

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF-1

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

Thèse

Présentée par:

Djoughra AGGOUN

En vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Option: **Chimie Appliquée**

THEME:

**SYNTHESE ET CARACTERISATION DE COMPLEXES
BASES DE SCHIFF CONTENANT UN RESIDU
MOLECULAIRE ELECTROPOLYMERISABLE-
ELECTRODES MODIFIEES ET APPLICATION A
L'ELECTROLYSE EN PHASE SUPPORTEE**

Soutenue le: 15/02/2014
Devant le jury composé de:

Président :	L. KAABOUB	Professeur	UFA-Sétif-1
Rapporteur :	A. OURARI	Professeur	UFA-Sétif-1
Examineurs :	A. MOUSSER	Professeur	UM-Constantine-1
	T. LANEZ	Professeur	U-El oued
	A. DEBACHE	Professeur	UM-Constantine-1
	B. BOUZERAFA	Maitre de conférence	UFA-Sétif-1

Remerciements

Schiff base complexes

Remerciements

*Ce travail présenté dans cette thèse a été réalisé au sein du laboratoire au sein du Laboratoire d'Electrochimie, d'Ingénierie Moléculaire et de Catalyse Rédox (LEIMCR), Département de Génies Des Procédés, Faculté De Technologie Université Ferhat Abbas Sétif-1, sous la direction du Professeur **Ali Ourari**.*

*En premier lieu, j'adresse mes remerciements les plus sincères au Professeur **OURARI Ali**. Je le remercie de m'avoir accueilli dans son équipe de recherche et de m'avoir fait totalement confiance durant ces années. Je le remercie également pour sa disponibilité, son soutien, ses conseils et ses grandes qualités humaines.*

*Je tiens également à remercier les personnes avec qui j'ai eu la possibilité de travailler dans le cadre de collaboration. Tout particulièrement Mr **OUAHEB Lahcène** Professeur à l'université Rennes-1 pour m'avoir réalisé les analyses des échantillons que j'ai synthétisé dans notre laboratoire.*

*Je tiens expressément à remercier Professeur. **KAABOUB Lakhmissi** pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse.*

*Je suis particulièrement reconnaissant envers les autres membres de mon jury, que ce soit Professeur **MOUSSER Abdelhamid**, Professeur **LANEZ Touhami**, Professeur **DEBACHE Abdelmadjid** et Docteur **BOUZERAFA Brahim**. Pour toutes leurs remarques, leurs questions après la présentation orale et la rigueur scientifique pour cette évaluation, je les en remercie une nouvelle fois.*

*Je tiens à remercier vivement Mme **OUENNOUGHI Yasmina** et Mme **MESSALI Salima**, trouvez ici l'expression de ma reconnaissance pour vos précieux conseils et votre intérêt pour cette étude.*

*Que Mme **THABTI Salima**, M^{elle} **RAHMOUNI Samra**, M^{elle} **DERRAFA Wassila**, M^{elle} **BENDIA Sabrina** doctorantes à l'Université de Setif-1, trouvent dans ces quelques mots, l'expression de mon amitié. Je tiens à les remercier chaleureusement et je vous souhaite bonne chance pour la suite.*

Je tiens à remercier l'ensemble du personnel et tous les gens qui sont passés dans le laboratoire (chercheurs, thésards, post-doc, étudiants, techniciens, etc.) pour tous les bons moments passés en leur compagnie. La liste est longue et je ne veux oublier personne, alors un grand merci à tous...

Enfin, mes remerciements les plus importants vont aux membres de ma famille qui m'ont soutenu, supporté et aidé jusqu'à la fin de cette épreuve.

La théorie, c'est quand on sait tout et que rien ne fonctionne. La pratique, c'est quand tout fonctionne et que personne ne sait pourquoi.

Albert Einstein

Abréviations

Schiff base complexes

Liste des abréviations

- **Notations**

AFM: microscopie à force atomique.

Ag/Ag⁺: électrode de référence en solution organique avec [Ag⁺] = [NO³⁻] = 10⁻² mol.L⁻¹.

