1s à 400.1 eV, de O-1s à 532,5 eV, de Cl-2p à 200,2eV et Cu - 2p à 535 eV. La déconvolution des spectres pour le carbone, l'azote, l'oxygène, le chlore et de cuivre sont représentés sur la Figure (I.13).

Les spectres XP de C-1s montrent trois pics. Le pic C-N est observé à 285,4 eV, ce qui correspondent parfaitement aux données de la littérature [48]. Le pic à environ 286,4 eV dans tous les complexes est attribué aux groupes imine. Cependant, l'énergie de liaison d'imines coupe l'énergie de liaison des groupes C-O [42, 44, 45]. En raison de la contamination par l'oxygène à la surface, alors que le pic à 278,8 eV est du à la présence de de la fonction carbonyle C=O liaison.

Les spectres XPS enregistrés dans la région O1s pourraient être déconvolués en trois composantes, et conformément à la littérature [49], les pics de la région O1s à 534,0 eV sont dus à des groupes de cétone et d'acide carboxylique, et les deux autres pics à 532,3 eV et 533,3 eV ont été attribués à l'atome d'oxygène de la lactone ou à un groupement hydroxyle ou il y a présence de la liaison C-N. La présence de pic à 530,0 qui peut être due à la présence de la liaison Cu-O.

Les spectres XP N1s à haute résolution des trois échantillons montrent un pic NH₂ à 400,6 eV. Ce pic se déplace vers les basses énergies lorsque la réaction à lieu et C = N se forme. Les pics qui apparaissent à 399,0 eV sont attribués à la liaison imine C=NH₂ alors que celui qui est observé à 402,8 eV dans les spectres XPS à haute résolution est attribué à l'oxyde d'amine qui est défini comme un intermédiaire raisonnable dans l'oxydation des amines [50].

EL électronique de Cl 2p en perchlorate a été observé à EL = 202,7 eV [51]. Cette valeur de EL est pratiquement identique pour les différents composés, en raison de la tendance négligeable pour la complexation et la protonation.

Le spectre XPS de Cu-2p région pour les 2 complexes de cuivre base de Schiff est présenté dans les figures (I.11.) et leur présence après l'électropolymérisation confirme l'immobilisation du complexe de base Schiff de cuivre les surfaces de l'ITO (Chap III). Aucun changement dans les positions d'énergie de liaison des éléments après l'électropolymérisation n'a été observé.

Les spectres ont montré que le cuivre peut être présent dans les deux états d'oxydation, à savoir Cu⁺ et Cu²⁺. Cependant, une analyse soignée avec de courts temps d'exposition a montré que la présence de deux états d'oxydation apparents est une fonction des conditions expérimentales d'analyse au lieu des propriétés fondamentales de la matière [52].

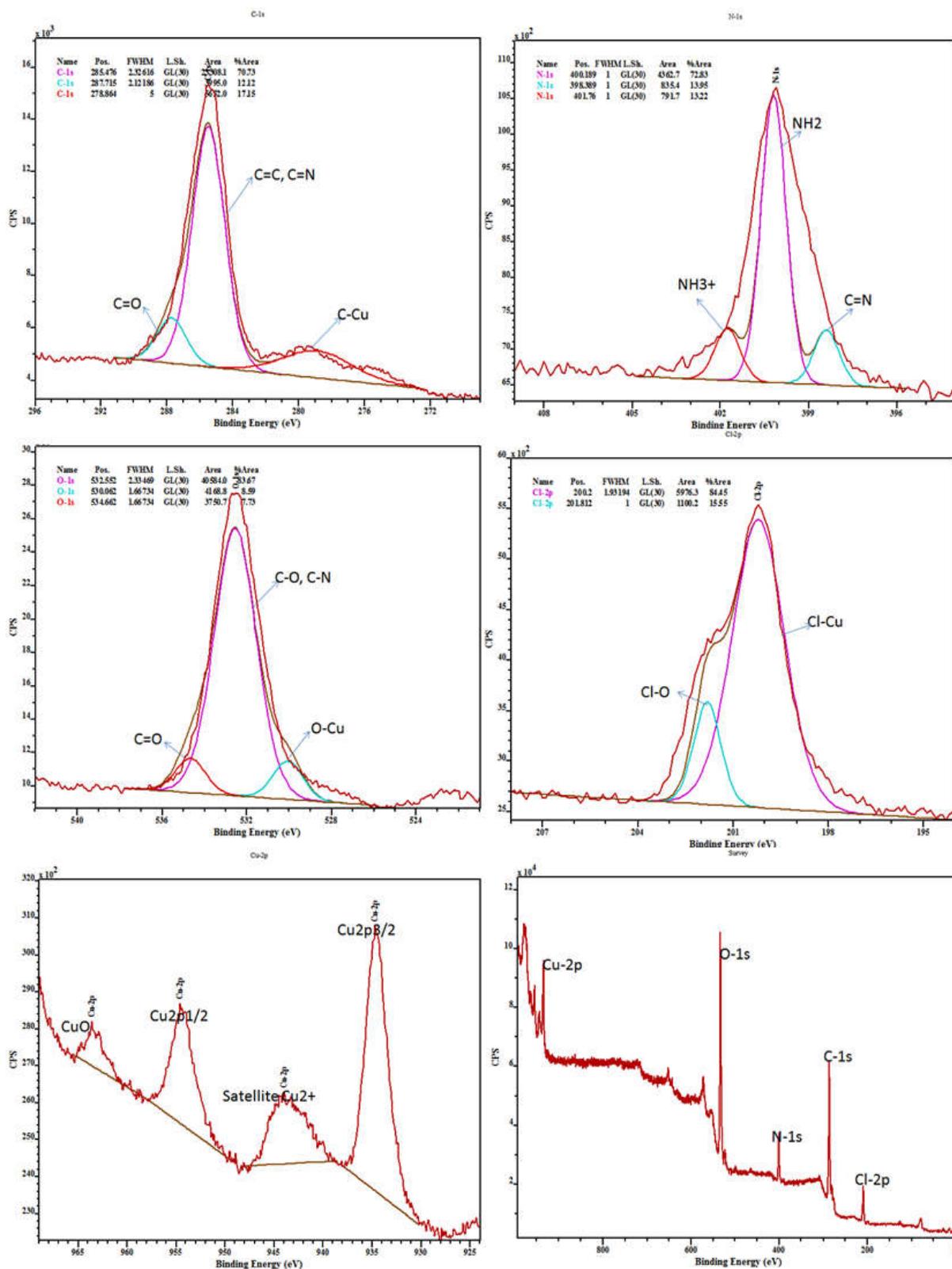


Figure I.13. Le spectre général et les spectres XPS à haut résolution des niveaux d'énergie de C-1s, N-1s, O-1s, Cl-2p, Cu-2p du complexe de **Cu (L₁)(Py)(ClO₄)**.

➤ Spectre XPS de Cu (L₂)(Py)(ClO₄).

Le spectre XPS général du complexe Cu (L₂)(Py)(ClO₄) (Figure I.14) montre des spectres similaires comme ceux déjà discutés précédemment. Ainsi, les mêmes pics sont observables sur ces spectres pour le complexe de Cu (L)(Et) (Py)(ClO₄) ci-dessus.

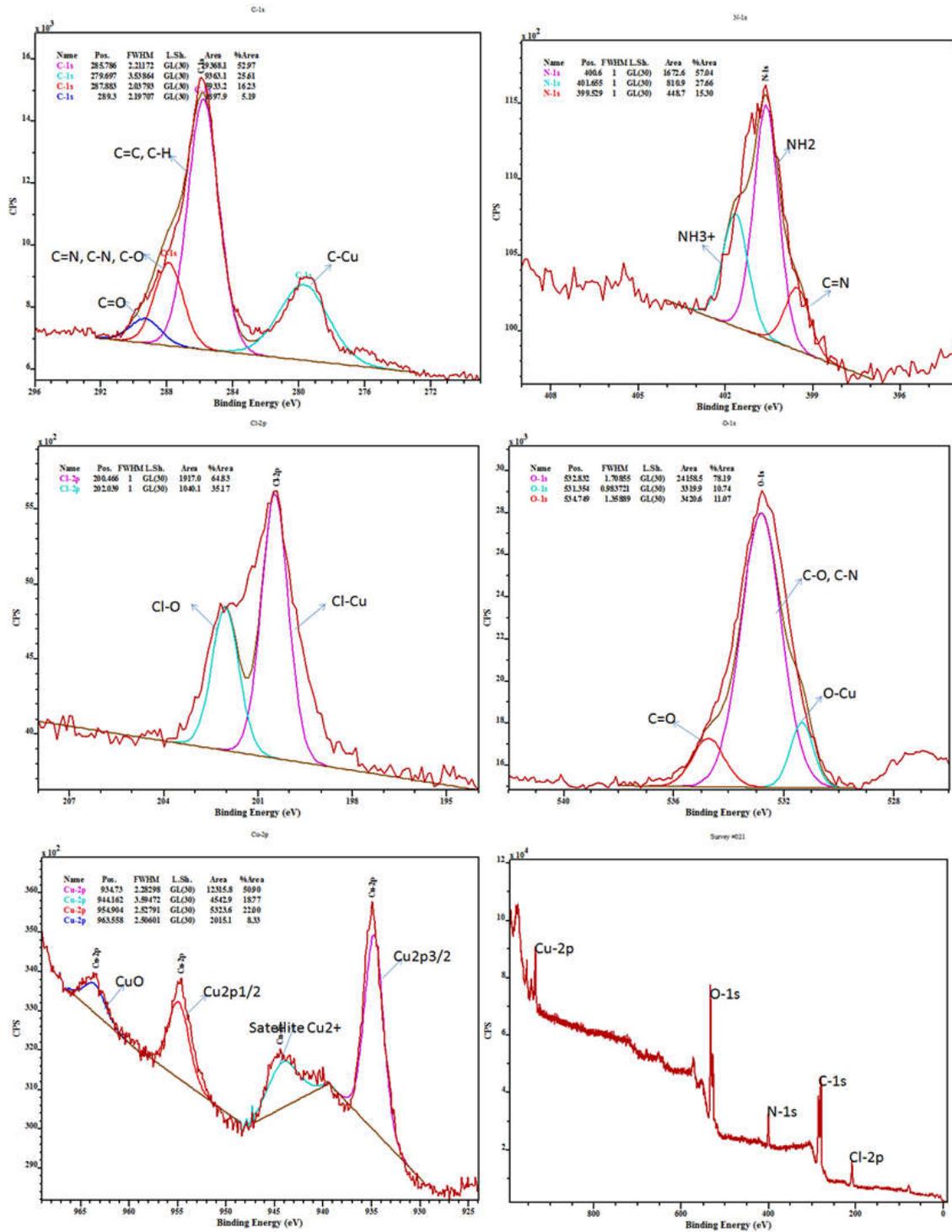


Figure I.14. Le spectre générale et les spectres XPS à haut résolution des niveaux C-1s, N-1s, O-1s, Cl-2p, Cu-2p Spectres XPS générale du complexe de Cu (L₂)(Py)(ClO₄).

➤ Spectre XPS de Ni (L₁)(Py) (Cl₂)

Ainsi que le spectre XPS général du complexe Ni (L₁)(Py) (Cl₂) montre également les mêmes pics (Figure I.15) que nous avons discuté précédemment avec les complexes de Cu (L)(Py)(ClO₄) commentés ci-dessus. Cependant dans ce cas, nous avons le pic caractéristique de Ni au lieu de cuivre: Ainsi, le spectre XP de Ni-2p exhibe des pics Ni 2p_{3/2} et Ni 2p_{1/2} à 856,0 eV et à 873,8 eV respectivement, qui sont dus à liaison de nickel Ni-O et la présence des pics satellites indiquant la présence de Ni²⁺ [53].

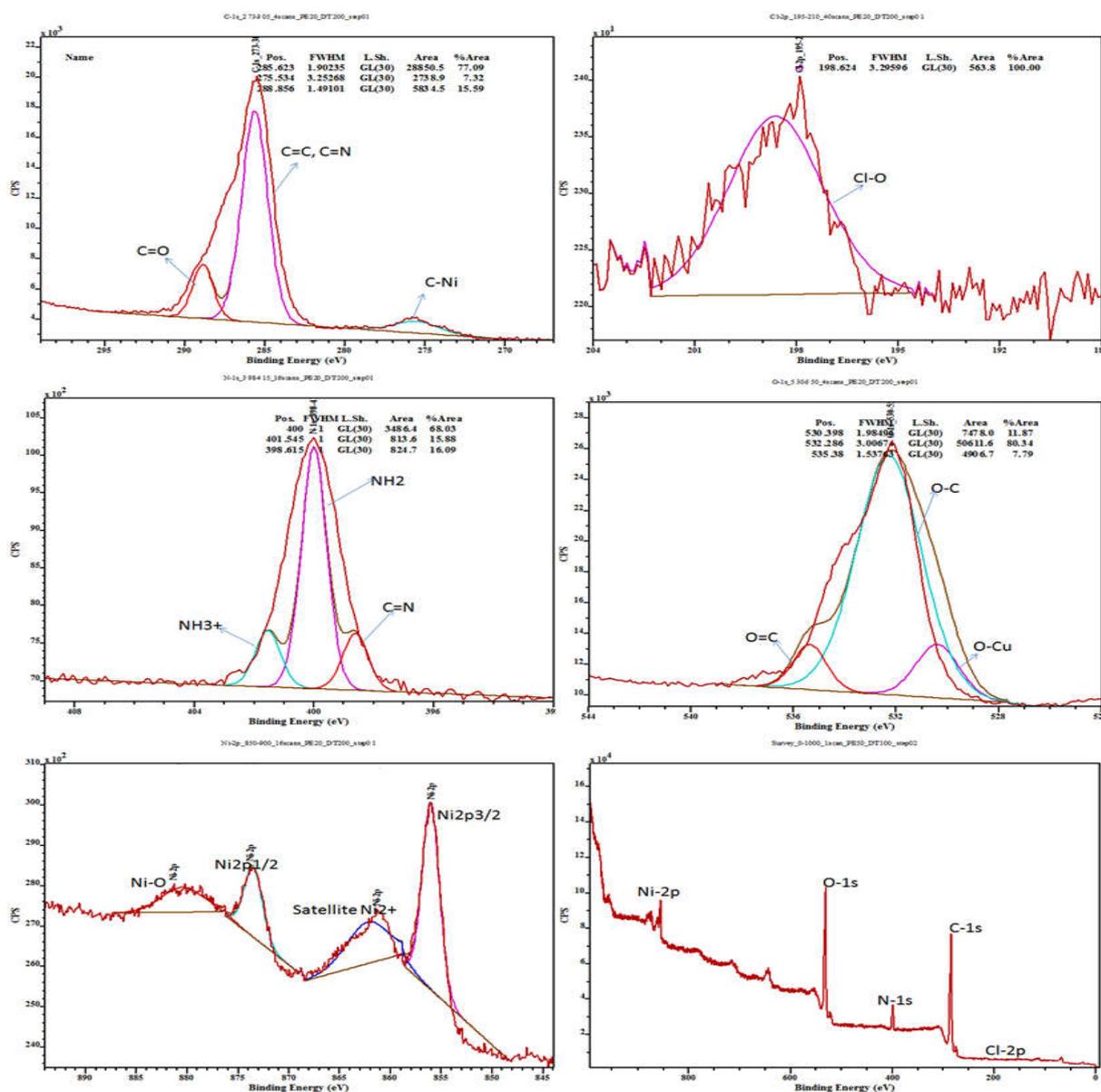


Figure I.15. Le spectre général et les spectres XPS à haut résolution des niveaux C-1s, N-1s, O-1s, Na-1s, Ni-2p du complexe de Ni (L₁)(Py) (Cl₂).

Le **tableau I.9** rassemble les concentrations atomiques de surface quantifiée et déterminée par l’XPS pour les 3 complexes base de Schiff non symétriques. Les deux complexes de cuivre montrent presque les mêmes concentrations atomiques de surface pour le cuivre et les autres éléments constitutifs. Aussi, on observe le pourcentage de chlore dans le complexe de Ni qui est très inférieur aux pourcentages du même atome dans les complexes de cuivre. Ceci est dû à la présence des ions perchlorates dans les complexes de cuivre et les chlorure dans le complexe de nickel.

Tableau I.9. Analyse élémentaire par XPS des complexes

Complexes	Surface concentration (at%)					
	C	N	O	Cl	Cu	Ni
Cu (L₁) (Py) (ClO₄) 1	67,2	4,10	26.14	1.16	1.40	
Cu (L₂) (Py) (ClO₄) 2	68,63	3,61	25,38	1.06	1.40	
Ni (L₁)(Py) (Cl₂) 3	68.85	5.52	23.70	0.20		1.71

I.6. Conclusion

Trois complexes bases de Schiff tétradentate non symétriques dérivés de l'acide déhydroacétique ont été synthétisés avec un excellent rendement. La haute pureté des produits de synthèse est démontrée par les différentes techniques spectroscopiques. Les analyses spectrales **IR**, **UV/Vis**, **AE** et **XPS** nous ont permis de caractériser et d'identifier et finalement d'élucider plusieurs détails structuraux et surtout pour les diverses compositions de nos matériaux entre autres ceux des électrodes modifiées en comparant les états de nos complexes dans leurs formes monomériques et polymériques.

L'analyse par spectroscopie infrarouge et par Spectroscopie de photoélectron-X (XPS) des trois complexes base de Schiff non symétriques confirme la présence de la liaison imine C=N et la liaison amine C-NH₂ à la fois dans nos complexes.

La présence des solvants dans les structures de ces complexes est aussi identifiée par l'analyse élémentaire.

La spectroscopie XPS nous a permis d'analyser en profondeur nos échantillons et elle nous a également aidés à faire énormément de commentaires sur le suivi des réactions chimiques. Enfin, l'interprétation des différents spectres des complexes corrobore avec les structures moléculaires de nos composés.

Références bibliographiques

- [1] Miller, R., Abaecherli, C. Said, A., Jackson, B., (2001). Ketenes. Wiley VCHV erlag GmbH et Co. KGaA.
- [2] Kabara, J.J.; J. Am. Oil. Chem. Soc. 61 (1984) 397–403.
- [3] Que, L., 1988. Metal Clusters in Proteins. ACS. Publications. Washington. DC.
- [4] Kahn, O. 1993. Molecular Magnetism. VCH, New York.
- [5] Tuna, F., Patron, L., Riviere, E., Boillot, M.L. Polyhedron 19 (2000) 1643–1648.
- [6] Miyakado, M., Inoue, S., Tanabe, Y., Watanabe, K., Ohno, N., Yoshioka, H., Mabry, T.J., Podoblastin A, B and C. ; L. Chem. Lett. (1982) 1539–1542.
- [7] Rao, D.S. Ganorkar, M.C., Rao, B.L.S. John, V.T; Natl. Acad. Sci. Lett. 1 (1978) 402–404.
- [8] Cindric, M., Vrdoljak, V., Novak, T.K., Curic, M., Brbot-Saranovic, A., Kamenar, B. J. Mol. Struct. 701 (2004) 111–118.
- [9] Chalaca, M.Z., Figueroa-Villar, J.D., Ellena, J.A., Castellano, E.E., Inorg. Chim. Acta 328 (2002) 45–52.
- [10] Fernandez, M.I., Fondo, M., Garcia-Deibe, A.M., Fernandez, B., Rodriguez, M.J., Bermejo, M.R., Transition Met. Chem. 27 (2002) 416–422.
- [11] Emam, S.M., Abdou S. El-Tabl, Hytham M. Ahmed, Eman A. Emad., Arabian Journal of Chemistry (2014) <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.05.019>.
- [12] Ali Ourari, Wassila Derafa, Sofiane Bouacid, Djouhra Aggoun, Acta Cryst (2011) E67, m1720–m1721.
- [13] Ali Ourari, Wassila Derafa, Djouhra Aggoun, RSC Adv., 5 (2015) 82894–82905.
- [14] D.M. Boghaei, S.J.S. Sabouncheib, S. Rayatib, Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem. 30 (8) (2000) 1535–1545.
- [15] A.A. Osowole, G.A. Kolawole, O.E. Fagade, Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem. 35 (2005) 829–836.
- [16] I. Rousso, N. Friedman, M. Sheves, M. Ottolenghi, Biochemistry 34 (1995) 12035–12059.
- [17] J.P. Costes, M.I. Fernandes-Garcia, Inorg. Chim. Acta 237 (1995) 57–63.
- [18] B.T. Thaker, R.S. Barvalia, Spectrochimica Acta Part A 84 (2011) 51–61.

- [19] S. Kannan, R. Ramesh, *Polyhedron* 25 (2006) 3095–3103.
- [20] Mannar R. Maurya, NeerajSaini, Fernando Avecilla. *Polyhedron* 90 (2015) 221–232.
- [21] Munoz-Hernandez, A. Keizer, T. S.; Parkin, S Patrick. Atwood, D. A. *Organometallic*. 19 (2000) 4416.
- [22] Apurba Biswas, Michael G.B. Drew, AshutoshGhosh, *Polyhedron* 29 (2010) 1029–1034.
- [23] SoraiaMeghdadi, Kurt Mereiter, Vratislav Langer, Ahmad Amiri, Roghayeh Sadeghi Erami ,Alshima’a A. Massoud, Mehdi Amirnasr, *InorganicaChimicaActa* 385 (2012) 31–38.
- [24] S. SaeidMenati, AzadehAzadbakht, Abbas Taeb, Ali Kakanejadifard, Hamid Reza Khavasi, *SpectrochimicaActa Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 97 (2012) 1033–1040.
- [25] K. Siegbahn, “ESCA: Atomic, molecular and solid state structure studied by means of electron spectroscopy”, Almqvist&WiksellBoktryckeri AB, Uppsala 1967.
- [26] J. F. Watts, J. Wolstenholme, "An introduction to surface analysis by XPS and AES", 2003, John Wiley & Sons Ltd, England.
- [27] X. H. Lu. Q. H. Xia, H. J. Zhan, H. X. Tuan. P. Ye, K. X. Su and G. Xu. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 250, (2006) 62–69.
- [28] F. Karipcin, B. Dede, S. Percin-Ozkorucuklu and E. Kabalcilar, *Dyes Pigm.*,84 (2010) 14–18.
- [29] R. Bikas, H. H. Monfared, T. Lis and M. Siczek, *Inorg. Chem.Commun.*, 15 (2012) 151–155.
- [30] C. Rimington, Spectral-absorption coefficients of some porphyrins in the Soret-band region, *Biochem. J.* 75 (1960) 620.
- [31] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 6th edn, 2009.
- [32] M. Morshedi, M. Aminasr, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins and A. D. Khalaji, *Polyhedron*, 28 (2009) 167–171.
- [33] K. Nakamoto, *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds, part B: applications in coordination, organometallic, and bioinorganic. Chemistry. Wiley. New York, 1997.*
- [34] B. Samanta, J. Chakraborty, C. R. Choudhury, S. K. Dey, D. K. Dey, S. R. Batten, P. Jensen, G. P. A. Yap and S. Mitra, 18 (2007) 33–41.
- [35] C.E. Dahm, D.G. Peters, J. Simonet, *J. Electroanal. Chem.* 410 (1996) 163.
- [36] Darius. Matoga.JanuszSzklarzewiczRyszardGrybo. KatarzynaKurpiewska, Wojciech Nitek |*Inorg. Chem.* 50 (2011) 3501–3510.

- [37] Anxolabéhère-Mallart, E. Costentin, C. Fournier, M. Nowak, S. Robert, M. Savéant, J.-M. J. Am. Chem. Soc. 134 (2012) 6104.
- [38] C. Malitesta, I. Losito, L. Sabbatini, P.G. Zambonin, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 97 (1998) 199-208.
- [39] A. Hollaender, F. Pippig, M. Dubreuil, D. Vangeneugden, Plasma Process. Polym., 5 (2008) 345-349.
- [40] A. Chikolti, B.D. Ratner, D. Briggs, Chem. Mater., 3 (1991) 51-62.
- [41] A. Chilkoti and B. D. Ratner in Surface Characterization of Advanced Polymers, Ed by L. Sabbatini and P. G. Zambonin, VCH, Weinheim, (1993) pp. 221-256.
- [42] F. Truica-Marasescu, M.R. Wertheimer, Plasma Processes and Polymers, 5 (2008) 44.
- [43] S. Rangan, F. Bournel, J.J. Gallet, S. Kubsy, K. Le Guen, G. Dufour, F. Rochet, F. Sirotti, G. Piaszenski, R. Funke, M. Knepe, U. Köhler, Journal of Physical Chemistry B, 109 (2005) 12899.
- [44] F. Pippig, A. Holländer, Applied Surface Science, 253 (2007) 6817.
- [45] D. Briggs, D.M. Brewis, R.H. Dahm, I.W. Fletcher, Surface and Interface Analysis, 35 (2003) 156.
- [46] A.G. Shard, J.D. Whittle, A.J. Beck, P.N. Brookes, N.A. Bullett, R.A. Talib, A. Mistry, D. Barton, S.L. McArthur, Journal of Physical Chemistry B, 108 (2004) 12472.
- [47] R.A. Andoa, G.M. Nascimento, R. Landers, P.S. Santos, Spectrochim. Acta Part A, 69 (2008) 319.
- [48] N. Graf, E. Yegen, T. Gross, A. Lippitz, W. Weigel, S. Krakert, A. Terfort, W.E.S. Unger, Surface Science, 603, (2009), 2849-2860.
- [49] Runanji, Kai Yu, Lan-Lan Lou, Cui Zhang, Yan Han, Sheng Pan, Shuangxi Liu, inorganic Chemistry Communications 25 (2012) 65-69.
- [50] F. Pippig, S. Sarghini, A. Hollaender, S. Paulussen, H. Terry, Surf. Interface Anal., 41, (2009), 421-429.
- [51] Wclav Haberland Pavel Ptirek, Inorganica Chimica Acta, 179 (1991) 267-270.
- [52] Udayshankar G. Singha, Ruth T. Williams, Keith .Hallam, Geoffrey. Allen, Journal of Solid State Chemistry 178 (2005) 3405-3413.
- [53] T. Akitsu, Y. Einaga, Polyhedron 24 (2005) 1869-1877.

CHAPITRE II

ETUDES CRISTALLOGRAPHIQUES PAR DIFFRACTION DES RAYONS X, MAGNETIQUES ET THERMIQUES PAR ATG ET ATD DES COMPLEXES BASES DE SCHIFF NON SYMÉTRIQUES

II-1-Introduction

L'élucidation des structures moléculaires des complexes synthétisés dans le chapitre I est complexe, cependant, un des moyens utilisé est la cristallographie. Les techniques de diffraction par rayons X permettent alors de donner des informations précises sur les structures moléculaires de divers complexes. Ces techniques ont permis d'étudier certaines caractéristiques essentielles en analyse structurale. C'est dans ce cadre que nous avons réalisé la deuxième partie de cette thèse constitue le deuxième chapitre.

Dans ce chapitre nous présentons l'étude cristallographique des complexes mononucléaires de cuivre et de nickel que nous allons utiliser comme monomères pour la préparation des électrodes modifiées décrits dans les chapitres suivants. Ces monomères possédant des comportements physiques spécifiques peuvent conduire à un couplage de propriétés (organiques-inorganiques). Ainsi, cette partie a pour objet de caractériser les monocristaux obtenus par les rayons X. En outre, l'étude des propriétés magnétiques de ces composés peuvent également se présenter dans cette partie sachant que leur composition associe le caractère organique et métallique d'où la possibilité d'obtention de propriétés intéressantes. Nous avons jugé également utile d'inclure dans cette partie l'étude thermique par l'ATG en vue de mieux cerner la compréhension leur comportement et les prévisions sur leur utilisation en catalyse ou en électrocatalyse.

II-2-Etude par diffraction RX des complexes bases de Schiff non symétriques

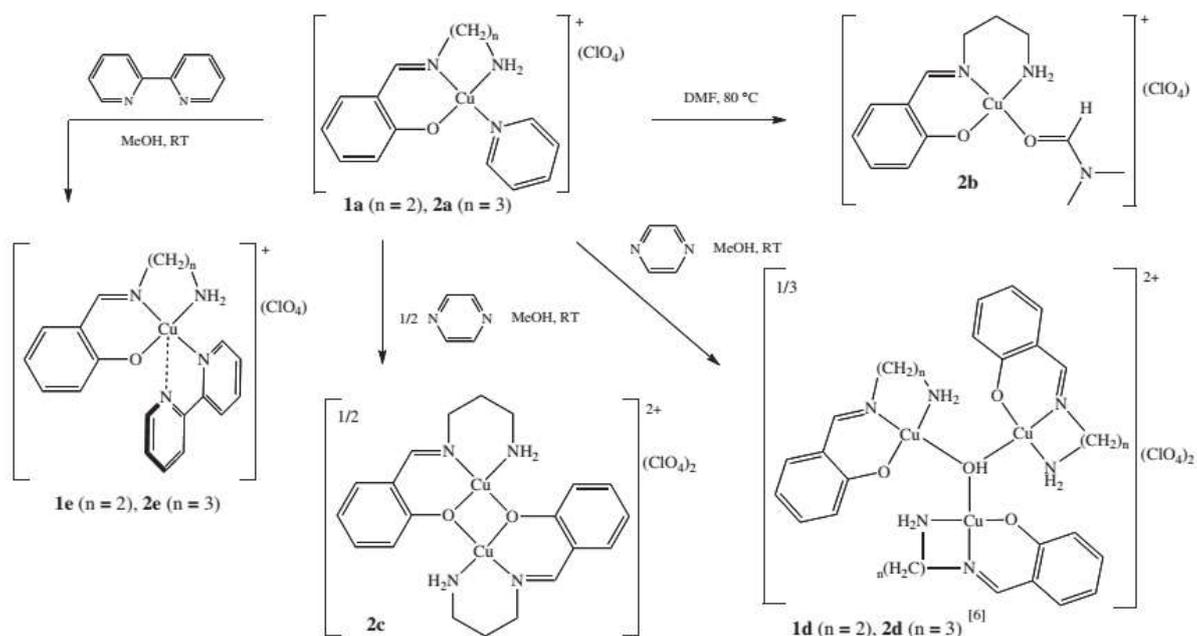
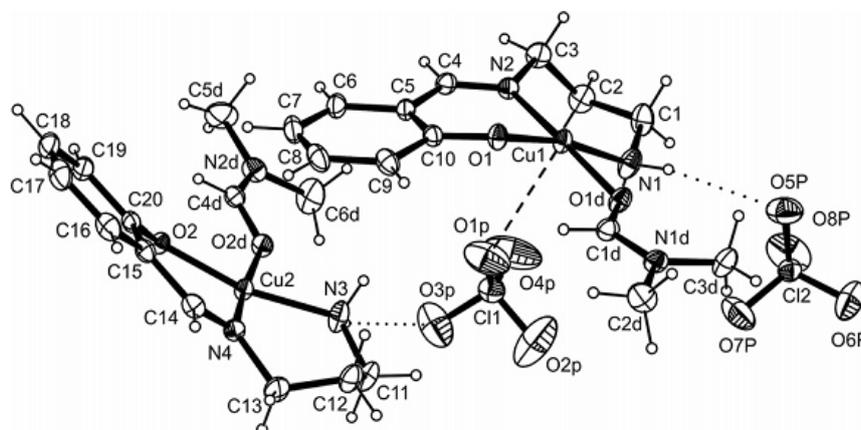
II-2-1-Cristallographie

II-2-2-Principe

Un faisceau de rayons X parallèles tombe sur la surface du monocristal ne pénétrant dans son volume (xyz). Les nœuds du réseau cristallin, c'est-à-dire les ions, ou les atomes renvoient dans toutes les directions les rayons qui les frappent. On dit que les Rayons X sont diffractés. Considérons, l'arrangement cristallin du schéma ci-dessous. Il y a, dans cet arrangement, plusieurs séries de plans contenant un grand nombre d'atomes, ces plans sont appelés plans réticulaires. C'est le cas des plans P1, P2, P3 etc..., R1, R2, R3, S1, S2, S3 etc.

II-2-3-Quelques structures cristalline des complexes base de Schiff non symétriques synthétisés et leurs propriétés magnétiques.

La formation et les propriétés magnétiques des composés de cuivre (II) $[\text{Cu}(\text{L}_1)(\text{py})](\text{ClO}_4)$ (**1a**) et $[\text{Cu}(\text{L}_2)(\text{py})](\text{ClO}_4)$ (**2a**), portant le NNE tridentate base de Schiff L1 ligand = (E) -2 - ((3-amino-éthyl imino) méthyl) phénolate ou L2= (E) -2 - ((3-aminopropyl imino) méthyl) phénolate ont été présentés par **Luca Rigamonti et coll.[1]**. Ces complexes sont convertis en nouveaux dérivés mono-, di- et tricycliques, dont la nature dépend de la longueur de la diamine utilisée, schéma II.1 réactionnelle ci-après :

Schéma II.1: Les différentes réactions de **1a** et **2a** [1]Figure II.1 : ORTEP de l'unité non symétrique du composé **2b** [1].

Les susceptibilités magnétiques χ_M (T) de **1a** et **2a**, montrant l'absence de toute interaction Cu-Cu pour **1a** (en cinq chaînons), tandis qu'un couplage intermoléculaires ferromagnétique faible Cu-Cu mais intéressante ($J = +0,96$ (3) cm^{-1}) à travers les contacts dimères courtes Cu...O est détectée pour **2a** (cycle à six chaînons).

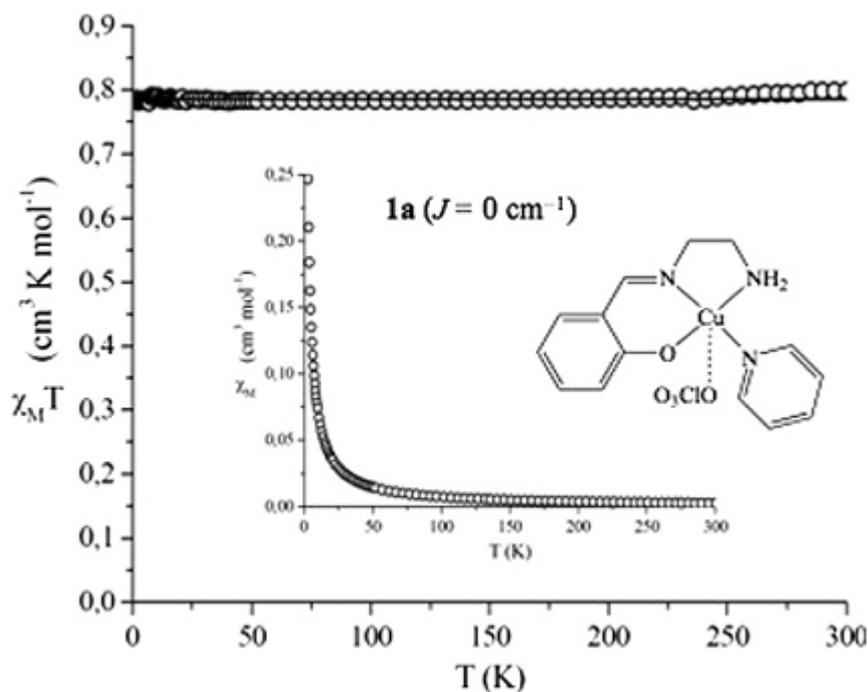


Figure II. 2: La variations des susceptibilités magnétiques χ_M et $\chi_M T$ en fonction de la température de composé **1a**, (o) expérimental et (lignes continues) théoriques [1].

Dans le même contexte **Y.-j. Yan et coll.[2]**, ont été synthétisé deux complexes de cuivre avec les ligands base de Schiff contenant b-amino-acide: $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2(\text{bipy})(\text{EtOH})_2]$ (**1**) ($\text{H}_2\text{L}^1 = \beta$ -phenylal-anine, N -[1-(2-hydroxyphenyl)propylidene], $\text{bipy} = 4,4'$ -bipyridine, $\text{EtOH} = \text{ethanol}$) et $[\text{CuL}^2(\text{imi})]$ (**2**) ($\text{H}_2\text{L}^2 = \beta$ -(2-chlorophenyl)anine, N -[1-(2-hydroxyphenyl)propylidene], $\text{imi} = \text{imidazole}$). Dans la structure cristalline de composé **1** (figure II.3), chaque ion de $\text{Cu}(\text{II})$ est penta coordonné avec un ligand tridentate base de Schiff, une molécule d'éthanol et 4,4'-bipyridine, qui relie deux métaux au voisinage des centres pour former le complexe binucléaire. En outre les unités binucléaires sont relié par liaison hydrogène pour construire l'architecture supramoléculaire. Dans le complexe **2**, l'ion de $\text{Cu}(\text{II})$ est de tetra-coordonnées avec une géométrie carrée plane. Unités ensemble CuL_2 , Imidazole-carboxylique (Figure II.4).

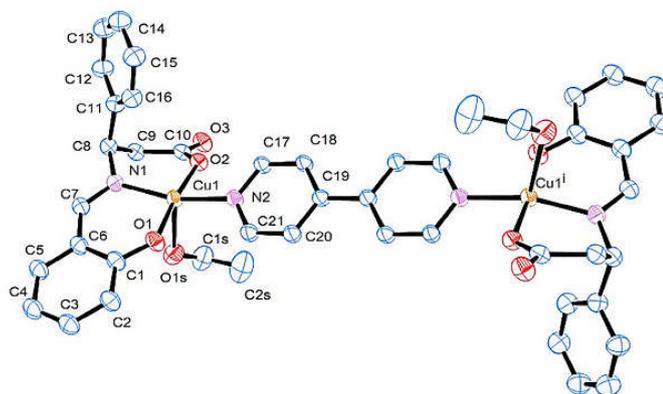


Figure II.3: Structure moléculaire de complexe 1 en mode ORTEP [2].

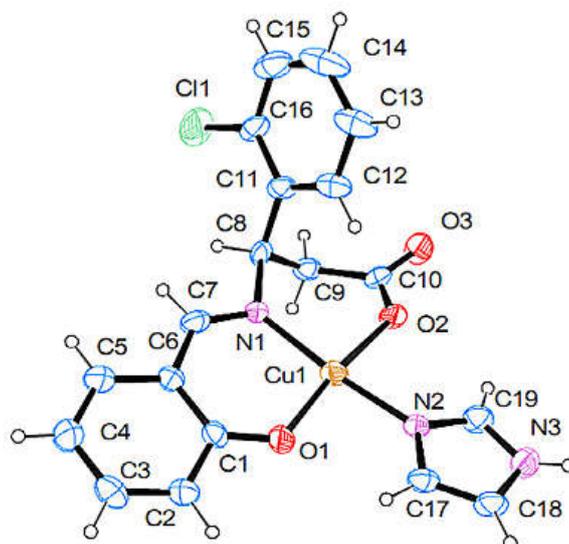


Figure II.4: Structure moléculaire de complexe 2. En mode ORTEP [2].

Les susceptibilités magnétiques χ_M (T) en fonction de la température de 1 et 2 ont révélé que la faible interaction de couplage antiferromagnétique existe (figure II.5).

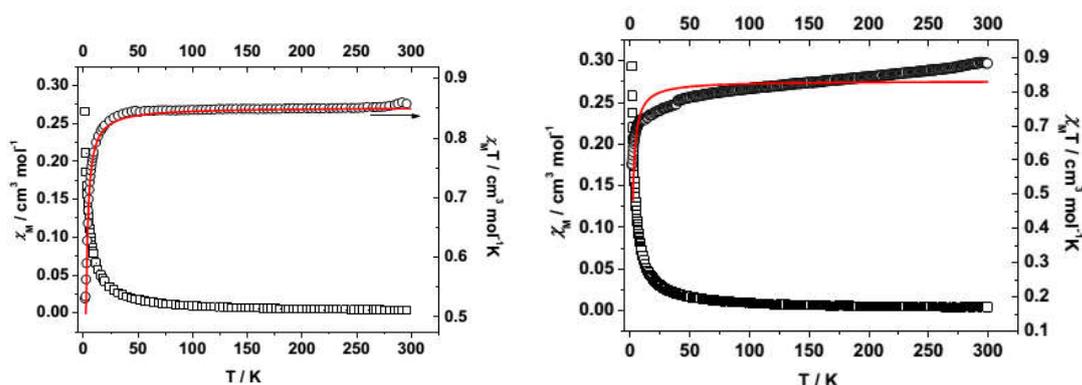


Figure II.5: Les variations susceptibilités magnétiques χ_M et $\chi_M T$ en fonction de la température pour les composés 1 et 2 [2].

II-3-Etude cristallographique des complexes synthétisés

Les complexes de cuivre **Cu (L) (Py) (ClO₄) 1 et 2** synthétisés au laboratoire étaient soumis à évaporation lente à température ambiante dans le méthanol afin de faire croître des monocristaux.

L'obtention des monocristaux pour les complexes **Cu (L₁) (Py) (ClO₄)1 et 2** nous a permis de déterminer les structures moléculaires par **DRX** à l'aide du diffractomètre Bruker Apex-II CCD ou Kappa CCD. Ainsi, nous avons pu connaître sans ambiguïté la géométrie des structures moléculaires et, par conséquent, conclut les structures des autres complexes base de Schiff, ainsi que la nature des atomes coordinateurs, les oxygènes de la fonction hydroxyles l'acide dehydroacétique et les trois azotes de la fonction azométhine, de pyridyne et de l'amine libre.

Dans cette partie, nous présentons et discutons la résolution structurale pour les complexes **Cu (L) (Py) (ClO₄) 1 et 2** ayant donné des monocristaux. Les résultats obtenus nous permettent d'appuyer les propositions structurales de complexe de nickel non-cristallisé, étudiés par les techniques spectroscopiques usuelles ainsi que la discussion de la structure de complexe de nickel non attendue qui a été obtenue par la dissolution du complexe de nickel étudié dans le chapitre I (**Ni (L₁)(Py) (Cl₂)**) dans le DMF à chaud.

II-3-1 Etude cristallographique du complexe Cu (L₁) (Py) (ClO₄) 1

II-3-1-1 Enregistrement des intensités

La collection des données a été réalisée à température ambiante sur un diffractomètre à Géométrie Nonius Kappa équipé d'un détecteur bidimensionnel de type CCD, utilisant la radiation K α de Mo ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) dans un domaine angulaire en θ allant de 1-26.4° sur un monocristal de dimensions 0.12 \times 0.11 \times 0.05 mm. La détermination initiale de la maille a été faite sur les dix premières images, sur les 7008 réflexions enregistrées dans le domaine ($h : 0 \rightarrow 10$, $k : 0 \rightarrow 24$; $0 \rightarrow 26$) et 2619 avec $I > 2 \sigma(I)$ sont utilisées pour la résolution structurale [1-7]. Les données cristallographiques sont présentées dans le **tableau (II.1)**.

II-3-1-2- Résolution et affinement de la structure

L'ensemble des données de diffraction de Cu (L₁) (Py) (ClO₄) 1 ont été traitées à l'aide du programme WinGX [8-10]. Le groupe d'espace Pcab du système Orthorhombic, avec les paramètres de maille indiqués dans le **Tableau (II.2)**. Le modèle structural du composé a été proposé par le programme SIR. L'affinement final du modèle structural effectué au moyen du programme SHELXL97 conduit aux facteurs de reliabilité non pondéré R = 4% et pondéré R_w = 12.1% avec une estimée de la variance de 1.03 [11,13].

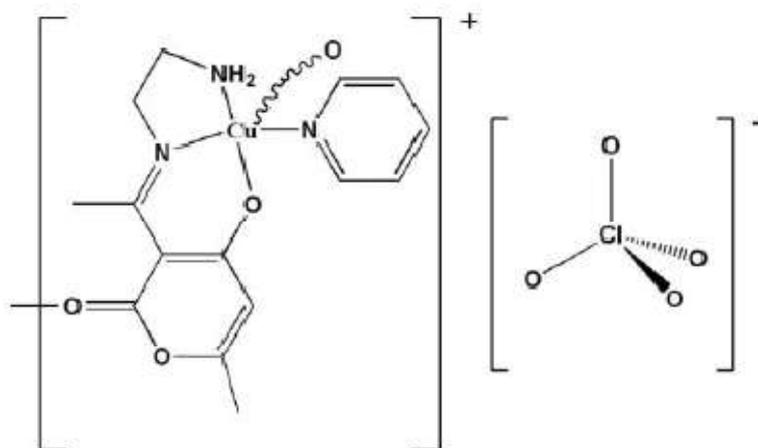
Tableau II.1 : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement.

Données cristallographiques et conditions d'enregistrement du Cu (L₁) (Py) (ClO₄) 1	
Formule Moléculaire	[Cu(C ₁₀ H ₁₃ N ₂ O ₃)(C ₅ H ₅ N)]ClO ₄
Masse Moléculaire	451.32
Température (K)	295
Radiation	Mo K
Système Cristallin	Orthorhombic
Groupe d'espace	Pcab
a/Å	8.8090 (2)
b/Å	19.9017 (4)
c/Å	20.9053 (5)
V/Å ³	14

Z	8
Dcalc (g cm ⁻³)	1.636
Dimension du cristal (mm ³)	0.12×0.11×0.05
Description du cristal	Plate
Couleur du cristal	Noir
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	1.38
F(0 0 0)	1848
Réflexions mesurées/indépendantes	7008/3731 [Rint = 0.022]
Borne de variation (h, k, l)	-0,10, -0,24, -0,26
Tétal imit	1.0–26.4°
Nombre de données observées, I > 2σ(I)	2619
Nombre de variables	246
Nombre de restreintes	0
wR(F ²)	0.121
R[F ² > 2(F ²)]	0.040
Maximum; minimum Δρ (e Å ⁻³)	0.45 et -0.49
S	1.03

II-3-1-3- Description et raffinement de la structure

La détermination structurale du composé **Cu (L₁) (Py) (ClO₄) 1** a permis d'établir le modèle structural dont l'unité asymétrique est constituée d'un cation organique [Cu(C₁₀H₁₃N₂O₃)(C₅H₅N)]⁺ protoné, et d'un anion minéral (ClO₄)⁻. [figure (II.6)].



Cu (L₁) (Py) (ClO₄) 1

II.3.1.3-a- Raffinement de la structure

Les atomes de H restants ont été localisés sur les cartes de Fourier mais introduits dans des positions calculées et traitées comme à monter sur leurs atomes parents (C et N) avec C-H = 0,96 Å (méthyle), 0,97 Å (méthylène) ou 0,93 Å (aromatique) et N-H = 0,90 Å avec Uiso (H) = 1,2Ueq (C et N) ou Uiso (H) = 1,5Ueq (méthyle).

II.3.1.3-b- Description de la structure

Dans le composé du $\{[\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_3)(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]\text{ClO}_4\}$, l'atome de Cu(II) a une sphère de coordination de type N₃O₂. Le complexe contient deux ligands différents, à savoir une molécule de pyridine et une molécule de base de Schiff, résultant de la condensation de l'éthylendiamine avec l'acide déhydroacétique. L'atome de Cu (II) présente une géométrie pyramidale à base carrée: trois atomes des quatre donneurs de fonds de la base de la pyramide appartiennent au ligand de base de Schiff (un atome N dans le groupe amine, un deuxième atome d'azote dans le groupe imine et l'atome d'O de résidu de la pyranone) et le quatrième atome donneur d'N est le pyridine. La coordination autour de l'ion métallique est complétée par une liaison axiale plus longue à l'atome de O de pyranone d'une base de Schiff adjacent, de sorte à former un polymère unidimensionnelle. Le complexe dispose d'une charge +1 qui est compensée par un ion perchlorate. Le réseau cristallin, qui peut être décrit comme des chaînes de cations et des anions perchlorate tétraédriques le long de l'axe alternatif, est stabilisé par des liaisons intermoléculaire N-H...O, C-H...O et C-H...N des interactions de liaison d'hydrogène [13].

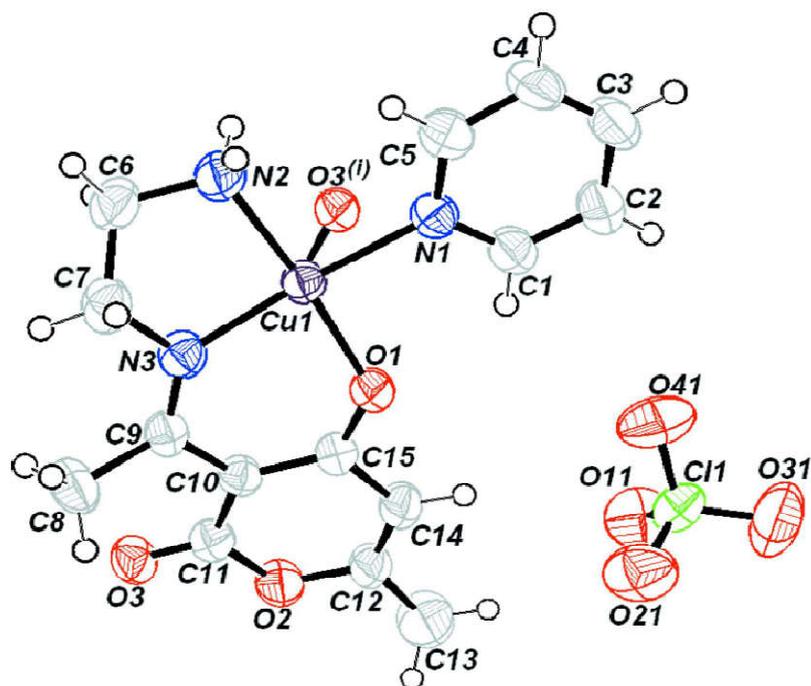


Figure II.6: Représentation de la molécule Cu (L)(Et) (Py) (ClO₄) 1 en mode ORTEP

II.3.1.4-Liaisons et angles

L'unité asymétrique de la structure ionique de (1), et la numérotation atomique utilisée, est illustré sur la Figure II.6. L'ion Cu(II) est de penta coordonné dans une géométrie pyramidale à base carrée par trois atomes d'azote de pyridine, imine et amine et deux atomes d'O de la fraction de pyranone. Les longueurs de liaisons et les distances pour la sphère de coordination du Cu(II) sont compris entre 1.974 (2) à 2.049 (2) et 1.914 (2) à 1.914 (2) pour le Cu-N et Cu-O respectivement (tableau II.2).

Tableau II.2. Longueur des liaisons et angles du complexe Cu (L₁) (Py) (ClO₄) 1

N1—Cu1	2.049 (2)	C7—N3—Cu1	109.75 (19)
N2—Cu1	2.001 (3)	O1—Cu1—N3	89.50 (9)
N3—Cu1	1.974 (2)	O1—Cu1—N2	172.52 (11)
O1—Cu1	1.914 (2)	N3—Cu1—N2	84.80 (10)

O3—Cu1i	2.358 (2)	O1—Cu1—N1	89.20 (9)
Cu1—O3ii	2.358 (2)	N3—Cu1—N1	168.32 (10)
C5—N1—Cu1	123.7 (2)	N2—Cu1—N1	95.41 (10)
C1—N1—Cu1	119.7 (2)	O1—Cu1—O3ii	95.50 (9)
C6—N2—Cu1	108.96 (19)	N3—Cu1—O3ii	95.48 (9)
Cu1—N2—H2A	109.9	N2—Cu1—O3ii	89.86 (10)
C9—N3—Cu1	128.7 (2)	N1—Cu1—O3ii	96.20 (9)

II. 3.1.5-Liaisons hydrogène intramoléculaires

L'attachement dans la structure cristalline peut être décrite par modification des chaînes de cations et d'anions tétraédriques de perchlorate le long de l'axe **c** (Fig. II.7).

Il est stabilisé par les liaisons hydrogène intermoléculaire N-H ··· O, C-H ··· O et C-H ··· N (Tableau II.4). Ces interactions relient les molécules à l'intérieur des couches et relient également les ensemble des couches et de renforcer la cohésion de la structure ionique.

Tableau II.3: La géométrie des liaisons d'hydrogène (Å, °)

D—H ··· A	D—H	H ··· A	D ··· A	D—H ··· A
N2—H2A ··· O11iii	0.90	2.34	3.182 (4)	156
N2—H2A ··· O41iii	0.90	2.57	3.338 (4)	144
N2—H2B ··· O31iv	0.90	2.31	3.142 (4)	153
C1—H1 ··· O1	0.93	2.29	3.842 (4)	118
C5—H5 ··· N2	0.93	2.59	3.121 (4)	117
C8—H8B ··· O3	0.96	2.39	2.809 (4)	106

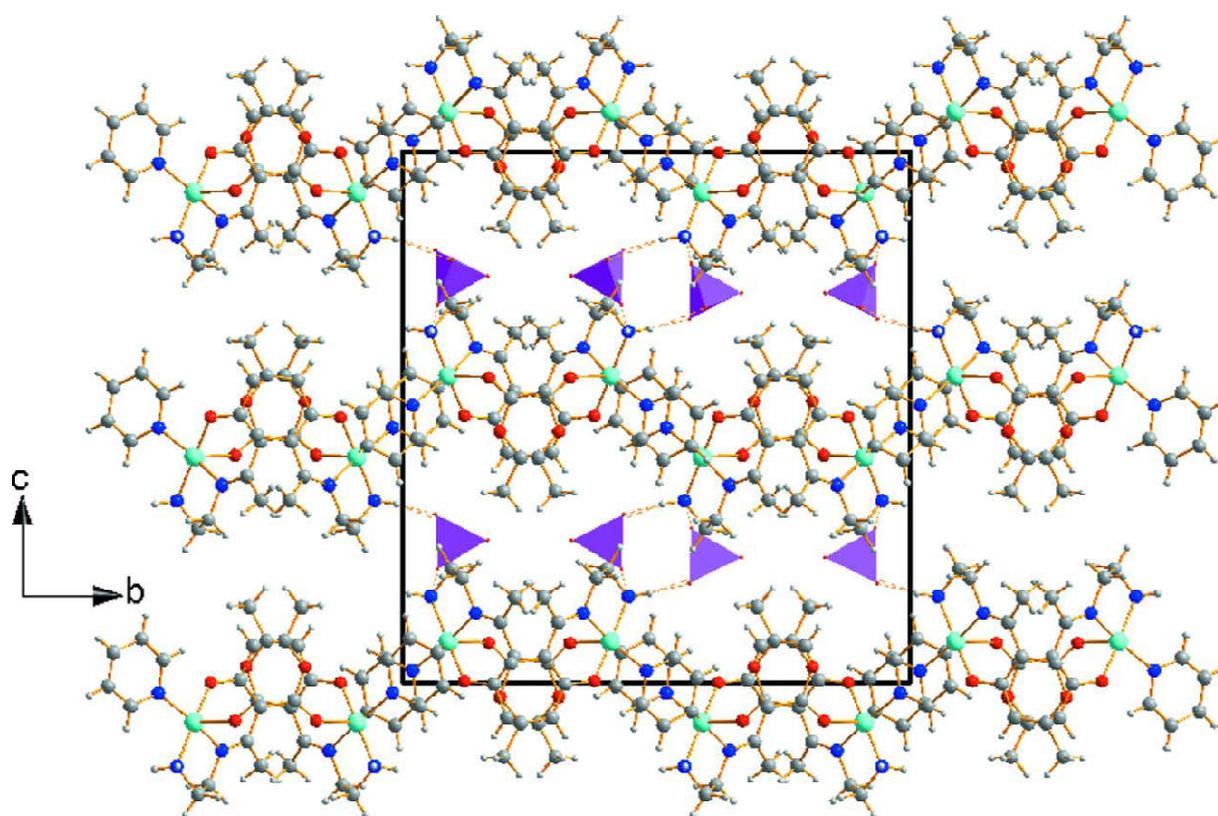


Figure II.7: Connexion entre les chaînes cationiques en zigzag avec tétraédre anionique via la liaison hydrogène N-H ··· O montrant en pointillés.

II-3-2- Etude cristallographique du complexe Cu (L₂) (Py) (ClO₄) 2

II-3-2-1-Résolution et affinement de la structure

L'ensemble des données de diffraction de **Cu (L₂) (Py) (ClO₄) 2** ont été traitées à l'aide du programme WinGX dans le groupe d'espace Pcab du système Orthorhombic, avec les paramètres de maille indiqués dans le **Tableau (II.4.)**. Le modèle structural du composé a été proposé par le programme SIR. L'affinement final du modèle structural effectué au moyen du programme SHELXL97 conduit aux facteurs de reliabilité non pondéré R = 4.84% et pondéré Rw = 12.45% avec une estimée de la variance de 1.03.

Tableau II.4. Données cristallographiques et conditions d'enregistrement

Données cristallographiques et conditions d'enregistrement du Cu (L₂) (Py) (ClO₄) 2	
Formule Moléculaire	C ₁₆ H ₂₀ CuN ₃ O ₃ .ClO ₄
Masse Moléculaire	465.34
Température (K)	293
Radiation	Mo Ka
Système Cristallin	Orthorhombic
Groupe d'espace	Pcab
a/Å	11.051
b/Å	15.58
c/Å	21.736
V/Å ³	3742.3
Z	8
Dcalc (g cm ⁻³)	1.652
Dimension du cristal (mm ³)	0.4 x 0.3 x 0.1
Description du cristal	Prism
Couleur du cristal	Incolore
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	1.36
F(0 0 0)	1912
Réflexions mesurées/independantes	4288 [Rint ¼ 0.064]
Borne de variation (h, k, l)	-13, 14; -20, 20; -27, 28
Tétal imit	3.6–27.5
Nombre de données observées, I > 2σ(I)	3007
Nombre de variables	256
Nombre de restreintes	0
wR(F ₂)	0.1245
Maximum; minimum Δρ (e Å ⁻³)	0.57 et -0.42
S	0.125
R1, wR2 [I2σ(I)]	0.0484

II-3-2-2-Description de la structure

Le Cu (L₂) (Py) (ClO₄) cristallise dans le groupe spatial orthorhombique PCAB avec les paramètres de maille sont: $a = 11.051 \text{ \AA}$, $b = 15.58 \text{ \AA}$, $c = 21.736 \text{ \AA}$, de volume $V = 3742.3 \text{ \AA}^3$ et $Z = 8$ (nombre de motifs par maille). L'unité non symétrique du complexe de cuivre, et la numérotation atomique utilisée, sont illustrée sur la Figure II.8.

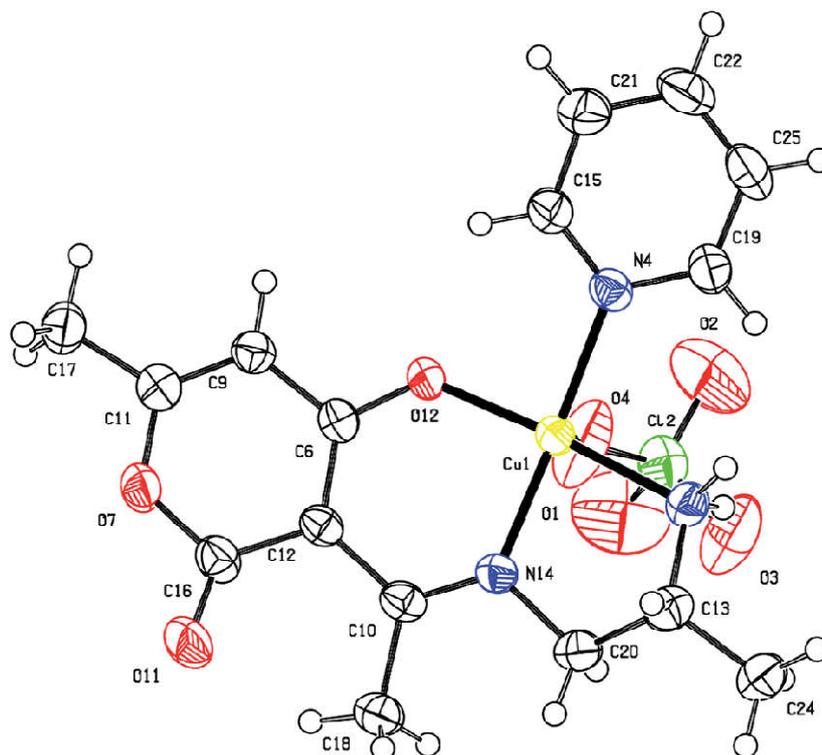


Figure II.8: Représentation de la molécule **Cu (L₂) (Py) (ClO₄) 2** en mode ORTEP.

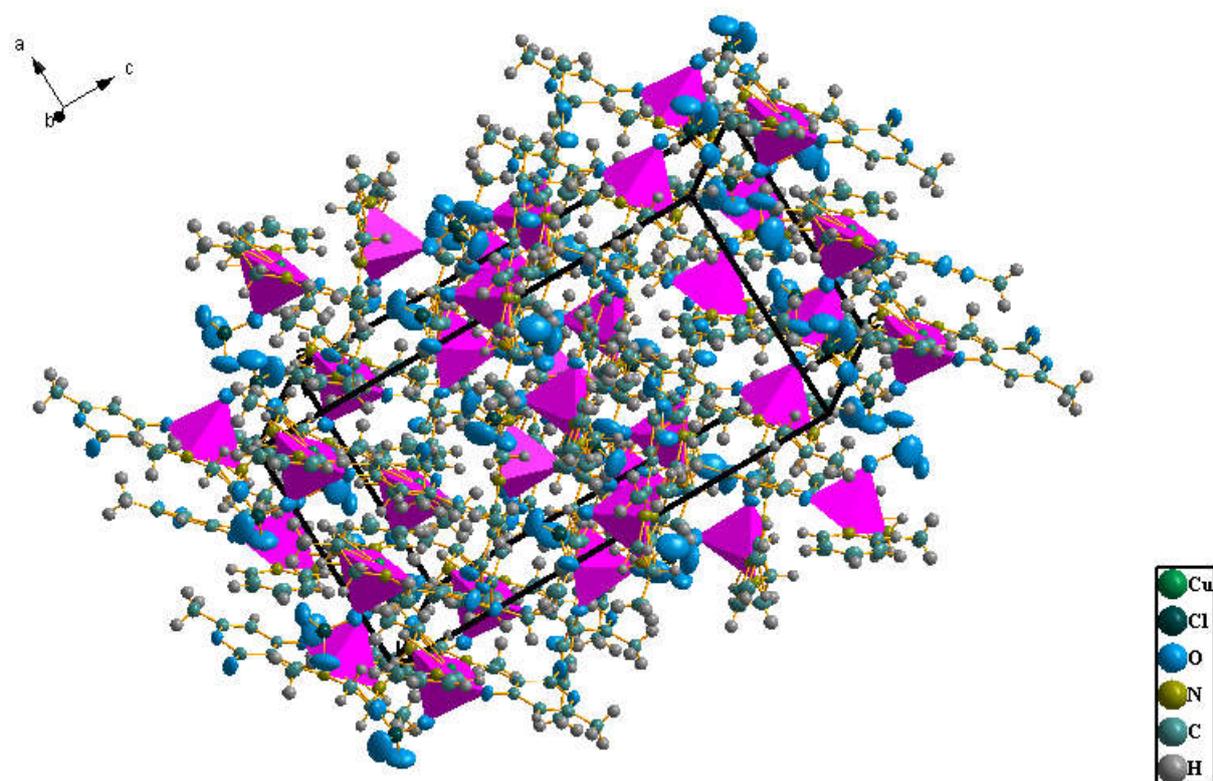
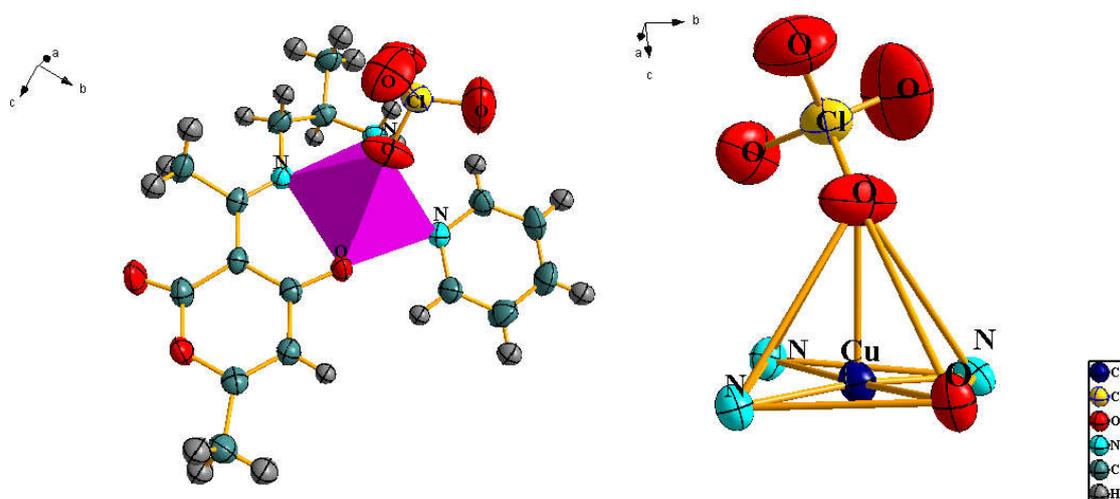
II-3-2-3- Liaisons et angles

Les données diffraction des rayons X et les longueurs de liaison et les angles choisis sont énumérés respectivement dans les tableaux. II.5. L'ion de Cu (II) est de penta coordonné dans une géométrie pyramidale à base carrée de quatre atomes donneurs du complexe de base de Schiff (un atome d'azote du groupe amino, un deuxième atome d'azote du groupe imino et un atome d'oxygène de le résidu de pyranone moléculaire), le quatrième atome donneur est l'atome d'azote de la pyridine [14]. La coordination autour de l'ion métallique est complétée par un ligand axial plus long, constitué d'un atome d'oxygène formant l'anion perchlorate. Les longueurs et les distances de la sphère de coordination de l'atome de Cu(II) sont de 1.970 (3) à 2.036 (3) Å et 2.538 Å (2) pour les liaisons Cu-N et Cu-O, respectivement. Ces résultats sont en bon accord avec des composés similaires à ceux décrits dans la littérature [15, 16]. Les angles Cisoid et transoïde pour le Cu dévient de leurs valeurs idéales de 90° et 180° et peut être se trouvent dans la gamme 85,43 (11) -95,38 (11)° et 172,95 (11) -174,51 (11)°, respectivement (tableau II.3). Les longueurs de liaisons et les angles autour de C24 sont également en accord avec l'hybridation sp³ de cet atome. La liaison azométhine est évident à partir de la

longueur de la liaison N14-C20 (1.475 (4)) et l'angle de la liaison C10-N14-C20 (120.4 (3)). Tous les atomes d'hydrogène attachés au C ou atomes N ont été positionnés géométriquement et traités comme à monter sur leurs atomes parents avec C-H = 0,95 Å° (C aromatic), 0,98 Å° (C methyl) et 0,92 Å° (NH2) avec Uiso (H) = 1.2Ueq (C aromatic, NH2) ou 1.5Ueq (C methyl). L'indice s de trigonality = (174,51/ 172,95) / 60 = 0,026 indiquant que le complexe a une géométrie tétragonale plane presque parfait [O12-Cu-N13=174.51° et N4-Cu-N14 =172,95°] [17].

Tableau II.5. Longueur des liaisons et angles du complexe **Cu (L₂) (Py) (ClO₄) 2**

Cu1—O12	1.901 (2)	N13—Cu1—N4	95.38 (11)
Cu1—N14	1.970 (3)	C6—O12—Cu1	128.6 (2)
Cu1—N13	1.991 (3)	C15—N4—Cu1	121.2 (2)
Cu1—N4	2.036 (3)	C19—N4—Cu1	122.1 (2)
O12—Cu1—N14	90.77 (10)	C10—N14—Cu1	128.8 (2)
O12—Cu1—N13	174.51 (11)	C20—N14—Cu1	110.1 (2)
N14—Cu1—N13	85.43 (11)	C13—N13—Cu1	108.7 (2)
O12—Cu1—N4	88.87 (10)	Cu1—N13—H13A	110
N14—Cu1—N4	172.95 (11)	Cu1—N13—H13B	110



II-3-3-Etude cristallographique du complexe Ni (L₁)(Py) (Cl₂) 3

L'ensemble des données de diffraction de Ni (L₁) (Py) (Cl₂) 3 ont été traitées à l'aide du programme WinGX [8-10]. Le groupe d'espace **P1** du système **Triclinique**, avec les paramètres de maille indiqués dans le **Tableau (II.6)**. Le modèle structural du composé a été proposé par le programme SIR. L'affinement final du modèle structural effectué au moyen du programme SHELXL97 conduit aux facteurs de reliabilité non pondéré R = 5,6% et pondéré R_w = 16.7% avec une estimée de la variance de 1.05 [11,13].

Tableau II.6. Données cristallographiques et conditions d'enregistrement

Données cristallographiques et conditions d'enregistrement du Ni (L ₁) (Py) (Cl ₂) 3	
Formule Moléculaire	C ₂₂ H ₂₈ N ₂ NiO ₁₀
Masse Moléculaire	539.17
Température (K)	150
Radiation	Mo K α
Système Cristallin	Triclinic
Groupe d'espace	P1
a/Å	7.7441 (10)
b/ Å	8.2173 (10)
c/ Å	9.5338 (12)
V/Å ³	590.77 (13)
α	85.152 (7)
β	85.953 (9)
γ	78.157 (9)
Z	1
Dcalc (g cm ⁻³)	1.516
Dimension du cristal (mm ³)	0.15 × 0.12 × 0.06
Description du cristal	Prism
Couleur du cristal	blue
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	0.88
F(0 0 0)	282
Réflexions mesurées/indépendantes	4972/ 4966 [R _{int} ¼ 0.064]
Borne de variation (h, k, l)	-9, 9; -9, 9; -11, 11
Tétal init	2.5–25.0
Nombre de données observées, I > 2 σ (I)	4966
Nombre de variables	165
Nombre de contraintes	0
Maximum; minimum $\Delta\rho$ (e Å ⁻³)	0.57 et -0.42

wR(F2)	0.167
S	1.05
R1, wR2 [I2σ(I)]	0.056

II-3-3-1-Description de la structure

Le complexe de Ni a été cristallisé par la dissolution du Ni (L₁) (Py) (Cl₂) **3** dans N,N-diméthyleformamide (DMF) à chaud jusqu'à ébullition T= 140°C. La durée de cristallisation était de 15 jours à température ambiante figure (II.11). Le nouveau complexe de Ni cristallise dans un système monoclinique de groupe d'espace *P1*. Les paramètres de maille sont: $a = 7.7441 (10) \text{ \AA}$, $b = 8.2173 (10) \text{ \AA}$, $c = 9.5338 (12) \text{ \AA}$, $\alpha = 85.152 (7)^\circ$, $\beta = 85.953 (9)^\circ$, $\gamma = 78.157 (9)^\circ$ de volume $V = 590.77 (13) \text{ \AA}^3$ et $Z = 1$ (nombre de motifs par maille). La structure du complexe de nickel révèle qu'elle cristallise avec deux molécules du solvant de cristallisation, le DMF, comme montre la **figure (II.11)** ci-dessous.

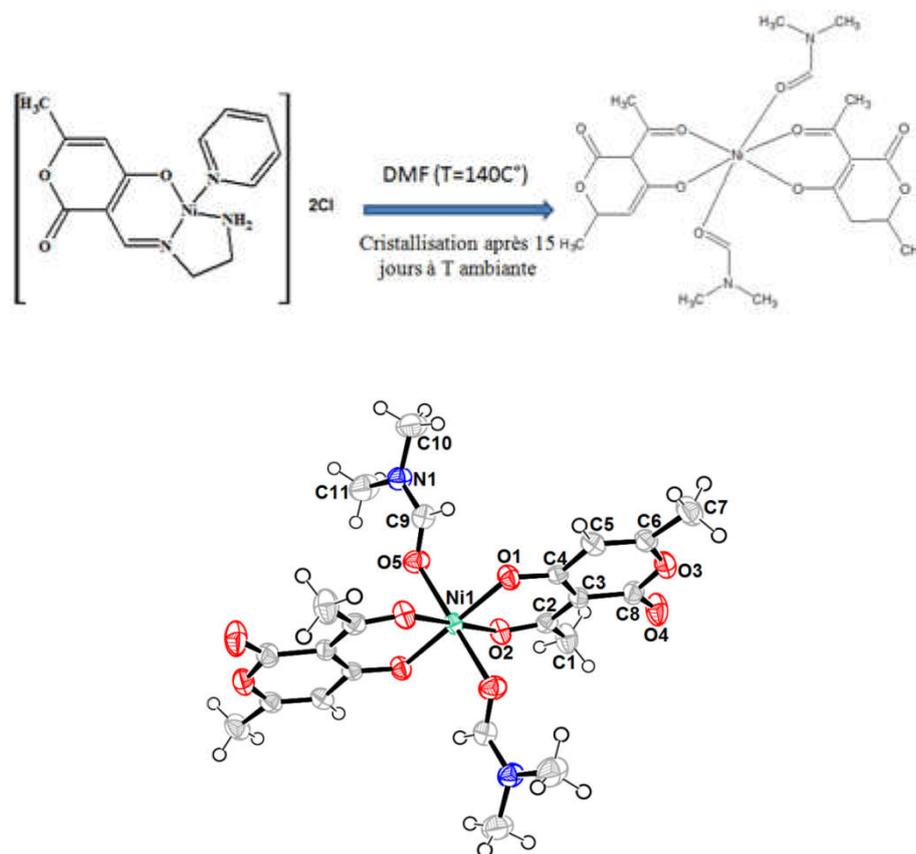


Figure II.11: Formation de la molécule de nickel, présentation en mode Ortep.

II-3-3-2-Liaisons et angles

Les liaisons et les angles entre les atomes du ligand ainsi, que le **DMF** de solvatation avec le nickel sont donnés dans le tableau **II.7** ci-après.

Tableau II.7. Longueur des liaisons et angles du complexe **Ni (L₁) (Py) (Cl₂) 3 .**

Ni1—O1i	1.974 (2)	O1i—Ni1—O5i	91.83 (9)
Ni1—O1	1.974 (2)	O1—Ni1—O5i	88.17 (9)
Ni1—O2	2.003 (2)	O2—Ni1—O5i	88.69 (9)
Ni1—O2i	2.003 (2)	O2i—Ni1—O5i	91.31 (9)
Ni1—O5i	2.108 (2)	O1i—Ni1—O5	88.17 (9)
Ni1—O5	2.108 (2)	O1—Ni1—O5	91.83 (9)
O1i—Ni1—O1	180	O2—Ni1—O5	91.31 (9)
O1i—Ni1—O2	92.35 (9)	O2i—Ni1—O5	88.69 (9)
O1—Ni1—O2	87.65 (8)	O5i—Ni1—O5	180.00 (13)
O1i—Ni1—O2i	87.65 (8)	C4—O1—Ni1	127.7 (2)
O1—Ni1—O2i	92.35 (9)	C2—O2—Ni1	130.5 (2)
O2—Ni1—O2i	180	C9—O5—Ni1	123.3 (2)

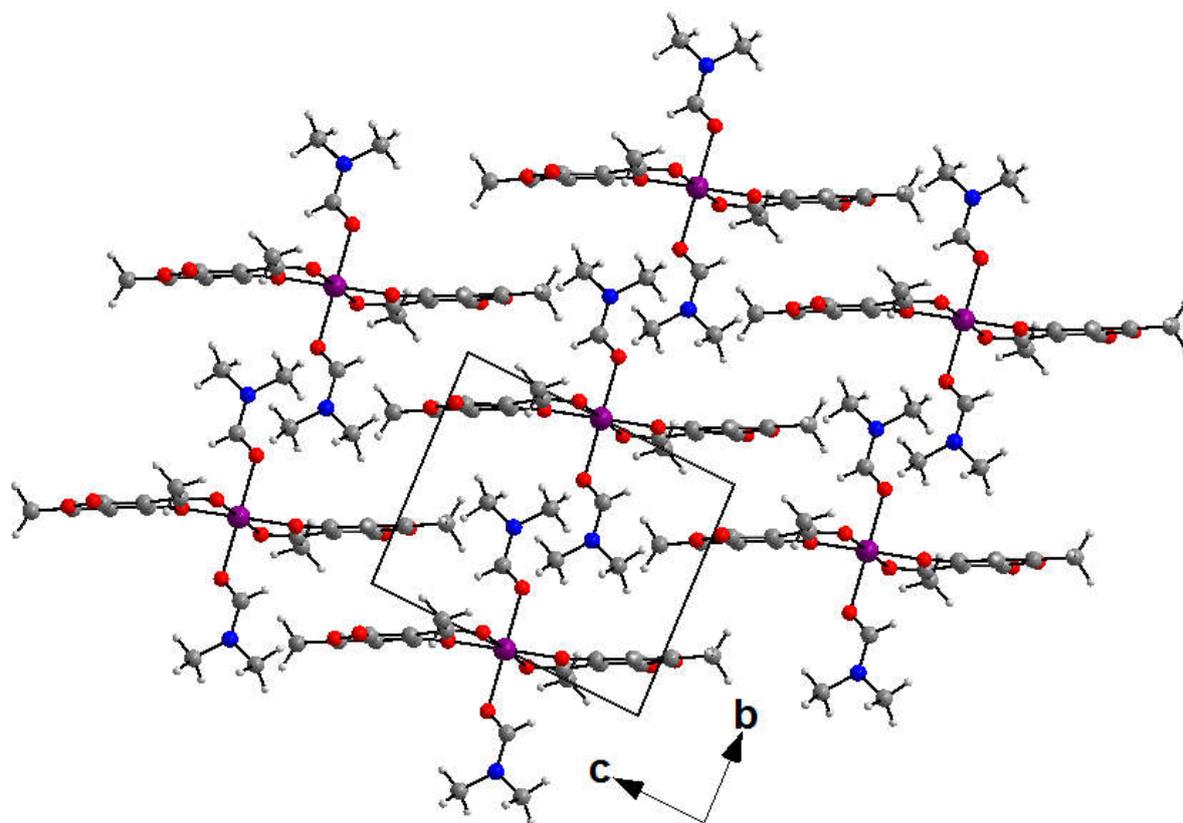


Figure II.12. Vue sur différents plans du réseau cristallin du complexe $\text{Ni}(\text{L}_1)(\text{Py})(\text{Cl}_2)_3$.

II-4-Propriétés magnétiques des complexes

II-4-1-Magnétisme

Le caractère paramagnétique du complexe est mis en évidence grâce à la mesure de la susceptibilité magnétique. Cette technique est basée sur la détermination de la contribution paramagnétique à l'aide de la balance de Gouy-Pascal. Toute molécule résulte d'une association d'atomes, eux-mêmes constitués chacun d'un noyau chargé positivement autour duquel gravitent des électrons chargés négativement. Il existe une étroite relation entre la structure électronique et les propriétés magnétiques d'une molécule. Le magnétisme moléculaire est une technique qui permet de déterminer:

- La structure électronique des métaux au sein des complexes.
- La stéréochimie des cations métalliques surtout pour les métaux de transition.
- L'état de perturbation d'un ion métallique à partir de la mesure de la susceptibilité.
- La nature de l'interaction entre les centres métalliques dans un complexe dinucléaire.

La présence de la base organique peut influencer sur la structure électronique du métal. Cette influence peut souvent atteindre les sous couches profondes et entraîner une perturbation au niveau des électrons. Lorsqu'on soumet une substance à l'action d'un champ magnétique intense H , elle acquiert une magnétisation M qui est proportionnelle au champ magnétique appliqué. La susceptibilité est le coefficient de proportionnalité entre le moment magnétique par unité de volume et le champ magnétique:

$$X = M/H$$

M : magnétisation (moment magnétique par unité de volume)

H : l'intensité du champ magnétique.

En fait la susceptibilité magnétique molaire est la somme de la contribution diamagnétique et paramagnétique : $X = X_o + X_p$.

Il existe deux types de comportements magnétiques. Certaines molécules acquièrent une magnétisation négative sous l'influence d'un champ magnétique. Dans ce cas le composé est diamagnétique et X_o est négative. Les composés paramagnétiques ont une susceptibilité positive.

Les susceptibilités diamagnétiques peuvent être calculées à l'aide des tables de Pascal où sont indiquées les susceptibilités molaires des atomes des molécules et des ions diamagnétiques. Elles sont proportionnelles à la masse molaire du composé

$$X_o = - K \cdot M \cdot 10^{-6}$$

où M représente la masse molaire et K un facteur variant entre 0, 4 et 0, 5.

De plus cette susceptibilité est indépendante de la température. Les molécules répondant négativement à la magnétisation sont dites diamagnétiques. Par contre celles réagissant positivement, ont un caractère paramagnétique. Les molécules diamagnétiques acquièrent une très faible aimantation opposée au champ magnétique H . Cette magnétisation disparaît dès que l'on coupe le champ H . Les molécules paramagnétiques acquièrent une forte aimantation orientée dans le même sens que le champ qui leur est appliqué. Ces composés sont magnétiques en permanence.

La susceptibilité magnétique pour les composés paramagnétiques résulte de l'interaction entre le moment angulaire orbital ou de spin des électrons, non appariés avec le champ magnétique appliqué. Elle est mesurée à température ambiante avec la balance de Gouy Pascal. Elle dépend de la température, contrairement à la susceptibilité diamagnétique.

Cette dépendance par rapport à la température est modélisée par la loi de Curie pour les composés mononucléaires et celle de Curie-Weiss pour les complexes polynucléaires, La

loi de Curie établit la relation entre la susceptibilité et la température pour les composés mononucléaires renfermant un ion métallique ayant un état fondamental $^{2s+1}\Gamma$ n'ayant pas de moment angulaire de premier ordre et présentant une grande séparation entre l'état fondamental et le premier état excité [18].

Les cations concernés sont Ni(II) (d^8 ; $L = 3$; 3F) ; Fe(III) ($L = 0$; $S = 5/2$; 6S) ; Cr(III) (d^3 ; $L = 3$; $S = 3/2$, 4F) Gd(III) ($L = 0$; $S = 7/2$; 8S). Pour le Gd(III) la séparation entre l'état fondamental 8S et le premier état excité est de $30\,000\text{ cm}^{-1}$. Pour ces cations la susceptibilité magnétique molaire, inversement proportionnelle à la température, est donnée en première approximation par la loi de Curie :

$$\chi M = Ng^2\beta^2s(s+1)/3kT \quad \mu_{\text{eff}} = [3k\chi T N \beta^2]^{1/2} = [n(n+2)]^{1/2}$$

β : magnéton de Bohr; s : nombre quantique de spin; g facteur de Zeeman; n : nombre d'électrons non appariés ; T : température en Kelvin; N : Nombre d'Avogadro, K : Constante de Boltzmann

Le produit χT est indépendant de la température. La susceptibilité diverge lors du refroidissement du composé. Si l'état fondamental de spin s n'est pas isolé des premiers états excités ou s'il est perturbé par un quelconque couplage, l'expression χM n'est pas applicable. A température constante, le moment magnétique effectif est modélisé par la formule suivante:

$$\mu_{\text{eff}} = 2,828(\chi_g \cdot M_w - \chi_d)^{1/2}$$

Où χ_g est la contribution paramagnétique du complexe et χ_d la contribution diamagnétique du ligand et de toutes les molécules du complexe en dehors des métaux.

M_w : masse molaire.

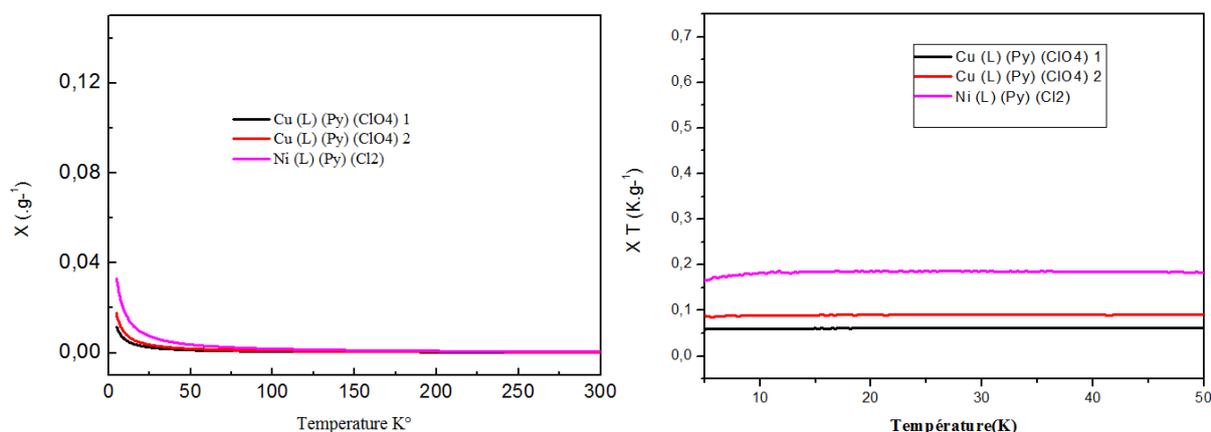
II-4-2-Etude magnétique des complexes

La susceptibilité magnétique en fonction de la température pour les trois complexes dans la plage de 5 à 300 K est représentée sur la figure II.13, en tant que χ (T) et χT (T) respectivement.

➤ La susceptibilité magnétique $\chi T(T)$ en fonction de la température pour les 3 complexes sont assez similaires dans la gamme 5-300 k. Tous les susceptibilités magnétiques sont positives et correspondent à l'état paramagnétique [1, 2].

➤ Les susceptibilités magnétique $\chi T(T)$ des complexes des **Cu (L₁)(Py) (ClO₄) 1** et **Cu (L₂)(Py) (ClO₄) 2** sont plat ce qui signifie qu'il n'y a pas d'interactions entre les unités mononucléaires à l'état solide et que, même à de très basses températures, les centres de cuivre se comportent comme paramagnétiques découplé de spins 1/2.

➤ Le complexe de nickel **Ni (L₁) (Py) (Cl₂) 3** montre une légère baisse de susceptibilité magnétique χT lors de l'abaissement de la température à partir de 12 K à 5 K. Il correspond à la survenue d'interactions d'échange au niveau supramoléculaire, qui est, le couplage antiferromagnétique de l'ions de nickel (II), comme il est rapporté par Rigamonti et coll. [1].



Gauche: X (T) courbes.

Droite: XT (T) courbes.

Figure II.13: Les variations susceptibilités magnétiques χ_M et $\chi_M T$ en fonction de la température pour les 3 composés.

II-5- Analyse Thermogravimétrique (ATG) et Thermodifférentielle (ATD)

Les analyses thermogravimétriques et thermo-différentielles permettent de mesurer les pertes de masse et chaleur d'un solide lorsqu'il est soumis à un gradient thermique, sous atmosphère contrôlée ou non. La poudre est placée dans une nacelle inerte (le plus couramment en platine ou alumine) suspendue. Elle va ensuite être soumise à une élévation de température dans l'enceinte, sous atmosphère contrôlée. Le programme en température est fixé par l'utilisateur.

II-5- 1-Analyse Thermogravimétrique

Ce type d'analyse mesure le changement massique d'un matériau en fonction du temps et de température donnée dans une atmosphère contrôlée, ce type d'analyse thermique est utilisé en recherche pour le but de déterminer l'humidité absorbée par le matériau, la stabilité thermique du solide, le point de décomposition d'un explosif, le mécanisme de dégradation et la cinétique des réactions.

II-5-2- Analyse Thermodifférentielle

L'analyse thermodifférentielle est souvent couplée avec l'ATG, elle permet de mesurer la différence de température entre l'échantillon *Tech* et une référence *Tref* durant le traitement thermique, sous l'effet de l'augmentation de température l'état physico-chimique du matériau est susceptible d'être modifié. Cette modification (évaporation du solvant, changement de phase, décomposition,...) est accompagnée à un phénomène endo- ou exothermique qui peut être mesuré dans l'ATD.

II-5-3-Caractérisation thermique

Dans cette étude, les analyses thermiques soit pour l'ATG ou l'ATD étaient réalisées pour obtenir des informations sur la stabilité des complexes ainsi que pour établir la présence de molécules d'eau à l'intérieur ou en dehors de la sphère de coordination interne du cuivre (II) et de nickel. Pour effectuer ces mesures, la température a été augmentée de la température ambiante à 1000 ° C, à une vitesse de 10 °C/min sous atmosphère d'argon, les courbes de l'ATG et l'ATD qui en résultent pour les complexes **Cu (L₁)(Py) (ClO₄) 1**, **Cu (L₂)(Py) (ClO₄) 2** et **Ni (L₁) (Py) (Cl₂) 3** sont représentés sur les Figures II.14, II.15 et II.16 respectivement ainsi que les pertes de masses obtenues à partir des courbes de l'ATG sont

représentées dans les schémas II.1, II.2, II.3 avec les espèces proposées comme perte de masse, montrent que les valeurs observées sont en bon accord avec les valeurs calculés.

Pour le complexe **Cu (L₁)(Py) (ClO₄) 1**, la courbe de l'ATG a révélé une perte de masse de 6,32% (calculé 7,32%) dans la plage de température de 123 à 220°C, qui peut être attribuée à la perte d'une molécule d'acétonitrile (CH₃CN), une perte de 10,27% (calculé 10,66%) entre 220 et 306°C est attribuée à la déshydratation de 3 molécule d'eau (3H₂O) et la dernière perte située à des température très élevée de 21,71% (calculé 22,04%) dans la gamme 511°-760°C est due de la perte de a molécule de perchlorate (ClO₄) [19].

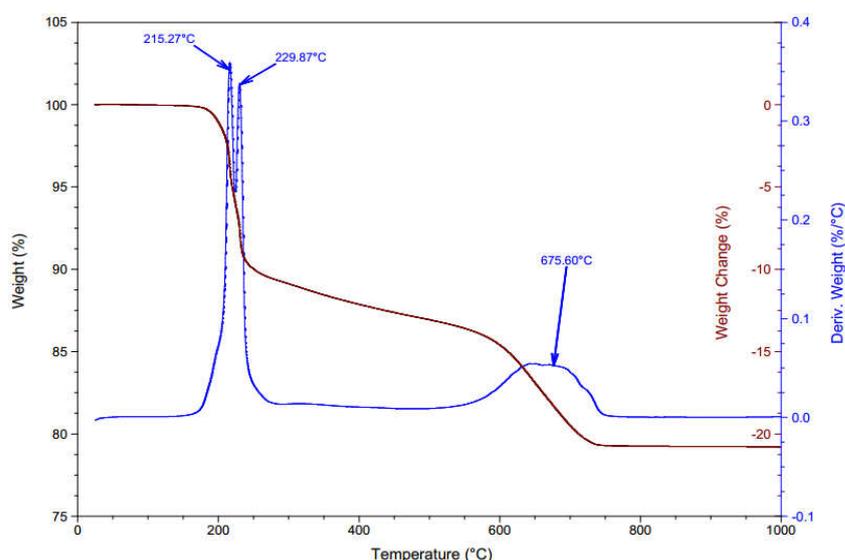


Figure II.14. Thermogramme et Thermogramme différentiel de **Cu (L₁) (ClO₄) 1** à 10°C/min sous atmosphère d'argon.

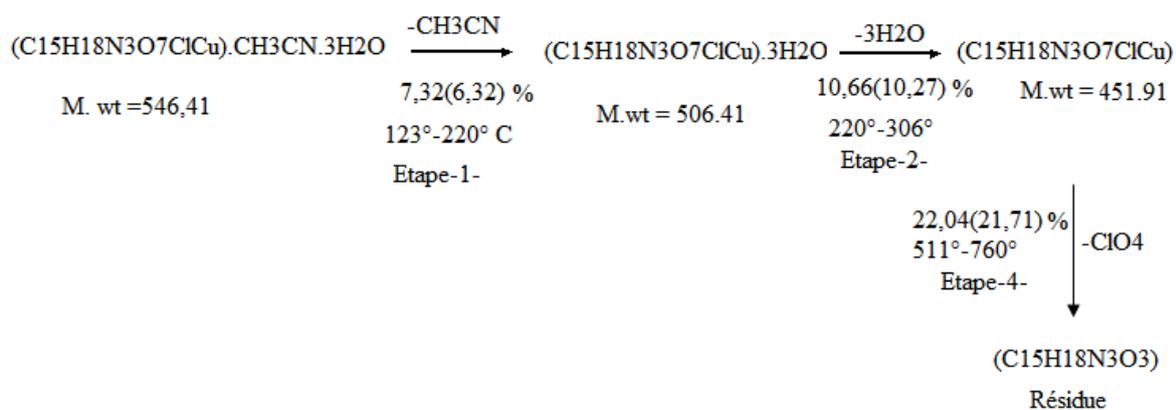


Schéma II.1: schéma de dégradation thermique du complexe **Cu (L₁)(Py) (ClO₄) 1** [% de la perte de masse, Calculée/(trouvée)].

Le complexe **Cu (L₂)(Py) (ClO₄) 2** subit une décomposition en plusieurs étapes entre 100 et 450°C avec la perte de 64,88% (calculé 65,96%) de plusieurs fragments (2CH₃CN, 5H₂O, ClO₄, pyridine et le 1,2-propylèndiamine), ce qui conduit finalement à la production du fragment (C₈H₈O₄Cu) DHA-Cu [20].

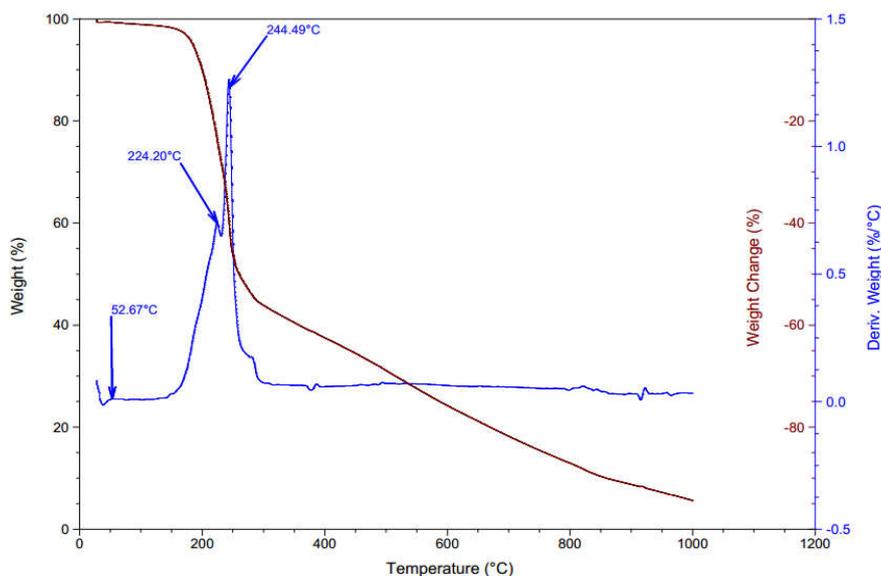


Figure II.15. Thermogramme et Thermogramme différentiel **Cu (L₂)(Py) (ClO₄) 2** à 10°C/min sous atmosphère d'argon.

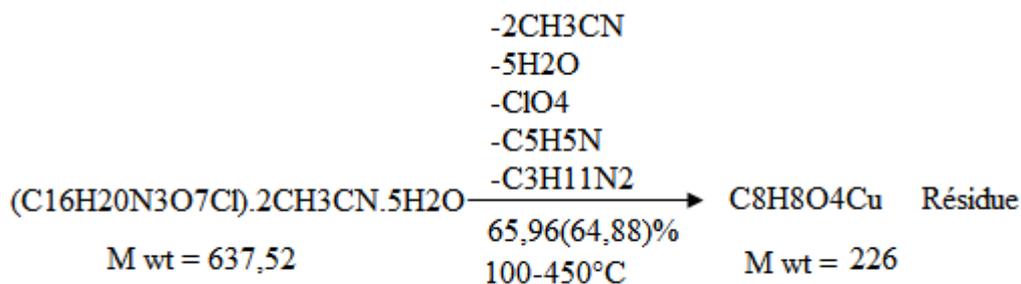


Schéma II.2: schéma de dégradation thermique du complexe **Cu (L₂)(Py) (ClO₄) 2** [% de la perte de masse, Calculée/(trouvée)].

Dans la plage de température de 100 à 260°C, le complexe de **Ni (L)(Et)(Py) (Cl₂)** perd plusieurs fragments (2 CH₃OH, Cl₂, pyridine, éthylèndiamine) comme il est indiqué par

la perte de masse en pourcentage de 56,02% (calculé 56,22%). Suit par une décomposition entre 308 et 420°C de 79,52% (calculé 79,62%), ce qui conduit finalement à la production d'oxydes de nickel [21].

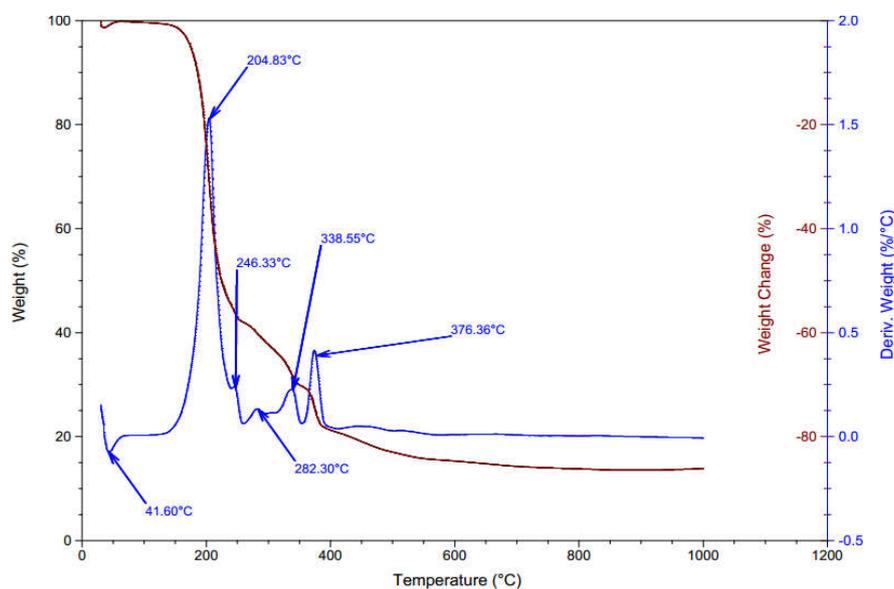


Figure II.16. Thermogramme et Thermogramme différentiel du Ni (L₁) (Py) (Cl₂)₃ à 10°C/min sous à atmosphère d'argon.