CV (Cyclic Voltammetry): Voltammétrie Cyclique et l'électrode de carbone vitreux.

CCM: Chromatographie sur couche mince.

DRX: diffraction des rayons-X.

ECS: électrode de référence en solution aqueuse (électrode au calomel saturée).

EDX: énergie dispersive des rayons-X.

EM: électrode modifiée.

E_{1/2}: potentiel de demi-vague ((E_{pa} + E_{pc})/2).

E_{pa}: potentiel de pic anodique.

E_{pc}: potentiel de pic cathodique.

ΔE_p: différence entre le potentiel de pic anodique et cathodique (Δ E_p = | E_{pa} – E_{pc} |)

F: constante de Faraday (1 faraday = 96 485,3415 C).

MEB: microscopie électronique à balayage.

OIE : oxyde d'indium et d'étain noté ITO (en anglais : indium tin oxide)

ORTEP: representation « Oak Ridge thermal ellipsoid plot ».

PPy: Polypyrrole.

Q: charge.

TBAP: tétrabutylammoniumperchlorate.

Rdt: rendement.

Γ: Taux de recouvrement.

ε : coefficient d'extinction molaire.

λ : longueur d'onde.

1a: 2,6-dihydroxyacétophénone.

2a: 2,5-dihydroxyacétophénone.

3a: 2,4-dihydroxyacétophénone.

1b: 6-[3'-(N-pyrrol)propoxy]-2-hydroxyacétophénone.

2b: 5-[3'-(N-pyrrol)propoxy]-2-hydroxyacétophénone.

3b: 4-[3'-(N-pyrrol)propoxy]-2-hydroxyacétophénone.

- **Notations en synthèse organique (partie expérimentale)**

CDCl_3 : chloroforme deutéré.

CH_2Cl_2 : dichlorométhane.

CH_3CN : acétonitrile.

C_n (C11, C12): nombre de carbone $n = 11, 12$.

DMF: diméthylformamide.

DMSO- d_6 : diméthylsulfoxyde deutéré.

ED: Ethylènediamine.

EtOH: éthanol.

Et_2O : éther diéthylique.

Fc: ferrocène.

IR: spectroscopie infra-rouge.

m/z : rapport masse/charge d'un composé (en spectrométrie de masse).

MeOH: méthanol.

MS: spectrométrie de masse.

RMN(ou NMR): spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (^1H : proton, ^{13}C : carbone).

THF: tétrahydrofurane.

UV-Vis: spectroscopie UV-Visible.

δ (ppm): déplacement chimique (en RMN, partie expérimentale).

Table des matières

Schiff base complexes

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	1
CHAPITRE I: Rappels bibliographiques.....	5
I. INTRODUCTION.....	5
II. GÉNÉRALITÉS SUR LE NOYAU PYRROLIQUE.....	6
II.1. Caractéristiques physicochimiques du pyrrole.....	6
II.2. Synthèses des hétérocycles pyrroliques.....	7
II.3. Choix du polypyrrole.....	8
II.3.1. Un polymère conducteur électronique.....	8
II.4. Réactivité du pyrrole.....	9
II.5. Mécanisme d'électropolymérisation du pyrrole.....	10
III. FOCTIONNALISATION DU NOYAU PYRROLIQUE.....	11
1. Substitution sur la position 3.....	11
2. Substitution sur la position 2.....	12
3. Substitution sur l'atome d'azote.....	15
IV. LES APPLICATIONS.....	26
IV.1. APPLICATIONS A LA CATALYSE ÉLECTROCHIMIQUE DES FILMS DE POLYPYRROLE.....	26
IV.1.1. Considérations générales.....	27
IV.1.2. La catalyse homogène et hétérogène.....	27
IV.1.3. Activité electrocatalytique de l'oxygène moléculaire.....	28
IV.1.4. Matériaux moléculaires pour l'hydrogénation electrocatalytique.....	31
IV.1.5. L'électroréduction du CO₂.....	33
IV.1.6. L'électrooxydation des alcools.....	35
IV.2. APPLICATIONS A L'ÉLECTROANALYSE DES CATIONS METALLIQUES.....	38
IV.3. APPLICATIONS DANS LE DOMAINE DES BIOCAPTEURS.....	41
IV.3.1. Biocapteurs à base de polymères électrogénérés.....	42
IV.4. APPLICATIONS DANS LE DOMAINE DES BIOPUCES.....	44
• Paramètres et étapes de conception de la puce.....	45
Conclusion.....	46
Références bibliographiques du chapitre I.....	46
CHAPITRE II : Synthèse de nouveaux composés dérivant du dihydroxyacétophénone contenant le motif pyrrolique.....	50
I. INTRODUCTION.....	50
II. MONOALKYLATION DES COMPOSÉS DÉRIVÉS DE DIHYDROXY- ACÉTOPHÉNONE.....	51
III. ÉTUDE STRUCTURALE DES COMPOSÉS 1b, 2b ET 3b.....	54