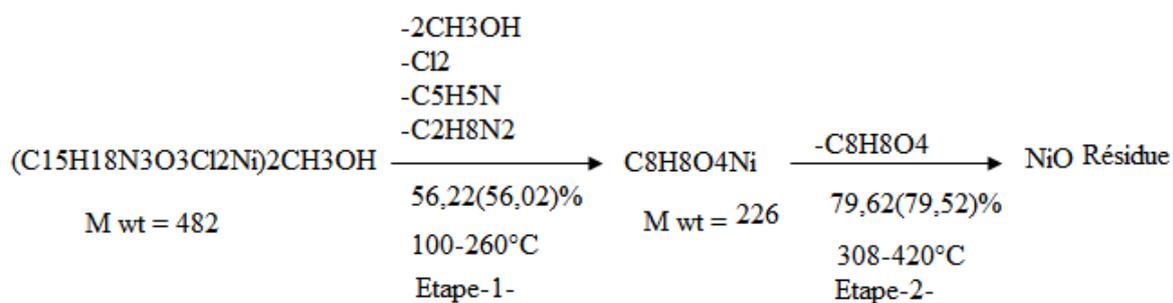


Schéma II.3: Schéma de dégradation thermique du complexe Ni (L₁) (Py) (Cl₂)₃ [% de la perte de masse, Calculées/(trouvées)].

II.6- Conclusion

Les deux complexes de cuivre 1 de couleur noire et le 2 incolore, cristallisent dans le système orthorhombique avec le groupe d'espace **Pcab** dans une géométrie pyramidale à base carrée. l'unité asymétrique du complexe **Cu (L₁)(Py) (ClO₄) 1** est constituée d'un cation organique [Cu(C₁₀H₁₃N₂O₃)(C₅H₅N)]⁺ protoné, et d'un anion perchlorate (ClO₄)⁻.

Pour ce qui est du troisième complexe **de nickel** de couleur bleu adopte une géométrie octaédrique, cristallise dans le système triclinique de groupe d'espace **PI**. La cohésion et la stabilité de ces structures sont assurées par des liaisons hydrogène intramoléculaires et intermoléculaires.

Les deux complexes des **Cu (L₁)(Py) (ClO₄) 1** et **Cu (L₂)(Py) (ClO₄) 2** sont paramagnétiques de spins 1/2. et le complexe de nickel **Ni (L₁) (Py) (Cl₂) 3** montre une propriété antiferromagnétique.

L'étude thermique soit pour l'ATG ou l'ATD montre que les trois complexes sont stables à des températures supérieures à 200°C.

Références bibliographiques

- [1] Luca Rigamonti, Alessandra Forni, Roberta Pievo, Jan Reedijk, Alessandro Pasini ; Inorganica Chimica Acta 387 (2012) 373–382.
- [2] Ya-jin Yan, Fei Yin, Jing Chen, Hang-Li Zhang, Bian-Ling Yan, Yin-Zhi Jiang, Yang Zou; Inorganica Chimica Acta 413 (2014) 84–89.
- [3] El-Kubaisi, A. & Ismail, K. Z. Can. J. Chem. 72 (1994) 1785–1788.
- [4] Farrugia, L. J.. J. Appl. Cryst. 30 (1997) 565.
- [5] Farrugia, L. J. J. Appl. Cryst. 32 (1999) 837–838.
- [6] Fettouhi, M., Boukhari, A., El Otmani, B. & Essassi, E. M.. Acta Cryst. C52 (1996) 1031-1032.
- [7] Maiti, A., Guha, A. K. & Ghosh, S.. J. Inorg. Biochem. 33 (1988) 57–65.
- [8] Mohan, M., Agarwal, A. & Jha, N. K.. J. Inorg. Biochem. 34 (1981) 41–54.
- [9] Moutet, J. C. & Ali Ourari, A.. Electrochim. Acta, 42, (1997) 2525–2531.
- [10] Munde, A. A., Jagdale, A. N., Jahdav, S. M. & Chondhekar, T. K.. J. Serb. Chem. Soc. 75 (2010) 349–359.
- [11] Nonius (1998). KappaCCD Reference Manual. Nonius BV, Delft, The Netherlands.
- [12] Sheldrick, G. M.. Acta Cryst. A64 (2008) 112–122. Polyhedron, 30 (2011)1767–1773.
- [13] Ali Ourari, Wassila Derafa, Sofiane Bouacid, Djouhra Aggoun, Acta Cryst. E67 (2011) m1720–m1721.
- [14] Ali Ourari, Wassila Derafa , Djouhra Aggoun, RSC Adv., 5 (2015) 82894–82905.
- [15] P. Talukder, S. Shit, A. Sasmal, S. R. Batten, B. Moubaraki, K. S. Murray and S. Mitra, Polyhedron. 30 (2011) 1767–1773.
- [16] S.Gupta, S. Pal, A. K. Barik, A. Hazra, S. Roy, T. N. Mandal, S.-M. Peng, G.-H. Lee, M. S. E. Fallah, J. Tercero and S. K. Kar, Polyhedron, 27 (2008) 2519–2528.
- [17] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. V. Rijn and G. C. Vershoor, Dalton Trans., (1984),1349–1356.
- [18] Ousmane Diouf, Diariatou Gningue Sall, Mohamed Lamine Gaye, Abdou Salam Sall; C. R. Chimie 10 (2007) 473-481.

[19] Said Amer, Nadia El-Wakiel, Hoda El-Ghamry; Journal of Molecular Structure 1049 (2013) 326–335.

[20] Moamen S. Refat, Mohamed Y. El-Sayed c, Abdel Majid A. Adam ; Journal of Molecular Structure 1038 (2013) 62–72.

[21] Sangamesh A. Patil, Shrishila N. Unki, Ajaykumar D. Kulkarni, Vinod H. Naik, Prema S. Badami, Journal of Molecular Structure 985 (2011) 330–338.

CHAPITRE III

**ETUDE ELECTROCHIMIQUE, ELABORATIONS
DES ELECTRODES MODIFIEES,
CARACTERISATIONS PAR MEB ET XPS DES
FILMS ELABORES.**

III-1-Introduction

L'électropolymérisation est donc un outil puissant pour le développement des électrodes modifiées. En premier lieu, l'électropolymérisation offre la simplicité et la modification sélective de la structure de plusieurs électrodes. En effet, même en mettant la molécule dans la solution précurseur, on peut cibler la formation de polymère sur l'électrode présentant un intérêt utile et ce, en lui appliquant un potentiel adéquat qui permettra d'éviter ultérieurement la destruction de la molécule ciblée. En second lieu, les films électropolymérisés sont généralement beaucoup plus stables sur les surfaces d'électrodes par rapport aux agents modificateurs à la fois adsorbé ou liés de façon non-covalente tels que la faible masse moléculaire des composés organiques ou de polymères synthétisés par voie chimique. Troisièmement, les matériaux électropolymérisés possèdent généralement des propriétés uniques qui ne sont pas celles des monomères correspondants.

Ces propriétés concernent principalement les polymères électroactifs, qui montrent de nouveaux pics dans les voltammogrammes en raison de l'apparition de nouvelles chaînes de conjugaison ou la modification de celles qui existent déjà dans leur structure. La formation de polymères électroactifs par la réduction ou l'oxydation des différents composés organiques est devenue l'un des principaux sujets en électrochimie moderne après la découverte de polymères conducteurs [1]. Ceci est essentiellement imputable à une stabilisation accrue apportée par le phénomène de délocalisation électronique que l'on peut observer dans les polymères π -conducteurs du type cycles pentagonaux semi-aromatiques tels que ceux du pyrrole, thiophène et aniline.

L'électrodéposition des films de polymère à la surface d'une électrode a ouvert un champ d'actions très large dans la modification de l'électrode en générant des horizons multiples riches pour l'épanouissement et le développement de l'électrochimie dans plusieurs domaines comme celui des détecteurs (sensors), la catalyse et l'électrocatalyse etc. [2-5]. Par conséquent, les applications des électrodes modifiées en électrocatalyse, électrochromisme, stockage d'énergie, électro

analyse, et des capteurs ont été alors grandement enrichies par les polymères conducteurs (ICPs).

Il existe plusieurs travaux de recherche [6-13], sur l'électropolymérisation des phtalocyanines (Pc). Cependant, les auteurs qui travaillent dans ce domaine utilisent le terme d'électropolymérisation [6-13]. Le Nickel Tetra-Sulfonique Phthalocyanine (NiTSPc) est le précurseur le plus populaire pour une très particulière modification anodique de la surface de l'électrode. L'intérêt pour ce processus est justifié par une haute activité électrocatalytique du film résultant de l'oxydation de plusieurs composés. Celui-ci permet de détecter l'oxyde d'azote (ON) dans les systèmes biologiques [6-9] et quelques autres substances, par exemple, le 2-chlorophénol [10].

Les études ont été lancées en 1997 par Bedioui et coll. [6]. Ce groupe de chercheurs ont apporté une grande contribution à la notion des capteurs électrochimiques de l'oxyde d'azote (ON) basés sur des films de nickel [6-9]. Contrairement à l'électropolymérisation de MTAPcs, qui se déroule dans des solvants aprotiques, la modification anodique avec NiTSPc des électrodes peuvent être réalisées dans des solutions aqueuses: NaOH 0,1 M ou un tampon carbonate-bicarbonate (pH 11) contenant $1-2 \times 10^{-3}$ M d'un précurseur. Les matériaux de carbone (CV, microfibrés), PT (y compris les microélectrodes de Pt, et électrodes de l'Au), et des verres conducteurs (FTO et ITO) sont utilisés comme électrodes de travail.

III-2- L'électropolymerisation des complexes de métaux de transition et les complexes bases de Schiff

III-2-1-Électropolymérisation de Tetraaminophthalocyanines substitués

Comme mentionné plus-haut, l'électropolymérisation de Pcs, le plus souvent, les Pcs tétraaminosubstitués de métaux de transition (composé 1, figure III.1) sont utilisés comme précurseurs [14-16]. Jusqu'à présent, la polymérisation électrochimique est connue pour une large gamme de Pcs amino-substitué contenant Cu, Zn, Fe, Al, Mn, Co, Ni, Pd.

Le succès de ces précurseurs aminosubstitués est provoquée par la relative facilité d'oxydation du groupe amino aromatique, conduisant à une polymérisation (de façon analogue à l'oxydation de l'aniline et de la formation de PANI) [16]. En particulier, les études classiques dans ce domaine ont été réalisées par Gwarr et ses collaborateurs [14].

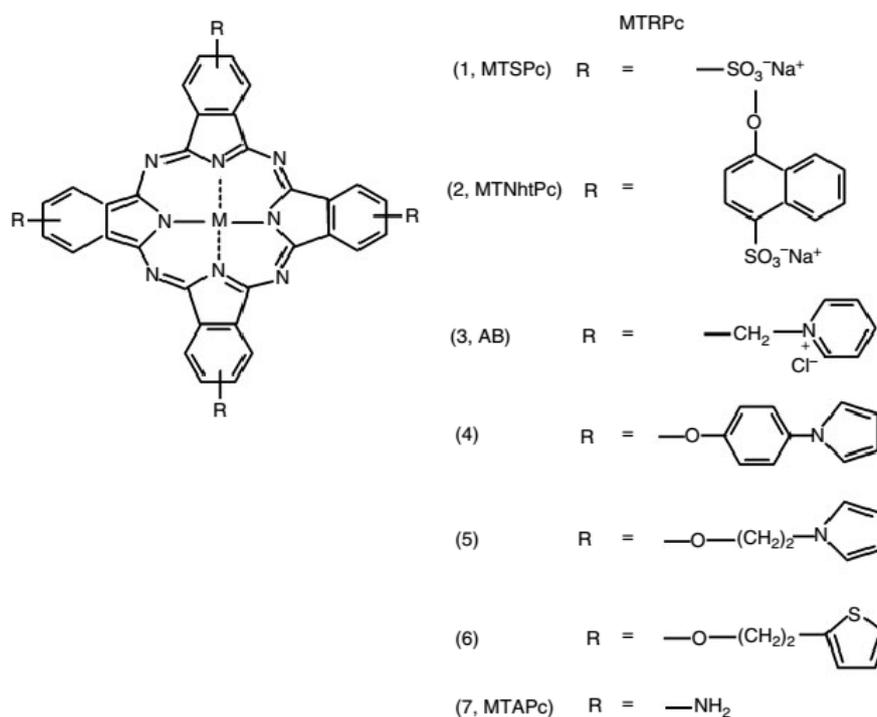


Figure III.1 : Complexes tétraaminophthalocyanines substitué (MTAPc) [16].

Le plus souvent, de MTAPc ont été électropolymérisés dans le diméthylsulfoxyde (DMSO) et dans le diméthyleformamide (DMF), dans lequel les précurseurs de tétraaminosubstitués sont très solubles. Un procédé particulier de l'électropolymérisation de MTAPc peut être considéré en tenant CuTAPc à titre d'exemple. La Figure III.2 montre le premier cycle du cyclovoltammogramme pour la solution saturée de CuTAPc dans le DMSO.

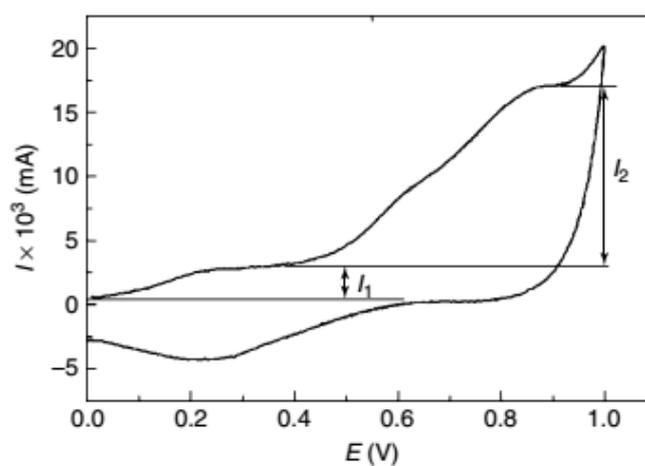


Figure III.2 : Premier cycle de l'électropolymérisation de CuTAPc dans DMSO contenant 0,1 M Bu4NBF4; $v = 0,025 \text{ V s}^{-1}$ [16].

Une seule vague d'oxydation réversible du ligand et les quatre pics d'oxydation irréversible des quatre groupes amino dans ce composé ont été observés. Comme il ressort de la figure III.3.

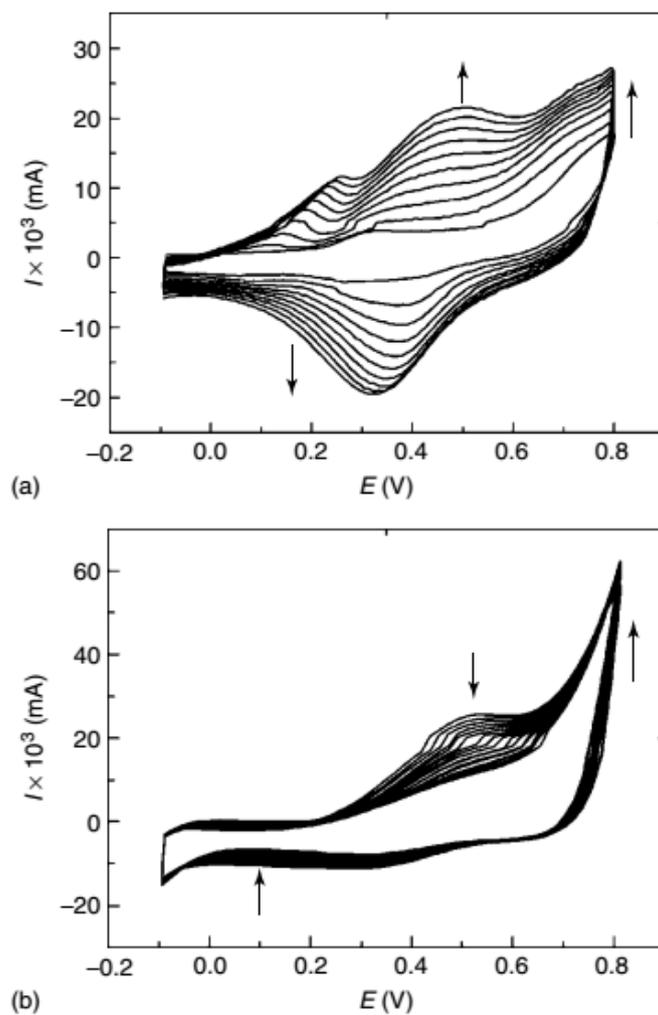


Figure III.3 : Electropolymérisation de CuTAPc: (a) 1 à 10 et (b) 21-40 cycles; les flèches indiquant la direction du changement de courant [16].

III-2-2- Modification électrochimique des électrodes avec la phtalocyanine tetrasulfonée de Nickel.

Ainsi, nous rapportons ici, le travail de Bedioui et coll. [11] sur l'électropolymérisation oxydante de tétrakis (N-méthylpyridinium), le nickel (II) porphyrine (1) et du tétrakis (4-sulfonatophényl) nickel (II) porphyrine (2) (voir les structures de la figure III.4) dans une solution aqueuse de NaOH 0,1 M et leur utilisation potentielle et sélective pour la détermination électrochimique de l'oxyde nitrique en solution aqueuse.

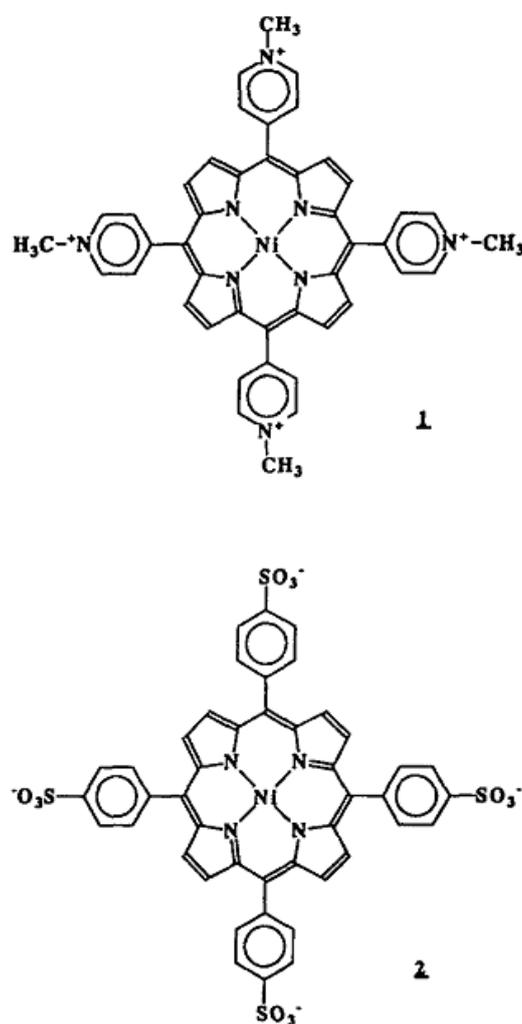


Figure III.4: Structure de tétrakis (N-méthylpyridinium) nickel (II) porphyrine, notée **1** et tétrakis (4-sulfonatophényl) nickel (II) porphyrine, notée **2** [11].

La Figure III.5 montre les VCs enregistrés dans une solution tampon entre 0,0 à 1,25 V/ECS sur l'électrode d'ITO. L'origine d'un courant à haut potentiel a été attribuée à

l'évolution anodique d'oxygène. En parallèle à ce procédé, les composés de nickel électroactifs insolubles dans les solutions aqueuses sont formés. Au premier stade, (1-8 cycles), le film de nickel se développe très lentement (Figure III.5). Ceci peut être lié à la difficulté de nucléation d'une nouvelle phase formée par les composés du nickel. Le VC, qui a été enregistré après le transfert de l'électrode à la solution tampon exempte de monomère (Figure III.6), présente le couple rédox réversible de Ni(II) / Ni (III) [11, 17].

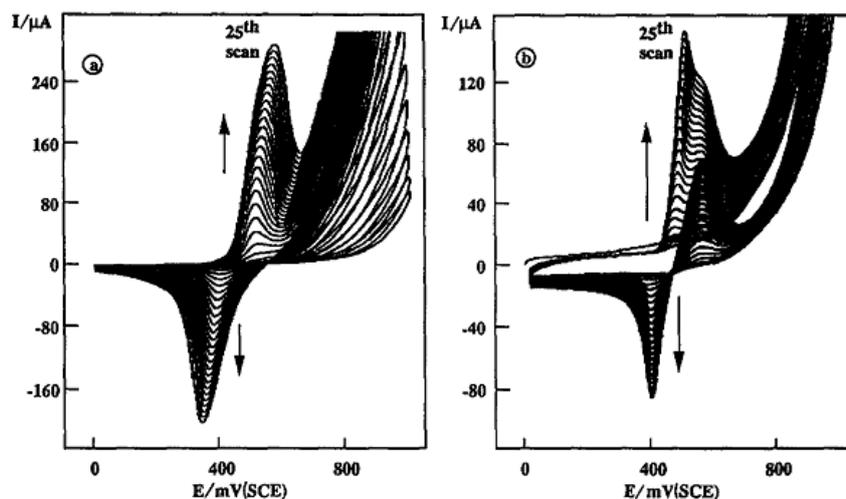


Figure III.5 : Voltamétrie cyclique de 2 mM: (a) porphyrine 1 dans une solution aqueuse 0,1 M de NaOH sur l'électrode d'ITO; et (b) porphyrine 2 dans une solution aqueuse 0,1 M de NaOH sur l'électrode de carbone vitreux de (vitesse de balayage de 100 mV s^{-1}) [17].

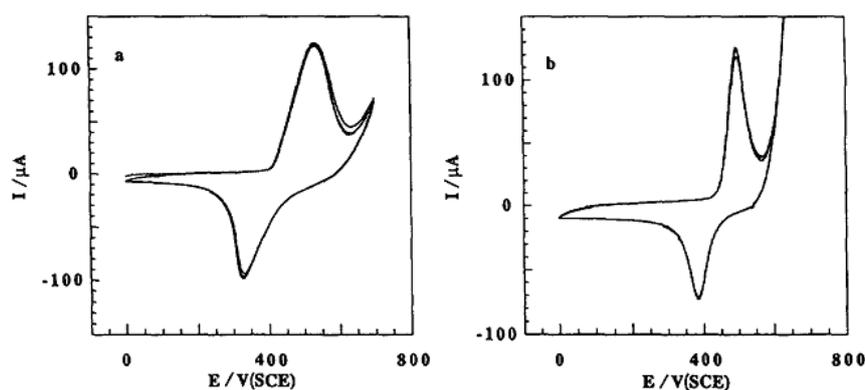


Figure III.6: Voltampérométrie cyclique: (a) électrode de l'ITO modifiée par poly [1], et (b) l'électrode de carbone vitreux modifiée par poly [2] dans une solution aqueuse 0,1 M NaOH (vitesse de balayage de 100 mV s^{-1}) [17].

III-2-3-Électropolymérisation des complexes bases de Schiff de métaux de transition substitués de pyrrole ou thiophène et ces dérivés.

La polymérisation électrochimique ou l'électropolymerisation est une stratégie élégante, attractive et facile à mettre en œuvre pour l'immobilisation des complexes métalliques à la surface des électrodes [18-20]. Le principe est basé sur l'oxydation électrochimique (ou réduction) d'un monomère conçu de manière appropriée pour former un film polymère comportant le complexe métallique. Les films polymères obtenus doivent être conducteurs afin d'assurer le transfert d'électrons dans la matrice (et ensuite la croissance des polymères continue). Les monomères à base d'aniline, pyrrole et thiophène ont été les matériaux les plus couramment utilisés [18-21]. Ces monomères substitués chimiquement ont de nombreuses caractéristiques intéressantes, y compris une grande flexibilité dans leur conception moléculaire. En outre, ces matières offrent la possibilité d'utiliser des solutions aqueuses ou organiques pour réaliser leur éventuelle électropolymérisation.

Parmi les rares exemples de polymères conducteurs fonctionnalisés de manière covalente avec des salen et ces dérivés, on peut citer le cas de Ni et Co tétraazamacrocycles fonctionnalisés par l'azote avec un fragment de 3-thiophène qui ont été montrés pour être électrodéposés sur des surfaces d'électrodes par copolymérisation électrochimique à la présence de 3-méthylthiophène [22,23]. Également, le complexe base de Schiff de Co et de Ni dérivé à partir de 2-(3-pyrrole-1-yl-méthyl-propylimino)-phénol a été électropolymérisé avec succès, conduisant à la réalisation des films de polymères qui sont catalytiquement actifs en électroréduction de l'oxygène et le dioxyde de carbone [24] (dans le cas où $M = Co$). Électropolymérisation oxydative du complexe de cobalt est représentée sur la figure III.7 (courbe a) [24]. L'augmentation continue de la taille des pics du voltammogramme cyclique pendant les balayages répétés entre 0.0 à 1.0 V indique la croissance du film de polymère sur l'électrode. Le film de polymère mince formé adhère fortement aux électrodes de carbone vitreux, le platine et l'or. Lorsque l'électrode modifiée est rincée et transférée dans une solution d'acétonitrile frais, deux paires de pics, qui peut être attribuée au Co (II) / Co (I) et Co (II) / Co (III) les processus, sont observés à environ -1,01 Et 0,6 V, respectivement, (Voir Figure III.7, la courbe b) à peu près les mêmes valeurs possibles que le monomère correspond en solution. La polymérisation électrochimique du film résultant ont également été étudiés pour le complexe de Ni de ce même complexe de base de Schiff [25].

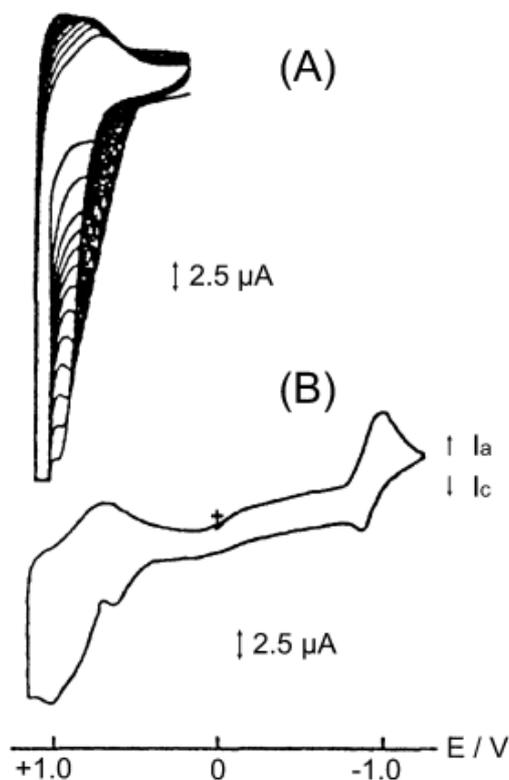


Figure.III.7 : (A) voltammogrammes cycliques successives de Co (II) -35 dans l'acétonitrile + 0,1 M Bu₄NClO₄ sur une électrode d'or ($v = 100 \text{ m V s}^{-1}$), (B) voltammogramme cyclique d'une électrode de l'or recouverte d'un film de poly [Co (II) -] ($v = 1,5 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$) dans l'acétonitrile + 0,1 M Bu₄NClO₄ ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$) [24].

D'autres exemples de ligands capables de lier le cuivre et portant des groupements pyrrole base de Schiff ont également été électropolymérisés avec succès dans l'acétonitrile pour donner des films polymères conducteurs à la surface de l'électrode. Dans notre laboratoire Ourari et coll. [26]; ont préparé des complexes base de Schiff portant des groupements pyrrole. Le complexe de cuivre (II) de base de Schiff a été synthétisé par la réaction de 6- (3'-propoxy B-pyrrole) -2-hydroxyacétophénone et éthylènediamine (Schéma III.1).

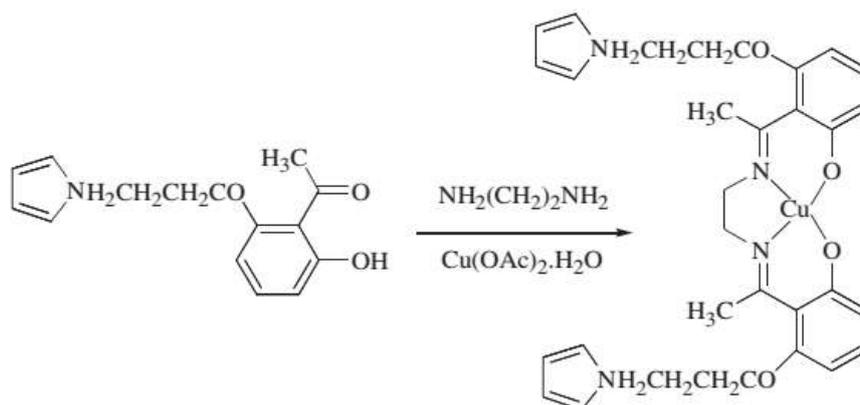


Schéma III. 1 : Schéma réactionnelle conduisant à la formation de complexe Cu (II) -L [26].

L'évolution des voltammogrammes cycliques de complexe de Cu (II) -L dans une solution d'acétonitrile a été montrée dans la figure III.8 (courbe a). Au cours des balayages de potentiel répétés successivement entre -0,1 et 1,1 V, a mis en évidence l'oxydation anodique par l'élévation continue du courant mais, ce dernier a montré ensuite une baisse évidente qui exprime probablement un effet électrocatalytique qui provoque une suroxydation de la matrice de poly (pyrrole). L'électropolymérisation de Cu (II) -L a été obtenue par cyclage répétitif du potentiel à la surface d'une électrode de carbone vitreux entre 0,6 et -1,8 V à 100 mV s⁻¹. L'accumulation des films de poly [Cu (II)] -L a été confirmée par l'augmentation continue du courant de pic lors du cyclage. Le film du polymère produit sur la surface de l'électrode est électro-actif sur la surface de l'électrode de carbone vitreux figure III.8 (courbe b) [26].

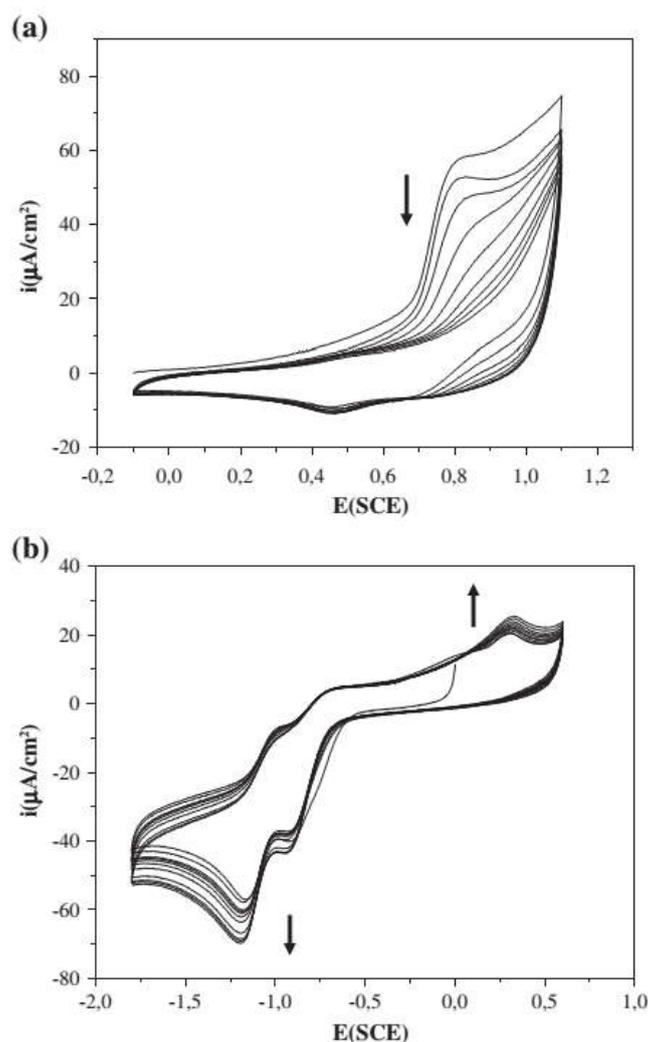


Figure. III.8 : Voltamogramme cyclique montrant l'électrodéposition de poly- [Cu (II) -L] sur une électrode de carbone vitreux dans l'acétonitrile 0,1 M en TBAP, vitesse de balayage: 100 mV s⁻¹, (a) balayages répétitif de potentiel entre -0.1 et 1.1 V. (b) balayages répétitif de potentiel entre +0,6 Et -1,8 [26].

III-2-4-L'ectropolymérisation des complexes de Salen base de Schiff

Plusieurs complexes de base de Schiff (en particulier salen = éthylène bis (salicylidène amion)) montre une capacité pour le processus d'électrodéposition qui ne permet pas leur classement dans la catégorie de "électropolymérisation", en ce sens que le ligand salen ne porte pas un groupe électro-polymérisable mais, il est clair que l'entité phénolique dans la molécule du composé salicyaldehyde peut facilement générer un phénomène d'électropolymérisation en sabilisant un radical-cation en position para par rapport à l'entité

phénolique indiquée plus-haut. Cet intermédiaire réactionnel résultant est bien connu comme l'initiateur principal du processus de polymérisation dans les polymères π -conducteurs

Néanmoins, un tel processus repose essentiellement sur la structure mère elle-même des dérivés salen et il mérite une attention particulière, car il est maintenant largement impliqué dans la conception de polymères salen base de Schiff via un traitement électrochimique (appelé ici "électropolymérisation"). Quelques exemples significatifs rapportés dans la littérature sont décrits ci-dessous

L'électropolymérisation du complexe de cuivre de (demi-unité = 2,6-diacétylpyridine-mono (éthylènediamine)) figure III.8 a été réalisée, ce qui a conduit à la formation d'un film de polymère électro-actif dont les propriétés biodégradables pour lequel des applications agrochimie ont été appréciées [27]. On peut citer l'électropolymérisation oxydative de 3- [1-(2-amino-phénylimino) éthyl] - 6-méthylpyran-2,4-dione base de Schiff.

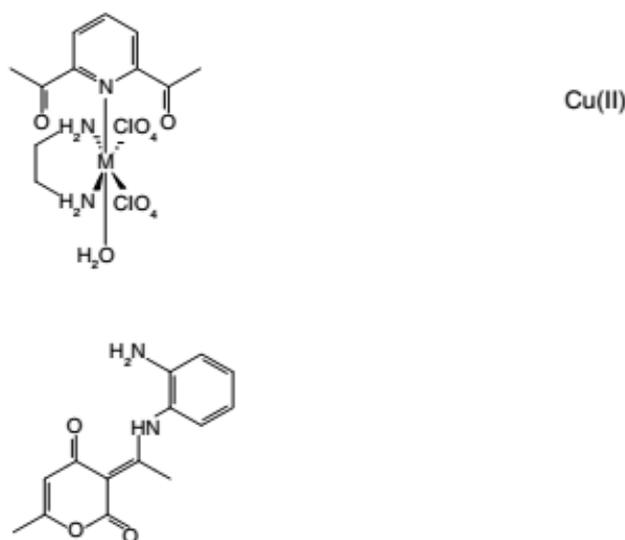


Figure III.8: Structure moléculaire de (demi-unité = 2,6-diacétylpyridine-mono (éthylènediamine)) et de - [1-(2-amino-phénylimino) éthyl] - 6-méthylpyran-2,4-dione base de Schiff

Les films correspondants sont insolubles dans la plupart des solvants, électroactifs dans l'eau mais électro-inactive dans l'acétonitrile et ils présentent des propriétés électrocatalytiques vis-à-vis de l'oxydation de l'hydroquinone [28].

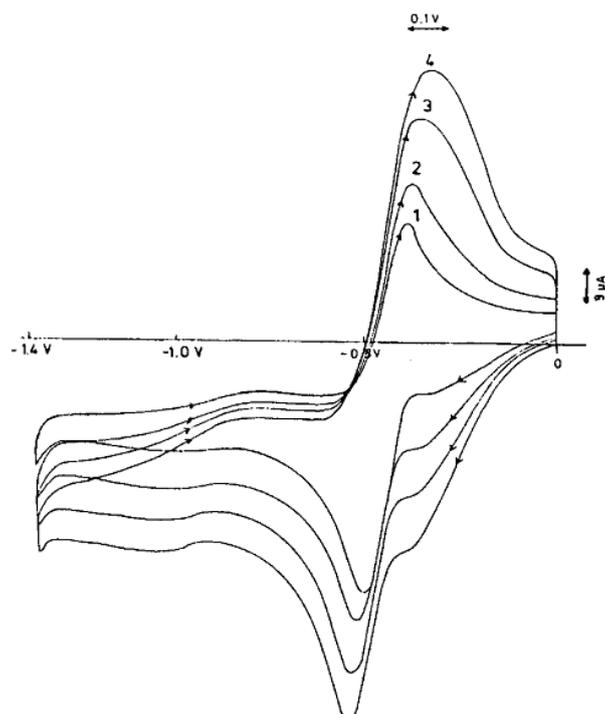


Figure III.9: Voltammogramme cyclique d'électrode modifiée par poly demi unité complexe base de Schiff de Cu (II) dans DMF et LiCl à différentes vitesse de balayage: (1) 16 mVs-1, (2) 25 mVs-1, (3) 36 mVs-1, (4) 50 mVs-1 [28].

Récemment, en 2014, Ourari et coll. [29] ont étudiés l'electropolymérisation d'un complexe base de Schiff de nickel, dérivé de N,N'-bis(2,5-dihydroxybenzylidene)-1 et 2-diaminoethane (H2DHS) (figure III. 10)

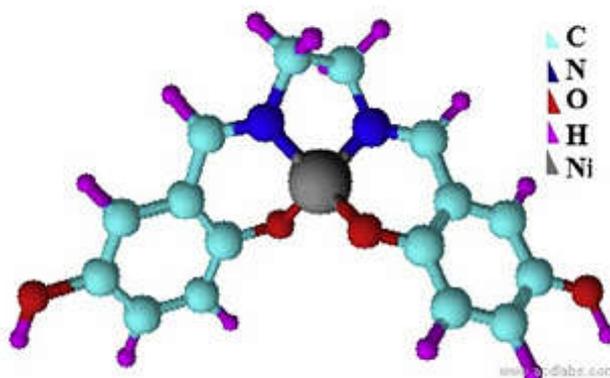


Figure III.10: Structure moléculaire de complexe de $[-\text{DHS Ni (II)}]^{+2}$ [29].

Ce complexe dissous dans une solution alcaline, a été oxydé pour former des films électroactifs fortement adhérents sur la surface d'électrode d'ITO (oxyde d'indium-étain). Dans cette solution alcaline, le poly- [NiII DHS] / films d'ITO a montré la réponse voltammétrique typique de couples d'oxydo-réduction ($\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$) des centres métalliques qui sont immobilisés dans le polymère de film figure III. 11. [29].

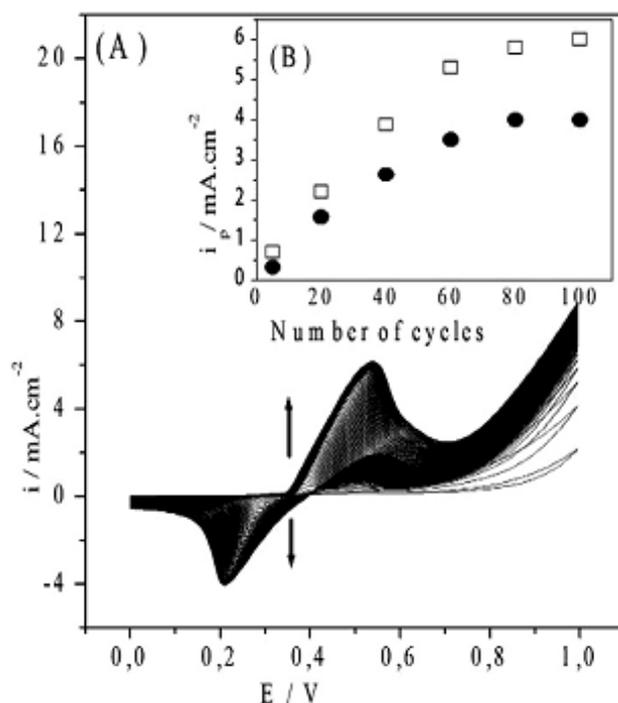


Figure.III.11: Voltammogrammes cycliques (A) de 0,1 mM de Ni(II)-DHS complexe à ITO électrode dans NaOH 0,1 M pendant la modification de la surface de l'électrode. L'encart (B) montre le tracé de la cathode (cercles ouverts) et le courant anodique (carrés ouverts) de pointe par rapport au nombre de balayages d'électropolymérisation [29].

II-3-Résultats et expérimentales

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés à l'électropolymerisation et la modifications des électrodes de carbone vitreux, ITO et FTO par les complexes base de Schiff de Cuivre et de nickel non symétrique dérivé de l'acide déhydroacétique montré dans le chapitre I et II, ainsi que leurs caractérisations par XPS et la microscopie électronique à balayage MEB.

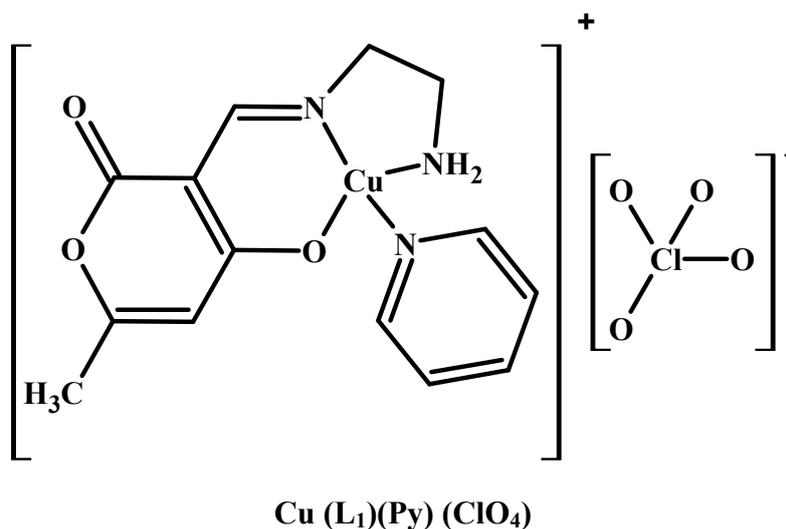
III.3.1. Matériels et méthodes

III.3.1.1. Réactifs et solutions électrolytiques

Les trois monomères utilisés **Cu (L)(Et) (Py) (ClO₄)**, **Cu (L)(Pr) (Py) (ClO₄)**, et **Ni (L)(Et) (Py) (Cl₂)** ont été discutés dans le chapitre I. Le perchlorate de tétrabutylammonium (TBAPC) et le (diméthyle formamide) DMF anhydre 99.9% sont fournis par Sigma-Aldrich. Les solutions électrolytiques sont préparées par dissolution de NaOH 1M dans l'eau distillée pH=11. Avant chaque mesure, les solutions sont désaérées par barbotage d'azote pendant 10 minutes. Durant l'expérience, un flux d'azote est maintenu à la surface de la solution.

III.3.1.2. Appareillages

L'ensemble des mesures électrochimiques utilise potentiostat/galvanostat VoltaLab **PGZ-301**. Le montage potentiostatique comprend un fil de platine comme contre-électrode et une électrode de référence au calomel saturée Hg/Hg₂Cl₂/KCl saturé (ECS). Tous les potentiels sont exprimés par rapport à cette électrode de référence. Les électrodes de travail sont une électrode de carbone vitreux (**CV**) de 3 mm de diamètre, 2 électrodes d'**ITO** et d'**FTO** étaient typiquement préparées en coupant le verre à la taille appropriée (zone active =1 cm²).

III-3-2- Le complexe Cu (L₁)(Py) (ClO₄)III-3-2-A-Le comportement électrochimique de complexe Cu (L₁)(Py) (ClO₄)

Domaine d'électro-activité

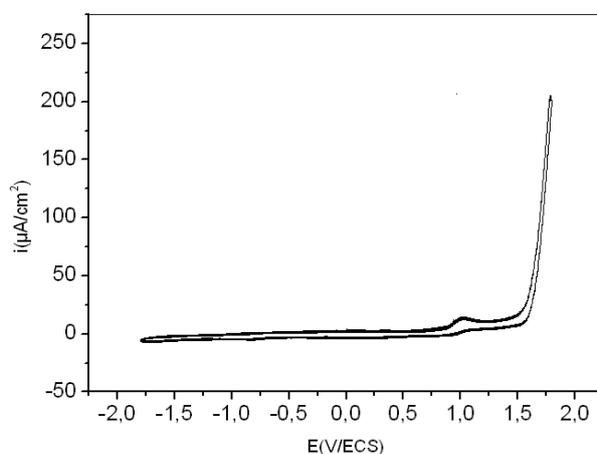


Figure III.12(A): Voltammogramme dans le DMF+ TBAP (10^{-1} M) sous N₂ entre +1800 et -1800 V/ECS à une vitesse de balayage de 100 mV/s.

Le voltammogramme du complexe de Cu (L₁)(Py) (ClO₄), enregistré en présence de 10^{-1} M de TBAP comme sel de fond, après barbotage de quinze minutes sous atmosphère d'azote. Il est enregistré entre +1800 et -2000 mV/ECS avec une vitesse de balayage de 100 mV/s. Dans ce cas, on observe du côté anodique lors du balayage aller, cinq vagues

d'oxydation à $E_{pa1} = -126$, $E_{pa2} = +217$, $E_{pa3} = +307$, $E_{pa4} = +542$ et $E_{pa5} = +1356$ mV/ECS. Les vagues d'oxydation E_{pa1} , E_{pa2} peuvent être attribuées aux oxydations successives du cuivre [26,35, 36] $Cu(0)-L$ en $Cu(I)-L$ et $Cu(I)-L$ en $Cu(II)-L$ respectivement.

Pour la vague E_{pa3} , elle exprime la dissolution du cuivre alors que la vague d'oxydation E_{pa4} reste non attribuée. Enfin, E_{pa5} est une vague que l'on peut probablement assigner à l'oxydation de la fonction pseudo-phénol ou au groupement amine (NH_2). Au balayage retour, nous avons observé quatre vagues de réduction successives correspondant à $E_{pc1} = -217$, $E_{pc2} = -343$, $E_{pc3} = -615$ et $E_{pc4} = -1465$ mV/ECS. La première vague $E_{pc1} = -217$ mV/ECS n'a pu être attribuée alors que la seconde et la troisième E_{pc2} et E_{pc3} peuvent être assignées aux réductions successives du cuivre $Cu(II)-L$ en $Cu(I)-L$ et $Cu(I)-L$ en $Cu(0)-L$. En ce qui concerne la vague E_{pc4} , elle est attribuable à la réduction du ligand notamment la fonction azométhine (imine) figure III.12(B).

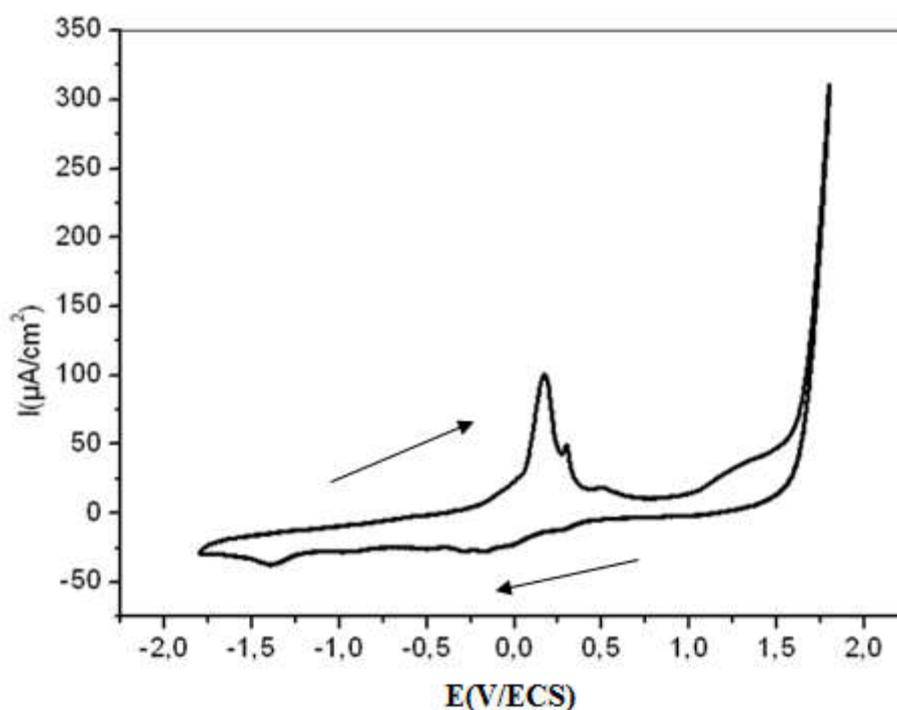


Figure III.12(B): Voltammogramme de (10^{-3} M) de $Cu(L_1)(Py)(ClO_4)$ dans le DMF+ TBAP (10^{-1} M) sous N_2 entre +1800 et -1800 V/ECS à une vitesse de balayage de 100 mV/s.

III-3-2-B-Modification de l'électrode de carbone vitreux (CV)

Le voltammogramme ci-dessous (figure III.13) correspond à la formation d'un film de complexe de $\text{Cu (L}_1\text{)(Py) (ClO}_4\text{)}$ à partir d'une solution électrolytique de diméthylformamide (DMF) utilisé comme solvant contenant 10^{-1}M en (TBAP) et 10^{-3}M du complexe de $\text{Cu (L}_1\text{)(Py) (ClO}_4\text{)}$. La figure représente l'électropolymérisation de $\text{Cu (L}_1\text{)(Py) (ClO}_4\text{)}$ qui a été obtenu par cyclage répétitif de 100 cycles entre 0 et -1,2 V/ECS, sur une électrode de carbone vitreux avec une vitesse de balayage de 100mV/s.

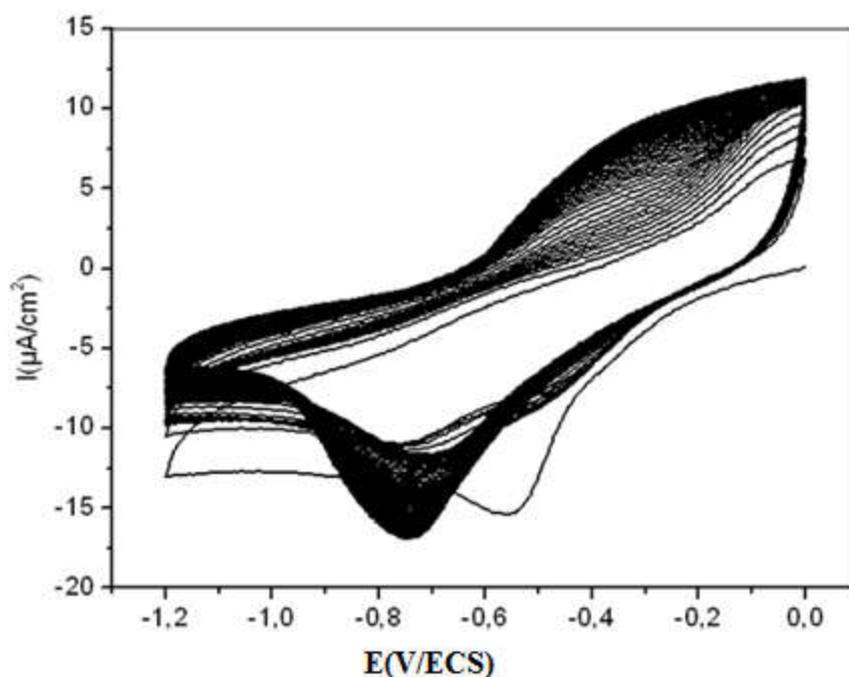


Figure III.13.A: Electropolymérisation du monomère de $[\text{Cu (L)(Et) (Py) (ClO}_4\text{)}]$ par balayage répétitif de 100 cycles entre 0 et -1,2 V/ECS, sur électrode de carbone vitreux (CV) de 3 mm, dans une solution du DMF contenant 10^{-1}M en TBAP et 10^{-3}M de $[\text{Cu (L}_1\text{)(Py) (ClO}_4\text{)}]$ sous atmosphère d'azote en utilisant la vitesse de balayage de 100 mV.

L'accumulation du film de $\text{Cu (L}_1\text{)(Py) (ClO}_4\text{)}$ par un processus d'électropolymérisation a été confirmée par l'augmentation continue des pics de courants anodique et cathodique du système rédox Cu(II)/Cu(I) (figure III.13.A). Ces caractéristiques semblent décrire un comportement de polymère conducteurs déjà rapporté dans les études antérieures sur la polymérisation anodique de cuivre (II) salen en utilisant des surfaces d'électrodes de carbone vitreux [30]. Il est donc à noter que le polymère électrodéposé sur la surface de ces électrodes est également électroactif.

La courbe de la figure **III.13.B** ci-dessous montre l'augmentation de l'intensité du courant du pic cathodique et anodique appartenant au couple rédox du Cu(II)-L/Cu(I)-L et ce, en modulant le nombre de cycles pour chaque cas d'électrode préparée.

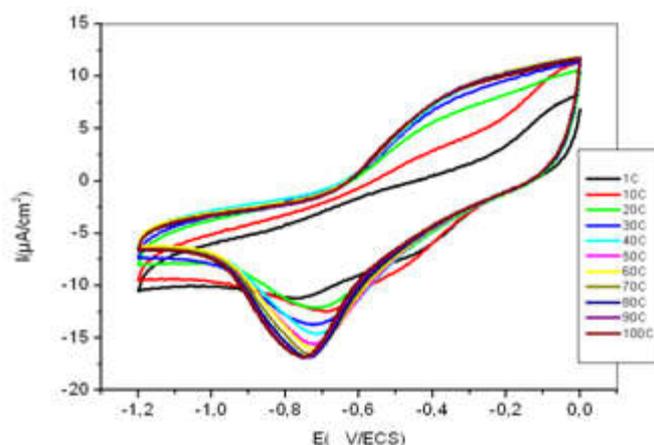


Figure III.13.B : Evolution de l'intensité du courant des pics en fonction du nombre de cycles.

III-3-2-C)-Modification de l'électrode de l'ITO

La figure ci-dessous représente l'électropolymérisation de **Cu (L₁)(Py) (ClO₄)** qui a été obtenue par cyclage répétitif de 50 cycles entre 0 et -1,8 V/ECS, sur électrode d'oxyde d'étain indium (ITO), avec une vitesse de balayage de 75 mV/s. La croissance du film poly-[**Cu (L₁)(Py) (ClO₄)**] sur l'électrode de l'ITO a été réalisée et mise en évidence par l'augmentation des courants anodiques et cathodiques (I_{pa} , I_{pc}) du couples rédox Cu(II)-L/Cu(I)-L et Cu(I)-L/Cu(0)-L [26, 27].

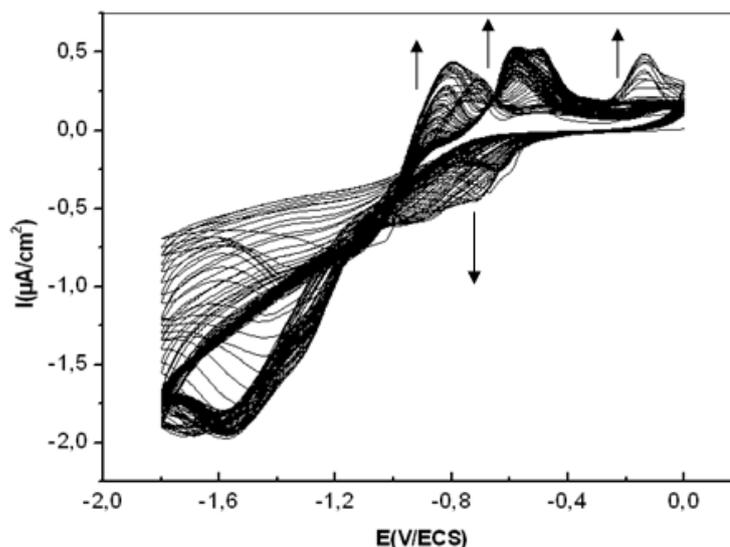


Figure III.14: Electropolymérisation du monomère de [Cu (L)(Et) (Py) (ClO₄)] par balayage répétitif de 50 cycles entre 0 et -1,8 V/ECS, sur électrode d'ITO, dans une solution du DMF contenant 10⁻¹M en TBAP et 10⁻³M de Cu(II-)L sous atmosphère d'azote en utilisant la vitesse de balayage de 75 mV.

III-3-2-D)-Analyse par microscopie électronique à balayage(MEB)

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) a été utilisée pour obtenir des images et caractériser la surface et la morphologie des films de complexes base de Schiff non symétrique électro-déposés sur les différents substrats. Le principe de cette technique est de balayer la surface des échantillons par un faisceau d'électrons de haute énergie, ce qui engendre l'émission d'électrons secondaires de plus faible énergie. Ceux-ci, issus d'une faible profondeur, sont collectés et vont permettre de reconstruire une image agrandie de la surface de l'échantillon. Ces analyses sont réalisées au Service Commun de Microscopie Electronique de l'Université de Strasbourg avec un microscope Jeol 6700F équipé d'un canon à émission de champ avec un potentiel extraire de 2,5 kV. Avant l'analyse, les échantillons sont métallisés sous vide par pulvérisation cathodique d'une fine couche d'or ou de carbone.

Les films transparents d'oxydes conducteurs sont fréquemment utilisés comme des substrats dans le développement de dispositifs électroniques et opto-électroniques, en raison de leurs propriétés conductrices et optiques. Parmi ces substrats, l'oxyde d'étain dopé par l'indium (ITO) et l'oxyde d'étain dopé par le fluor (FTO) déposé sous forme des couches

minces sur le verre se distinguent dans le développement des cellules solaires par leur conductivité électrique élevée, une transparence optique à la lumière visible. En fait, il est possible de trouver des études portant sur l'électrodéposition des films des complexes métalliques sur les substrats d'ITO ou FTO. Certains auteurs montrent que la surface du film d'ITO et FTO subit des changements chimiques et morphologiques au cours du traitement électrochimique, affectant les propriétés électriques et optiques du substrat d'origine [31].

La preuve pour ces propositions peut être constatée sur l'image MEB représentée à la Figure III.15 qui montre une couche adhérente de poly-[Cu (L₁)(Py) (ClO₄)] sans fissure sur la surface d'ITO. Ces données ont été enregistrées après plusieurs jours de déshydratation après la polymérisation de 50 cycles de 10⁻³M de Cu(II)-L entre 0 et -1,8 V/ECS, sur électrode d'ITO, dans une solution du DMF contenant 10⁻¹M en TBAP. La morphologie de la surface montre des micro agrégats sphéroïdiques du poly-[Cu (L₁)(Py) (ClO₄)] dont la taille varie jusqu'à 1 μm. Ces résultats concordent bien avec ceux qui sont décrits dans la littérature où le poly-[Cu(II)-L] a été déposé sur l'ITO pur d'une manière similaire [26, 27, 32].

La présence de cations de cuivre favorise l'oxydation des unités de polymère pendant le procédé de polymérisation en raison de la forte puissance d'oxydation du cation Cu²⁺. En effet, nous avons montré ces résultats par la présence de Cu-O au niveau des résultats de l'XPS.

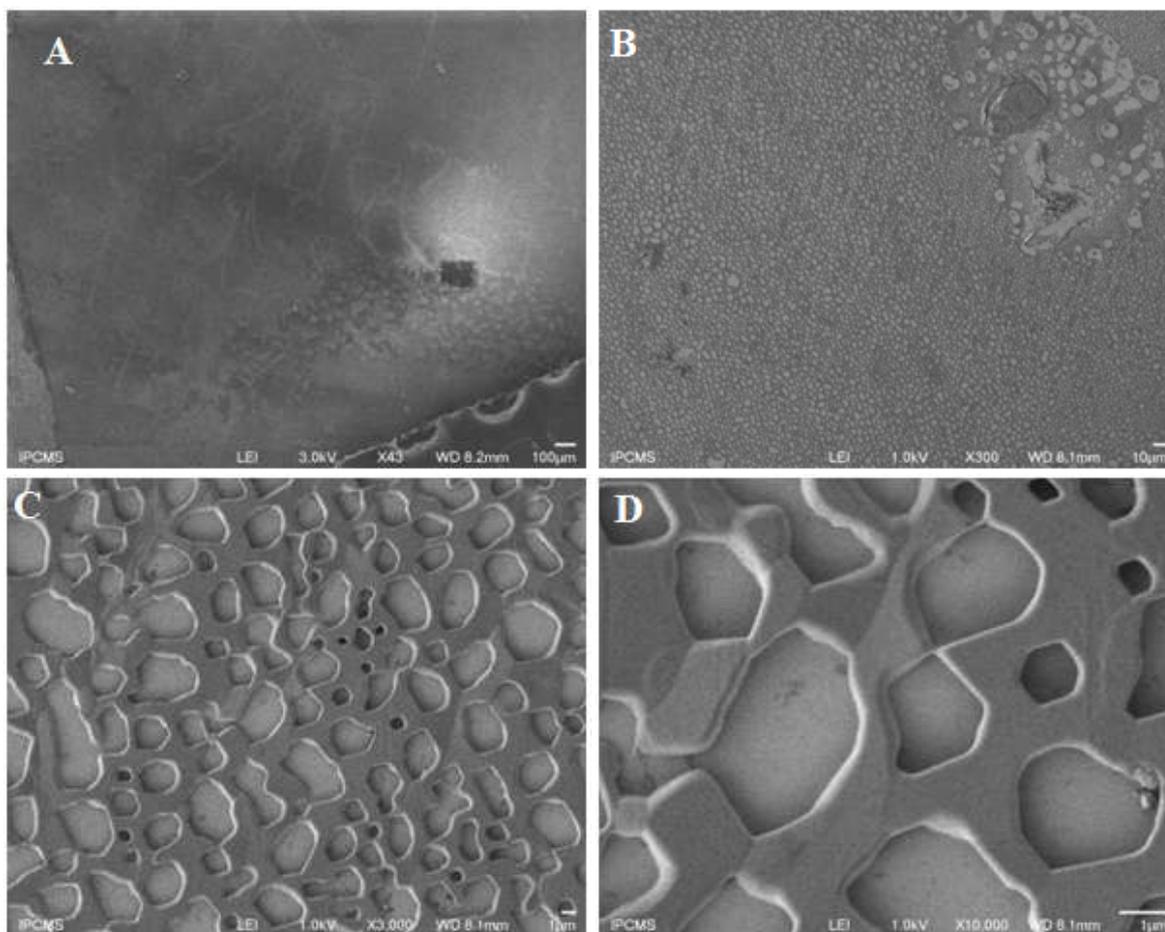


Figure III.15 : Images MEB à différents grossissements d'une électrode de l'ITO après électrodéposition du film de Poly-[Cu(L₁)(Py)(ClO₄)]₁.

III-3-2-E-Caractérisation par XPS

Afin de caractériser davantage ces monocouches, des analyses par la XPS ont été accomplies. Cette technique d'analyse spectroscopique est en fait une étude comparable à une analyse élémentaire des constituants de la surface dans le cas des électrodes. De par les énergies des électrons éjectés, il sera possible de connaître la nature des éléments chimiques présents à la surface.

L'étude XPS de la couche de **Cu (L₁)(Py)(ClO₄)/ITO** a permis de connaître la composition de la couche formée ainsi que la nature des liaisons qui la composent. Toute fois, l'analyse de surface par XPS s'effectue sur environ de 50 nm de profondeur. L'analyse de l'échantillon se fait à la fois sur la couche de **Cu (L₁)(Py)(ClO₄)/ITO** et sur le substrat d'ITO. Ainsi, les données concernant le silicium Si 2p, In 3p, Sn 3p et l'oxygène O 1s correspondent à la fois à la couche de **Cu (L₁)(Py)(ClO₄)/ITO** et en partie au substrat d'ITO.

La composition du film de **Cu (L₁)(Py)(ClO₄)/ITO**, déposé sur un substrat d'ITO est de: 39,37 % at. de C 1s ; 30,89 % at. de O 1s ; 5,8 % at. de N 1s et 23,94 % at. de Cl 2p et 0.9% de Cu 2p. Ces valeurs permettent dans un premier temps, de confirmer la présence de cuivre dans l'échantillon. L'étude des pics de photoélectrons de chaque atome constituant la couche fournit les informations suivantes :

Le pic de photoélectrons C 1s (Fig.III.16) a été décomposé en 3 composants gaussiens. La position du composant principale à 284,0 eV ± 0,1 eV caractérise les liaisons C-C et C-H. Le composant localisé à 283,5 eV ± 0,1 eV est attribuée à des liaisons C-Si. Le composant localisé à 286.6 eV ± 0,1 eV est attribuée à des liaisons C-O et à des liaisons C-N.

Le pic de photoélectrons N 1s du film **Cu (L₁)(Py)(ClO₄)/ITO** (Fig. III.16) localisé à 399,8 eV ± 0,1 eV peut être décomposé en deux composants gaussiens : 399,3 ± 0,1 eV et 400,8 ± 0,1 eV. En accord avec la littérature [33,34] ces composants sont attribués respectivement aux liaisons -C-N- et -C-NH₂.

Le pic de photoélectrons Si 2p (Fig. III.16) est localisé à 102,9 eV ± 0,1 eV. La composante principale du pic de photoélectrons Si 2p à 102,6 eV ± 0,1 eV caractérise les environnements atomiques Si-O₃C, attribuables à la fonctionnalisation par le **Cu (L₁)(Py)(ClO₄)**. La position du composant du pic de photoélectrons Si 2p localisée à 103,3 eV ± 0,1 eV est attribué à des liaisons Si-O (environnements Si-O₄, oxyde de silicium SiO₂), caractéristique de la couche de silice native du substrat d'ITO.

Les composants du pic de photoélectrons O 1s (Fig. III.16) positionnés à 530,2 eV ± 0.1 eV et 533.4 eV ± 0.1 eV sont respectivement attribués à des liaisons O-Si et des liaisons O-C. Les liaisons Si-O sont logiquement majoritaires et la présence des liaisons C-O pourraient être corrélées pour exprimer une réaction non-totale du film de polymère de **Cu (L₁)(Py)(ClO₄)** (groupements éthoxy n'ayant pas réagi).

Les composants du pic de photoélectrons Cu₂p (Fig. III.16) positionnés à 930.2 eV ± 0.1 eV et 933.1 eV ± 0.1 eV sont respectivement attribués à des liaisons Cu-N et des liaisons Cu-C. Les liaisons Cu-O sont logiquement majoritaires et la présence des liaisons Cu-N et pourraient être corrélées également à une réaction non-totale de film de polymère de **Cu (L₁)(Py)(ClO₄)**.

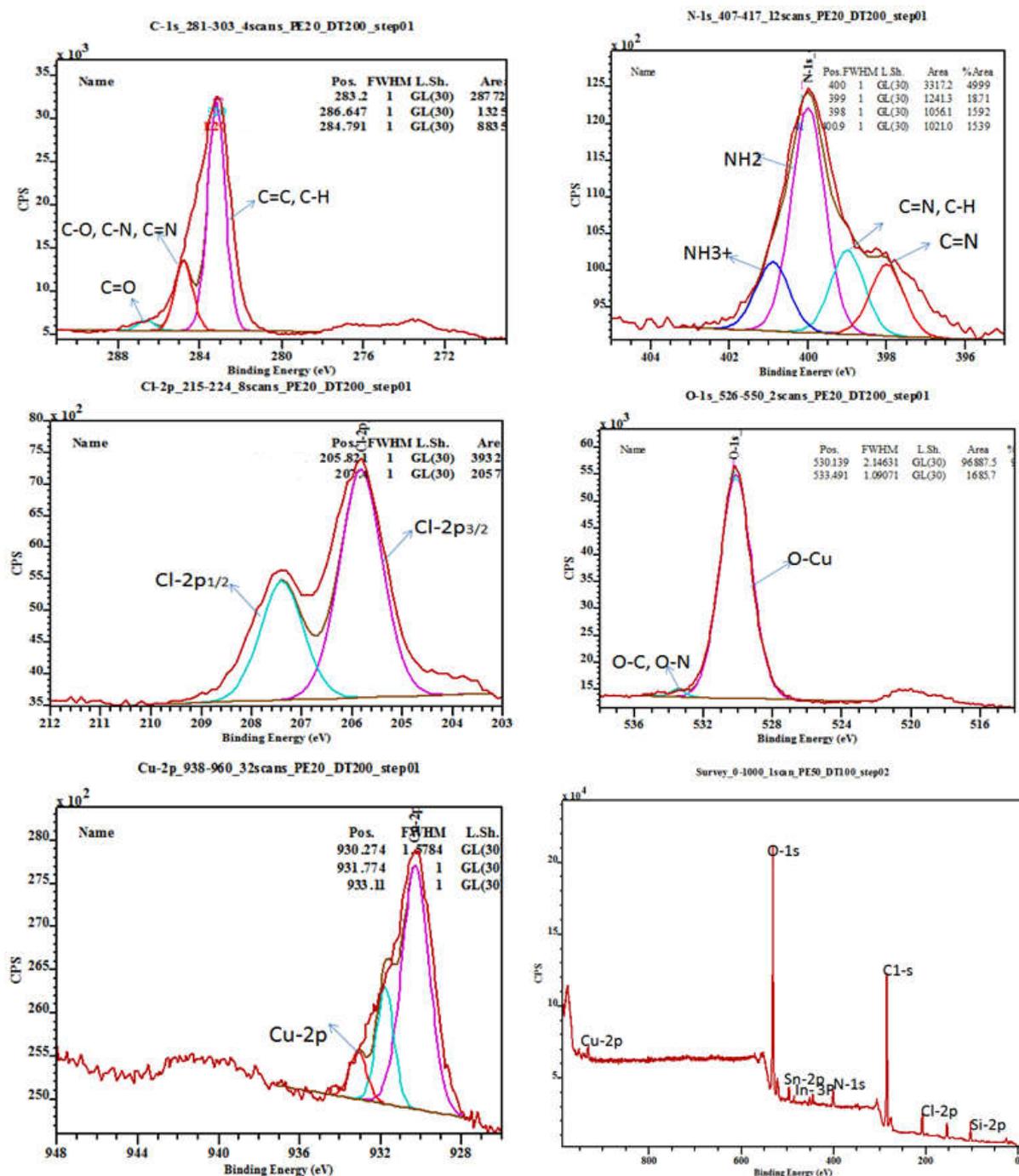
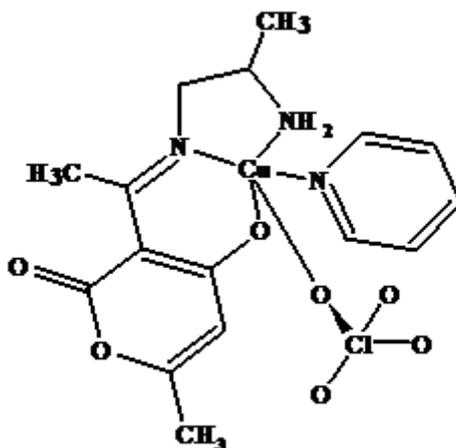


Figure III.16: Spectres XPS des niveaux C1-s, N1-s, O1-s, Cl-2p, Cu-2p, et le spectre XPS générale de film de Cu (L₁)(Py)(ClO₄)/ITO.

III-3-3- Le complexe Cu (L₂)(Py) (ClO₄)**III-3-3-A- Le comportement électrochimique de complexe Cu (L₂)(Py) (ClO₄)****Cu (L₂)(Py) (ClO₄)**

Les propriétés rédox du monomère Cu(L₂)(Py)(ClO₄) ont été étudiées par voltammétrie cyclique dans le DMF en utilisant une vitesse de balayage 100 mVs⁻¹ sur la gamme de potentiel allant de -1,8 V à +1,8 V/ECS en présence de 10⁻¹ M du TBAP après barbotage plusieurs minutes, sous atmosphère d'azote (figure III.17). Ainsi, le voltamogramme obtenu, montre deux vagues d'oxydation observées à Epa1 = +0,4 et Epa2 = + 1.35V /ECS respectivement. La première est attribuée à l'oxydation des espèces du Cu (II)-L en Cu (III)-L [35] tandis que le seconde peut être attribuée à l'oxydation du groupement azométhine ou (-C = N-) ou amino groupe (NH₂) du ligand base de Schiff. Concernant le balayage de retour, quatre vagues de réduction ont également été observées au Epc1 = + 0,1, Epc2 = -0.7, Epc3 = - 1,12, Epc4 = - 1,12 et Epc5 = - 1,55 V /ECS, la première est attribuée à la réduction du Cu (III)-L au Cu (II)-L. Pour la deuxième vague, elle a été attribuée à la réduction de Cu (II)-L en Cu (I)-L. Quant à la troisième, elle explique le transfert électronique produit dans le couple rédox Cu (I)-L / Cu (0)-L. Préalablement, il semble que la vague d'oxydation de la base de Schiff est irréversible. En ce qui concerne la vague Epc4, elle est attribuable à la réduction du ligand notamment la fonction azométhine (imine).

Les voltammogrammes cycliques enregistrées dans la gamme entre 0.0 et +1.5V/ECS (figure III.17.D), montrent un couple rédox présentant respectivement deux vagues ox/réd; Cu (III)-L à 0,55 V et Cu (II)-L à 0,28 V. Le (ΔEp) a été trouvée de 270 mV. D'autre part, les

données ΔE_p même en étant plus grand que la valeur théorique pour un processus électrochimique réversible d'un seul électron. L'oxydation électrochimique de cuivre (II)-L dans ce complexe serait due à un comportement quasi-réversible du couple $[\text{Cu(III)L}] + e^- \rightleftharpoons [\text{Cu(II)L}]$, ce qui indique une transition relativement lente d'oxydo-réduction et / ou d'un procédé d'échange d'électrons à l'interface entre le substrat d'électrode et le centre métallique Cu(II)-L/Cu(III)-L [36]. Ce fait implique que ces procédés électrochimiques sont principalement contrôlés par la diffusion. En outre, dans la gamme de 0,0 à -1.6V, il est observé que le complexe de cuivre (II) montre vagues de réduction quasi-réversible dans la région des potentiels cathodiques où le potentiel de demi-vague $E_{1/2}$ égale à 0,7 V/ ECS.

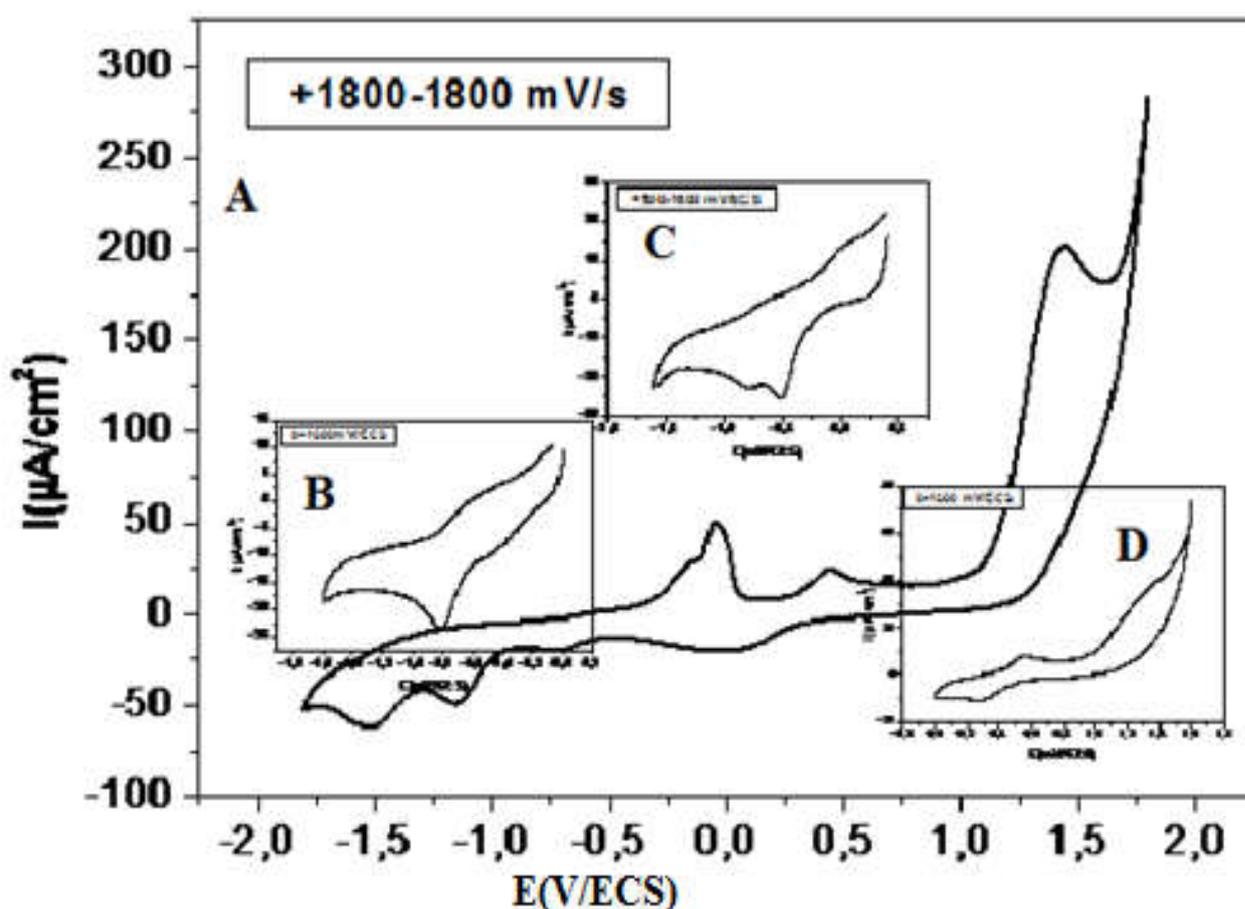


Figure III.17: Voltamogramme de (10^{-3} M) de Cu (L_2) (Py) (ClO_4) dans le DMF+ TBAP (10^{-1} M) sous N_2 entre (A) : +1800 et -1800 (B) : 0+1000 (C) +500 -1800 (D) : 0+1500 mV/ECS à une vitesse de balayage de 100 mV/s.

III-3-3-B-Modification de l'électrode de carbone vitreux (CV)

La figure.III.7 (courbe a) représente, l'évolution des voltamogrammes cycliques du complexe de **Cu (L₂) (Py) (ClO₄)** dans la solution de DMF, au cours des balayages successives de potentiel entre -0,1 et 1,2 V/ECS. Sur le premier cycle et le second, un couple de **I_a** (oxydation) et **I_c** (réduction) des pics observés. La croissance du film est accompagnée par une augmentation de courant de ces pics, qui correspondent au couple rédox Cu (III)-L / Cu (II)-L. Ce qui indique que le complexe de cuivre a été déposé sur l'électrode de carbone vitreux (CV). L'électrode de carbone vitreux ainsi modifiée est appelée **poly- Cu (L₂) (Py) (ClO₄)/CV**.

Les pics anodiques et cathodiques sont déplacés vers des potentiels plus anodiques et plus cathodiques avec une augmentation du nombre de cycles, respectivement. Ceci est une indication d'une augmentation de la résistance électrique due à l'augmentation de l'épaisseur du film de polymère. En outre, la Figure.III.7 (courbe b) représente évidemment la réaction d'électropolymérisation de **Cu (L₂) (Py) (ClO₄)** qui est obtenue par un balayage successive des potentiels sur l'électrode de carbone vitreux de 0,0 à -1,8 V à une vitesse de balayage de 100 mV S⁻¹.

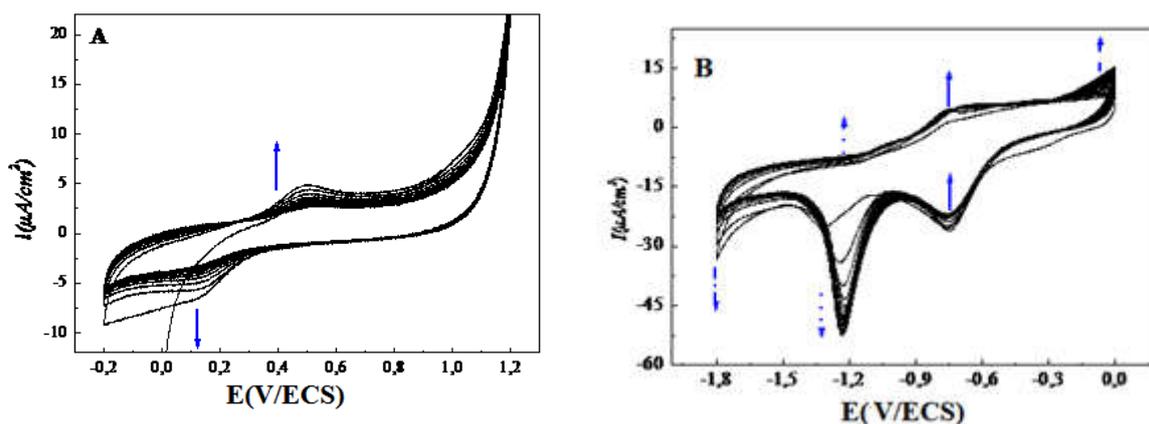


Figure III.18: Le Poly-[Cu(L₂)(ClO₄)] film obtenue sur l'électrode de carbone vitreux CV dans le DMF 10⁻¹ TBAP, 10 cycle avec 100 mVs⁻¹ de vitesse. Gamme de potentiel allant de -0.2 to +1.2 (a) et de 0 to -1.8 /ECS (b).

L'accumulation du poly-[Cu(L₂)(Py)(ClO₄)] électropolymérisé peut être caractérisée par l'augmentation des courants de pic et le balayage successive induisant le dépôt d'un polymère électro-actif sur la surface de l'électrode. Ainsi, différentes épaisseurs de polymères peuvent être alors obtenues en contrôlant le nombre de cycles d'électropolymérisation et les vitesses de balayage. Le comportement voltampérométrique semble être linéairement dépendants lorsque les voltammogrammes cycliques sont enregistrés lentement en opérant à des vitesses de balayage faibles (vitesse de balayage inférieure à 50 mV.s⁻¹) et les déplacements à des vitesses de balayage élevées peuvent être éventuellement observées sur figure III.19 [37-39].

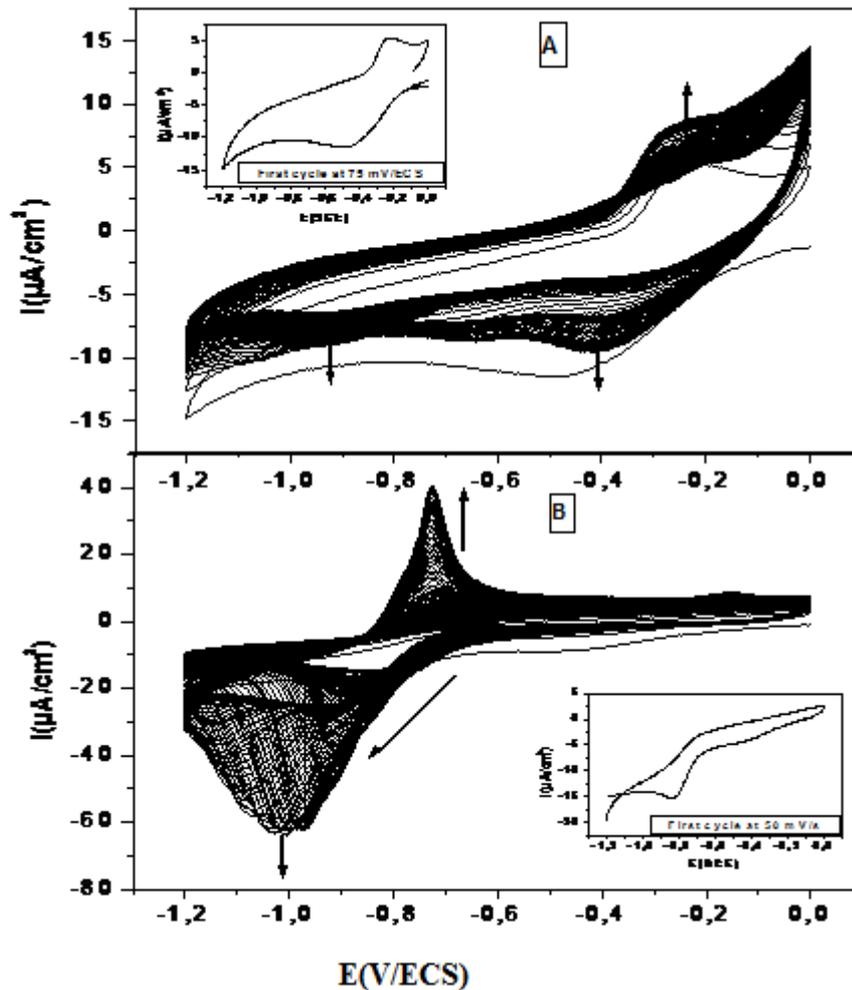


Figure III.19: Voltammogramme cyclique montre l'électrodeposition de [Cu(L₂)(Py)(ClO₄)] sur l'électrode de carbone vitreux dans DMF, 0.1 M TBAP, V: (A)75; (B)50 mVs⁻¹.

En général, une électrode modifiée est préparée par électropolymérisation d'un monomère en deux étapes. Dans la première, le monomère est électrodéposée en tant que film de polymère, soit par cyclage répétitif ou par électrolyse à potentiel contrôlé. Dans une deuxième étape, l'électrode étant modifiée, elle retirée de la cellule puis elle est abondamment rincée avec de l'eau bi-distillée et ensuite, elle est lavée avec du DMF et enfin transférée dans une autre solution électrolytique de DMF fraîche et exempt de monomère. Cette EM a été identifiée par une technique électrochimique par voltammétrie cyclique donnant une caractéristique du système rédox du polymère formé sur l'électrode, attestant la présence des entités du complexe polymérisé par électrolyse.

Dans ce contexte, nous avons étudié la dépendance de la vitesse de balayage des couples rédox Cu(III)/Cu(II) et Cu(II)/Cu(I), présentés comme électrodes modifiées. Une large gamme de vitesses de balayage a été explorée en la faisant varier de 25 à 500 mVs⁻¹ (voir la figure III.20). En outre, on peut voir que les courants d'oxydo-réduction augmentent avec l'augmentation du taux de balayage et les valeurs de potentiels anodiques se déplacent vers les potentiels plus positifs et le déplacement de courant de pic cathodique également vers les potentiels plus négatifs lorsque les vitesses de balayage sont augmentées [40]. Ceci peut être expliqué par la présence de l'espèce électroactive dans la masse du polymère nécessite plus d'énergie pour forcer le transfert électronique dans le cœur du film de polymère.

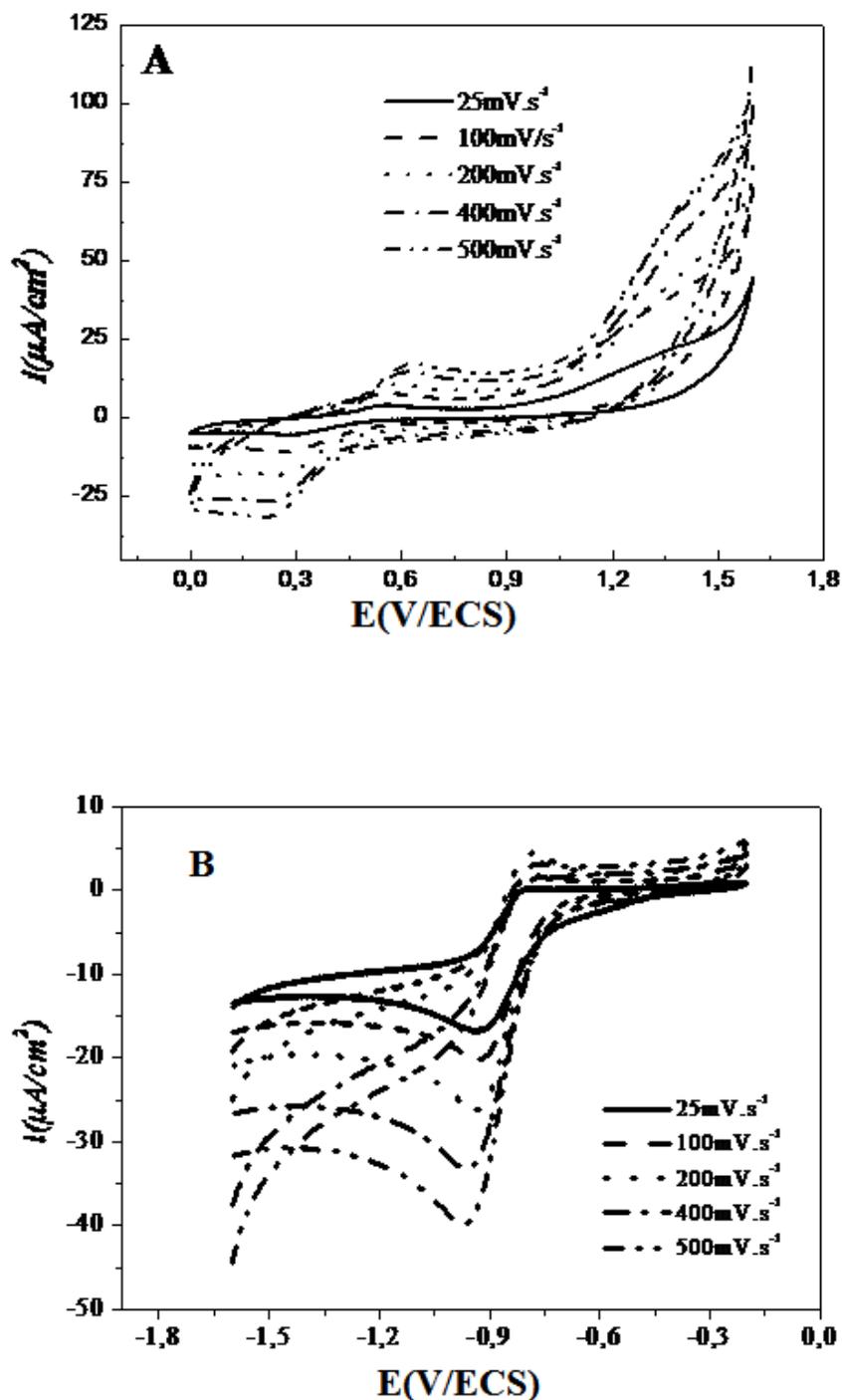


Figure III.20. Voltamogramme cyclic de film de poly-[Cu(L₂)(Py)(ClO₄)] obtenue à partir (10^{-3}) de complexes de Cu(II) sur l'électrode de CV dans le DMF + TBAP (10^{-1} M), sous atmosphère d'azote à différentes vitesses de balayage Entre 0 et +1.6 mV(A) et entre -0.2 et -1.6V/ECS (B).

III-3-3-C-Modification des électrodes de l'ITO et de l'FTO

La figure III. 21 montre la croissance des films de poly- $[\text{Cu}(\text{L}_2)(\text{Py})(\text{ClO}_4)]$ électrodéposés sur l'électrode d'oxyde d'indium-étain ITO (courbe A) (entre 0,2 et -1,6 V/ECS) et l'électrode d'oxyde de fluor-étain (entre -1.5 et 1,5 V /ECS) (courbe B) comme polymères conducteurs π -conjugués, qui sont confirmés par l'augmentation continue des courants de pic i_{pa} et de l' i_{pc} des films de poly- $[\text{Cu}(\text{L}_2)(\text{Py})(\text{ClO}_4)]$. Lorsque la modification de ces électrodes poly- $[\text{Cu}(\text{L}_2)(\text{Py})(\text{ClO}_4)]/\text{ITO}$ et poly- $[\text{Cu}(\text{L}_2)(\text{Py})(\text{ClO}_4)]/\text{FTO}$ sont accomplies, elles sont abondamment rincées avec l'eau bi-distillée, puis avec du DMF et ensuite transférées dans une autre solution électrolytique DMF fraîche et exempte de monomère. Ces EMs ont été identifiées par voltammétrie cyclique donnant un système électrochimique du poly- $[\text{Cu}(\text{L}_2)(\text{Py})(\text{ClO}_4)]$ caractéristique, attestant la présence des entités du complexe de cuivre dans le film du polymère obtenu.

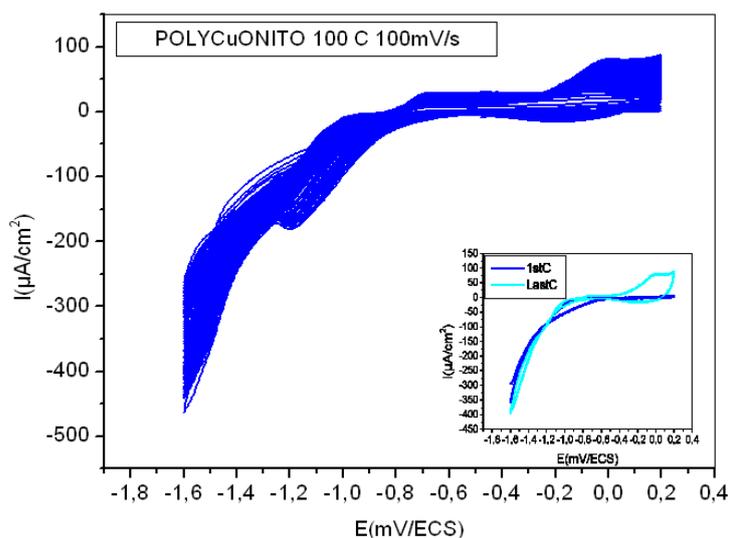


Figure III.21(A): Voltamogramme cyclique montre l'électrodéposition de film de poly- $[\text{Cu}(\text{L}_2)(\text{ClO}_4)]$ sur l'électrode d'ITO dans le DMF 0.1 M TBAP avec vitesse de balayage de 75 mVs^{-1} .

L'utilisation des substrats FTO et ITO comme électrodes dans les processus électrochimiques sont mieux évaluées, depuis les changements survenus sur ses propriétés structurales et morphologiques affectent les caractéristiques optiques et électroniques [41].

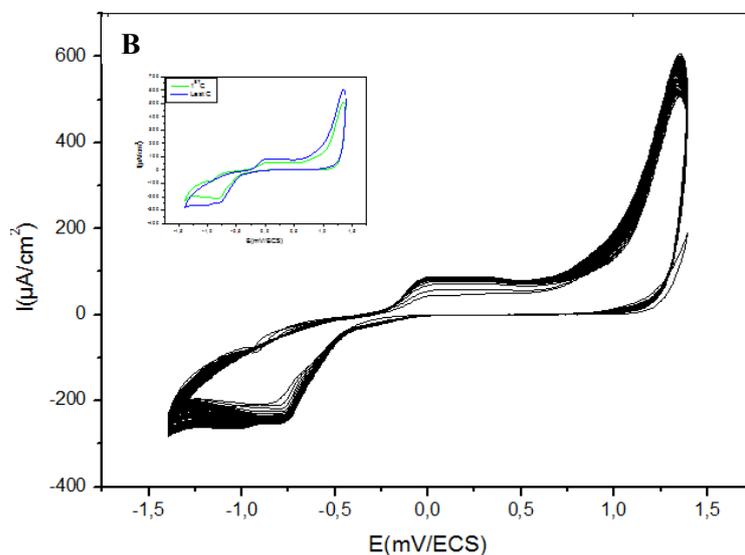


Figure III.21 (B) : Voltamogramme cyclique montre l'électrodéposition de film de poly-[Cu(L₂)(Py)(ClO₄)] sur l'électrode de FTO dans le DMF 0.1 M TBAP avec vitesse de balayage de 50 mVs⁻¹

III-3-3-D-Analyse par microscopie électronique à balayage(MEB)

Nous examinons les caractéristiques morphologiques des films FTO et ITO pendant l'électropolymérisation. La modification de ces deux électrodes, poly- [Cu (L₂)(Py) (ClO₄)]/ITO et poly- [Cu (L₂)(Py)(ClO₄)]/ FTO sont élaborés dans des conditions expérimentales similaires à celles mentionnées ci-dessus.

Ces électrodes modifiées sont également abondamment rincées à l'eau bidistillée, avec du DMF, puis transférées dans une autre solution électrolytique de DMF exempte de monomère. Ces EMs ont été identifiés par microscopie électronique MEB (Figure III.22). Cette technique a été utilisée afin d'évaluer les changements morphologiques et chimiques qui se produisent sur l'ITO- (Figure III.22A -D) et les surfaces FTO-électrodes (figure III.22 E-H). Ainsi, il a été révélé que la présence de sel d'électrolyte a donné lieu à la formation d'un nombre remarquable des microparticules ayant différentes tailles, comme on peut l'observer à partir de micrographies MEB de poly- [Cu(L₂) (Py)(ClO₄)]/ITO et poly- [Cu(L₂) (Py)(ClO₄)]/FTO modifiées (voir figure.III.23A-G). Des structures typiques de type fractal

dendritiques ou consistant en une longue colonne vertébrale centrale et les branches latérales pointues montrant une croissance préférentielle le long de deux directions définies a été observée comme rapporté dans la littérature [42,43].