III.1. Étude des spectres infrarouge (IR).....	54
III.2. Étude des spectres ultraviolets visibles (UV-Vis).....	55
III.3. Étude des spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN).....	56
IV. RÉSULTATS ET DISCUSSION.....	58
IV.1. Synthèse du monomère 3-bromopropyle-N-pyrrole.....	58
• Caractérisations spectroscopiques.....	59
IV.2. Synthèse des monomères 1b, 2b, 3b.....	60
• Caractérisations spectroscopiques.....	61
Conclusion.....	66
Références bibliographiques du chapitre II.....	66

CHAPITRE III: Electrodes modifiées à base de films de poly(pyrrole)-N-propoxy-2-hydroxyacétophénone - Caractérisations structurales et morphologiques.....68

I. INTRODUCTION.....	68
II. ÉTUDE ÉLECTROCHIMIQUE.....	69
II.1. La voltammétrie cyclique.....	69
II.2. Les électrodes modifiées.....	71
II.3. Elaboration des électrodes modifiées.....	71
II.3.1. Poly-1b, -2b, -3b/CV.....	72
II.3.2. L'étude cinétique du système du pyrrole.....	74
II.3.3. Poly-1b, -2b, -3b/OIE.....	79
III. CARACTÉRISATION STRUCTURALE ET MORPHOLOGIQUE DES FILMS RÉALISÉS.....	81
III.1. La spectroscopie infra rouge IR-TF.....	81
III.2. La morphologie de la surface des électrodes modifiée par le poly-(1b-3b).....	82
III.2.1. La microscopie électronique à balayage (MEB).....	83
III.2.2. Caractérisation par spectroscopie EDX.....	85
III.2.3. Caractérisation complémentaire au MEB, la microscopie à force atomique (AFM).....	86
III.2.3.1. Mesures de rugosité et d'épaisseur des films.....	86
Conclusion.....	89
Références bibliographiques du chapitre III.....	89

CHAPITRE IV: Conception, Caractérisation et mise en œuvre de matériaux organiques de type base de Schiff tétradentates de cuivre et de nickel.....90

I. INTRODUCTION.....	90
II. LES BASES DE SCHIFF.....	91
III. SYNTHÈSE DES BASES DE SCHIFF.....	91
III.1. Synthèse des ligands base de Schiff symétriques.....	92
III.2. Synthèse des complexes base de Schiff symétriques.....	93
IV. ÉTUDE STRUCTURALE DES LIGANDS ET DES DEUX COMPLEXES DE Ni(II)-L ₁ ET Cu(II)-L ₁	95

IV.1. Étude des spectres ultraviolets visibles (UV-Vis).....	95
IV.2. Étude des spectres infrarouge (IR).....	95
IV.3. Étude des spectres de résonance magnétique nucléaire(RMN).....	97
IV.4. Étude du spectre de la spectroscopie de masse (SM).....	97
V. RÉSULTATS ET DISCUSSION.....	98
V.1. Spectroscopie UV-Visible.....	98
V.2. Spectroscopie Infrarouge.....	100
V.3. Spectres de RMN ¹ H.....	102
V.4. Spectre de masse du complexe de cuivre Cu(II)-L ₁	105
Conclusion.....	106
Références bibliographiques du chapitre III	108

CHAPITRE V : Étude cristallographique.....110

I. INTRODUCTION.....	110
I.1. Méthodes de caractérisation de structures synthétisées à l'état cristallin.....	111
II. ÉTUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DU DERIVE (1b) :	
(1-{2-Hydroxy-6-[3-(pyrrol-1-yl)propoxy]phenyl} etha-none).....	112
II.1. Résolution structurale par diffraction des rayons-X sur monocristal	112
II.2. Description structurale.....	113
III. ÉTUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DU COMPLEXE DE CUIVRE	
[cuivre(II)-6,6'-di (3"-N-pyrrolpropoxy)-7,7'-dimethylSALEN].....	117
III.1. Résolution structurale par diffraction des rayons-X sur monocristal.....	118
III.2. Description de la structure.....	118
IV. ÉTUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DU LIGAND BIDENTATE HL':	
[N-(4-hydroxyphenyl)salicylidéne imine].....	123
IV.1. Résolution structurale par diffraction des rayons-X sur monocristal	124
IV.2. Description de la structure.....	126
V. ÉTUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DE L'AMINE 2-amino-5-nitrophénol.....	128
V.1. Résolution structurale par diffraction des rayons-X sur monocristal	128
V.2. Description de la structure.....	128
Conclusion.....	132
Références bibliographiques du chapitre V.....	132

CHAPITRE VI : Préparation et étude électrochimique des films de polypyrrole fonctionnalisés par des entités pendantes de nickel(II) et de cuivre(II)- Application à la catalyse électrochimique133

I. INTRODUCTION.....	133
II. ETUDE DU COMPORTEMENT ÉLECTROCHIMIQUE DES DEUX COMPLEXES DE NICKEL ET DE CUIVRE EN MILIEU ORGANIQUE.....	135
II.1. Propriétés électrochimiques des complexes mononucléaires du type Ni(II)-L ₁ et	

Cu(II)-L ₁	135
II.1.1. Propriétés électrochimiques de Ni(II)-L ₁	137
II.1.2. Propriétés électrochimiques de Cu(II)-L ₁	137
II.1.3. Étude cinétique.....	138
III. CROISSANCE DES FILMS DE POLYPYRROLE ET ÉLECTRODES MODIFIÉES.....	141
III.1. Electrodeposition de films de polypyrrole sur carbone vitreux Modification de surface d'électrodes de carbone vitreux (Choix des supports (substrats) d'électrode pour l'électrodeposition des films de polypyrrole).....	141
III.2. Électropolymérisation du complexe Ni(II)-L ₁	141
III.2.1. Formation des électrodes modifiées.....	141
III.2.2. Perméabilité du film poly-[Ni(II)-L ₁].....	146
III.2.3. Stabilité électrochimique des électrodes modifiées.....	147
III.3. Électropolymérisation du complexe pyrrole-Cu(II)-L ₁	147
IV. APPLICATIONS DES ELECTRODES MODIFIÉES.....	148
IV.1. La réduction du CO ₂ électrocatalysée par des complexes polypyrroliques de métaux de transition.....	148
IV.1.1. Application des EM à la réduction électrocatalytique du CO ₂	146
a. Ni(II)-L ₁	146
b. Cu(II)-L ₁	147
IV.2. L'oxydation des alcools.....	152
IV.2.1. L'oxydation électrocatalytique du méthanol pour le complexe de nickel Ni(II)-L ₁	152
IV.2.2. L'oxydation électrocatalytique des alcools pour le complexe de cuivre Cu(II)-L ₁	153
IV.3. La réduction des halogénures d'alkyle.....	154
V. CARACTERISATION MORPHOLOGIQUE PAR MICROSCOPIE A FORCE ATOMIQUE (AFM).....	155
V.1. Formation et caractérisation du polymère en microscopie à force atomique (AFM).....	155
V.1.1. Préparations des plaques d'analyse pour la microscopie.....	155
V.2. Etude morphologique des nanostructures de pyrrole-Cu(II)-L ₁	156
V.3. Etude morphologique des nanostructures de pyrrole-Ni(II)-L ₁	157
VI. LA DIFFRACTION DES RAYONS-X (DRX)	160
VI.1. Diagramme de diffraction du film de polymère Ni(II)-L ₁	160
Conclusion.....	161
Références bibliographiques du chapitre VI.....	162
CONCLUSION GÉNÉRALE.....	163
PARTIE EXPERIMENTALE.....	165