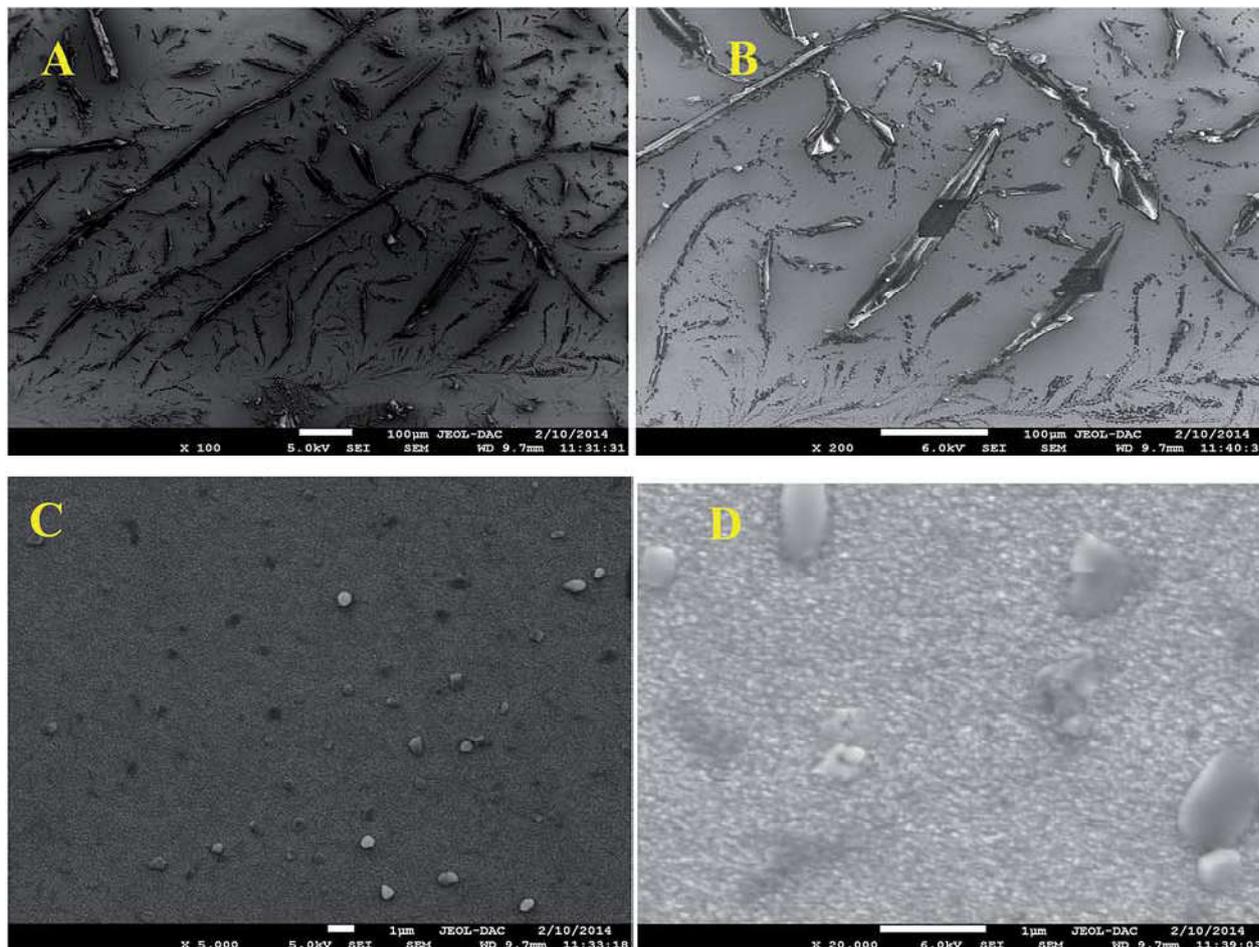


Figure.III.22 A-D : Microscope électronique à balayage de $\text{Cu}(\text{L}_2)(\text{Py})(\text{ClO}_4)$ complexe déposé sur des substrats ITO.

Dans notre cas, une différence entre les images MEB d'ITO et d'FTO était remarquée, ce qui suggère que l'image ITO montre la formation de structure cristalline [31,42] alors que les images FTO, présentent des microstructures de taille uniforme en forme de grains cubique (figure III.22 E-H).

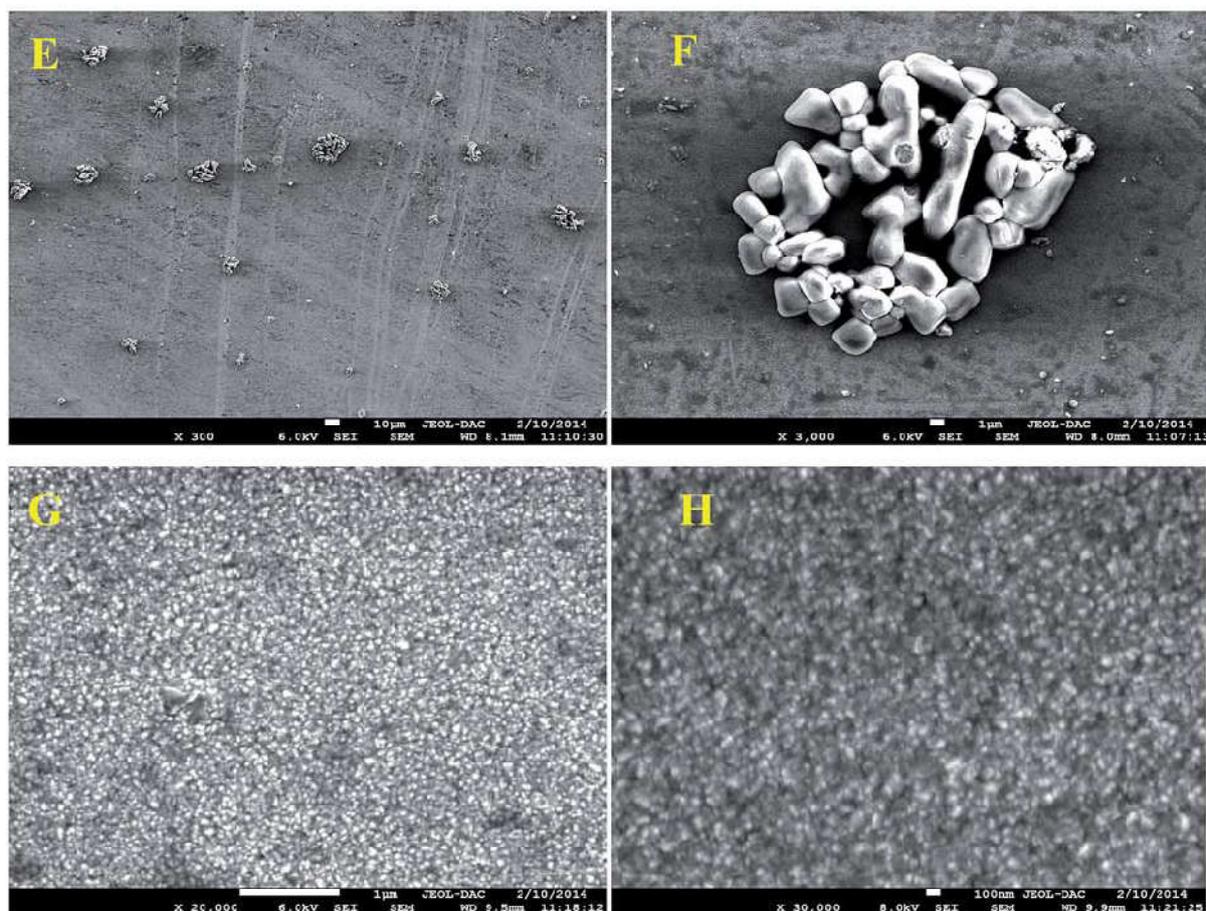


Figure III.22 E-H : Microscope électronique à balayage de $\text{Cu}(\text{L}_2)(\text{Py})(\text{ClO}_4)$ complexe déposé sur des substrats FTO.

III-3-3-E-Analyse par Spectroscopie de photoélectron-X (XPS).

La caractérisation par Spectroscopie de photoélectrons par rayons X (XPS) a été essentiellement créée pour examiner la composition de la surface. Cette technique a été donc choisie étudier des matériaux comme les complexes que nous avons synthétisés. Ainsi, le complexe $[\text{Cu}(\text{L}_2)(\text{Py})(\text{ClO}_4)]$, à l'état poudre (chapitre I) et le poly- $[\text{Cu}(\text{L}_2)(\text{Py})(\text{ClO}_4)] / \text{ITO}$ (figure III.23) ont été analysés en faisant appel à cette méthode d'analyse. Les spectres XPS de l'échantillon à l'état poudre de Cu montre clairement la présence du chlore, de l'oxygène, du carbone, de l'azote et de Cu dans le composé $[\text{Cu}(\text{L})(\text{Pr})(\text{Py})(\text{ClO}_4)]$ alors que sa forme polymérique comme film de poly- $[\text{Cu}(\text{L}_2)(\text{Py})(\text{ClO}_4)]$ son spectre XPS est exhibé dans (Figure III-23).

Sur la base de ces analyses, le cuivre est présent à peu près au même niveau dans les deux cas (Cu libres et Cu-poly). Certains changements d'énergie de liaison ont été observés pour les

spectres d'XPS de l'électrode modifiée poly- [Cu(L₂) (Py)(ClO₄)]/ITO sont comparés à ceux du complexe de cuivre [Cu(L₂) (Py)(ClO₄)] (Figure III-13) à l'état poudre.

Ainsi, la figure III.23 montre large balayage des spectres photoélectrons X de l'électrode modifiée poly- [Cu(L₂) (Py)(ClO₄)] / ITO. Le signal de l'XPS de Cu est nettement supérieur dans le cas du complexe [Cu (L) (Pr) (Py) (ClO₄)] en poudre que dans le film poly- [Cu(L₂) (Py)(ClO₄)] / ITO. Ce résultat semble logique compte tenu des ordres de grandeurs du phénomène de concentration sachant que la couche du film de polymère devrait certainement correspondre à une concentration de loin plus faible. Le spectre du film de poly-[Cu(L₂) (Py)(ClO₄)] / ITO montre une grande contribution des éléments C-1s et O-1s, les signaux faibles de Cu-2p et Cu Auger étant également apparents. Ceci indique que la surface de l'électrode est recouverte d'une couche de [Cu(L₂) (Py)(ClO₄)]. En accord avec cela, il y a la contribution du substrat ITO qui est soutenu par la composition d'ITO présente (Si-2p, In-3p, Sn-3p). L'étroite analyse de spectres de Cu 2p des échantillons mentionnés ci-dessus (Figure III.13) montrent les principaux signaux de Cu 2p_{3/2} et Cu 2p_{1/2} (Ils apparaissent à 934 et à 940 eV respectivement) [44- 46]. Les environnements d'électrons 2p des métaux et les valeurs pour les 1s de carbone, 1s d'azote, 1s d'oxygène, et ELs d'électrons 2p de chlore sont donnés dans la figure III.23 donnant le spectre ci-dessous enregistré avec une haute résolution.

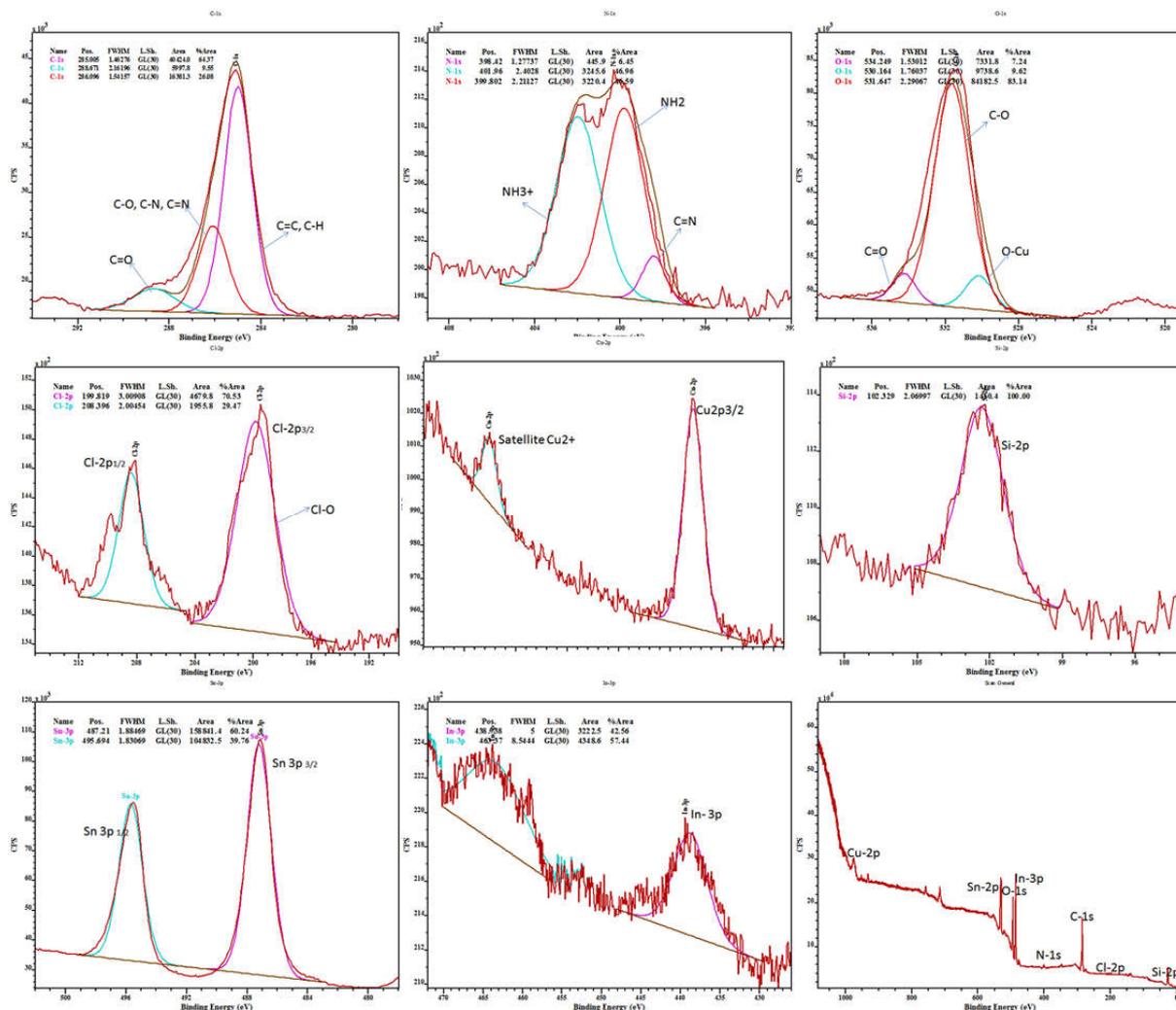
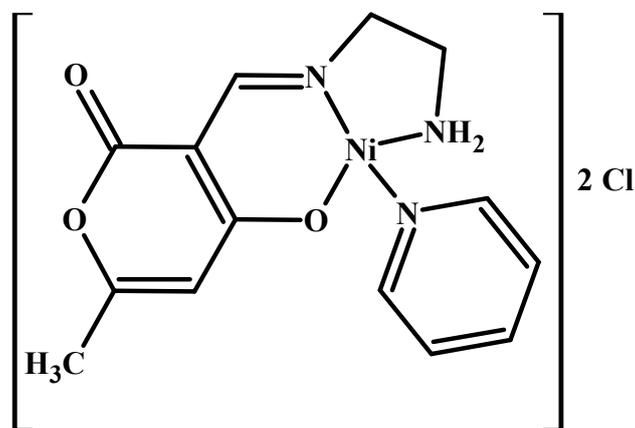


Figure III.23: Spectres XPS à haute résolutions des niveaux Cl 1-s, N 1-s, O 1-s, Cl-2p, Cu-2p, Si-2p, Sn-3p, In-3p et le spectre XPS générale de film de **Cu(L₂)(Py)(ClO₄)/ITO**.

III-3-4-Le complexe $\text{Ni}(\text{L}_1)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$ III-3-4-A-Le comportement électrochimique de complexe $\text{Ni}(\text{L}_1)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$  $\text{Ni}(\text{L}_1)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$

Domaine d'électro-activité

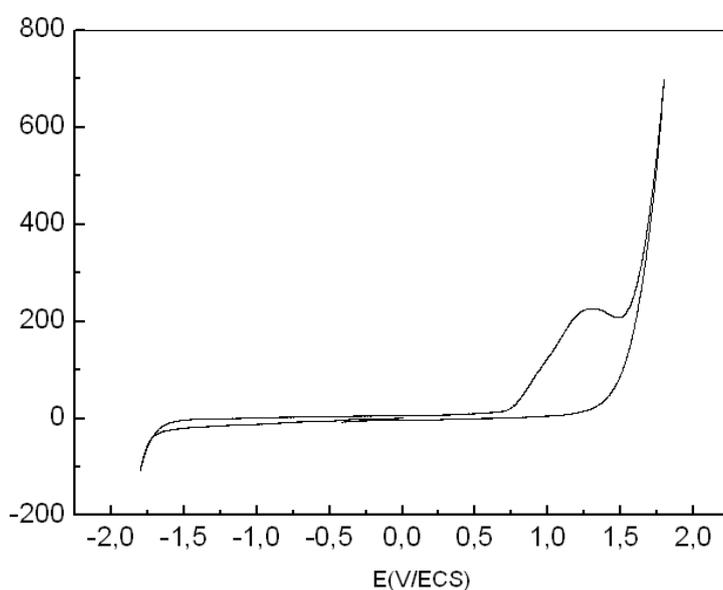


Figure III.24(A) : Voltamogramme de H_2O distillé + NaCl (10^{-1} M) et NaOH ($2 \cdot 10^{-1}$ M) sous N_2 entre +1800 et -1200 mV/ECS à une vitesse de balayage de 100 mV/s.

En ce qui concerne l'enregistrement du voltamperogramme de $\text{Ni}(\text{L}_1)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$, La figure III.24(B) ci-dessous montre au balayage aller, dans la gamme de potentiels -1200 à

+1800 mV/ECS, deux vagues d'oxydation à $E_{pa1} = +585$ et $E_{pa2} = 1400$ mV/ECS, la première vague représente, à notre sens, l'oxydation des espèces nickel (II), en Ni(III) [47], alors que la deuxième, elle peut être probablement assignée à l'oxydation de la fonction pseudo-phénol ou au groupement amine (NH₂). Pour le balayage retour, on observe trois vagues de réduction qui apparaissent à $E_{pc1} = +803$, $E_{pc2} = +389$ et $E_{pc3} = -718$ mV/ECS. La première vague est attribuée à la réduction des espèces pseudo-phénoliques ou amine (NH₂) alors que la seconde, exprime la réduction des espèces Ni(III)-L en Ni(II)-L [48], quant à la troisième vague à -718 mV/ECS, représente la réduction des espèces Ni(II)-L en Ni(I)-L ou en Ni(0)-L [49].

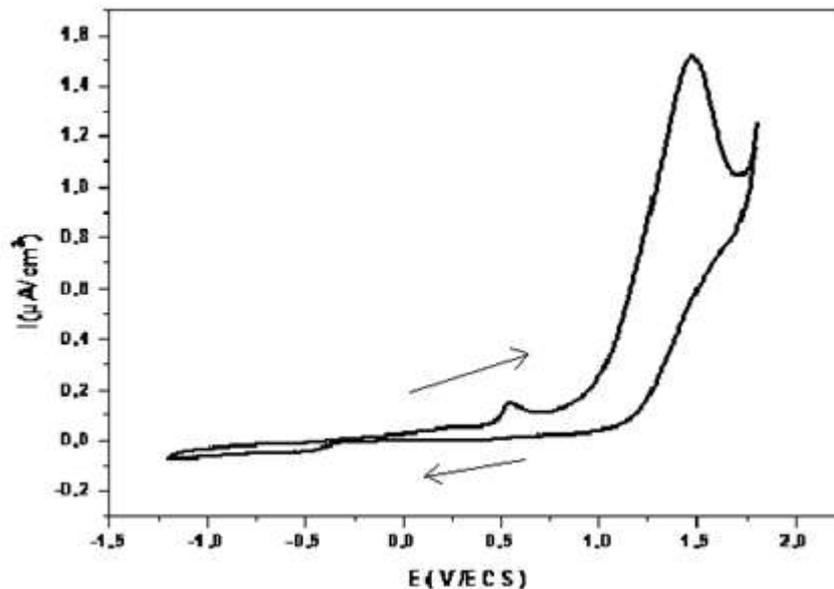


Figure III.24(B): Voltamogramme de Ni(L)(Et)(Py)(Cl₂) (10⁻³ M) dans le H₂O distillé + NaCl (10⁻¹ M) et NaOH (2.10⁻¹M) sous N₂ entre +1800 et -1200 mV/ECS à une vitesse de balayage de 100 mV/s.

III-3-4-B-Modification de l'électrode de carbone vitreux (CV)

La modification de l'électrode de carbone vitreux CV a été effectuée par électropolymérisation de Ni (L₁)(Py)(Cl₂) en solution par voltammétrie cyclique en utilisant le balayage répétitive. Le potentiel a été varié de 0,0 à + 0,8 V: (A) 100 cycles à 50 mVs⁻¹, (B) 50 cycles à 50 mVs⁻¹, (C) de 50 Hz à 25 mVs⁻¹, tandis que l'électrode de CV a été immergée dans une solution de 0,1 mM Ni (L₁)(Py)(Cl₂) dans 0,1 M de NaOH aqueux (pH = 11). Figure III.25 (A, B, C). La première réponse électrochimique est attribuée à l'oxydation de Ni (II) en Ni (III). Les pics anodiques et cathodiques observés sont dus à la réaction d'oxydo-réduction

du couple rédox Ni(II) / Ni (III) du film polymère de l'électrode modifiée obtenue à partir du complexe Ni (L) (Py) (Et) (Cl₂). L'oxydation de Ni (II)-L en Ni (III)-L dans le film se déroule à un potentiel de + 0.490V et la réduction correspondante est observée autour de + 0.353V. Dans ce cas, Il a été noté qu' au cours du balayage successif que le couple rédox évoqué est initialement mal défini lors des premiers cycles mais, son allure devient de plus en plus mieux définie lorsque le nombre de balayages augmente. L'augmentation continue de l'amplitude des pics voltammométrique, autour 0.40V, indique que le film a été formé à la suite du dépôt anodique du complexe de base de Schiff. Le mécanisme de dépôt électrolytique, des complexes de nickel est actuellement pas claire, Audebert et ses collaborateurs [50, 51] ont proposé que la polymérisation par oxydation du nickel de complexes base de Schiff du type salen obéit au mécanisme faisant intervenir le couplage radical-radical à partir des radicaux-cations stabilisés par l'effet donneur d'électrons sur la position para de fonction phénolique de l'entité salicylaldehyde. Bedioui et Coll. [10,11] ont proposé que cette polymérisation dans les solutions alcaline soit basée sur la formation des liaisons Ni-O-Ni dans la matrice polymérique. L'électropolymérisation des complexes de cuivre de (demi-unité = 2,6-diacétylpyridine-mono (éthylène)) et (demi-unité = Cu (L₂) (Py) (ClO₄)) a été effectuée de la même manière et elle a permis d'obtenir un film polymère électro-actif ayant des propriétés électrocatalytique [27, 52]. On peut citer l'exemple de la polymérisation oxydative impliquant les électrons du ligand 3- [1- (2-amino-phénylimino) éthyl] -6-méthylpyran-2,4-dione base de Schiff [28,53,].

On observe généralement que le même comportement des voltammogrammes cycliques pour les trois différentes vitesses de balayages A, B et C. Ceci est plus significatif pour rendre compte sur la stabilité des monomères et la reproductibilité de préparation de ces électrodes modifiées. Au cours de ce processus électrochimique, nous notons également l'apparition d'un palier autour de 0.7 V/ECS à 25 mVs⁻¹ (figure III.25 (A)) qui est du à l'oxydation des ions d'hydroxydes présents dans la solution alcaline comme cela a été décrit dans la littérature [17].

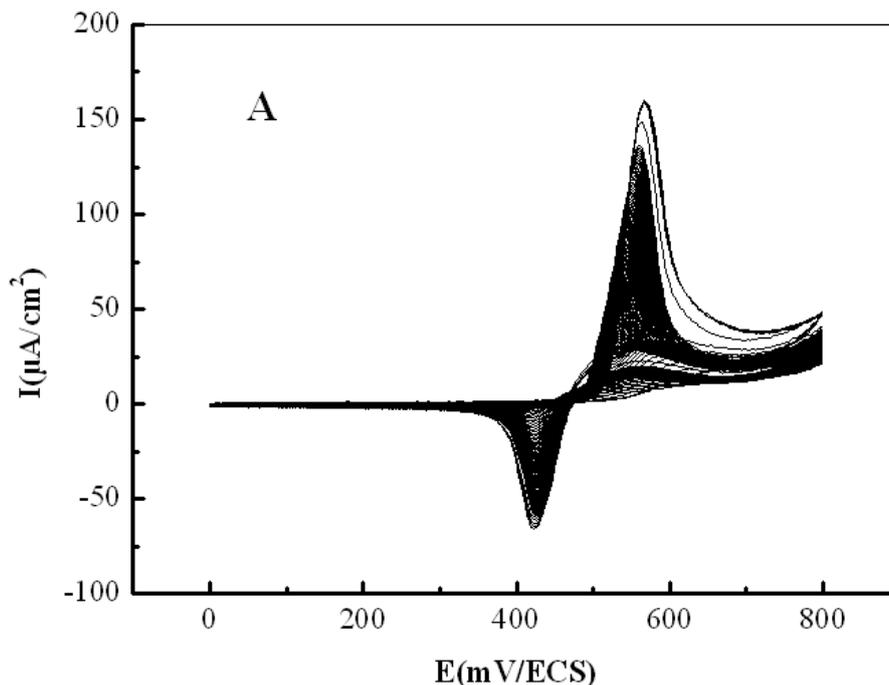


Figure III.25 (A) Electropolymérisation du monomère de $\text{Ni}(\text{L}_1)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$ par balayage répétitif entre 0+800mV/ECS, 100 cycle à $V=50$ mV/s, solution d'eau distillé, 10^{-3}M de $\text{Ni}(\text{II})$, $2 \cdot 10^{-1}$ M NaOH, 10^{-1}M NaCl, pH = 11 sur CV.

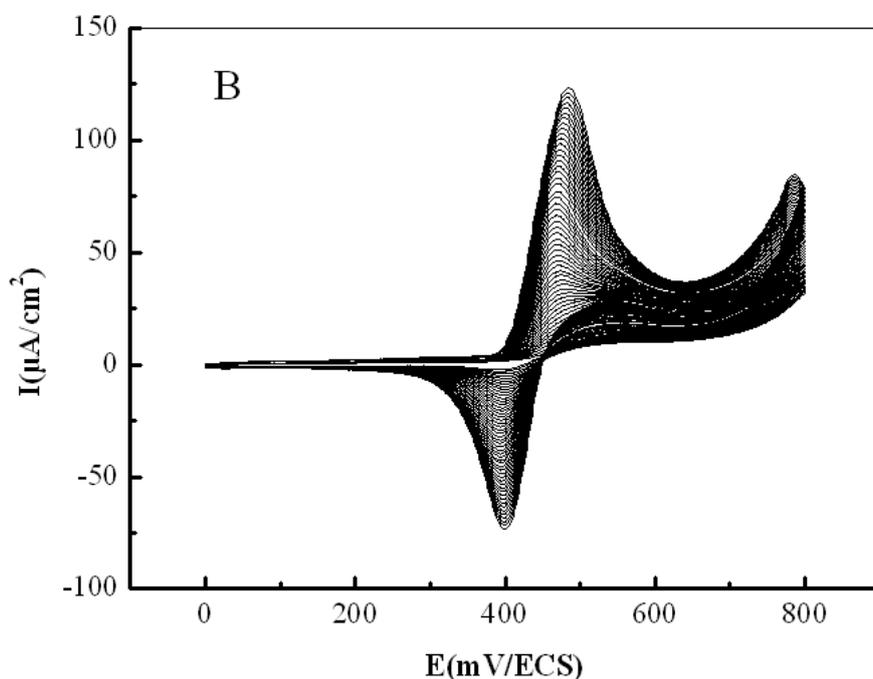


Figure III.25 (B) Electropolymérisation du monomère de $\text{Ni}(\text{L}_1)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$ par balayage répétitif entre 0+800mV/ECS, 50 cycle à $V=50$ mV/s, solution d'eau distillé, 10^{-3}M de $\text{Ni}(\text{II})$, $2 \cdot 10^{-1}$ M NaOH, 10^{-1}M NaCl, pH=11 sur CV.

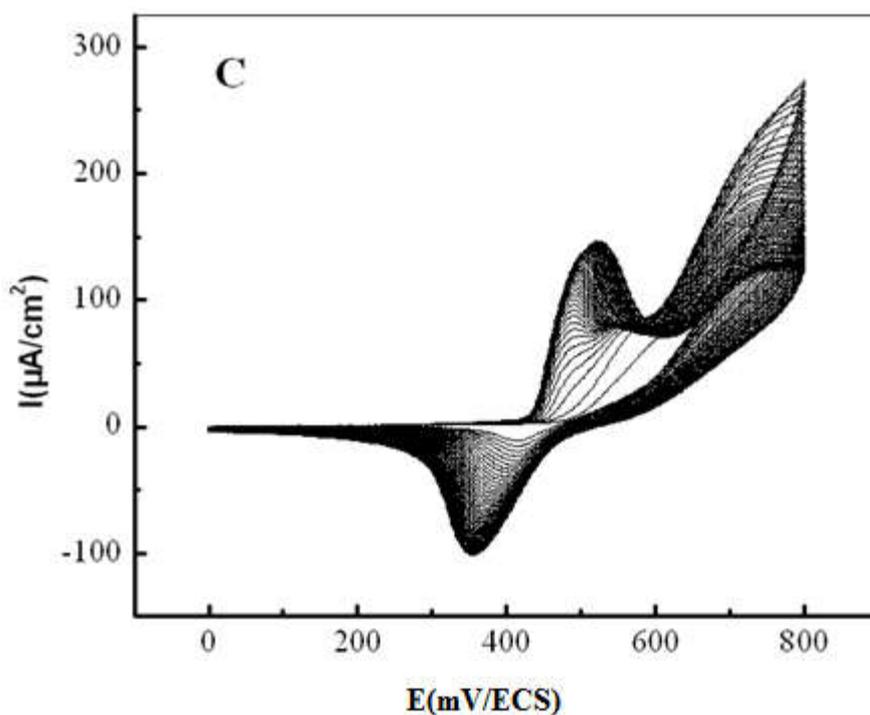


Figure III.25 (C) : Electropolymérisation du monomère de $\text{Ni}(\text{L}_1)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$ par balayage répétitif entre 0+800mV/ECS, 50 cycle à $V = 25 \text{ mV/s}$, solution d'eau distillé, 10^{-3}M de $\text{Ni}(\text{II})$, $2 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ NaOH , 10^{-1}M NaCl , $\text{pH} = 11$ sur CV.

L'intensité du courant de pic augmente linéairement au cours des 10 premiers cycles d'électropolymérisation en fonction du nombre de cycles (puis augmente linéairement), ce qui indique que le processus d'électropolymérisation progresse durant le cyclage du potentiel. Au stade initial (1-15 cycles), le film de nickel croît très lentement, cela peut être lié à des difficultés dans la nucléation d'une nouvelle phase formée par le composé de nickel (figure III.26) [10,11].

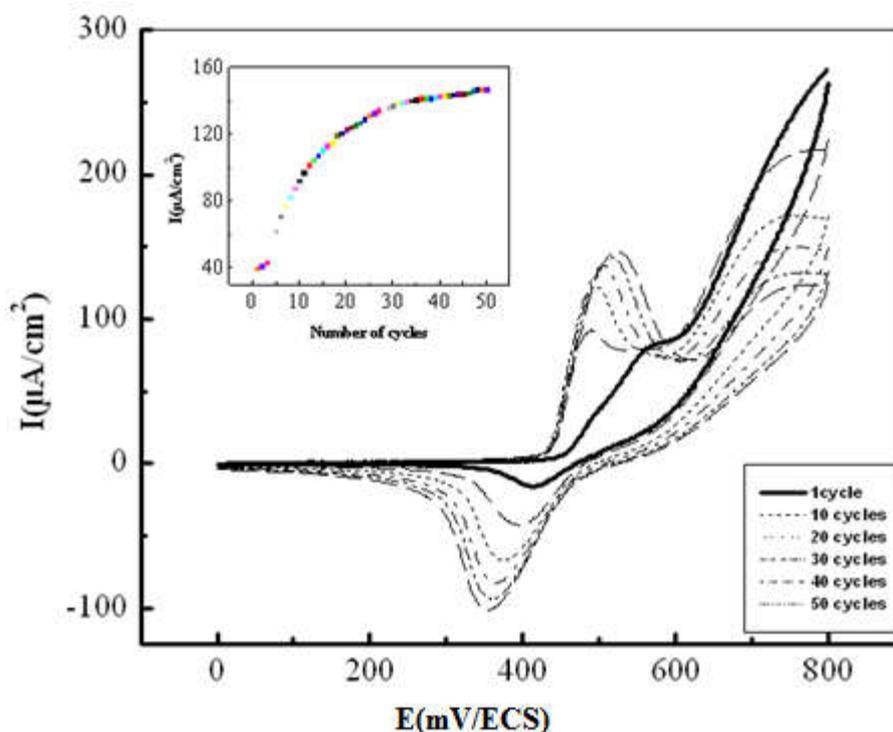


Figure III.26: Evolution de l'intensité du courant de pic anodique I_{pa} de film de nickel avec le nombre de cycles.

Le film polymère obtenu montre une forte adhérence à la surface de carbone vitreux. Lorsque le poly- $\text{Ni}(\text{L}_1)(\text{Py})(\text{Cl}_2)/\text{CV}$ électrode est transférée dans une solution de NaOH $0,1$ M, ne contenant pas de monomère, les voltammogrammes cycliques obtenus montrent la réponse typique du couple redox $\text{Ni}(\text{II})\text{-L}/\text{Ni}(\text{III})\text{-L}$ (Figure III.27) [53]. Afin de vérifier la stabilité électrochimique du film de polymère obtenu, un cyclage successif a été mis en œuvre dans une gamme de potentiels allant de $0,0$ à $+0,8$ V/ECS en opérant avec une vitesse de balayage de 100 mV s^{-1} et le cyclovoltammogramme résultant après 5 cycles est illustré ci-dessous.

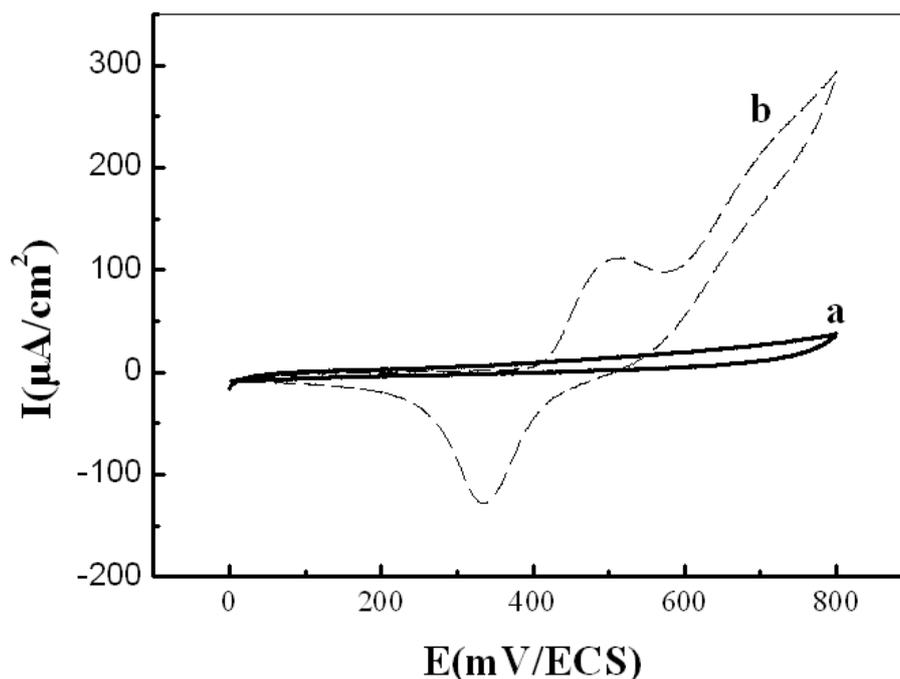


Figure III.27 Voltammogrammes cycliques de (a) non modifié et (b) le poly $[\text{Ni}(\text{L}_1)(\text{Py}) (\text{Cl}_2)]/\text{CV}$ électrode modifié préparé par électropolymérisation de 50 cycle en solution de $2 \cdot 10^{-1}$ M NaOH (pH = 11). Vitesse de balayage: 25mV / s.

III-3-4-B-a-L'effet de la vitesse de balayage de l'électrode modifiée Ni (L) (Et) (Py) (Cl₂) /CV.

L'effet de la vitesse de balayage sur le film de Ni (L) (Py) (Et) (Cl₂) /CV en tant qu'électrode modifié a été étudié. La (figure.III.28) montre le cyclovoltammogramme obtenu pour l'électrode modifiée, le poly-Ni(L₁)(Py) (Cl₂) /CV, enregistré dans une solution de 0,1 M de NaOH à différentes vitesses de balayage dans la plage de 0,0 à 0,8 V /ECS. Comme on peut le voir, le potentiel de pic anodique E_{pa} présente un changement significatif à des potentiels plus positifs avec l'augmentation de la vitesse de balayage, et le potentiel de pic cathodique E_{pc} montre un même déplacement vers des potentiels plus négatifs et le ΔE_p dans tous les voltammogrammes est supérieur à 100 mV, même à des petites vitesses. En outre, les courants de pic présentent une dépendance linéaire avec la racine carrée de la vitesse de balayage (Fig.III.28 B). Ces résultats confirment que l'électrode modifiée avec des charges élevées en film de poly-Ni(L₁)(Py) (Cl₂)/CV présentent une transition d'oxydoréduction relativement faible entre le substrat et le centre d'oxydo-réduction du nickel. La dépendance linéaire du courant de pic avec $V^{1/2}$ peut être expliquée si l'on considère que le transfert de charge est limité par la diffusion d'ions OH⁻ dans le volume du film. D'autre part, les valeurs

de la largeur à mi-hauteur du pic anodique ($-\Delta E_{pa1/2}$) dans la plage de vitesse de balayage de 10 à 200 mVs^{-1} sont significativement plus faibles que celles attendues pour une surface d'un système limité, soit 85,9 mV pour un processus impliquant un électron. Cela suggère la présence de fortes interactions attractives entre les sites rédox dans le film [54, 55].

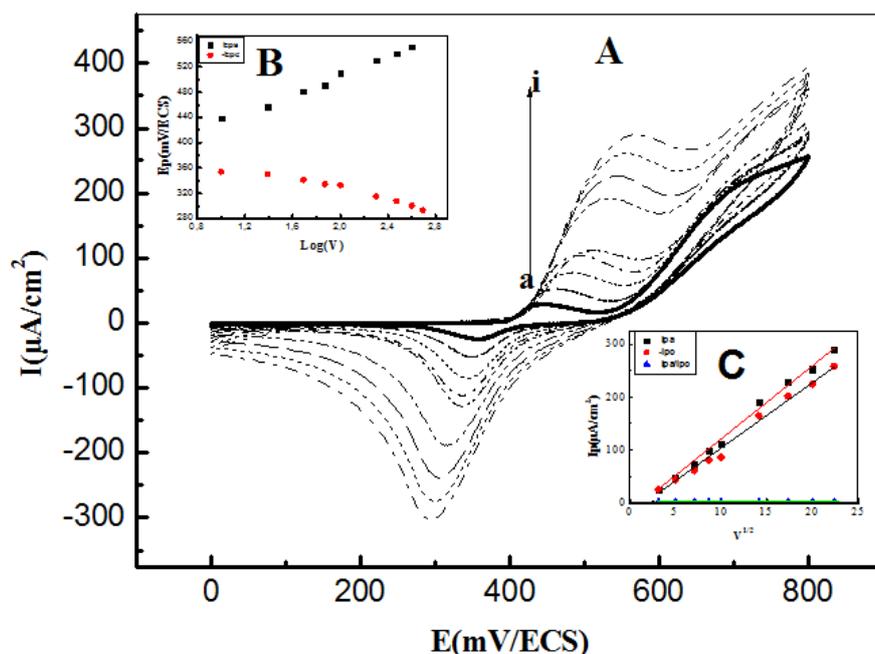


Figure III.28: (A) Réponse voltamétrie cyclique de l'électrode de CV modifié par un film de $\text{Ni}(\text{L}_1)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$ dans $2 \cdot 10^{-1}$ M de NaOH ($\text{pH} = 11$), les vitesses de balayage suivantes: (a) 10 mV / s ; (b) 25 mV / s ; (c) 50 mV / s ; (d) 75 mV / s ; (e) 100 mV / s ; (f) 200 mV / s ; (j) 300 mV / s ; (h) 400 mV / s ; (i) 500 mV / s . (Courbe B) montre la dépendance du potentiel de pic avec le logarithme de la vitesse de balayage. (Courbe C) la dépendance des courants anodiques et cathodique par rapport à la racine carrée de la vitesse de balayage.

La (figure.III.28.B) montre l'évolution de E_p en fonction de $\log V$, Le pic anodique montre un déplacement vers les potentiels les plus positives, tandis que le pic cathodique est déplacé vers des potentiels plus négatives. Pour les espèces électro-actives de la surface à des faibles concentrations, le coefficient alpha de transfert d'électrons et la constante de vitesse de transfert de charge, K_s , peuvent être estimées à partir de leur réponse voltammétrique en utilisant les équations de Laviron [56]. La (figure.III.28.C) montre la dépendance de I_p avec $V^{1/2}$. La linéarité suggère un processus de diffusionnel se produit à la surface de l'électrode modifiée de $\text{Ni}(\text{L}_1)(\text{Py})(\text{Cl}_2)/\text{CV}$ [57]. Ce processus pourrait être lié à la diffusion de contre-ion dans et hors de l'électrode modifiée pendant les réactions d'oxydation et de réduction [58, 59]. Des voltammogrammes similaires ont été obtenus pour les électrodes

modifiées avec des épaisseurs plus élevées en films du poly-[NiII DHS], ce qui rend le transfert électronique paresseux entre les sites conducteurs notamment les centres métalliques du nickel [54].

III-3-4-C-Modification des électrodes de l'ITO et de l'FTO

La figure III.29 (A) montre l'évolution des voltamogrammes cycliques de 1mM de $\text{Ni(L}_1\text{)(Py) (Cl}_2\text{)}$ dans une solution alcaline de 0.1M NaOH sur une électrode transparente d'ITO avec des balayages répétitifs de 0 à 0,8 V/ECS pour 100 cycles en opérant à 100 mVs^{-1} comme vitesse de balayage. Des pics anodiques mal définis apparaissent pendant le premier balayage que l'on peut lier à l'oxydation des groupements phénoliques ou groupement amine libre. Comme une conséquence de balayages successives de plus de 10 cycles, un nouveau couple de pics bien définis apparaît à 0,5 V qui ont été attribués au couple rédox de Ni(III)/Ni(II) [42]. Les potentiels des pics sont en accord avec ceux obtenus dans le dépôt électrolytique de Ni (II) sur l'électrode de carbone vitreux [60]. L'augmentation continue des intensités des pics de courant indique la formation d'un film sur l'électrode en raison de l'électropolymérisation anodique du complexe $\text{Ni(L}_1\text{)(Py) (Cl}_2\text{)}$. La forme et la surface apparente des pics sont similaires à ceux obtenus habituellement pour une électrode modifiée qui, après rinçage à l'eau puis à l'acétonitrile suivi d'un séchage avec un à l'air comprimé à température ambiante, l'électrode est donc dite modifiée selon la courbe de voltammétrie cyclique fournie en travaillant dans une solution aqueuse de NaOH 0,1 M exempte de monomère. Cela indique clairement que le film électrodéposé reste stable et adhérent sur l'électrode. Fig.III.29 (B).

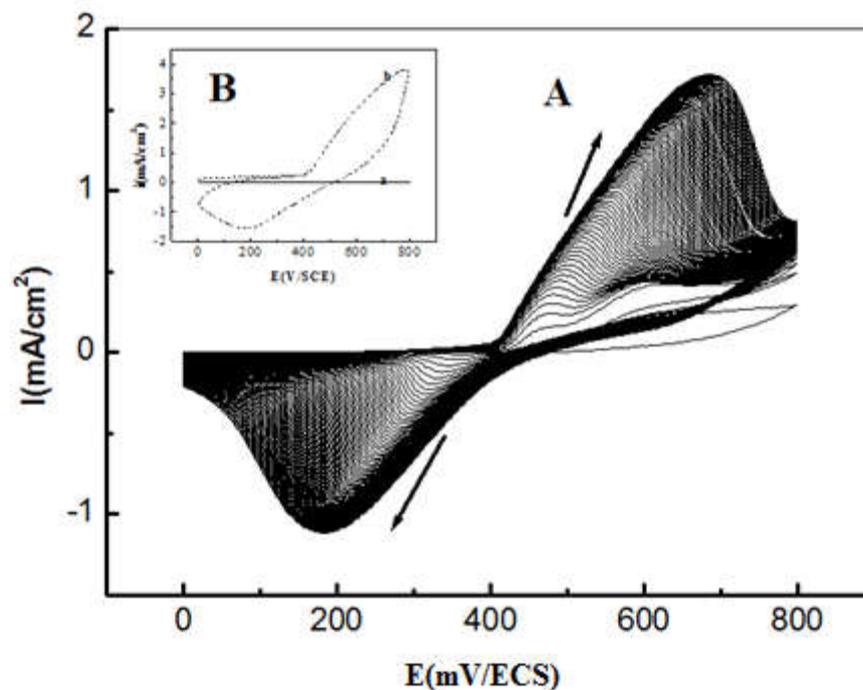


Figure III.29: (A) : Synthèse d'un film électroactif de composés du nickel (100 cycles) sur ITO en solution alcaline (10^{-1} M NaCl, $2 \cdot 10^{-1}$ M NaOH, pH 11) contenant 1×10^{-3} M de $\text{Ni}(\text{L}_1)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$; $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$. Courbe (B): électrode d'ITO non modifiée (a), électrode d'ITO modifiée (100 cycles) dans une solution alcaline; $V = 100 \text{ mVs}^{-1}$ (b).

La courbe de la figure.III.30(A) montre les voltammogrammes cycliques (VC) de $\text{Ni}(\text{L}_1)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$ électrodéposée de 0 à 0,8 V à 100 cycles de 1 M NaOH avec une vitesse de balayage de 100 mV s^{-1} . Les formes VCs sont compatibles avec les caractéristiques typiques d'oxydation / réduction de $\text{Ni}(\text{OH})_2 \longleftrightarrow \text{NiOOH}$. En d'autres termes, les pics anodiques et cathodiques correspondent aux processus d'intercalation et de la désintercalation d'ions. L'intensité de pic est augmentée jusqu'à environ 50 cycles, puis elle diminue légèrement au cours des cycles suivants. L'augmentation initiale des courants anodiques et cathodiques peut être considérée comme croissance des ions d'hydroxydes de nickel actifs à la surface de l'électrode utilisée (figure.III.30(C)) [17, 61].

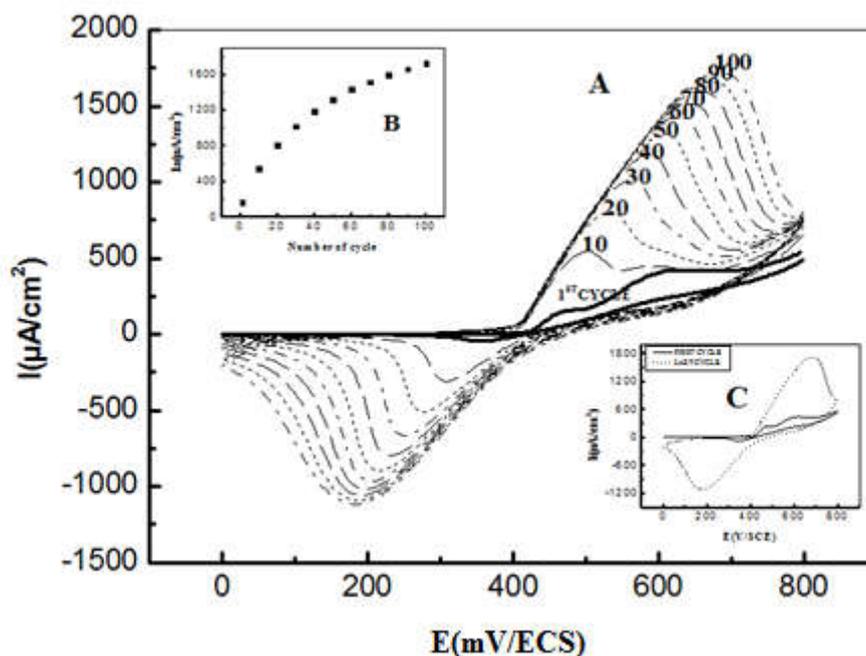


Figure.III.30:(A): Voltamogrammes cycliques de $\text{Ni}(\text{L}_1)(\text{Py})(\text{Cl}_2)/\text{ITO}$ modifiée électrode en (10^{-1}M NaCl , 2.10^{-1}M NaOH , pH 11) solution alcaline à 100 V/s . cycle 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, et 100 sont représentés. Courbe (B): montre l'évolution du courant de pic anodique en fonction de nombre de cycle pour le pic d'oxydation. Courbe (C): premier cycle et dernière cycle.

Dans ce cas, un comportement similaire (voir Fig.III.31 (A)) a été observé avec l'électrode transparente d'FTO 50 cycles étudiée dans les mêmes conditions d'électropolymérisation de $\text{Ni}(\text{L})(\text{Py})(\text{Et})(\text{Cl}_2)$ sur l'FTO, discuté ci-dessus. Néanmoins, les voltamogrammes d'électropolymérisation de complexe de nickel base de Schiff $\text{Ni}(\text{L})(\text{Py})(\text{Et})(\text{Cl}_2)$ sur l'FTO montrent un épaulement à un potentiel élevé, combiné avec un pic anodique sur le balayage retour. L'origine de ce comportement particulier peut être dûe à l'oxydation des oligomères adsorbés au cours du procédé de polymérisation électrochimique du NH_2 .

Après une période de balayage, l'électrode est transférée après un rinçage soigneux avec une solution aqueuse $0,1\text{ M}$ de NaOH (sans monomère de nickel en solution). Les voltamogrammes cycliques de cette électrode (Fig.III.31 (B)) présentent le couple rédox décrit précédemment à environ $0,5\text{ V}$. Il est important de noter que le voltamogramme de la (Fig.III.31 (B)) ne présente pas l'épaulement signalé précédemment qui nous avons attribué à l'oxydation du NH_2 pendant la polymérisation électrochimique, étant donné que les électrodes ont été transférées avec rinçage minutieux et soigneux. Le couple rédox à environ

0,5 V a été attribuée à l'oxydation du Ni (III) / Ni (II), comme cela a été suggéré par *S. Trévin* et ses collaborateurs [10, 11, 17].

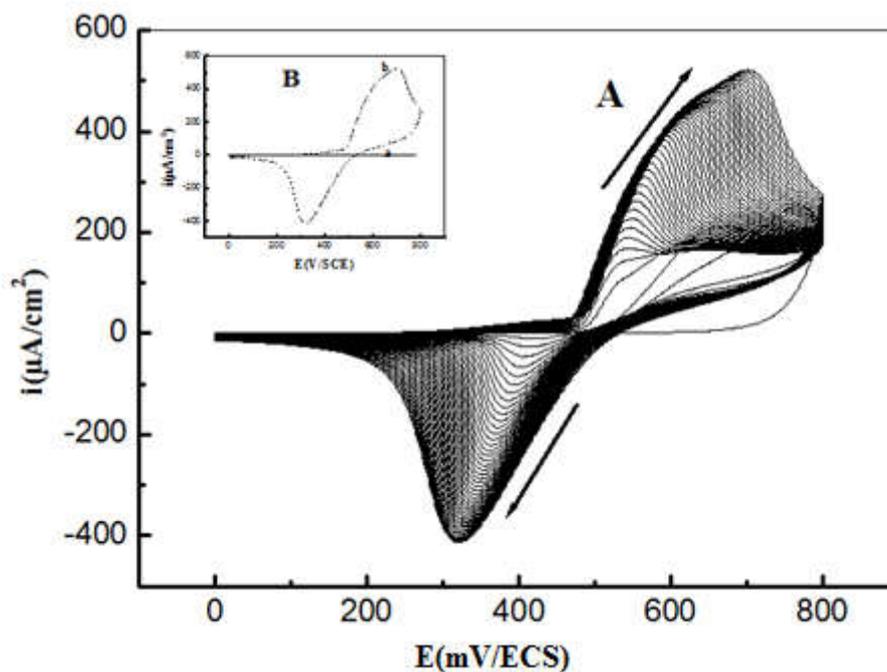


Figure III.31:(A) Synthèse d'un film électroactif du complexe de nickel (50 cycles) sur FTO à solution alcaline (10^{-1} M NaCl, NaOH 1.10 M, pH 11) contenant 1×10^{-3} M Ni(L₁)(Py)(Cl₂); $V = 100 \text{ mVs}^{-1}$. Courbe (B): électrode FTO non modifiée (a), Voltammogramme de l'électrode FTO modifiée (après 50 cycles) dans la solution alcaline exempte de monomère; $V = 100 \text{ mVs}^{-1}$ (b).

Dans ce cas là, on observe une augmentation linéaire du courant de pic en fonction du nombre de cycles avec presque le même taux d'augmentation si l'on compare les électrodes modifiées obtenues avec de 10 à 20 et de 20 à 30 cycles. Ainsi, dans les premiers cycles on observe plutôt une augmentation rapide de 1 à 10 cycles figure III.32.(B)

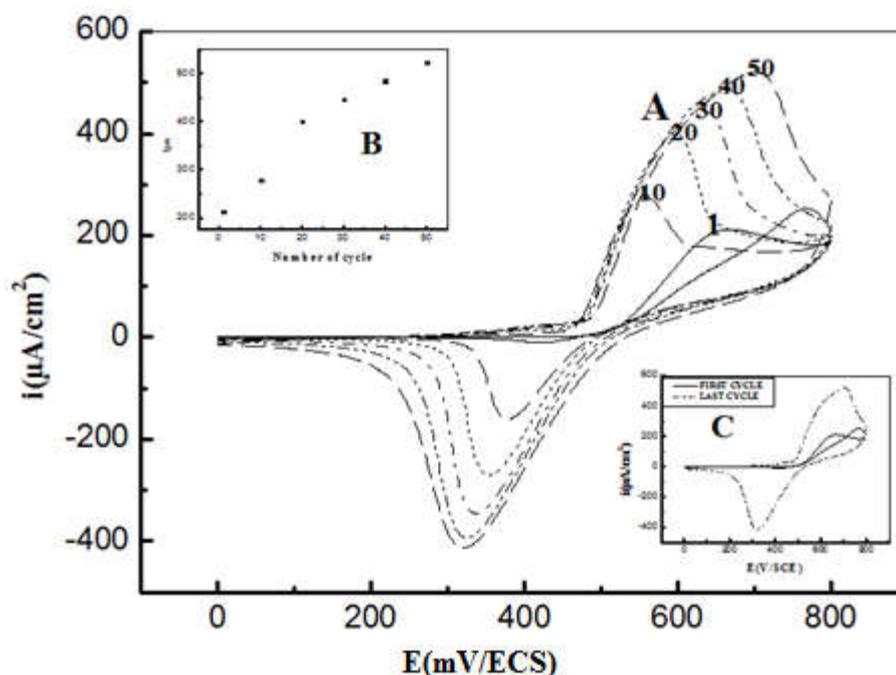


Figure III. 32. A: Voltammogrammes cycliques de Ni(L₁) (Py)(Cl₂)/ FTO modifiée électrode en solution alcaline (10⁻¹M NaCl, NaOH 2.10⁻¹ M, pH 11) à 100 V / s. cycles 10, 20, 30, 40 et 50 sont représentés. B: montre l'évolution du courant anodique en fonction de nombre de cycle pour le pic d'oxydation, C: premier cycle et dernier cycle.

III-3-4-D)-Analyse par microscopie électronique à balayage(MEB)

Au cours du balayage dans les solutions d'électrolyte de 1 M NaOH, la couche du film de complexe de nickel subit des changements physiques et structuraux. Les figures (fig.III .33: et fig.III .34) représentent les images MEB qui permettent de comparer la morphologie superficielle du film de complexe de nickel au cours du cyclage successif avec une solution 1 M de NaOH sur l'ITO et L'FTO respectivement.

Les images MEB illustrées sur la **Fig. III.34** obtenues pour électrode FTO montrent également que la granulométrie apparente diminue à travers les premiers 50 cycles possibles. Le film du complexe métallique de nickel, par voie électrochimique tel que déposé, présente une grosseur de grain de plus de 100 nm; après 100 cycles. Ce résultat coïncide avec l'augmentation de la densité de courant dans le VC en raison de la croissance des limites des tailles des grains habituellement atteintes. Cependant, les cycles suivants à la formation d'oxyde provoquent une augmentation significative de la rugosité de la taille du grain de film et comme cela est représenté dans la surface de 100 cycles sur l'ITO (fig.III .33) [17, 29].

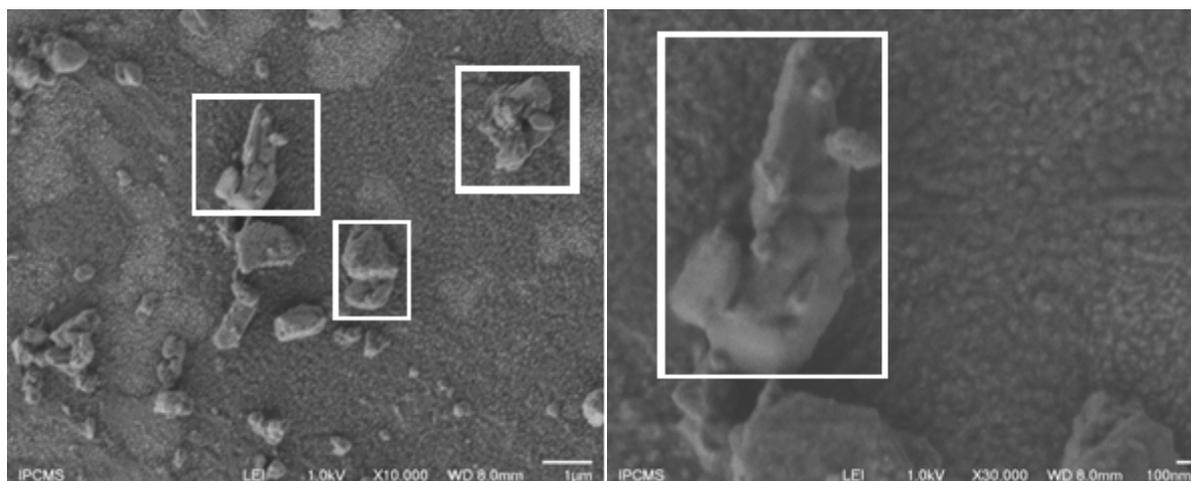


Figure III .33: Microscope électronique à balayage de c $\text{Ni}(\text{L}_1) (\text{Py})(\text{Cl}_2)$ complexe déposé sur des substrats ITO.

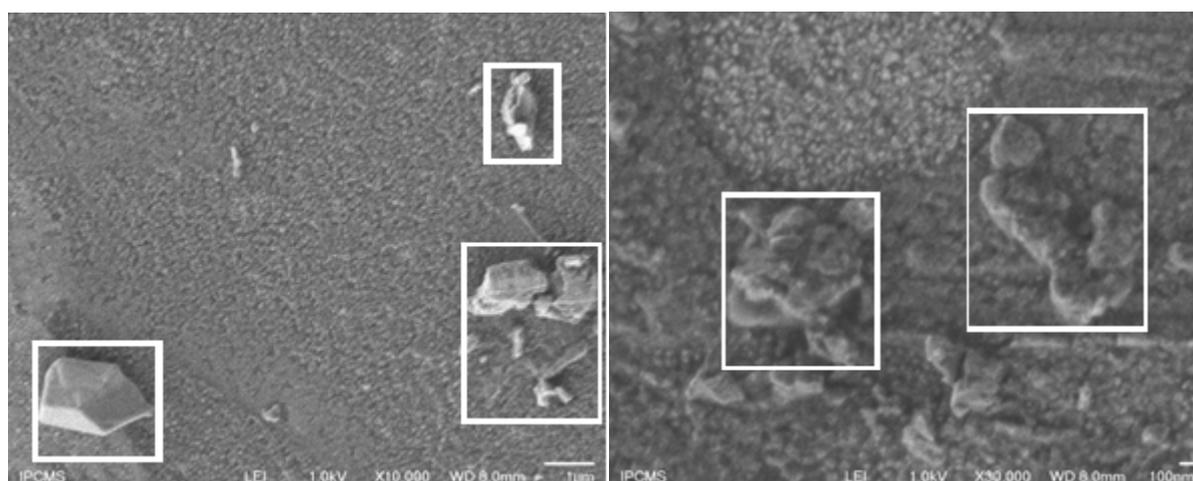


Figure III .34: Microscope électronique à balayage de $\text{Ni}(\text{L}_1) (\text{Py})(\text{Cl}_2)$ complexe déposé sur des substrats FTO.

III-3-4-E-Analyse par Spectroscopie de photoélectron-X (XPS)

Les monocouches ont été déposées par voltampérométrie cyclique sous les conditions décrites précédemment, par application d'un potentiel oxydatif (de 0 à 0,8 V/ESC) 100 cycles à 100 mVs^{-1} en utilisant le substrat d'ITO. La figure.III.35 montre le spectre générale et les spectres XPS à haut résolution des niveaux C-1s, N-1s, O-1s, Na-1s, Ni-2p, Si-2p, Sn-2p, In-3p des monocouches de poly- $[\text{Ni}(\text{L}_1) (\text{Py})(\text{Cl}_2)]/\text{ITO}$ électrodéposées sur un substrat d'ITO. Les spectres XPS de l'échantillon de Ni montre la présence de chlore, de l'oxygène, du carbone, d'azote et de Ni soit dans le $[\text{Ni}(\text{L}_1) (\text{Py})(\text{Cl}_2)]$ en poudre (Chap-I-) ou le poly-

[Ni(L₁) (Py)(Cl₂)]/ITO. Le signal de Ni-2p est très faible dans la couche de film par rapport au poudre cela est due à la formation de la couche de l'hydroxyde de Ni(OH)₂. Le métal de nickel restant dans la couche inférieure. NiO est connue pour être formée en très petites quantités, par traitement électrochimique, et être lié à la passivation de la surface. Les résultats XPS suggèrent que le métal de nickel a été déposé est progressivement converti en hydroxyde de nickel essentiellement par le procédé d'oxydation électrochimique dans NaOH 1 M, la couche métallique de Ni restant entre l'hydroxyde de nickel développée et le substrat d'ITO [61].

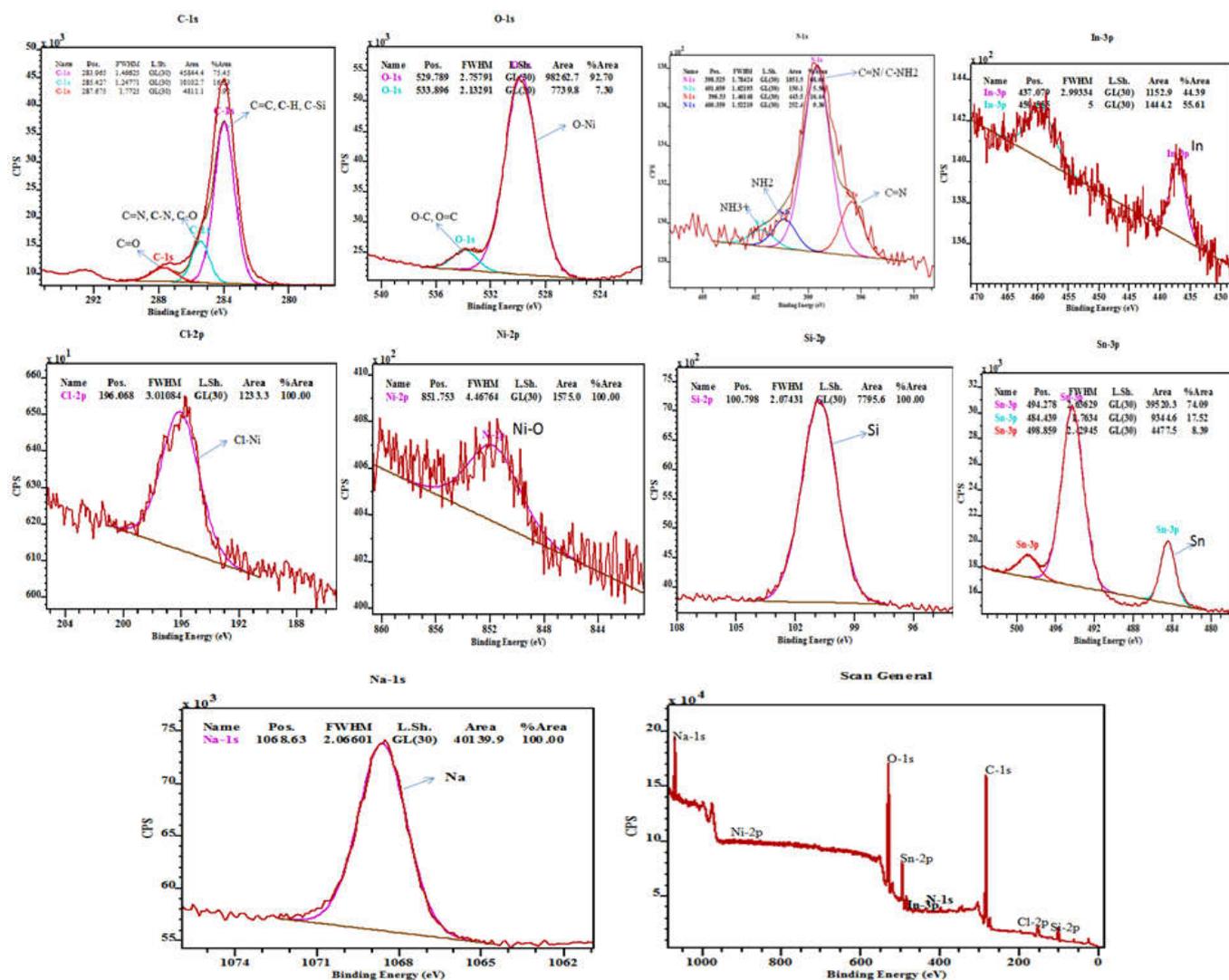


Figure III.35: Le spectre générale et les spectres XPS à haut résolution des niveaux C-1s, N-1s, O-1s, Na-1s, Ni-2p, Si-2p, Sn-2p, In-3p des monocouches de poly-[Ni(L₁) (Py)(Cl₂)]/ITO électrodéposées sur un substrat d'ITO.

Le tableau III.1 résumé les concentrations atomiques de surface quantifiée comme déterminé par XPS pour les 3 électrodes modifiées élaborées. Pour les 2 électrodes de cuivre Poly-[Cu(L₁)(Py)(ClO₄)]/ITO et Poly-[Cu(L₁)(Py)(ClO₄)]/ITO. Le spectre générale de l' XPS de la surface d'ITO recouverte par le film base de Schiff de cuivre montre des pics qui correspondent à C 1s, 1s O et N 1s, Cl 2p et Cu 2p.

La déconvolution des spectres pour le carbone, l'azote, l'oxygène, le chlore et de cuivre sont représentés sur la Figure (III.16 et III.23) respectivement. Le spectre Cu 2p montre des pics dus à Cu 2p_{3/2} / 2 et Cu 2p_{1/2} / 2 à 932,4 eV et 952,5 eV respectivement, qui sont dus à l'oxydation initiale de la surface de cuivre à CuO₂ pendant la formation du film. Kamdem et coll. [62], ont rapporté dans leurs études que le pic Cu 2p_{3/2} à 935 eV et la présence de pic satellite indique la présence de cuivre cuivrique, tandis que le pic autour de 933 eV et l'absence de satellites indiquent la présence de cuivre cuivreux [21].

Par conséquent, on peut en déduire que le pic observé dans nos études à 932,4 eV sans les pics satellites sont dues à la présence de cuivre cuivreux dans Poly-[Cu(L₁)(Py)(ClO₄)]/ITO.

Le C 1s montre trois pics un chacun à 284,6, 286 et 287,2 eV. Le pic intense à 284,6 eV est dû à la présence des atomes de carbone dans la chaîne alkyle des films élaborées ainsi que l'interaction C-Si. Le C1s pic à 286 eV se pose en raison des liaisons C=N, C=C. Un autre pic C1s à 287,2 eV correspond aux carbones présents dans le C-O.

Le spectre O1s montre un pic à 531,6 eV, ce qui correspond à l'oxygène formé avec le cuivre Cu-O, la position du pic O 1s 533,2 eV est comme prévu pour la liaison O-Si ou O-C. Également, le pic Si 2p à 103,8 eV est en accord avec SiO₂ la nature de substrat. La position de pic Si 2p pour les 3 films a été observée à 102,8 eV d'énergie légèrement inférieure.

Les spectres des substrats de l'ITO fonctionnalisés présentent des pics pour N 1 s à 399,4 eV attribués aux imines, et l'autre position à 401.6eV est attribuée à l'azote contenu dans la molécule du complexe de cuivre (C-NH₂). Sur ces spectres, nous observons aussi deux pics intenses à 935,3 et 955,4 eV assignés à Cu²⁺ 2p_{3/2} / 2 et 2p_{1/2} / 2 respectivement et le pic de Cu satellites confirme l'immobilisation du complexe base de Schiff de cuivre [63].

Le spectre XPS poly-[Ni (L₁)(Py)(Cl₂)]/ITO (figure.III. 35) présente les mêmes pics déjà discutés précédemment et le pic de Ni-2p à 851.7 eV est attribué à la liaison Ni-O. En outre, un pic dû à Na a également été observé. Ce dernier résulte de l'utilisation de NaOH dans l'étape de la modification de surface de l'électrode.

Les 3 échantillons de films élaborés ont montré des différences claires dans les concentrations atomiques de la surface quantifiée (voir le tableau III.1), sachant que les concentrations sont beaucoup accrues pour les atomes de carbone et celui de l'azote, l'oxygène, chlore, cuivre et nickel présents sur les plaques d'ITO. Dans ce cas, il suffit de comparer les deux états de surface de l'électrode avant et après dépôt du polymère. Ceci corrobore parfaitement avec les résultats de la microanalyse CHN des complexes de base de Schiff de cuivre et de nickel comme cela est clairement lisible sur la tableau suivant.

Table. III.1: Résumé concentrations atomiques de surface quantifiée tel que déterminé par XPS des 3 films élaborés précédemment.

Complexes	Surface concentration (at%)					
	C	N	O	Cl	Cu	Ni
Poly-[Cu(L ₁) (Py)(ClO ₄)] /ITO	59.05	4.02	34.09	2.51	0.30	
Poly-[Cu(L ₂)(Py)(ClO ₄)]/ITO	77,50	5,47	15,27	1.66	0.90	
Poly-[Ni(L ₁)(Py)(Cl ₂)]/ITO	64.51	5.52	33.60	0.34		0.10

II-4-Conclusion

Cette étude montre pour la première fois la possibilité d'électropolymérisation des complexes bases de Schiff non symétriques dans la solution de DMF pour les complexes de cuivre et le complexe de nickel dans une solution aqueuse de 0,1 M de NaOH.

Il ressort également de ces résultats que Poly-[Cu(L)(Et)(Py)(ClO₄)], Poly-[Cu(L)(Pr)(Py)(ClO₄)] et Poly-[Ni(L)(Et)(Py)(Cl₂)] peuvent être utilisés comme nouveaux matériaux pour la conception d'électrodes modifiées exploitables en électrocatalyse hétérogène.

Les films de polymères poly-[M(L)(Pr)(Py)(ClO₄)] (M= Cu et Ni) ont été synthétisés sur trois différents supports d'électrode utilisés comme électrodes modifiées comme celles du carbone vitreux (CV), de l'ITO et de l'FTO par électropolymérisation en vue de discuter les divers effets des substrats sur la performance de préparation électrochimique des films de polymère conducteurs rédox.

Les résultats expérimentaux indiquent que les supports jouent un rôle important sur la performance électrochimique et l'électropolymérisation de poly-[M(L)(Pr)(Py)(ClO₄)] en tant que matériau d'électrode. Le poly-[M(L)(Pr)(Py)(ClO₄)] avec différents supports ont des taux de croissance initiaux et présentent diverses capacités de diffusion ionique plus ou moins variables selon la nature du matériau.

L'analyse morphologique par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et l'analyse de surface par spectroscopie de photoélectron-X (XPS) des films élaborés sur les substrats d'ITO montrent bien les recouvrements de ces derniers par les complexes base de Schiff non symétriques utilisés comme monomères, ainsi que les résultats de l'XPS montrent la présence de faible pourcentage de Cu-2p et de Ni-2p par rapport au pourcentage de carbone comme cela

a été confirmé par le mécanisme de l'électropolymérisation proposé dans la littérature.

Comme perspectives à ce travail, nous envisageons d'élargir et d'étendre ces techniques de l'électropolymérisation pour l'obtention des fonctions amines libres (NH₂) sur les surfaces de films des électrodes modifiées en vue d'étudier la réactivité chimique de ces fonctions se trouvant en surface du film considéré. Cette stratégie consiste en la condensation du second

dérivé du salicylaldehyde afin d'aboutir à des complexes tetradentates toujours non-symétriques avec les métaux de transition. Ceci peut constituer une alternative très élégante pour l'activation des phases solides pour l'obtention d'électrodes modifiées pour d'éventuelles applications en electrocatalyse et en détection comme capteurs et biocapteurs électrochimiques.

References bibliographiques

- [1] Serge Cosnier, Arkady Karyakin , Electropolymerization Concepts, Materials and Applications, (ed) (2010) ISBN: 978-3-527-32414-9.
- [2] Murray, R.W; Acc. Chem. Res., 13 (1980) 135–141.
- [3] Murray, R.W., Ewing, A.G., and Durst, R.A; Anal. Chem., 59 (1987) 379–390.
- [4] Anson, F.C., Ni, C.-L., Saveant, J.-M.; J. Am. Chem. Soc., 107 (1985) 3442–3450.
- [5] Skotheim, T.A. and Reynolds, J. (eds) Handbook of Conducting Polymers, vols 1 and 2, 3rd edn, (2007) CRC Press.
- [6] Bedioui, F., Trevin, S., Devynck, J., Lantoine, F., Brunet, A., and Devynck, M.-A. Biosens. Bioelectron., 12 (1997) 205–212.
- [7] Pontie, M., Lecture, H., and Bedioui, F. Sens. Actuators, B, 56 (1999) 1–5.
- [8] Pereira-Rodrigues, N., Albin, V., Koudelka-Hep, M., Auger, V., Pailleret, A., et Bedioui, F. Electrochem. Commun., 4 (2002) 922–927.
- [9] Pailleret, A., Oni, J., Reiter, S., Isic, S., Etienne, M., Bedioui, F., and Schuhmann, W. Electrochem. Commun., 5 (2003) 847–852.
- [10] Berrios, C., Ureta-Zanartu, M.S., and Gutierrez, C. Electrochim. Acta, 53, (2007), 792-802.
- [11] Berrios, C., Marco, J.F., Gutierrez, C., and Ureta-Zanartu, M.S. J. Phys. Chem. B, 112, (2008) 12644–12649.
- [12] Ureta-Zanartu, M.S., Alarcon, A., Berrios, C., Cardenas-Jirón, G.I., Zagal, J., and Gutierrez, C. J. Electroanal. Chem., 580 (2005) 94–104.
- [13] Ureta-Zanartu, M.S., Alarcon, A., Munoz, G., and Gutierrez, C. Electrochim. Acta, 52 (2007) 7857–7864.
- [14] Gwarr, T.F. Electropolymerized phthalocyanines and their applications, in Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers, vol. 4 (ed. H.S. Nalwa), John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, pp. (1997) 461–486.
- [15] Alpatova, N.M., Ovsyannikova, E.V., Tomilova, L.G., Korenchenko, O.V., and Kondrashov, Yu. V. Russ.J. Electrochem., 37 (2001) 1012–1016.
- [16] Nyokong, T. and Bedioui, F. J. Porphyrins Phthalocyanines, 10 (2006) 1101–1115.
- [17] S. Trévin, Fethi Bedioui, Jacques Devynck, Journal of Electroanalytical Chemistry 408 (1996) 261-265.

- [18] Skotheim, T.A. (ed) (1986). *Handbook of Conducting Polymers*, Vols. 1 and 2. Marcel Dekker, New York.
- [19] Deronzier, A. and J.C. Moutet. *Acc. Chem. Res.* 22 (1989) 249–255.
- [20] Curran, D., J. Grimshaw, and S.D. Perera. *Chem. Soc. Rev.* 20 (1991) 391–404.
- [21] Roncali, J.. *Chem. Rev.* 92 (1992) 711–738.
- [22] King, G., S.J. Higgins, and N. Price. *Analyst* 117 (1992) 1243–1246.
- [23] Higgins, S.J., T.J. Pounds, and P.A. Christensen. *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 2253–2261.
- [24] Losada, J., I. Del Peso, L. Beyer, J. Hartung, V. Fernandez, and M. Moius. *J. Electroanal. Chem.* 398 (1995) 89–93.
- [25] Losada, J., I. Del Peso, and L. Beyer. *J. Electroanal. Chem.* 447 (1998) 147–154.
- [26] Ali Ourari, Djouhra Aggoun, Lahcène Ouahab, *Inorganic Chemistry Communications* 33 (2013) 118–124.
- [27] Abdel Azzem, M., Z.F. Mohamed, and H.M. Fahmy *J. Electroanal. Chem.* 399 (1995) 121–125.
- [28] Yousef, U.S. *Eur. Polym. J.* 36, (2000), 1629–1644.
- [29] Ali Ourari, Bouzid Ketfi, Larbi Zerroual,. *Arabian Journal of Chemistry* (2014), <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.10.033>.
- [30] Darius. Matoga. Janusz Szklarzewicz Ryszard Grybo. Katarzyna Kurpiewska, Wojciech Nitek |*Inorg. Chem.* 50 (2011) 3501–3510.
- [31] C. C. Pla Cid, E. R. Spada and M. L. Sartorelli, , *Appl. Surf. Sci.*, , 273 (2013) 603–606.
- [32] A.M. Fenelon, C.B. Breslin, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 4467.
- [33] F. Truica-Marasescu, M.R. Wertheimer, *Plasma Processes and Polymers*, 5 (2008) 44.
- [34] S. Rangan, F. Bournel, J.J. Gallet, S. Kubsky, K. Le Guen, G. Dufour, F. Rochet, F. Sirotti, G. Piaszenski, R. Funke, M. Knepe, U. Köhler, *Journal of Physical Chemistry B*, 109 (2005) 12899.
- [35] D. Matoga, J. Szklarzewicz, W. Nitek, *Polyhedron*, 36 (2012) 120.
- [36] J. Losada, I.D. Peso, L. Beyer, *Transit. Met. Chem.*, 25 (2000) 112.
- [37] K. Aoki, K. Tokuda, H. Matsuda, *J. Electroanal. Chem.* 146 (1983) 417.

- [38] K. Aoki, K. Tokuda, H. Matsuda, J. Electroanal. Chem. 160 (1984) 33.
- [39] D. Benito, J.J. Garcia-Jareno, J. Navarro-Laboulais, F. VicenteD, J. Electroanal. Chem. 446 (1998) 47.
- [40] A.Ourari, D.Aggoun, L.Ouahab, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects., 446 (2014) 190.
- [41] C.C. Pla Cid, E.R. Spada, M.L. Sartorelli, Appl. Surf. Sci.,273 (2013) 603.
- [42] X. Zhang, G. Wang, X. Liu, H. Wu and B. Fang, Cryst. Growth , 8 (2008) 1430–1434.
- [43] D. K. Sarkar, X. I. Zhou, A. Tannous and K. T. Leung, J. Phys. Chem. B, 2003, 107,2879–2881.
- [44] S. H. Kazemi and R. Mohamadi, Electrochim. Acta, 2013,109, 823–82
- [45] M. S. Ureta-Zanartu, C. Berrios, J. Pavez, J. Zagal, C. Gutierrez and J. F. Marco, J.Electroanal. Chem., 2003, 553, 147–156.
- [46] P. Wang, D. Zhang, R. Qiu and J. Wu, Corros. Sci., 83,(2014) 317–326.
- [47] Reza Ojani, Jahan-Bakhsh Raouf, Sayed Reza Hosseini Zavvarmahalleh, Electrochimica Acta 53 (2008) 2402–2407.
- [48] Cristopher.E, Dahm and Dennis G. Peters, Anal. Chem. 66 (1994) 3117-3123.
- [49] Joseph Obirai, Fethi Bedioui, Tebello Nyokong, Journal of Electroanalytical Chemistry 576 (2005) 323–332.
- [50] P. Audebert, P. Capdevielle, M. Maumy, New. J. Chem. 16 (1992) 697.
- [51] P. Guo, T-W. Hui, K-C. Cheung, K-Y. Wong, K-K. Shiu, J. Electroanal. Chem. 498 (2001) 142-151.
- [52] Ali Ourari, Wassila Derafa and Djouhra Aggoun. RSC Adv., 2015, 5, 82894–82905.
- [53] Yousef, U.S. *Eur. Polym. J.* 35 (2000) 133–143.
- [54] Monica Revenga-Parra, Tania Garcia, Encarnacion Lorenzo, Felix Parienteet al. / *Sensors and Actuators B* 130 (2008) 730–738
- [55] C.P. Andrieux, J.M. Saveant, Electron transfer through redox polymer films, J.Electroanal. Chem. 111 (2–3) (1980) 377–381.
- [56] Laviron E. Journal of Electroanalytical Chemistry; 101(1) (1979) 19-28.

- [57] S. Antoniadou, A. D. Jannakoudakis. E. Theodoridou, *Synth. Met.*30 (1989) 295.
- [58] Taraszewska J, Roslonek G; *J Electroanal Chem* 364 (1994) 209.
- [59] Golikand AN, Maragheh MG, Irannejad L, Asgari M; *RussJElectrochem* 42 (2006) 167.
- [60] Jeong, D. J.; Kim, W. S.; Choi, Y. K.; Sung, Y. E. *J. Electroanal. Chem.* 511 (2001) 79.
- [61] Do Jin Jeong, Woo-Seong Kim, Yong-Kook Choi, Yung-Eun Sung, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 511 (2001) 79–87.
- [62] K.D. Pascal, J. Zhang, A. Alain, *Holzforschung* 55 (2001) 16–20.
- [63] Udayshankar G. Singh, Ruth T. Williams, Keith R. Hallamb, Geoffrey C. Allenb, *Journal of Solid State Chemistry* 178 (2005) 3405–3413.

CHAPITRE IV

APPLICATIONS EN ELECTROCATALYSE HOMOGENE ET HETEROGENE, OXYDATION DES ALCOOLS ALIPHATIQUES ET REDUCTION DES HALOCARBONES.

IV-1-Introduction

La catalyse est une voie privilégiée d'accès à une chimie propre efficace et performante. Un catalyseur, sans qu'il soit consommé au cours du processus réactionnel, est un outil magique permettant d'accéder à de nouvelles structures, d'améliorer la productivité d'installations industrielles, de diminuer les consommations de matières premières et d'énergie. Cette voie a pour objet de diminuer l'impact des procédés sur l'environnement, en minimisant l'éjection de sous-produits ou en traitant des émissions et toutes sortes de rejets en indésirables. De fait, 80 % des réactions mises en œuvre industriellement utilisées ont au moins une étape catalytique. Le cabinet britannique Frost & Sullivan, qui a publié une étude en 1998 [1], évaluait le marché européen des catalyseurs à 3,7 Mrds \$ en 1998 et à 5 Mrds \$ en 2005 (croissance moyenne de 4% par an). La catalyse en chimie – des grands intermédiaires impliqués dans la chimie fine – représente environ le quart de ce marché. Les autres débouchés se situent au niveau de l'industrie automobile et les polymères ainsi que le raffinage et l'environnement qui est considéré aujourd'hui comme des marchés dynamiques [2,3].

La synthèse de ligands est un domaine qui n'a cessé de s'étendre depuis que la catalyse homogène est au centre de tous les intérêts. Le double effet de leurs propriétés électroniques et géométriques joue un rôle crucial dans les capacités d'activité et de sélectivité que les catalyseurs vont développer. Il est donc du plus grand intérêt de comprendre les mécanismes que les réactions catalytiques mettent en jeu, afin de déterminer quelles sont les propriétés du ligand qui sont susceptibles de favoriser les transformations individuelles des intermédiaires réactionnels d'un cycle catalytique (Turnover). Ces derniers mettant en jeu des réactions très variées et ne nécessitant pas forcément les mêmes effets de ligands. Cet exercice est extrêmement complexe et relève plus de la compréhension d'une tendance globale que du compromis adéquat pour chaque étape individuelle.

Toutefois, de remarquables progrès ont été effectués grâce aux calculs théoriques qui ont permis de résoudre de nombreux mécanismes et de mieux rationaliser le rôle des ligands. La détermination de l'étape cinétiquement limitante d'un cycle catalytique permet ainsi de dégager les propriétés stériques et électroniques fondamentales d'un complexe pour la réalisation de cette étape, et donc de tirer des conclusions générales sur les propriétés qu'un ligand doit nécessairement posséder pour permettre au métal de catalyser la réaction

considérée. Parmi ces propriétés, les caractères π -accepteur et bidentate sont requis pour les ligands dans certaines classes de réactions catalytiques (hydroformylation, allylation des amines, etc..).

La synthèse de ligands et de nouveaux complexes est motivée par la nécessité d'améliorer les performances catalytiques des systèmes existants. Cependant les limitations imposées par la synthèse organique restreignent les possibilités et il est important que les ligands soient synthétisés de façon simple et pratique. Il n'est en effet pas souhaitable de compliquer grandement leur protocole de préparation afin d'ajouter des fonctionnalités qui ne joueraient qu'un rôle secondaire dans l'efficacité du catalyseur.

Il y a plusieurs décennies, il n'était pas habituel d'associer la catalyse hétérogène et chimie fine. En effet, la catalyse hétérogène faisait souvent référence aux très grandes unités du raffinage ou de la pétrochimie; la chimie organique fine suggérant, quant à elle, la synthèse en petite quantité de produits complexes et très souvent chers. Jusqu'aux années 1970-80, l'activité des laboratoires de catalyse hétérogène était d'ailleurs essentiellement focalisée sur l'étude des réactions et des catalyseurs de la « chimie lourde ». Néanmoins à partir de cette période et à la suite des premiers chocs pétroliers, une orientation de la catalyse hétérogène vers d'autres applications, à partir de matières premières différentes telles que celles issues de la biomasse est ensuite entreprise.

Au milieu des années 80, à cette époque, on a pu observer que quelques réactions dans certains domaines pour lesquels quelques familles de catalyseurs avaient été déjà étudiés en particulier ceux de : l'hydrogénation chimiosélective, la thiochimie, la fonctionnalisation d'aromatiques, l'oxydation sélective en présence respectivement de métaux supportés, de sulfures, de zéolithes et d'oxydes. Ces familles de catalyseurs étaient déjà utilisées à l'époque en pétrochimie et il ne s'agissait alors que d'une simple transposition d'utilisation sans optimisation particulière pour le nouvel objectif recherché. On pouvait quand même noter les premiers travaux de la chimie organométallique de surface (COMS) c'est-à-dire l'étude de la réactivité de molécules organométalliques avec des surfaces d'oxydes ou de métaux pour obtenir des catalyseurs mieux définis (dispersion et nature de sites) [3, 4].

L'expérience et les connaissances du domaine ont donc été mises à profit pour la chimie fine sachant d'autre part que les catalyseurs hétérogènes ont l'avantage d'être

facilement séparés du milieu réactionnel et recyclés ou encore d'être utilisés dans des procédés continus.

Comme nous avons vu précédemment dans le troisième chapitre que de nombreuses recherches sont réalisées à fin de développer des catalyseurs plus efficaces et plus sélectifs, en particulier dans le domaine de la chimie moléculaire. Ce développement est orienté vers l'élaboration des polymères fonctionnalisés par des sites coordinants, notamment des monomères fonctionnalisés par des complexes de base de Schiff qui constituent l'objectif de plusieurs recherches [5-19] car ils sont appliqués, entre autres, dans la catalyse hétérogène [20-39] comme des couches de films d polymères ouvrant de nouvelles horizons sur l'usage d'électrodes modifiées. Dans cette optique, il nous paraît utile de citer les catalyseurs de **E. Jacobsen** ayant comme substance les complexes tétradentates de bases de Schiff avec les métaux de transition qui se sont révélés hautement efficaces en particulier dans l'induction asymétrique. Parmi ces applications, notons celles que nous appliquons dans notre laboratoire LEIMCR dans les réactions de réduction électrocatalytique des halogénures d'alkyle et d'aryles [20-31] et l'oxydation électrocatalytique des alcools [32-39]. C'est ainsi que nous nous sommes intéressés à ce type de catalyseurs pour la réduction électrocatalytique de cyclobromopentane et l'idobenzène, et l'oxydation électrocatalytique des alcools aliphatiques des chaînes courtes tels que le méthanol, l'éthanol, et l'isopropanol. Ces polymères conducteurs sont utilisés comme surfaces sur laquelle est mobilisé le catalyseur conduisant à la formation d'électrodes modifiées (**EMs**).

En continuation au troisième chapitre présentant l'élaboration des électrodes modifiées par les complexes bases de Schiff non symétriques de cuivre et de nickel (chapitre 3), nous avons inséré dans ce quatrième chapitre quelques exemples bibliographiques sur l'électrocatalyse hétérogène par les électrodes modifiées telles que celles utilisant les bases de Schiff. Ces derniers sont préparés en vue de les exploiter en électrocatalyse de la réduction des halogénures d'alkyle et l'oxydation des alcools à chaîne courte.

Par la suite, nous présenterons l'activité électrocatalytique de l'électrode modifiée de **Cu (L₂)(Py)(ClO₄)/CV** vis-à-vis l'électroréduction des halogénures d'alkyle et l'électrode modifiée **Ni(L₁)(Py)(Cl₂)/CV** vis-à-vis l'oxydation des alcools cités précédemment ainsi que l'électrocatalyse homogène des halogénures par le complexe de cuivre

IV-2-Applications des électrodes modifiées

Les polymères conducteurs électrogénérés présentent à la fois les propriétés des polymères organiques (facilité de mise en forme, bonnes propriétés mécaniques et forte résistance aux acides et aux bases) et des propriétés de semi-conducteurs grâce à leur conductivité électrique qui peut être très élevée. Dans un tel contexte, il n'est pas surprenant qu'ils suscitent un intérêt considérable tant pour la recherche académique qu'industrielle. Ces recherches débouchent sur des applications pratiques très importantes. Ces EMS électriquement actives peuvent être utilisées dans :

- La protection anticorrosion [5, 6]
- Les dispositifs électroluminescents [7]
- Le stockage de l'énergie [8,9]
- Les dispositifs électrochromes car certains polymères conducteurs changent de couleur en fonction de leur état d'oxydation [10,11]
- L'électroanalyse: à l'heure actuelle, le développement de capteurs est très en vogue et les débouchés potentiels sont énormes. Les polymères peuvent détecter certains ions tels que H⁺ (mesure du pH) [12], K⁺ [13] ou Ag⁺ [14], des vapeurs organiques [15] ou des gaz [16].
- Et en particulier dans l'électrosynthèse, synthèse stéréospécifique, et l'électrocatalyse rédox [17-19].

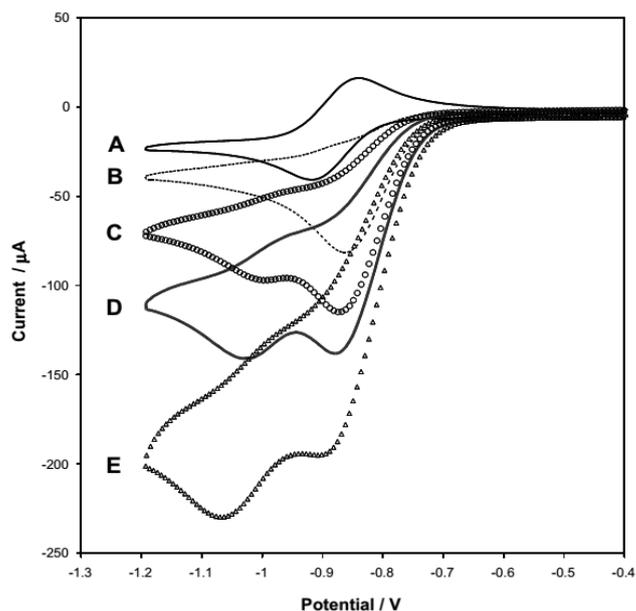
IV-2-1-La réduction électrocatalytique des halogénures d'alkyle par les complexes base de Schiff

Au cours des dernières décennies, de nombreux efforts ont été consacrés à l'étude des réactions électrocatalytiquement catalysées par des complexes de métaux de transition [20]. En particulier, les réactions de réduction électrocatalytique des halogénures organiques catalysées par des complexes métalliques ont attiré l'attention des chercheurs [20] car ils permettent d'accéder à des composés organiques précieux. La déshalogénéation catalysée par des composés organiques des métaux de transition a également été considérée comme un procédé d'élimination des polluants gênants de l'eau à usage domestique [21].

La réduction catalytique d'halogénures d'alkyles par les espèces de nickel (II) électrogénérées a long temps été un centre de recherche menée par **Dennis G. Peters et collaborateurs** [22-26]. Nous décrivons parmi ces travaux quelques exemples :

Philipp W. Raess et coll.[26] ont été étudiée la réduction électroatalytique utilisant la voltammétrie cyclique de 1-iodooctane par le nickel (I) salen électrogénéré sur l'électrode de carbone vitreux dans le diméthylformamide (figure IV.1).

Figure.IV.1 VC enregistré avec une électrode de carbone vitreux dans le DMF contenant 0,10 M TBABF₄ à une vitesse de balayage de 100 s mV⁻¹: **(A)** 2.0 mM nickel (II) salen; **(B)** 2.0 mM de nickel (II) salen et 2,0 mM 1-iodooctane; **(C)** 2.0 mM de nickel (II) et 5,0 mM 1-iodooctane; **(D)** 2,0 mM de nickel (II) salen et 10,0 mM 1-iodooctane; et **(E)** 2.0 mM nickel (II) salen et 20,0 mM 1-iodooctane. Potentiel allant de -0,4 Å -1,2V [26].



La réduction catalytique par VC de 5-chloro-2-(2,4-dichlorophenoxy)phenol (triclosan, 1) par le nickel (I) salen et de nickel (I) diéthyle salen, sur une électrode de carbone vitreux dans le DMF - 0,10 M TBABF₄, a été explorée par **Kyle N. Knust et coll.**[27].

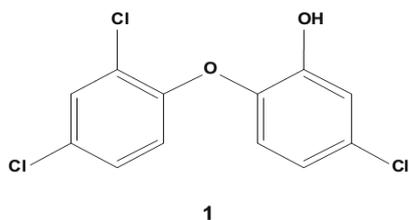
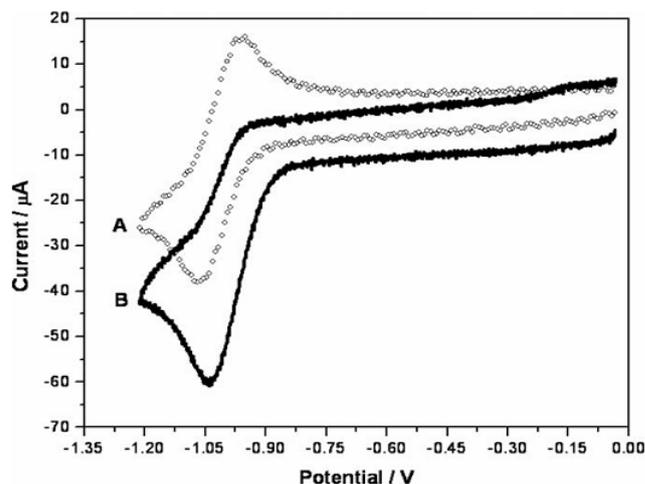


Figure.IV.2 Cyclique Voltammogrammes enregistré à une vitesse de balayage de 100 mV s^{-1} avec une électrode de carbone vitreux dans le DMF sans oxygène contenant $0,10 \text{ M}$ TBABF₄: (A) $2,0 \text{ mM}$, du nickel (II) Salen diéthyle; (B) $2,0 \text{ mM}$ de nickel (II) Salen diéthyle et $5,0 \text{ mM}$ triclosan. Potentiel allant de 0 à $1,20$ à 0 V [27].



Dernièrement dans notre laboratoire **Ourari et collaborateurs** [28, 29, 30] ont publiée plusieurs articles concernant la réduction électrocatalytiques des halogénures d'alkyles que nous présentons ci-après.

La réduction électrocatalytique homogène de 1-Idooctane par le complexe de (Ni(II) salen 4) est présenté dans la figure indiquée ci-dessous. Quand le 1-iodooctane est ajouté au système catalytique (courbes B-D, figure IV.3), le comportement VC des espèces de nickel (II) est modifiée; le courant de pic cathodique se trouve hautement exalté en raison de la réduction catalysée par les espèces nickel (I) qui, en s'interagissant avec les molécules de l'iodure d'alkyle, un phénomène catalytique est donc mis en évidence. Ainsi, le pic anodique tend progressivement à disparaître au détriment d'une augmentation importante du pic de courant cathodique attestant d'une activité catalytique. Il est à noter que la croissance de ce courant électrocatalytique semble être proportionnelle à la concentration du substrat qui est, dans ce cas, 1-iodooctane. Notons aussi que ce phénomène est également observé avec le nickel (II) Salen [28].

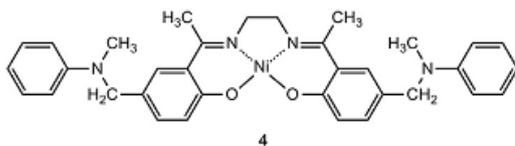
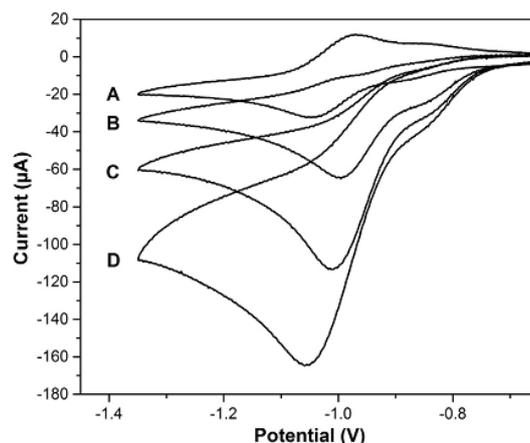


Figure IV.3: Voltamétrie cyclique a été utilisée pour étudier le comportement redox du composé **4** ainsi que la capacité de l'espèce de nickel(I) sous forme électrogénérée de **4** pour catalyser la réduction du 1-iodobutane [28].