Introduction générale

Schiff base complexes

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La chimie moléculaire peut apporter une contribution importante dans le domaine des matériaux grâce à la grande flexibilité des méthodes de synthèses utilisées. Ainsi, les composés moléculaires, formés d'édifices en phase solide dans lesquels sont organisées les molécules, semblent être des candidats intéressants pour l'élaboration de nouveaux matériaux. Cependant, la chimie de coordination visant l'accès à des nouvelles structures moléculaires de complexes de métaux de transition a été exhaustivement étudiée au cours des deux dernières décennies particulièrement dans le domaine de la synthèse des bases de Schiff et ce, en raison de leur versatilité structurale. Par conséquent, l'accès à des structures complexes est très peu ou totalement non décrit dans la littérature. Ceci, ouvre alors des nouveaux horizons pour les chercheurs en vue de valoriser de nouvelles méthodologies pour la préparation de nouveaux matériaux organiques tels que les ligands et les complexes bases de Schiff quels soient peu dentés ou polydentés. Les propriétés de ces complexes varient en fonction du centre métallique et des ligands utilisés, qui peuvent être diversifiés afin d'obtenir les caractéristiques désirées. Au cours des dernières années, l'importance des complexes métalliques s'est intensifiée dans diverses directions comme la synthèse organique, la catalyse, les médicaments ou l'usage général des matériaux moléculaires.

En outre, la forte présence de noyaux hétérocycliques et plus particulièrement le noyau pyrrolique [1,2] dans des produits comme ceux des bases de Schiff a conduit à une étude intense de ces hétérocycles induisant un développement certain de nouvelles méthodes de préparation de tels composés.

Le travail réalisé dans le cadre de la préparation de cette thèse concerne donc la synthèse de nouveaux monomères contenant dans leurs structures des résidus moléculaires électropolymérisables comme l'aniline, le thiophène et le pyrrole [3-7]. Il s'agit donc des complexes de bases de Schiff sur lesquels le noyau pyrrolique est substitué de façon covalente sur des modèles du salicylaldéhyde. C'est ainsi que nous avons concentré nos efforts sur le greffage covalent du noyau pyrrolique des composés chélatants; type bases de Schiff. Ainsi, une approche simple et efficace a été adoptée pour la préparation de tels matériaux moléculaires (**Schéma 1**).