La réduction électrocatalytique hétérogène de bromocyclopentane par une électrode de CV modifiée par un film de poly (3-Cu) dans l'acétonitrile par VC [29] présenté dans la figure IV.4 ci-dessous.

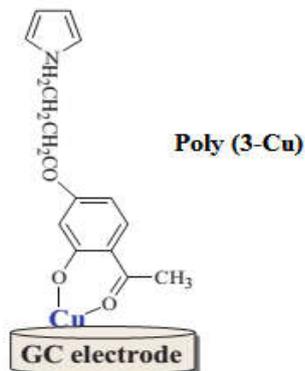
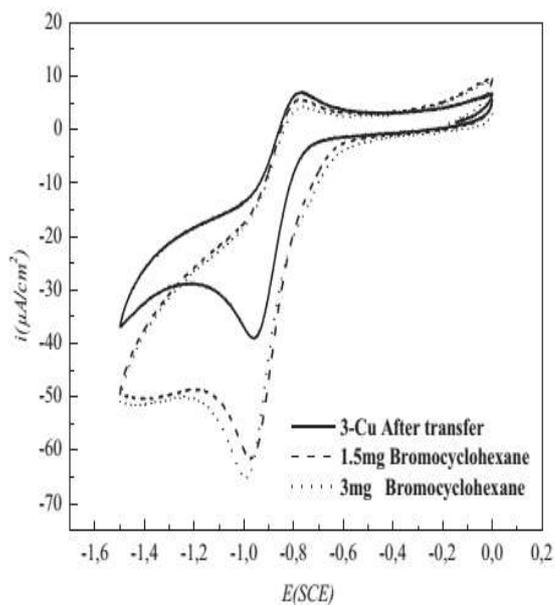


Figure IV.4: VC d'une électrode de carbone vitreux modifiée par un film de poly (3-Cu) dans l'acétonitrile + 0,1 M Bu₄NClO₄ ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$), en l'absence (ligne continue) et la présence (ligne en pointillés) de bromocyclopentane [29].



En outre, la forme électrogénérée du complexe de base de Schiff de cobalt (I) **2** a été mise en œuvre en tant que catalyseur pour la réduction électrocatalytique de 1-iododécane [30] comme montre sur la figure IV.5 ci-dessous.

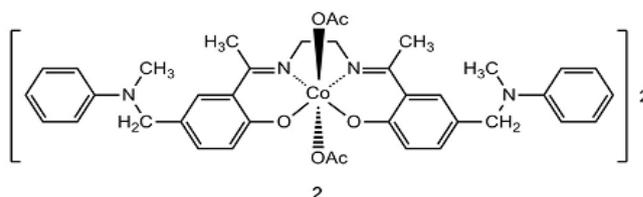
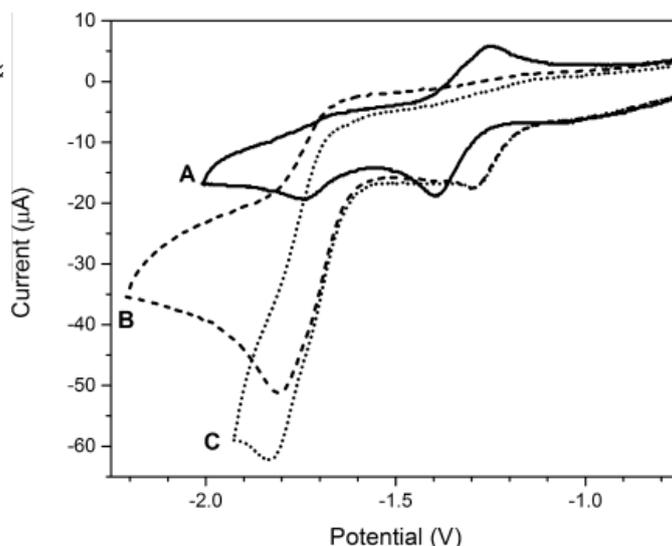


Figure.IV.5: VC enregistrés à 100 mV s^{-1} d'une solution $1,25 \text{ mM}$ de cobalt (II) base de Schiff (2) sur une électrode de CV dans le DMF contenant $0,10 \text{ M}$ TBABF₄, différents [C] de 1-iododécane: (A) pas de 1-iododécane; (B) $2,00 \text{ mM}$ 1-iododécane; (C) $5,00 \text{ mM}$ 1-iododécane. Potentiel allant: A de $0,75$ à $2,00 \text{ V/ECS}$, B de $0,75$ à $2,20 \text{ V/ECS}$, C de $0,75$ à $1,93 \text{ V/ECS}$ [30].



VI-2-1-1-Mécanisme réactionnel proposé pour la réduction électrocatalytique des halogénures d'alkyles

Le mécanisme catalytique d'un complexe métallique dans une réaction de réduction électrocatalytique des halogénures d'alkyles implique une étape d'acceptation d'électrons par le catalyseur (Réduction catalytique), suivie par la réduction du substrat par la forme réduite du catalyseur (schéma IV.1). Le catalyseur peut participer à plusieurs procédés de transfert d'électron, qui donnent lieu à la croissance d'un courant cathodique [22-26]. Dans la majorité des cas, une réduction d'un électron du substrat initie une cascade de réactions, et l'un des produits peut accepter un électron et plus (ce qui conduit à une réduction à deux électrons au total). En fonction de la structure du catalyseur, la réduction électro-catalytique des composés organiques peut impliquer la coordination du substrat (ou son fragment) au centre métallique ou d'un transfert d'électrons de la sphère externe sans liaison au substrat [20, 21].

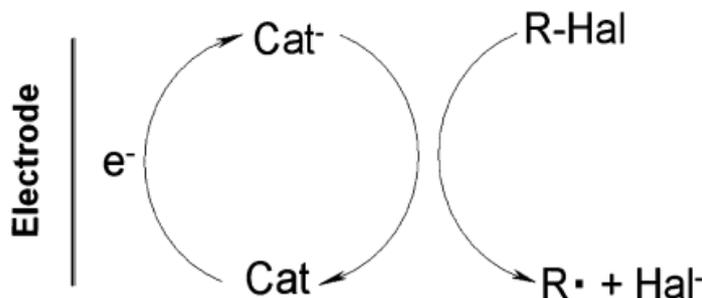


Schéma: VI.1: Cycle catalytique des composés rédox actif dans la première étape de la réduction des composés organiques halogénés [20].

IV-2-2-L'oxydation électrocatalytique des alcools par les complexes base de Schiff de nikel

Bien que l'électrochimie et les propriétés électrocatalytiques des complexes de nickel macrocycliques, les phthalocyanines, les porphyrines et la base de Schiff aient été bien étudiés dans divers solvants, peu de données existent sur leur comportement spécial et typique quand leurs électropolymérisation dans une solution alcaline. Au cours de la dernière décennie, il a été démontré que des complexes de nickel peuvent être facilement déposés sur une surface d'électrode dans des solutions alcalines pour former des électrodes modifiées stables qui catalysent l'oxydation de plusieurs substrats. Le processus d'électrodéposition typique observé avec des dérivés de nickel était d'abord étudiée par **Milczarek** [31] en utilisant un catalyseur de Ni (II)-tétrakis (3-méthoxy-4-hydroxyphényl) porphyrine comme monomère. Le film conducteur obtenu a été utilisé pour l'oxydation électrocatalytique du méthanol et d'autres alcools simples [31,32]. Par ailleurs, différents complexes de nickel tels que Ni^{II}-salen [33], Ni^{II} tétraaza complexes macrocycliques [34], ou Ni^{II}-DHS [35] ont été utilisés comme agents oxydants dans des milieux alcalins, car sont capables de former des films polymères sur les surfaces des électrodes, et les électrodes modifiées résultantes ont montré aussi des propriétés catalytiques intéressantes en direction de l'électro-oxydation des alcools à chaîne courte.

Dans ce contexte et très récemment Ourari et coll. [36, 37, 38] ont décrit une nouvelle méthode pour la synthèse des complexes base de Schiff dans l'objectif de préparer des électrodes modifiées par Cu(II)-L 6-[3'-(N-pyrrol)propoxy]-2-hydroxyacetophenone [36], Nickel(II)-DHS [37] et l'électrode à pâte de graphite [38] pour l'application dans l'oxydation électrocatalytique des alcools. L'oxydation électrochimique des alcools a été ainsi étudiée

dans une solution alcaline NaOH, en utilisant la voltammétrie cyclique et la chronoampérométrie, les figures suivantes représentent les voltammogrammes et les chronoampérométrie obtenues.

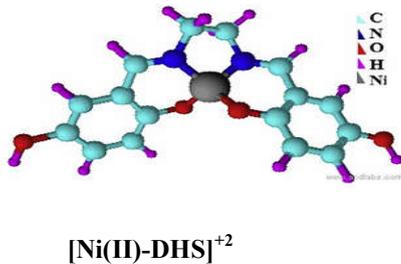


Figure IV.6 : VC (A) d'une électrode d'ITO modifiés avec Ni(II) DHS dans NaOH 0,1 M, en présence de 0,025 M de (a) méthanol; (b) l'éthanol; (c) 2-méthyl-1-propanol. (B) les courants chronoampérométriques des alcools normalisés à la modifications de l'électrode à t = 120 s vis à vis la concentration d'alcool. Vitesse de balayage 20 mV/s [37]

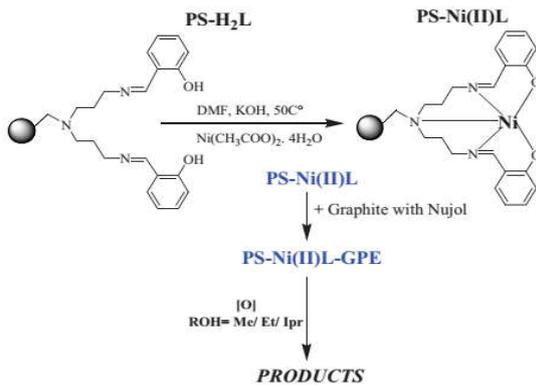
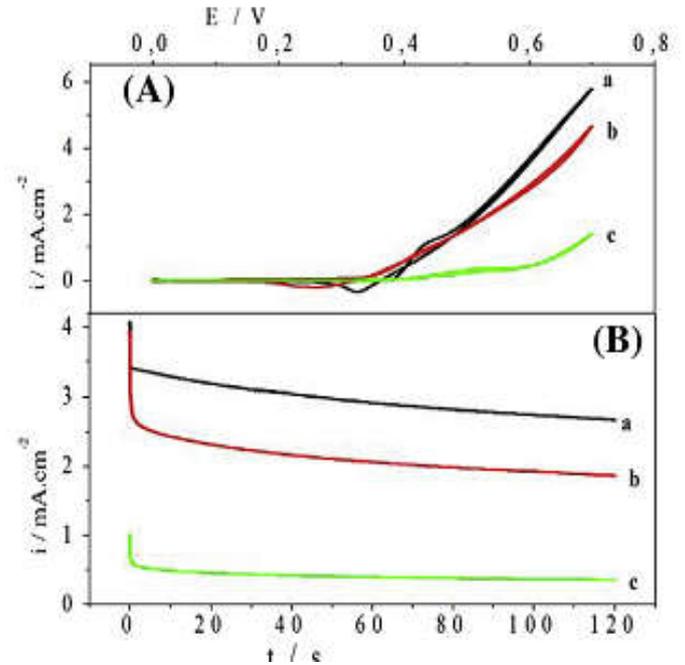
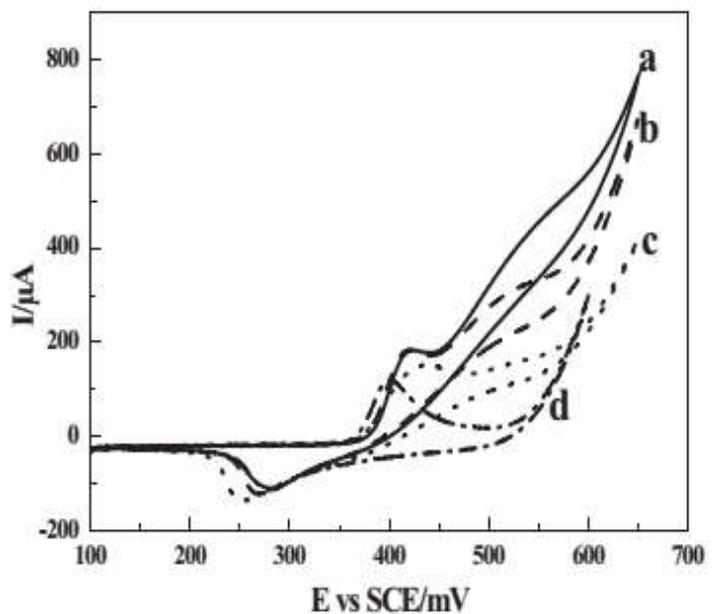


Figure IV.7(A): VC de l'électrode modifiée PS-Ni (II) LGPE, enregistrées dans solutions 0,1 M NaOH en présence de 0,1 M (a) Le méthanol, (b) Ethanol, (c) Isopropanol et (d) sans alcool à 15 mVs/1 comme vitesse de balayage [38]



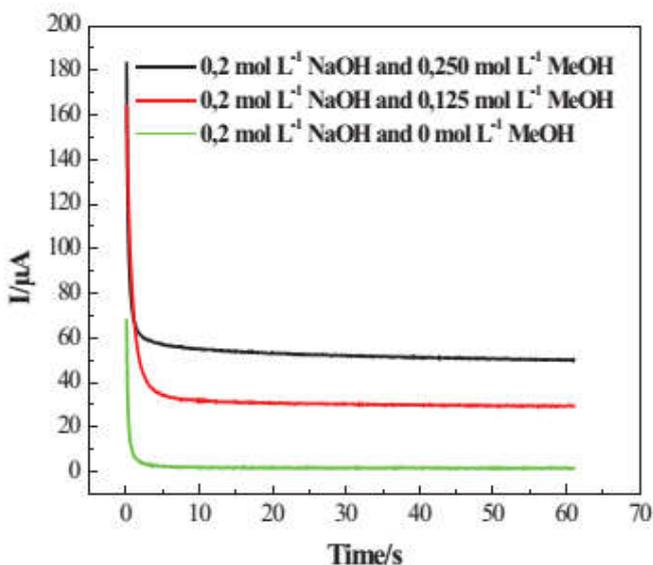


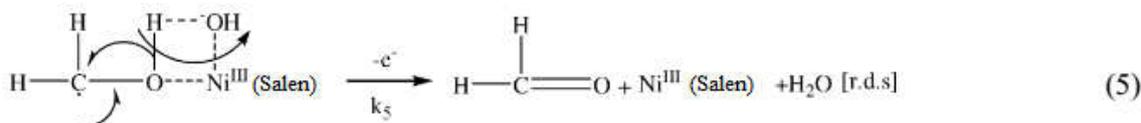
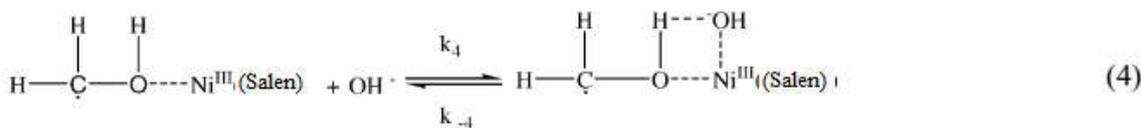
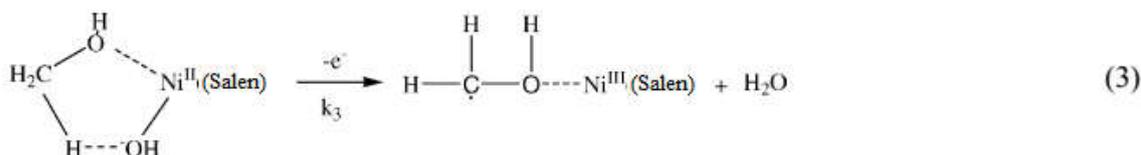
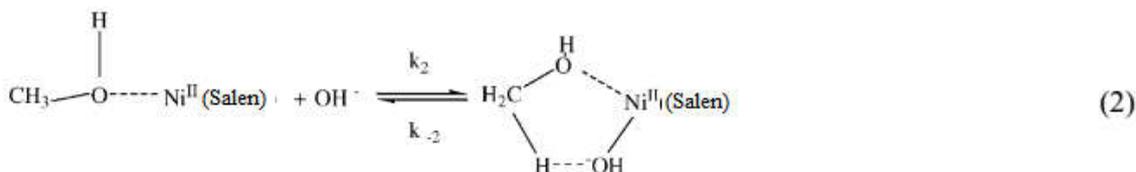
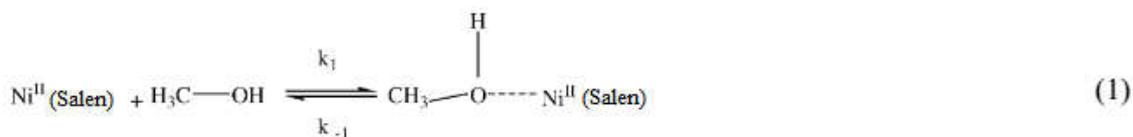
Figure.IV.8(B): Chronoampér-ogramme obtenu pour différentes concentrations d'une solution de MeOH en utilisant l'électrode modifié PS- NiII (L) –GPE [38].

VI-2-2-1-Mécanisme réactionnel proposé pour l'oxydation électrocatalytique des alcools

Le mécanisme proposé pour l'oxydation des alcools sur EM-PolyNi(II) salen doit corrélérer avec les résultats expérimentaux mentionnés ci-dessus et ceux que l'on résume dans ce qui suit, voir Schéma IV.2:

L'adsorption du méthanol sur la surface EM-PolyNi(II) salen est une étape rapide (réaction 1). Au cours de la réaction 2, un OH⁻ est adsorbé sur Ni(II) salen avec le méthanol par adsorption, après qu'un des atomes d'hydrogène du groupe -OCH₃ est déplacé au ligand OH pour former un état de transition de cinq centres (**Schéma IV.2**).

La réaction 3 représente la réaction électrochimique qui exprime un transfert d'électrons sur Ni(II) (OH)-salen du méthanol adsorbé comme un état de transition de cinq centres [39], le Ni(II)-salen est oxydé en Ni(III)-salen, qui peut alors déplacer 1 mole de H₂O dans la solution. Roslonek et Taraszewska [40] ont indiqué que le processus d'oxydation se déroule par l'intermédiaire d'une chaîne d'échanges d'électrons à travers le film, nommé "sauts d'électrons". La réaction 4 est l'adsorption de OH⁻ sur Ni(III)-salen avec du méthanol adsorbé et l'abstraction d'hydrogène et les complexes de Ni changeant de Ni(III)-salen à Ni(II)-salen via un état de transition de quatre centres [40].



En outre les réactions théoriquement possible

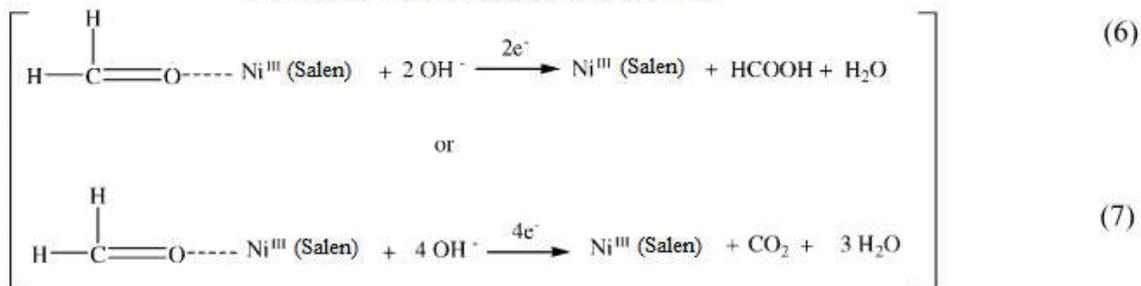


Schéma IV.2 : Le mécanisme pour l'oxydation des alcools sur l'électrode modifiée par le PolyNi(II) salen proposé par **Shyh-Jiun Liu** [39].

Le transfert de deuxième électrons en réaction 5 est l'étape déterminante de la vitesse de la production de formaldéhyde adsorbé sur les formes oxydées du centre électrocatalytique actif [(CH3CHO) Ni(II)-salen] et H2O, un transfert d'électrons et l'abstraction d'hydrogène du groupe OH⁻ simultanément par les espèces Ni(II)-OH⁻-salen via un état de transition de quatre centres. En outre le formaldéhyde produit en réaction 5 pourrait éventuellement être oxydé par l'une des réactions rapides 6 ou 7. Les produits finaux théoriques du mécanisme de

réaction d'oxydation du méthanol proposé sont le formaldéhyde, l'acide formique et l'anhydride carbonique, avec un total de 2e-, 4e- ou 6e- par une molécule de méthanol consommée; pendant ce temps, Ni(III)-salen retourne à l'état initial en vue d'entamer un nouveau cycle catalytique Ni(II)-salen.

VI-3-Résultats et discussion

Dans ce chapitre, nous allons décrire, d'une part la réduction électrocatalytique des halogénures tels que le bromocyclopentane et l'iodobenzane et d'autre part l'oxydation électrocatalytique des alcools aliphatiques de chaîne courte comme le méthanol, l'éthanol et l'isopropanol en utilisant les électrodes modifiées préparées et tenter de rendre compte des résultats inclus dans le chapitre 3.

L'étude électrochimique par voltammétrie cyclique des réactions catalytiques a été réalisée dans un milieu organique (DMF +TBAP) ou dans un milieu alcalin (0.1 M NaOH, pH= 11) dans une cellule à un seul compartiment dotée de 3 électrodes conventionnelles. L'électrode de travail est l'électrode modifiée $\text{Cu}(\text{L}_2)(\text{Py})(\text{ClO}_4)/\text{CV}$ ou $\text{Ni}(\text{L}_1)(\text{Pr})(\text{Py})(\text{Cl}_2)/\text{CV}$ que nous avons préparé, l'électrode auxiliaire est un fil de platine et comme électrode de référence nous avons utilisé une électrode au calomel saturé (ECS).

IV-3-1-Electrocatalyse homogène et hétérogène des halogénures par le complexe de $\text{Cu}(\text{L}_2)(\text{Py})(\text{ClO}_4)$ et son EM poly- $\text{Cu}(\text{L}_2)(\text{Py})(\text{ClO}_4)/\text{CV}$.

IV-3-1-1-Réduction du bromocyclopentane et de l'iodobenzène

Les complexes de métaux de transition ont été très étudiés comme catalyseurs pour la réduction et l'oxydation en synthèse des composés organiques [22]. Ainsi, les composés contenant des liaisons du type C-X (X : halogène) peuvent être directement électro-réduit, les produits résultants via couplage par radical-alkyle est associé à l'abstraction d'un proton à partir de la molécule du solvant de la réaction pour la réduction du substrat [23]. Parmi les exemples les plus étudiés, on peut citer l'électroréduction du bromooctane en utilisant un complexe de nickel [24] qui génère, in situ, les espèces nickel(I)-salen jouant le rôle de catalyseur. Ce processus électrochimique conduit à la formation du radical n-octyl qui sera

ensuite impliqué dans trois réactions: (1) réaction de couplage donnant n-hexadecane; (2) l'abstraction d'un atome d'hydrogène à partir de la molécule du solvant (DMF) en vue de produire le n-octane; (3) réaction de dismutation conduisant aux n-octane et 1-octène [24].

VI-3-1-1-A-Catalyse homogène

Le film électropolymérisé sous la forme **poly-(Cu(L₂)(Py)(ClO₄))** et sa forme monomérique se sont révélés fortement efficaces pour la réduction électrocatalytique des composés halogénés que ce soit en série aliphatique ou en série aromatique tels que le bromocyclopentane et l'iodobenzène en milieux homogène et hétérogène. Ainsi, le cyclovoltammogramme obtenu en phase homogène est présenté dans la **figure IV.9.A**. Ce dernier montre bien une importante exaltation du pic de réduction i_{pc} (pic cathodique) dans des conditions catalytiques lors de l'utilisation du centre métallique comme catalyseur Cu(II). Ce phénomène électrocatalytique a été testé par des espèces Cu(I) en utilisant le bromocyclopentane comme substrat. Ceci est en bon accord avec un processus électrocatalytique. La réaction observée dans ce processus réactionnel ne peut pas être imputée à un processus de réduction direct du bromocyclopentane puisque les réactions chimiques impliquées sont produites à des potentiels plus cathodiques et dans les mêmes conditions expérimentales. Ainsi, en l'absence du catalyseur, le bromocyclopentane est électroréduit à une valeur de potentiel de -2.5V/ECS alors qu'en présence du catalyseur, sa réduction se produit plutôt aux très faibles valeurs de potentiels (-0.95V/ECS). La différence entre les deux valeurs de potentiels correspond à un gain significatif en potentiel (énergie) qui est estimée à $\Delta E_p = -1.55$ V. Ceci atteste qu'un important effet électrocatalytique peut être observé pour les courants de pic enregistrés dans les conditions catalytiques fonctionnant avec un couple rédox Cu(II)-L/Cu(I)-L comme cela est illustré dans la figure (Fig. VI.B) [25].

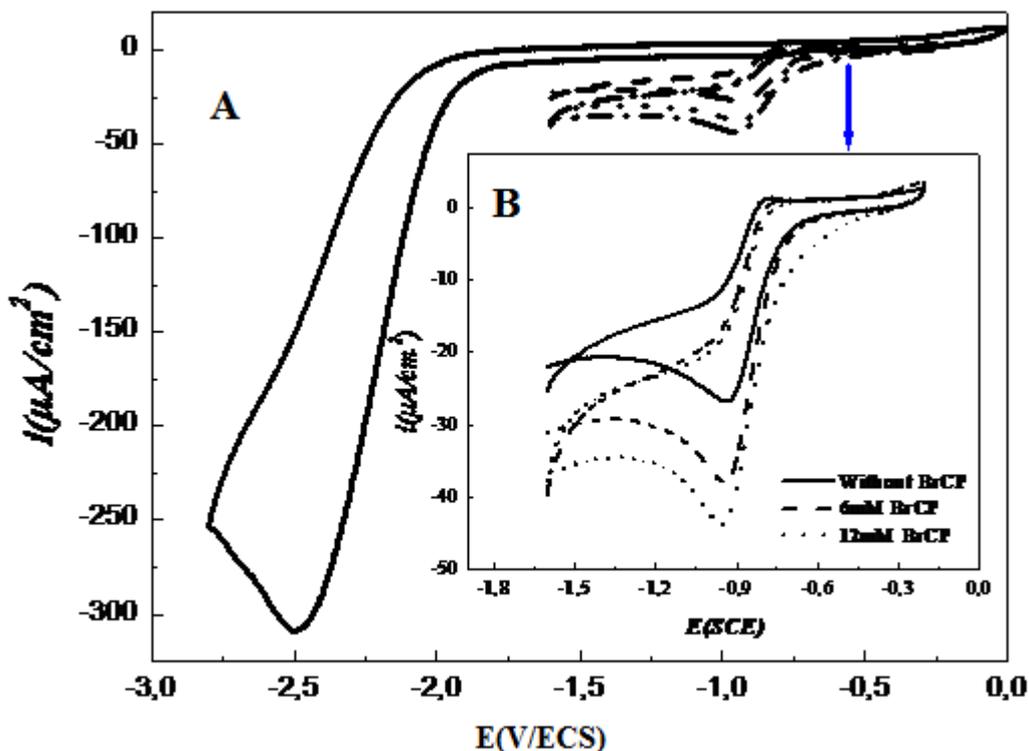


Figure IV.9: Voltammogrammes cycliques, enregistrés à 100 mV s^{-1} pour l'électroréduction de bromocyclopentane sur CV-électrode dans des solutions de DMF contenant $0,1 \text{ TBAP}$ en phase homogène.

VI-3-1-1-B-Catalyse hétérogène

VI-3-1-1-B-a-Effet de la concentration

Aussi, les films électrodéposés à partir des nos complexes de métaux de transition tel que le poly-($\text{Cu}(\text{L}_2)(\text{Py})(\text{ClO}_4)$) se sont révélés efficaces pour la réduction électrocatalytique du bromocyclopentane et de l'iodobenzène. Les cyclovoltammogrammes obtenus sur des électrodes de carbone vitreux, recouvertes par un film de polymère type poly($\text{Cu}(\text{L}_2)(\text{Py})(\text{ClO}_4)$), électrosynthétisé à partir d'une solution de DMF sont illustrés dans la Figure IV.10 A and B. Il est à noter que les mêmes remarques sont également observées et confirment la présence d'une activité électrocatalytique significative en utilisant les électrodes modifiées en catalyse hétérogène.

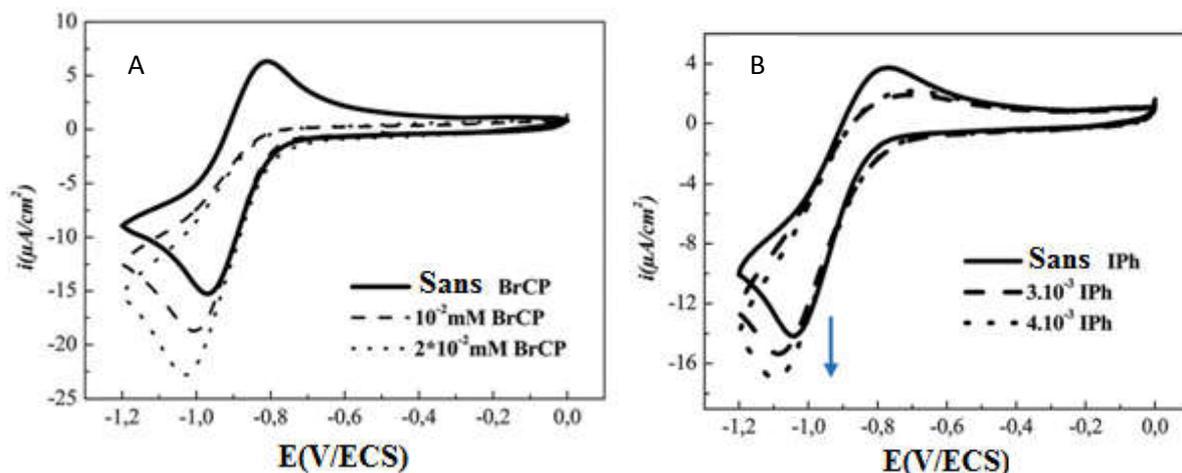


Figure VI.10 : Voltammogrammes cycliques, enregistrés à 100 mV s^{-1} dans des solutions de DMF contenant 0,1 M TBAP en phase hétérogène, (A) pour l'électroréduction de bromocyclopentane sur électrode modifiée de [poly-(Cu(L₂)(Py)(ClO₄)]/CV. (B) pour l'électroréduction de l'iodobenzène sur électrode modifiée de [poly-(Cu(L₂)(Py)(ClO₄)]/CV.

VI-3-1-1-B-b- L'effet de la vitesse

La Figure IV.11 montre bien l'effet de la vitesse de balayage lors de l'électroréduction de l'iodobenzène. Dans ce cas, il est clairement établi qu'il y a présence d'une nette augmentation des courants de pics i_{pa} et i_{pc} appartenant au système rédox Cu(II)-L/Cu(I)-L et ce, au fur et à mesure la vitesse de balayage augmente, on observe une croissance dans les courants de pics attestant d'un phénomène catalytique. Ainsi, ces voltammogrammes ont été enregistrés en présence de 5×10^{-3} M en iodobenzène en utilisant un film du poly-(Cu(L₂)(Py)(ClO₄)) comme électrode modifiée. Cette figure montre que l'augmentation de la vitesse de balayage induit un déplacement du potentiel d'électroréduction de l'iodobenzène. Notons que ces valeurs de potentiels se trouvent déplacées vers les potentiels les plus cathodiques suggérant que ce comportement électrocatalytique est en parfait accord avec un processus électrochimique lent pour une réaction de réduction de l'iodobenzène en phase hétérogène et ce, en utilisant une électrode modifiée comme film de polymère électrodéposé à partir du monomère Cu(L₂)(Py)(ClO₄).

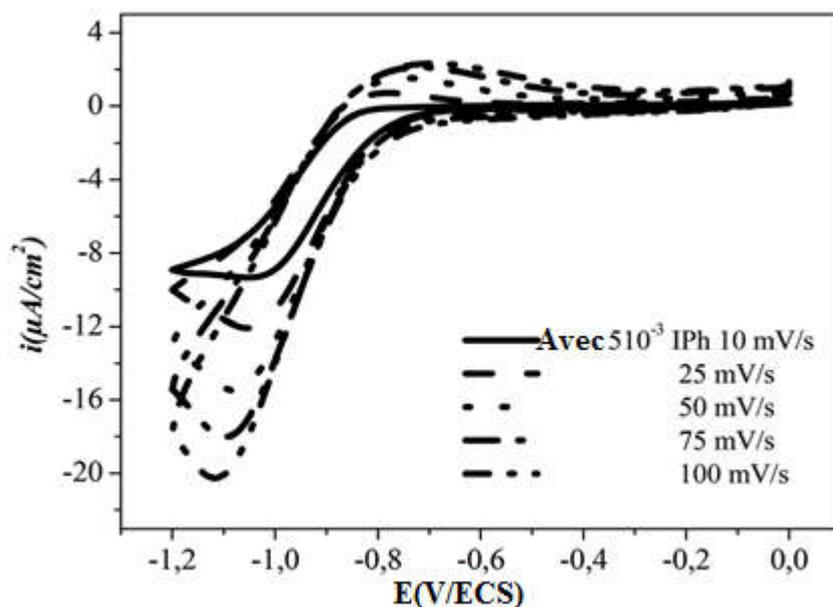


Figure IV.11 Cyclovoltammogramme de poly- [Cu (L) (Py) (ClO₄)] enregistré, en présence de 5 M de 10^{-3} d'iodobenzène à différentes vitesses de balayage: 10, 25, 50, 75, 100 mV s⁻¹.

Dans notre cas, la réduction électrocatalytique de l'halogénure d'alkyle conduit probablement à la production d'un dimère le dicyclopentyle avec un bon rendement lorsqu'il s'agit du bromocyclopentane comme substrat (voie 1), cycloalkane (voie 2) et cycloalkène (voie 3) [26]. Ces processus contribuent avec de faibles rendements que ce soit via dismutation donnant simultanément l'alcane et l'alcène ou via l'abstraction d'un atome d'hydrogène à partir de la molécule du solvant par l'action d'un radical alkyle (Schéma VI.3).

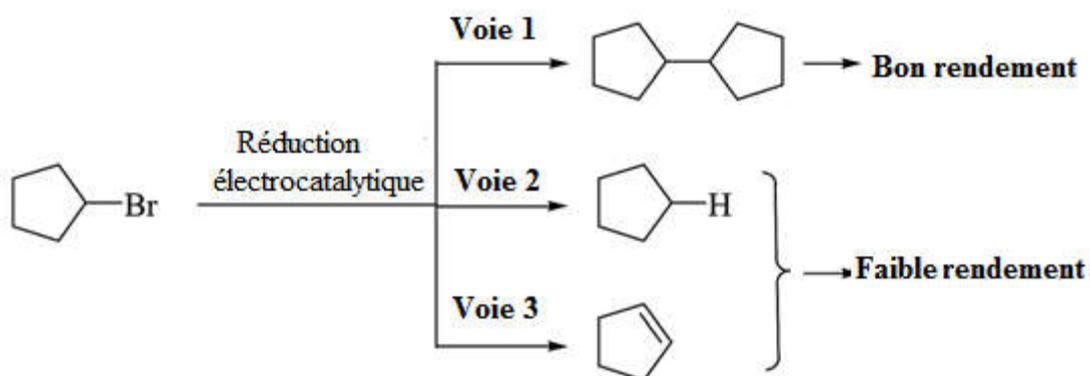
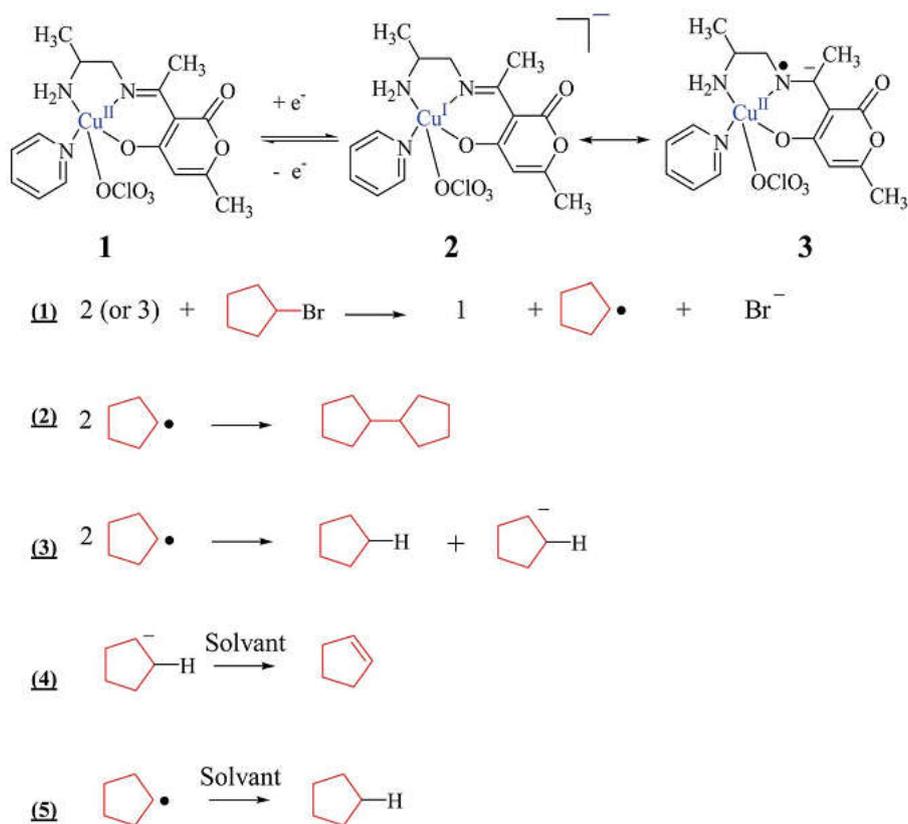


Schéma IV.3: Rendements proposés pour électroréduction de bromocyclopentane.

VI-3-1-1-B-d-Mécanisme proposé pour l'électro-réduction de cyclobromopentane

Le schéma IV.4 présente une formulation d'un mécanisme réactionnel où il on montre les différentes étapes réactionnelles dans lesquelles sont impliquées des effets donneurs de protons qui semblent gouverner ces réactions de réductions d'alkyles monohalogénés. Ces processus chimiques prennent en ligne de considération la possibilité de réduire électrochimiquement les liaisons type C-X par un simple transfert monoélectronique à partir du complexe de cuivre qui offre en plus un chemin réactionnel pouvant alkyler la liaison iminique (C=N) via espèces de cuivre (II) et ce, au cours du processus électrochimique. Ces faits peuvent être clairement résumés dans le schéma mécanistique proposé par **P. W. Raess et al.** (Schéma 3) [26].



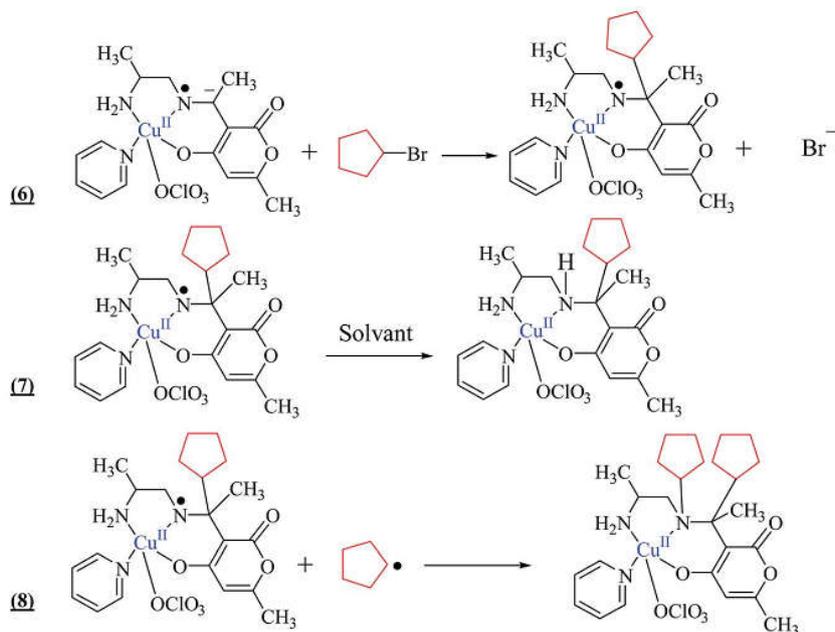


Schéma IV.4: Mécanisme de l'électroréduction de bromocyclopentane proposé par **P.W. Raess et al.**

Le schéma VI.5 fournit une séquence de chemins réactionnels du complexe de cuivre (II) exhibant la catalyse de la réduction de l'iodobenzène proposé par **PC Gach et al.** [41].

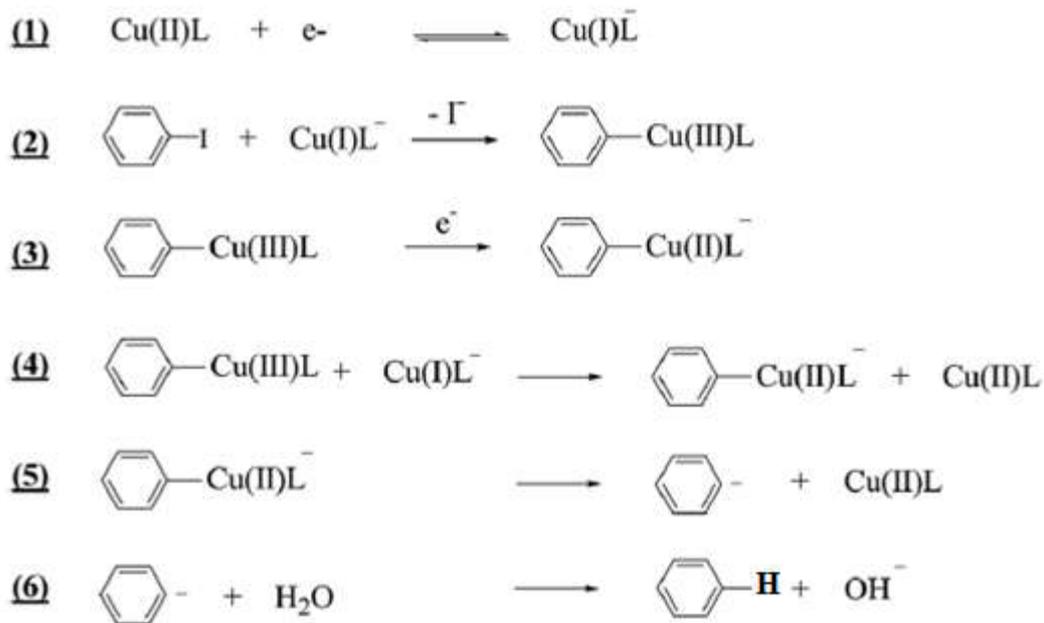


Schéma IV.5: Mécanisme d'électroréduction de l'iodobenzène proposé par **PC Gach et al.**

VI-3-1-1-B-e-Chronoampèremétrie

Les résultats de la chronoampérométrie obtenus pour les deux concentrations en solutions d'iodobenzène en utilisant le poly-Cu(L₂)(Py)(ClO₄)/CV. Ces résultats sont montrés dans la Fig. IV.12. Notons que cette technique peut être utilisée pour pouvoir estimer la constante de vitesse catalytique, k_h pour la réaction entre les molécules de l'iodobenzène et le poly-Cu(L)(Py)(ClO₄) selon la méthode de Galus [42].

$$I_c/I_L = \gamma^{1/2} \left[\sqrt{\pi} \operatorname{erf} \sqrt{\gamma} + \frac{\exp -\gamma}{\sqrt{\gamma}} \right] \quad (1)$$

$$I_c/I_L = \gamma^{1/2} \pi^{1/2} = \pi^{1/2} (k_h C_b t)^{1/2} \quad (2)$$

Quand I_c est le courant électrocatalytique produit par l'iodobenzène et le catalyseur poly-Cu(L₁)(Py)(ClO₄), I_L est le courant limite dans l'absence de l'iodobenzène et $\gamma = \frac{1}{4} k_h C_b t$ (C_b : est la masse du volume exprimant la concentration de l'iodobenzène) représente l'argument de la fonction d'erreur. Dans les cas où il dépasse deux (2), la fonction d'erreur est presque égale à l'unité (1) et par voie de conséquence, l'équation 1, indiquée plus-haut peut être réduite à l'équation (2) où t est le temps est exprimé en secondes.

Cette équation peut être utilisée dans les calculs de la constante de vitesse du processus catalytique k_h , en se basant sur la pente de I_c/I_L et ce, en fonction du tracé de $t^{1/2}$. k_h peut donc être obtenu pour un substrat comme l'iodobenzène ayant des concentrations prises à partir des valeurs de la pente. Ainsi, une valeur moyenne pour k_h a été trouvée égale à $k_h = 0.48 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Cette valeur explique aussi l'allure fine du pic catalytique qui explique la réduction électrocatalytique de l'iodobenzène à la surface de l'électrode modifiée par le film de poly-Cu(L₂)(Py)(ClO₄).

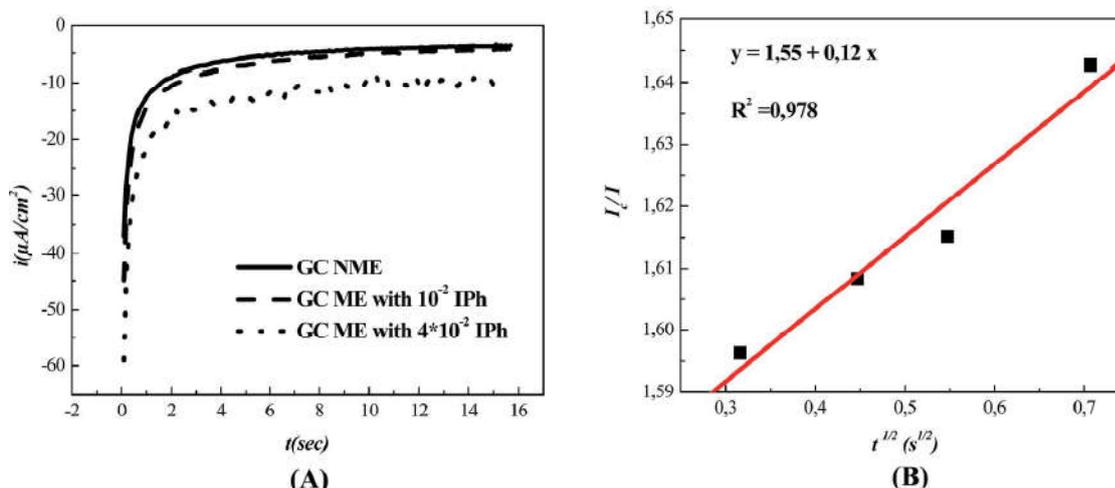


Figure IV.12: Chronoamperograms obtenus pour deux concentrations de solutions iodobenzéniques utilisant électrode modifiée Cu (L₁) (Py) (ClO₄)/CV (A); pente de I_C / I_L vs $T^{1/2}$ parcelle (B).

VI-3-2-Electrocatalyse hétérogène des alcools par l'électrode modifiée le poly-Ni (L₁)(Py) (Cl₂)/CV.

L'oxydation directe des alcools présentant plusieurs avantages comme l'augmentation de leurs efficacités, haute sélectivité du matériau d'électrode minimisant les effets d'interférence susceptibles d'être obtenus à partir d'autres fuels organiques [43]. Par comparaison à d'autres molécules comme l'éthanol, le méthanol paraît comme le bon candidat pour ses avantages significatifs induisant une haute sélectivité en particulier vis-à-vis de la formation du dioxyde de carbone CO₂ [44,45]. Pour ce qui est des complexes de nickel qui sont impliqués dans la fabrication des électrodes modifiées, ils sont largement utilisés dans les réactions catalysant l'oxydation des alcools comme par exemple l'oxydation du méthanol [46]. Les complexes de nickel sont utilement synthétisés pour concevoir de nouveaux catalyseurs en direction de l'oxydation des alcools [47].

VI-3-2-1-Electroxydation du méthanol sur l'électrode modifiée poly-[Ni (L₁) (Py) (Cl₂)]/CV

Dans les temps qui courent, le méthanol est communément connu comme une matière prometteuse dans les recherches des « fuel cells » et ses applications. A ce stade, il est évident que la recherche de nouvelles sources d'énergie pour le stockage d'hydrogène moléculaire constitue un des objectifs les plus importants pour la vie quotidienne de l'être humain. A cet effet, il nous paraît utile de mettre l'accent sur les divers avantages liés à cette recherche comme l'efficacité élevée, faibles effets de pollution de l'environnement et néanmoins l'échappement de l'hydrogène conduirait à la formation de l'eau [48- 52].

La Figure IV.13 montre le cyclovoltammogramme obtenu à partir d'un dépôt d'un film de poly-[Ni (L₁) (Py) (Cl₂)]/CV comme électrode modifiée. Cette électrode a été placée dans une cellule électrochimique contenant une solution 0.1 M NaOH. Ainsi, la concentration du méthanol a été variée dans la gamme allant de 0.025 à 10 M. Dans ce cas, il peut être clairement observé que la vague anodique (a_{ox}) disparaît pratiquement aux concentrations les plus élevées notamment celles supérieures à 0.25 M. En plus, le i_{cata} catalytique observé à +0.700 V exhibe un déplacement modéré associé à une augmentation graduelle de courant de pic. La vague cathodique de retour (a_{red}) montre un comportement similaire à celui déjà décrit plus-haut. Ainsi, aux hautes concentrations, il semble que tous les sites catalytiques de Ni(III)-L se trouvant dans le film de l'électrode modifiée sont systématiquement réduits par des molécules de l'alcool utilisé comme substrat comme cela a été discuté dans la littérature [35]. Ceci est en accord avec l'interaction des molécules du méthanol avec les sites électrocatalytiques indiquant l'étape limitante du mécanisme régissant cette réaction d'oxydation. Ceci peut être considéré comme une explication pour la disparition totale des deux courants (a) et (a') [53].

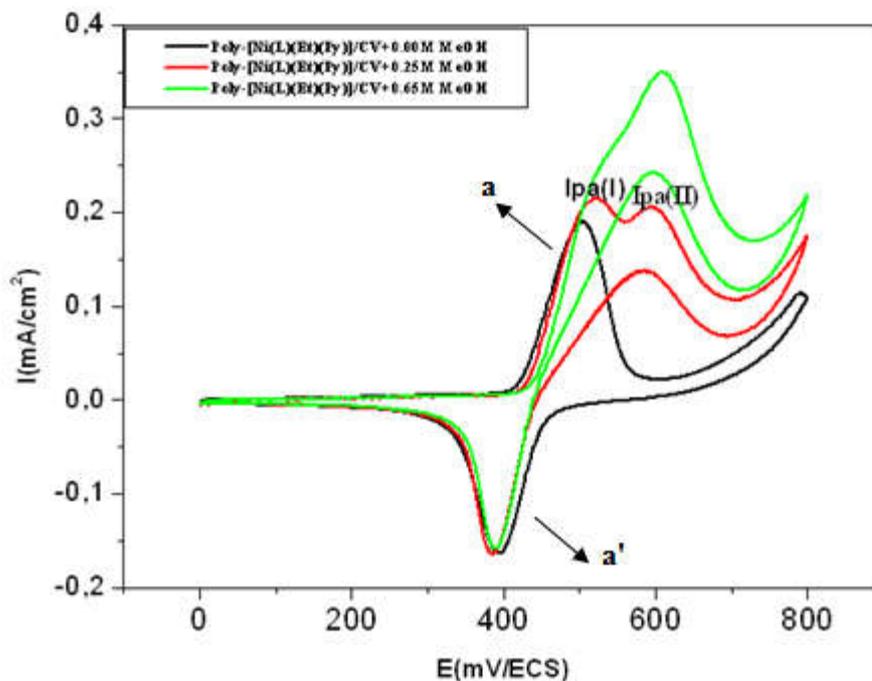


Figure IV.13 : Courbes voltamétriques d'oxydation de méthanol sur une électrode de poly- $[\text{Ni}(\text{L}_1)(\text{Py})(\text{Cl}_2)]/\text{CV}$ à vitesse de balayage de 100mVs^{-1} dans une solution de NaOH $0,1\text{ M}$ contenant différentes concentrations de méthanol comme suit: 0 M ; 1.25M ; 10M .

VI-3-2-1-A-L'effet de concentration de méthanol

A la vitesse de balayage de 100 mVs^{-1} , la figure IV.14 ci-dessous montre les différentes courbes de voltammétrie cyclique enregistrées avec notre électrode modifiée **poly- $[\text{Ni}(\text{L}_1)(\text{Py})(\text{Cl}_2)]/\text{CV}$** en variant les concentrations du méthanol de 0.025 à 10 M . Là, on observe à faible concentration l'apparition de deux vagues de potentiels (E_{paI} , E_{paII}), exprimant l'oxydation du méthanol en deux zones deux potentiels alors que à de fortes concentrations du méthanol, on n'observe que la première vague E_{paI} qui a tendance à disparaître au détriment de la seconde. Ce déplacement de potentiel d'oxydation du méthanol peut être expliqué par une résistance plus élevée qui s'oppose au transfert électronique entre les sites de Ni(II)-L dans la matrice polymérique et ce, en raison de l'adsorption des molécules de méthanol aux centres métalliques Ni(II)-L . Dans ce cas, nous pouvons noter qu'au fur et à mesure que la concentration du méthanol augmente, les courants de pic augmentent linéairement avec la concentration de ce substrat jusqu'à la valeur 10 M qui correspond l'apparition d'un palier qui

pourrait être attribué à la saturation des sites catalytiques sur la surface de l'électrode modifiée [37, 38].

Durant le processus catalytique lors de la réaction d'oxydation du méthanol sur l'EM, on observe la disparition graduelle de la vague d'oxydation I_{paII} au détriment de celle notée I_{paI} . Ceci montre bien que les espèces Ox de nickel subissent une réaction chimique rendant la réaction non réversible. On peut dire que la formation de poly-[Ni(OH)₂ (L) (Py) (Cl₂)] sur la surface joue un rôle de catalyseur vis-à-vis de l'oxydation du méthanol selon le mécanisme réactionnelle suivant:

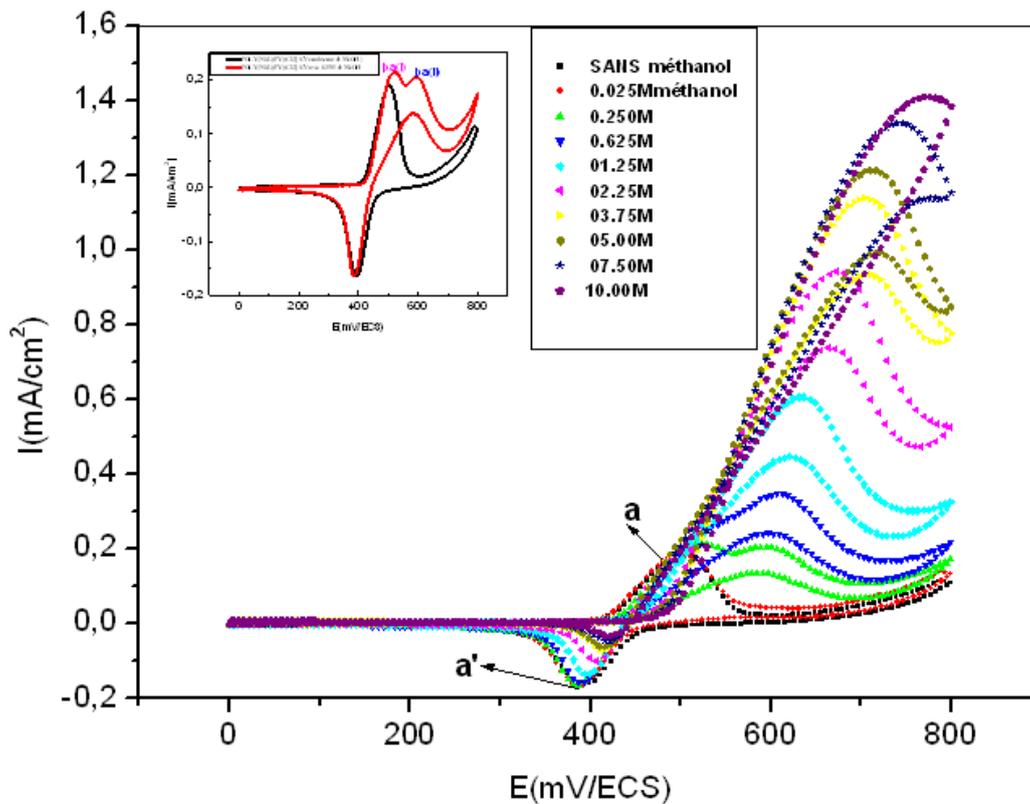
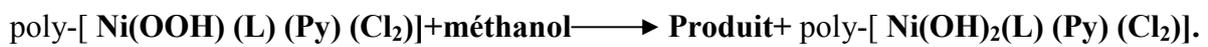
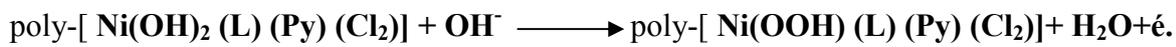


Figure IV.14 : Courbes voltamétriques d'oxydation de méthanol sur une électrode de poly-[Ni (L₁) (Py) (Cl₂)]/CV à vitesse de balayage de 100mVs⁻¹ dans une solution de NaOH 2.10⁻¹M contenant différents concentrations de méthanol comme suit: 0 M; 0.025M; 0.25 M; 0.625 M; 1.25M; 2.5M; 3.75M ; 5M ; 7,5M ; 10M.

VI-3-2-2-Electroxydation de l'éthanol sur l'électrode modifiée de poly-[Ni (L) (Py) (Cl₂)₃]/CV

De la même manière, nous avons effectué l'oxydation électrocatalytique de l'éthanol sur l'électrode modifiée **poly-[Ni (L₁) (Py) (Cl₂)]/CV** dans une solution de NaOH 0.1M en opérant à une vitesse de balayage de 100 mV/s. Quant au balayage des valeurs de potentiels, la gamme investiguée varie de 0 à 0.8 V/ECS. La figure suivante montre l'effet catalytique de l'électrode modifiée en absence et en présence de l'éthanol. Sur ces voltammogrammes, nous observons le même phénomène que enregistré pour le méthanol. La Fig.IV.15 (courbe noire) représente la réponse électrochimique de l'électrode modifiée dans la solution alcaline (0.1 M NaOH) en absence d'éthanol. Dans ce cas, on note l'apparition d'un couple rédox Ni(II)-L/Ni(III)-L dont les valeurs de courants de pic sont $I_{pa} = 180$ et $I_{pc} = 120$ mA/cm² respectivement.

La Fig.IV.15 (courbe verte) représente la réponse électrochimique de l'électrode modifiée **poly-[Ni (L₁) (Py) (Cl₂)]/CV** en présence de 0.172 M d'éthanol à une vitesse de balayage de 100 mVs⁻¹. Cette courbe montre un pic anodique (I_{paI}) suivi par un autre pic (I_{paII}) plus intense au balayage aller, alors qu'au balayage retour, on observe seulement un pic cathodique (I_{pcI}) de même intensité que celle enregistrée par l'électrode **poly-[Ni (L₁) (Py) (Cl₂)]/CV** en l'absence de l'éthanol. Ceci peut être attribué à la régénération des sites catalytiques de Ni(II) en suggérant une cinétique élevée de la réaction de désorption du produit oxydée sur ces sites catalytiques. Ainsi, il est possible de considérer que l'agent modificateur **poly-[Ni(OH)(L₁) (Py) (Cl₂)]/CV** se trouvant à la surface de l'électrode joue le rôle d'un catalyseur pour l'oxydation d'éthanol en solution alcaline. En outre, l'oxydation d'éthanol se produit également dans deux zones de potentiels. La première correspond à la formation des espèces Ni(III)-L exhibant un courant de pic (I_{paI}) qui sont responsables de la réaction avec les molécules d'éthanol. Ceci est en accord avec un mécanisme EC selon la littérature [35, 37, 38]. Dans la seconde région de potentiels, la réaction d'oxydation du d'éthanol est associée à l'apparition d'une nouvelle vague le courant montrant un courant de pic (I_{paII}) et située à des potentiels plus élevés.

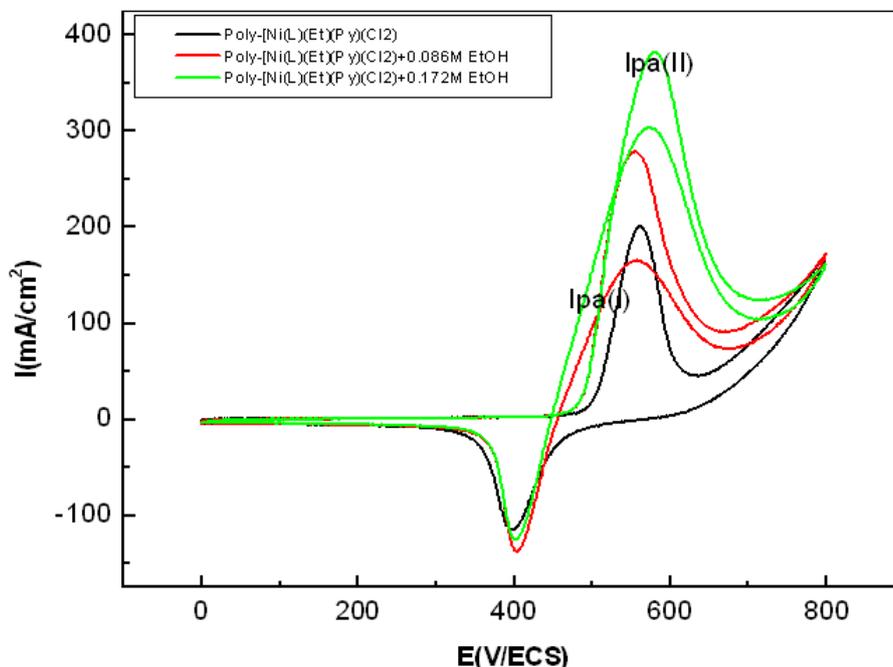


Figure IV.15: Courbes voltammétrique d'oxydation d'éthanol sur l'électrode modifiée de poly-[Ni (L) (Py) (Cl₂)]/CV à une vitesse de balayage de 100 mVs⁻¹ dans une solution de NaOH 0,1 M contenant l'éthanol à différentes concentrations: 0 M; 0,172 M; 0,86 M; 1,72 M.

VI-3-2-2-A-L'effet de concentration d'éthanol

L'effet de concentration d'éthanol sur l'électrode de carbone vitreux modifiée par des films de poly-[Ni (L₁) (Py) (Cl₂)] a été examinée pour les concentrations de 0,0172 M à 5,16 M comme cela est illustré sur la figure IV.16 suivante. Sur cette figure, nous observons que l'effet catalytique de la réaction électrochimique d'oxydation des molécules d'éthanol apparaît même à faible concentration. Par conséquent, l'augmentation de pic anodique de couple rédox (Ni(II)-L/Ni(II)-L) et l'apparition de la deuxième vague d'oxydation de l'éthanol dès la première addition (0,0172M). Ainsi, on observe à faible concentration l'apparition de deux vagues de potentiels (E_{paI}, E_{paII}), exprimant l'oxydation de l'éthanol en deux zones de potentiels. Aux fortes concentrations du méthanol, nous notons que la première vague E_{paI} a tendance de disparaître au profit de la seconde. Ceci est également accompagné d'un déplacement des potentiels d'oxydation des molécules d'éthanol. Un tel glissement des potentiels peut être expliqué par une résistance plus élevée au transfert électronique entre les

sites Ni(II)-L dans la matrice polymérique et ce, en raison de l'adsorption des molécules d'éthanol sur les centres métalliques Ni(II)-L. Dans ce cas, nous notons qu'au fur et à mesure que la concentration de l'éthanol augmente, les courants de pic augmentent linéairement avec la concentration du substrat jusqu'à la valeur 3,14 M qui correspond l'apparition d'une diminution de courant de pic I_{pa} qui peut être assignée à la saturation des sites catalytiques de l'électrode modifiée [37, 38]. Durant le processus catalytique d'oxydation d'éthanol sur l'EM, on observe la disparition graduelle de la vague d'oxydation I_{paII} au détriment de celle de l'oxydation, ce qui montre bien que les espèces Ox de nickel, présentes dans le film de poly-[Ni(OH)₂ (L₁) (Py) (Cl₂)] (électrode modifiée), subissent une réaction chimique rendant le processus électrochimique non réversible comme il est indiqué dans le mécanisme réactionnel suivant.

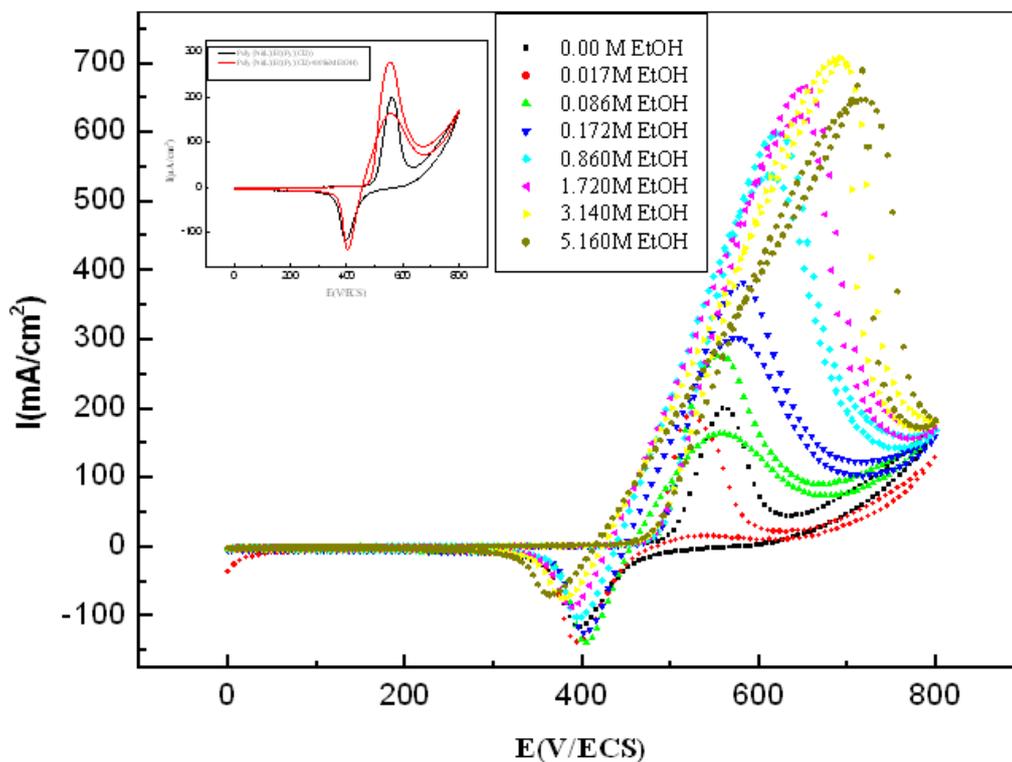
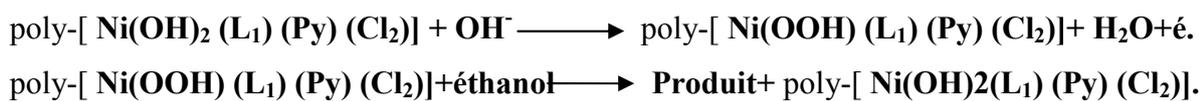
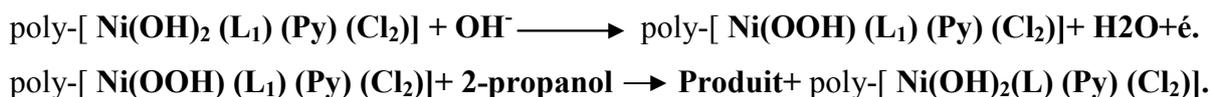


Figure IV.16: Courbes voltamétriques d'oxydation d'éthanol sur une électrode modifiée poly-[Ni (L₁)(Py)(Cl₂)]/CV à vitesse de balayage de 100mVs⁻¹ dans une solution de NaOH 0,1 M contenant du méthanol comme suit: 0 M; 0.0172M; 0.086M; 0.172M; 0.86M; 1.72M; 3.14M, 5.16M.

VI-3-2-3-Electroxydation d'isoprpanol sur l'électrode de poly-[Ni (L₁)(Py) (Cl₂)]/CV

L'électrode modifiée obtenue comme films de **poly-[Ni (L₁)(Py)(Cl₂)]/CV** a été testée pour évaluer l'activité électrocatalytique vis-à-vis de la réaction d'oxydation du propanol-2 en utilisant la voltammétrie cyclique. Ainsi, des voltammogrammes cycliques typiques ont été obtenus avec des électrodes modifiées par des films de **poly-[Ni (L₁)(Py)(Cl₂)]/CV** utilisés dans une solution 0.1M NaOH sans/avec 2.6 M propanol-2 et 6,5 M de propanol-2 en opérant à une vitesse de balayage de 100 mVs⁻¹. Ces courbes voltammétriques **a**, **b** et **c** sont présentées dans la Fig. IV.17. Un examen de la courbe enregistrée en l'absence du substrat (propanol-2), montre bien le signal rédox du catalyseur qui est dans ce cas le nickel ([Ni(II)-(L₁)(Py)(Cl₂)/Ni(III)-(L₁)(Py)(Cl₂)) générant un système rédox similaire à celui décrit dans littérature [54,55]. Quant aux courbes **b** et **c** enregistrées, en présence du propanol-2, elles révèlent que le film du complexe **Ni (L₁)(Py)(Cl₂)** est bel et bien formé en tant qu'électrode modifiée. Celle-ci permet d'observer les courbes voltammétriques un léger retard dans le transfert électronique. Ce qui est probablement dû à des étapes chimiques causant la dégradation des molécules de propanol-2 en acides carboxyliques (acide formique et acide acétique). En ce qui concerne la courbe **b**, elle exhibe plutôt un courant dans la gamme de potentiels allant de 0.0 à 800 V/ECS et montrant un processus d'oxydation catalytique dans lequel les espèces Ni(III) formées sur la surface de l'électrode sont réduites par l'action des molécules de propanol-2 [54]. Ainsi, il est à noter que des voltammogrammes similaires ont été discutés par d'autres auteurs tels que Mattew et Markiewicz [56], Changwei Xu et Zhiqum [57], Mattew et Markiewicz [58] et JianpingLui and Jianping Ye [59] pour l'oxydation du propanol-2 dans les milieux basiques en utilisant des électrodes modifiées par Pt, Pd, Pt/Ru. On peut dire que la formation de poly-[**Ni(OH)₂ (L₁ (Py) (Cl₂)**] sur la surface joue le rôle d'un catalyseur vis-à-vis de l'oxydation de 2-propanol selon le mécanisme réactionnelle suivant:



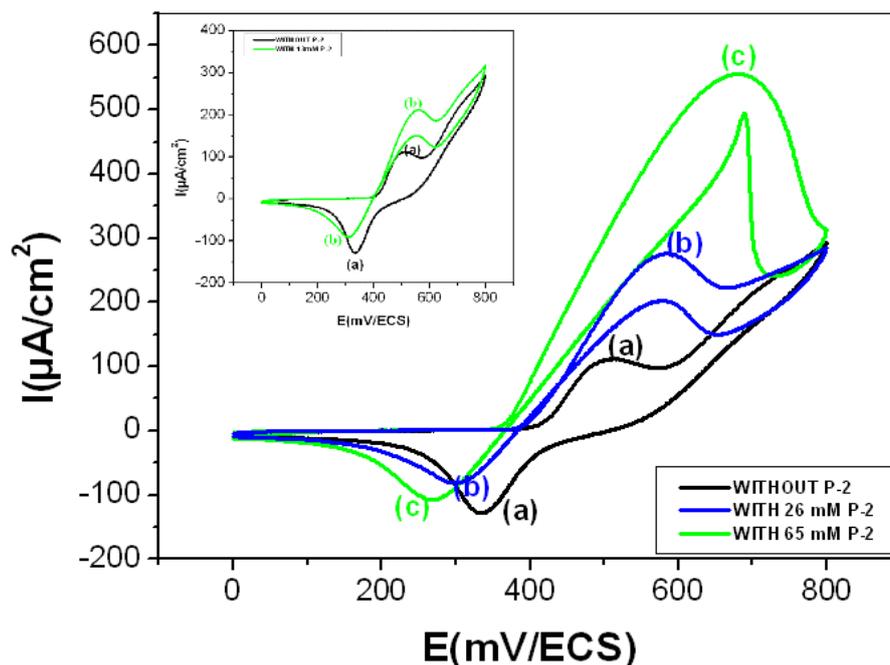


Figure.IV.17 : Voltammogramme cyclique de l'électrode modifié **poly-[Ni (L₁)(Py) (Cl₂)]/CV** dans 0,1 M de solution de NaOH: **(a)** sans 2-propanol; **(b)** avec 2,6M du 2-propanol; **(c)** avec 6,5 M de 2-propanol.

Les cyclovoltammogrammes de **Ni (L₁)(Py)(Cl₂)** enregistrés avec des solutions 0.1M NaOH en utilisant une vitesse de balayage de 100m Vs⁻¹ et des concentrations du 2-propanol allant de 0.00 à 26 mM ont été rassemblées dans la Figure 6. L'examen de ces courbes permet de conclure que l'oxydation du propan-2-ol s'accroît avec l'élévation de la valeur du potentiel ainsi que sa concentration. Pour cela, il a été suggéré plus-haut que le transfert électronique rencontre plus de résistance lorsque les sites catalytiques poly-[Ni (L₁)(Py) (Cl₂)] se trouve plus localisés dans le cœur de la matrice polymérique que sur la surface de l'électrode. Selon ce modèle, les hautes concentrations en porpan-2-ol provenant d'un grand nombre de sites électrocatalytiques actifs avec suffisamment de molécules d'alcools en état d'adsorption sur la surface de l'électrode modifiée.

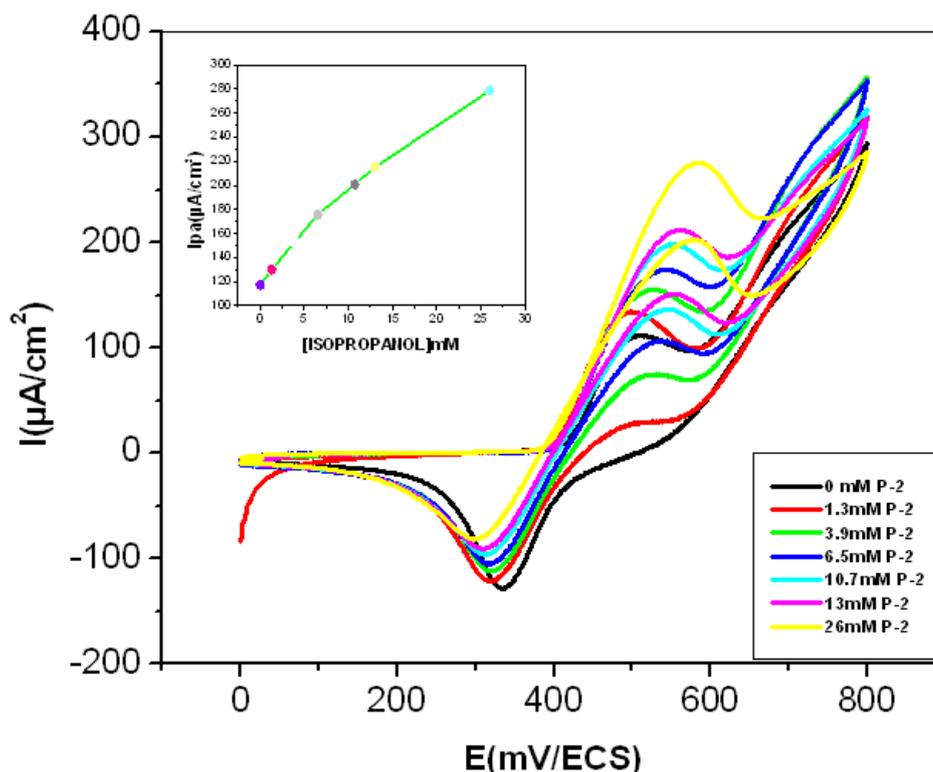


Figure IV.17: Courbes voltammétriques de l'oxydation de propanol-2 sur une électrode de poly- Ni (L)(Et)(Py)(Cl₂)/CV à vitesse de balayage de 100mVs⁻¹ dans une solution contenant 0,1 M NaOH propan-2-ol comme suit: 0 mM; 0,13M; 0,39 M; 0,65 M; 1,07 M; 1,3 M; 2,6 M.

VI-3-2-3-A-L'effet de concentration de propan-2-ol

L'effet de concentration du propan-2-ol sur les courants de pics fournis par la voltammétrie cyclique et les valeurs des potentiels du complexe Ni (L₁)(Py)(Cl₂) avec lesquels une électrode en carbone vitreux a été modifiée. Ainsi, cette électrode a été étudiée en solution de 1.0 Mol L⁻¹ NaOH. Les résultats obtenus sont rassemblés dans la Figure IV.18. Sur ces courbes voltammétriques, on peut noter que la courbe (Fig.IV.18a) montre que le courant de pic exhibant l'effet electrocatalytique du propan-2-ol augmente avec l'accroissement de la concentration du substrat. La variation en question est linéaire entre le courant électrocatalytique et la concentration du propanol-2. Ceci a été vérifiée sur une gamme de concentrations allant de 0.13 jusqu'à 6.5 M. Aussi, sur la Fig.IV.18b, on peut observer que les potentiels d'oxydation du propan-2-ol se déplacent vers les potentiels anodiques au fur et à mesure que la concentration du propan-2-ol augmente suggérant ainsi que l'oxydation catalytique du propan-2-ol est contrôlée par un phénomène diffusionnel. Ces courants

électrocatalytiques peuvent aussi être appréciés par le fait de les exploiter comme un outil de détection de ces alcools.

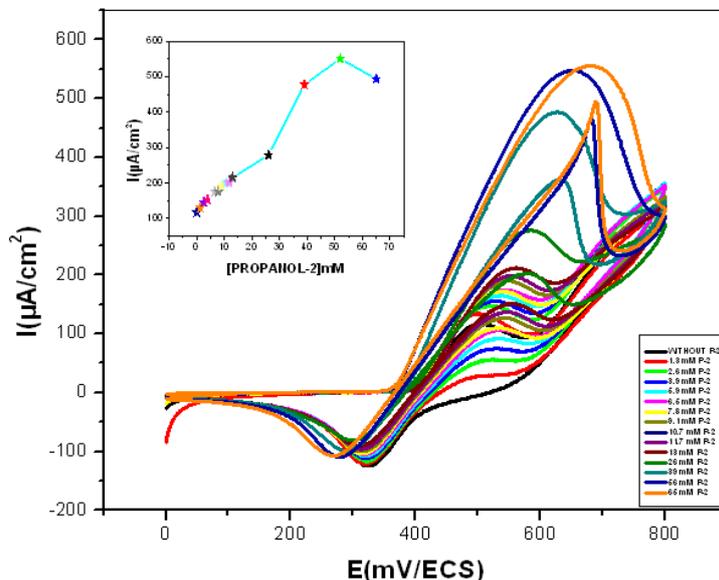


Figure IV.18: Courbes voltammétriques d'oxydation du propan-2-ol sur un électrode de poly-[Ni (II) -L-pyridine] + 2Cl⁻ / VC à vitesse de balayage de 100mVs⁻¹ dans une solution de NaOH 0,1 M contenant du 2-propanol comme suit: 0 M; 0,13 M; 0,26 M; 0,39 M; 0,59 M; 0,65 M; 0,78 M; 0,91M; 1,07M; 1,17M, 1,3M, 2,6 M, 3,9M, 5,9M, 6,5M.

Exprimant la réaction d'oxydation électrocatalytique du propan-2-ol. Le mécanisme qui gouverne cette réaction d'oxydation a été discuté dans la littérature comme cela a été déjà évoqué plus haut. Dans ce cas, il a été noté que les maximums des courants de pics enregistrés aux faibles valeurs de potentiels conduisaient à la formation de l'acétone alors que les forts potentiels induisent plutôt une destruction massive de la molécule de l'alcool comme par exemple l'acide acétique et l'acide formique et cela qu'il soit en milieu acide [60-62] ou basique [63, 64].

VI-4-Conclusion

Les conclusions que l'on peut tirer de ce chapitre peuvent être placées dans un contexte de l'électrocatalyse.

Trois complexes métaux de transition bases de Schiff ont été synthétisé et testés en tant que catalyseurs à la fois:

A- En phase homogène en le dissolvant dans des solvants organiques ou aqueuse.

B- En phase hétérogène comme électrodes modifiées sous forme de films de polymère électrodéposés sur divers substrats tels que le carbone vitreux, l'ITO et le FTO.

Les complexes à base de cuivre et de nickel sous leurs formes monomériques **Cu(L₁)(Py)(ClO₄)**, **Cu(L₂)(Py)(ClO₄)** et **Ni(L₁)(Py)(Cl₂)** ont subi des réactions d'électropolymérisation en vue d'élaborer des films de polymères conducteurs utiles en électrocatalyse en phase hétérogène comme électrodes modifiées.

Les électrodes modifiées ainsi préparées et contenant des métaux catalytiques tels que le cuivre et le nickel. Ceux du cuivre ce sont révélées efficaces comme catalyseurs dans l'électroréduction des halocarbones comme bromocyclopentane et l'iodobenzène alors que ceux du nickel ont été avantageusement appliqués à l'oxydation des alcools aliphatiques de courte chaîne comme le méthanol, l'éthanol et le 2-propanol.

Ainsi la voltammétrie cyclique a permis la mise en évidence de nombreuses espèces sélectivement obtenues au cours du processus réactionnel. Les espèces Ni(III)-L formées sur la surface de l'électrode modifiée (**Ni(L₁)(Py)(Cl₂)/CV**) ont permis d'électrocatalyser l'oxydation du méthanol en **dioxyde de carbone**, l'éthanol en **acide acétique** et l'isopropanol en **acétone et probablement en acide formique et l'acide acétique**.

Références bibliographiques

- [1] Info Chimie Magazine, 414 (2000) 55.
- [2] M. Guisnet, J. Barrault, C. Bouchoule, D. Duprez, C. Montassier and G. Perot, Stud. Surf. Sci. Catal. « heterogeneous catalysis and fine chemicals », 41 (1988) Elsevier ed.
- [3] J.M. Basset, J.P. Candy, A. Choplin, P. Dufour, P. Louessard, C. Santini, Stud. Surf. Sci. Catal., Elsevier ed, 41(1988) 1-18,.
- [4] Basset, J.M., Candy, J.P., Copéret, C., Lefebvre, F. and Quadrelli, A. B. Zhou, S. Hermans, G. A. Somorjai “Design, building, characterization and performances at the nanometric scale of heterogeneous catalysts” Nanotechnology in Catalysis, (Edit), 2 (2003) Chap 21, p 447-466.
- [5] Y.- T. Kim, W.-S. Kim, H.-W. Rhee, M.-K. Song ;. Mol. Cryst. Liquid. Cryst., 445 (2006) 193-200.
- [6] S. Biallozor, A. Kupniewska ; Synth. Met., 155 (2005) 443-449.
- [7] T.-W. Lee, O. Kwon, M.-G. Kim ; Appl. Phys. Let., 87 (2005) 231106/1-231106/3.
- [8] R. J. Waltman, A. F. Diaz, J. Bargon ;. J. Electrochem. Soc., 131 (1984) 1452-1456.
- [9] S. Panero, P. Prospero, B. Kalptse, B. Scrosati ;. *Polythiophene*. Electrochim. Acta, 31 (1986) 1597-1600.
- [10] S. Tarkuc, E. Sahmetlioglu, C. Tanyeli, I.M. Akhmedov, L. Toppare ;. Electrochim. Acta, 51 (2006) 5412-5419.
- [11] O. Mert, E. Sahin, E. Ertas, T. Ozturk, E. A. Aydin, L. Toppare ;. J. Electroanal. Chem., 591 (2006) 53-58.
- [12] S. Carquigny, O. Segut, B. Lakard., F. Lallemand, P. Fievet ; Synth. Met., 158 (2008) 453-461.
- [13] P. Pawlowski, A. Michalska, K. Maksymiuk; Electroanalysis, 18 (2006) 1339-1349.
- [14] Z. Mousavi, J. Bobacka, A. Lewenstam, A. Ivaska; J. Electroanal. Chem., 593 (2006) 219-226.
- [15] S. Hamilton, M.J. Hefher, J. Sommerville ; Sens. Actuators B., 107 (2005) 424-432.

- [16] K. Xu, L. Zhu, A. Zhang, G. Jiang, H. Tang; *J. Electroanal. Chem.*, 608 (2007) 141-147.
- [17] A. Adhikari, S. Radhakrishnan, R. Patil, *Synth. Met.* 159 (2009) 1682-1688.
- [18] S. Bhunia, S. Koner, *Polyhedron* 30 (2011) 1857-1864.
- [19] S. H. Kazemi, R. Mohamadia, *Electrochim. Acta* 109 (2013) 823-827.
- [20] Anton S. Lytvynenko, Sergey V. Kolotilov, Mikhail A. Kiskin, Igor L. Eremerkob and Vladimir M. Novotortse; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17, (2015) 5594-5605.
- [21] R. A. Maithreepala and R. Doong, *Environ. Sci. Technol.*, 39 (2005) 4082-4090.
- [22] G. Costa, A. Puxeddu and E. Reisenhofer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973), 2034-2039.
- [23] M. P. Foley, P. Du, K. J. Griffith, J. A. Karty, M. S. Mubarak, K. Raghavachari and D. G. Peters, *J. Electroanal. Chem.*, , 647 (2010) 194-203.
- [24] A. L. Guyon, L. J. Klein, D. M. Goken and D. G. Peters, *J. Electroanal. Chem.*, 526, (2002) 134-138.
- [25] D. Bhattacharya, M. J. Samide and D. G. Peters, *J. Electroanal. Chem.*, , 441 (1998) 103-107.
- [26] P. W. Raess, M. S. Mubarak, M. A. Ischay, M. P. Foley, T. B. Jennermann, K. Raghavachari and D. G. Peters, *J. Electroanal. Chem.*, 603 (2007) 124-134.
- [27] Kyle N. Knust, Matthew P. Foley, Mohammad S. Mubarak, Sonja Skljarevski, Krishnan Raghavachari, Dennis G. Peters, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 638 (2010) 100-108.
- [28] Ali Ourari, Yasmina Ouennoughi, Djouhra Aggoun, Mohammad S. Mubarak, Erick M. Pasciak, Dennis G. Peters; *Polyhedron* 67 (2014) 59-64.
- [29] Ali Ourari, Djouhra Aggoun, Lahcène Ouahab; *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 446 (2014) 190-198.

- [30] Ali Ourari, Salima Messali, Brahim Bouzerafa, Yasmina Ouennoughi, Djouhra Aggoun, Mohammad S. Mubarak, Lauren M. Strawsine, Dennis G. Peters, *Polyhedron* 97 (2015) 197–201.
- [31] Ciszewski, A. and G. Milczarek. *J. Electroanal. Chem.* 413, (1996) 137–142.
- [32] Ciszewski, A. and G. Milczarek. *J. Electroanal. Chem.* 426 (1997) 125–130.
- [33] S. Trevin, F. Bedioui, M. Villegas, G. Gomez, C. Bied-Charreton, *J. Mater. Chem.* 7 (6) (1997) 923–928.
- [34] G. Roslonek, J. Taraszewska, *J. Electroanal. Chem.* 325 (1–2) (1992) 285–300.
- [35] Monica Revenga-Parra, Tania Garcia, Encarnacion Lorenzo, Felix Pariente *Sensors and Actuators B* 130 (2008) 730–738.
- [36] Ali Ourari, Djouhra Aggoun, Lahcène Ouahab ; *Inorganic Chemistry Communications* 33 (2013) 118–124.
- [37] Ali Ourari, Bouzid Ketfi, Larbi Zerroual, *Arabian Journal of Chemistry* (2014), <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.10.033>.
- [38] Ali Ourari, Hellal Nora, Charef Nouredine, Aggoun Djouhra ; *Electrochimica Acta* 170 (2015) 311–320.
- [39] Shyh-Jiun Liu; *Electrochimica Acta* 49 (2004) 3235–3241.
- [40] G. Roslonek, J. Taraszewska, *J. Electroanal. Chem.* 325 (1992) 285.
- [41] P. C. Gach, J. A. Karty and D. G. Peters, *J. Electroanal. Chem.*, , 612, (2008) 22–28.
- [42] Z. Galus, *Fundamentals of Electrochemical Analysis*, Ellis Horwood, New York, NY, 1976.
- [43] Ganesh, V., Maheswari, D.L., Berchmans, S., 2011. *Electrochim. Acta* 56, 1197–1207.
- [44] Arico, A.S., Srinivasanb, S., Antonucci, V.,. *Fuel Cells* 1 (2001) 133–161.
- [45] Wasmus, S., Kuver, A.,. *J. Electroanal. Chem.* 461(1999) 14–31.

- [46] Golikand, A.N., Maragheh, M.G., Irannejad, L., Asgari, M., b. Russ. J.Electrochem. 42, (2006) 167–172.
- [47] Wang, Y., Zhang, D., Peng, W., Liu, L., Li, M.,. Electrochem. Acta 56 (2011) 5754–5758.
- [48] Ganesh, V., Maheswari, D.L., Berchmans, S.,. Electrochim. Acta 56 (2011) 1197–1207.
- [49] Jacobson, M.Z., Colella, W.G., Golden, D.M.,. Science 308 (2005) 1901.
- [50] Kordesch, K.V., Simader, G.R.,. Chem. Rev. 95, (1995) 191.
- [51] Binachini, C., Shen, P.K.,. Chem. Rev. 109, (2009) 4183.
- [52] Service, R.F., Science 296 (2002) 1222.
- [53] Golikand, A.N., Maragheh, M.G., Irannejad, L., Asgari, M., b. Russ. J.Electrochem. 42, (2006) 167–172.
- [54] T.R.I. Cataldi, D. Centonze, G. Ricciardi, Electroanalysis 7 (1995) 312.
- [55] V.L. Goedken, M.C. Weiss, Inorg. Synth.20 (1980) 115.
- [56] Metthew E.P, MarKiewicz, Dominique M. Herbert, Steven H.Bergens, Journal of power sources 161(2006)761-767.
- [57] Changei Xu, Zhiqum Tian, Zhaochen. Chen, Sam Fing Jiang. Electrochemistry communications 10 (2008) 246-24.
- [58] Metthew E.P, MarKiewicz, Steven H.Bergens, Journal of power sources 185 (2008) 222-225.
- [59] Jiamping Liu, Jiamping Ye, Changwei Xu, Saming Jiang, Yescing Tong. Journal of power sources 171 (2008) 67-70.
- [60] I.deA.Rodrigues, J.P.I.De Souza, E.Pastor, F.C.Nart, Langmuir 13 (1997) 6829-6835.
- [61] J.F.E.Gootzen, A.H. Wonders, W.Visscher, J.A.R. van Veen, Langmuir 13 (1997) 1657-1667.
- [62] S.G. Sun, Y. Lin, Electrochim. Acta 44 (1998) 1153-1162.
- [63] A.A El-Shafei, S.A. Abd El-Maksoud, M.N.H.Moussa, Z.Phys. Chem. 177(1992) 211-223.
- [64] S.Raicheva, F.Iotov, S.Kalcheva, E.Sokolova, Dokl. Bolg.Akad.Nauk 39 (1986) 87-90.

**CONCLUSION GENERALE
ET PERSPECTIVES**

Conclusion générale et perspectives

Dans cette étude, nous avons concentré nos efforts sur la synthèse de trois complexes bases de Schiff tétradentates non symétriques de Cu et de Ni.

Les rendements obtenus pour ces composés sont acceptables d'environ 75%. Les résultats d'analyse élémentaire sont en parfait accord avec la composition atomique des structures proposées attestant que la procédure expérimentale a été correctement réalisée ce qui a permis d'aboutir à une bonne pureté.

L'analyse par spectroscopie de photoélectron-X (XPS) des complexes a confirmé la composition et la structure des nouveaux composés synthétisés. La diffraction RX des monocristaux a permis d'élucider et de confirmer les structures moléculaires des composés préparés. Aussi, cette analyse a confirmé que les deux complexes de cuivre cristallisent dans le système orthorhombique alors que celui de nickel dans le triclinique.

L'étude magnétique des complexes a montré que toutes les susceptibilités magnétiques sont positives et correspondent à l'état paramagnétique.

Le comportement rédox des complexes de métaux de transition base de Schiff non symétriques ont été investigués par voltammétrie cyclique et les résultats obtenus indiquent que le processus d'oxydation et de réduction des centres métalliques est mono-électronique.

L'électropolymérisation de ces complexes sur le carbone vitreux, l'ITO et l'FTO a été mise en œuvre et la formation des films de polymères à partir des complexes de cuivre et nickel dans leurs états monomériques a été également démontrée. Ces nouveaux matériaux **M(L)(Py)(ClO₄)/CV**, **M(L)(Py)(ClO₄)/ITO** et **M(L)(Py)(Cl₂)/FTO** sont employés comme électrodes modifiées dans des processus électrocatalytiques qu'il soit en oxydation d'alcools aliphatiques ou en réduction de composés halocarbonés.

La caractérisation des dépôts par le MEB et l'XPS a permis de rendre compte sur la morphologie des surfaces de films synthétisés sur les substrats des différentes électrodes comme le carbone vitreux, l'ITO et le FTO. La technique d'analyse XPS a permis d'élucider la composition chimique pour chacun des films élaborés. Cette analyse a été réalisée préalablement sur les monomères de ces complexes et a permis d'explorer leur composition en éléments chimiques (C-1s, O-1s, N-1s, Cl-2p, Cu-2p et Ni-2p) sur la surface de ces électrodes.

Ces EMs sont aussi exploitées en électrocatalyse, homogène et hétérogène pour la réduction des halogénures d'alkyles tels que le bromocyclopentane et l'iodobenzène par les complexes de cuivre d'une part et d'autre part dans l'oxydation d'alcools aliphatiques (méthanol, éthanol et 2-propanol) par le complexe de Ni.

Comme perspectives de ce travail:

- ❖ On peut exploiter ces nouvelles structures de complexes base de Schiff non symétriques comme catalyseurs dans la synthèse de composés organiques à forte valeur ajoutée.
- ❖ Elargir ce travail aux autres métaux de transition comme le fer, cobalt, manganèse, zinc, vanadium...etc.
- ❖ L'utilisation de ces nouvelles électrodes modifiées dans plusieurs domaines de catalyse, analyse, électrocatalyse et comme catalyseurs en phase hétérogène et dans la détection capteurs et biocapteurs électrochimiques.
- ❖ Orienter le travail vers l'élaboration des films ayant des propriétés magnétiques susceptibles d'être appliqués dans le stockage de l'information.

Abstract:

This work focuses on the synthesis and characterization of new transition metal complexes non-symmetrical Schiff bases (copper and nickel) as **M (L) (Py) (ClO₄)** containing **N3O** atoms donors. For characterization of these complexes, we have used the usual characterization methods such as IR, UV-Vis, EI, XPS and cyclic voltmetry. Three new single crystals were characterized by x-ray crystallographic technique. The magnetic and thermal study with GTA and DTA of these new compounds were performed. The electropolymerization of these compounds on the glassy carbon CV, ITO and FTO gives redox electroactive and stable films. These modified electrodes exhibit potent activity in heterogeneous catalysis easily applied to electroreduction of alkylhalides and electrooxidation of aliphatic alcohols.

Keywords: Schiff Base tetradentate, Transition metal complexes, XRD-Diffraction, Modified electrodes, Cyclic voltammetry, Electrocatalysis.

Résumé :

Le présent travail porte sur la synthèse et la caractérisation de nouveaux complexes de métaux de transition bases de Schiff non symétriques (cuivre et nickel) comme **M (L) (Py) (ClO₄)** contenant des atomes donneurs **N3O**. Pour la caractérisation de ces complexes, nous avons utilisé les méthodes spectroscopiques usuelles telles que l'IR, l'UV-Vis, l'AE, l'XPS et la voltammétrie cyclique. Trois nouveaux monocristaux ont été préparés et caractérisés par diffraction de rayons-X. L'étude magnétique et thermique l'ATG et l'ATD de ces nouveaux composés a été réalisée. L'électropolymérisation de ces composés sur le carbone vitreux CV, l'ITO, et l'FTO fournit des films rédox stables et électroactifs. Ces électrodes modifiées présentent une activité puissante électrocatalyse hétérogène notamment en électroréduction des halogénures d'alkyles et l'électrooxydation des alcools aliphatiques.

Mots clés: Base de Schiff tétradentate, Complexe de métaux de transition, Diffraction de RX, Electrodes modifiées, Voltampérométrie cyclique, Electrocatalyse.

الملخص:

هذا العمل يركز علي تحضير وتوصيف معقدات جديدة من قواعد شيف غير المتماثلة بالمعادن الانتقالية (النحاس و النيكل), تحتوي علي ذرات مانحة N3O. ولدراسة البنية الكيميائية لهذه المركبات استعملنا التقنيات المعتادة مثل الأشعة تحت الحمراء, الأشعة فوق البنفسجية, تحليل العناصر, XPS و تقنية الكهروكيمياء. ثلاث بلورات نتجت وأثبتت بواسطة تقنية الأشعة السينية DRX, كما أثبتت أن لها خصائص مغناطيسية و حرارية بواسطة ATD و ATG. تبلر هذه المركبات علي الكربون الزجاج ITO و FTO قد تم وأعطى أفلام نشطة. هذه الأقطاب المغطاة بالمبلمرات الجديدة استعملت لإرجاع الهالوجانات وأكسدة الكحوليات.

الكلمات المفتاحية: معقد شيف, المعادن الانتقالية, الأشعة السينية, الكهروكيميائية, الأقطاب المغطاة