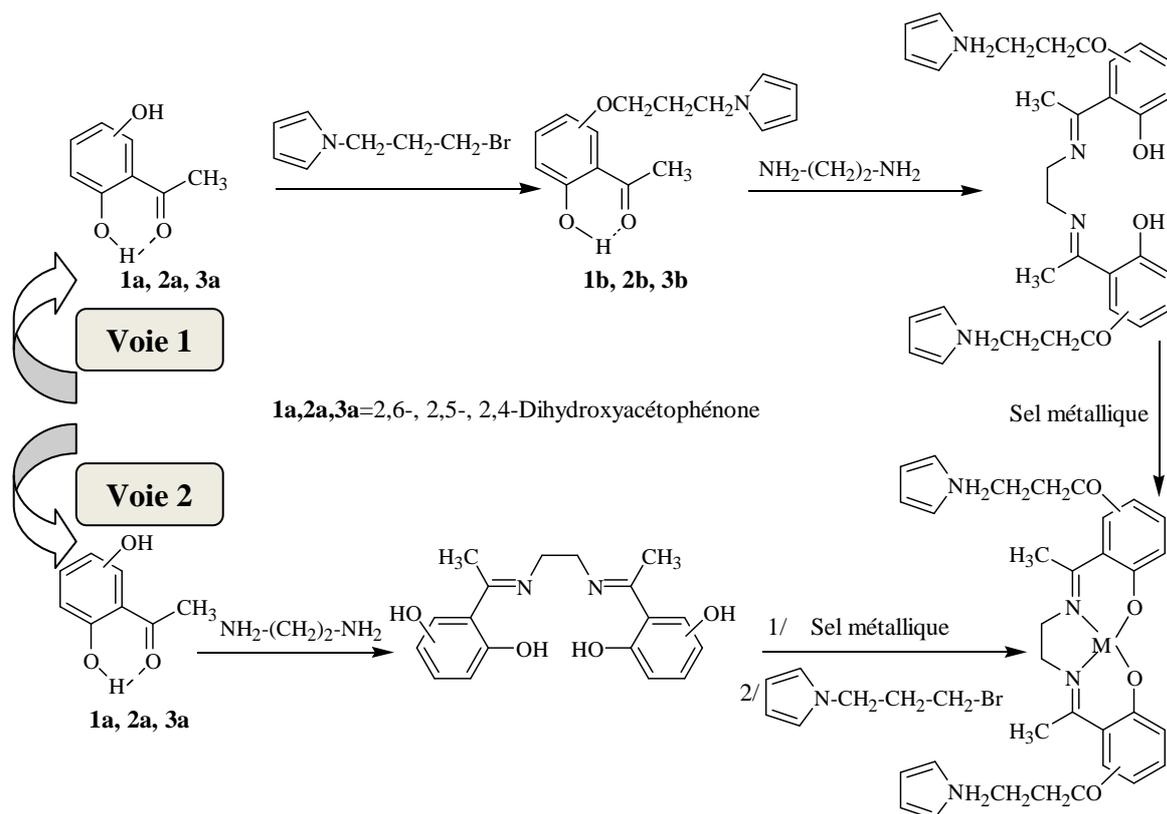


Schéma 1: Approche adoptée pour la préparation des complexes bases de Schiff.

Ces matériaux peuvent donc être utilisés comme agents modificateurs pour produire chimiquement ou électrochimiquement des électrodes modifiées. Par conséquent, une des méthodes les plus efficaces pour former des films de polymères conducteurs est l'électropolymérisation par oxydation anodique et ce, en raison de sa simplicité et sa bonne reproductibilité. De telles méthodes permettent de contrôler aisément, par coulométrie, la quantité de matière électrodéposée à la surface de l'électrode à modifier et même pouvoir exercer un contrôle de la taille de la particule en vue d'orienter ces synthèses vers la production des nanoparticules.

Le présent travail met l'accent sur la préparation de complexes métalliques, une catégorie particulière de bases de Schiff est alors abordée. Lorsque deux équivalents de salicyldéhyde sont combinés avec une diamine, une base de Schiff est ainsi produite sous forme de ligand. Bien que le terme H₂Salen ait été utilisé à l'origine uniquement pour décrire des bases de Schiff tétradentates dérivées de l'éthylène-diamine et du salicyldéhyde. Le terme H₂Salen est utilisé dans la littérature pour décrire la classe des ligands de type [ONNO] se présentant sous forme d'une bis-(base de Schiff bidentate) générant une base de Schiff tétradentates.

Dans ce contexte, trois composés pyrroliques ont été synthétisés et caractérisés. L'étude électrochimique de ces nouvelles structures et leurs propriétés catalytiques ont été aussi examinées. Le choix et la synthèse de ces ligands représentent donc l'aspect crucial de ce projet est qu'il permette d'utiliser ces matériaux à la fois en phase liquide (électrocatalyse homogène) et en phase solide (électrocatalyse hétérogène). Il est à rapporter que la caractérisation des polymères obtenus constitue encore un autre défi de cette étude. Par conséquent, plusieurs façons d'explorer l'état de surface de ces polymères, sont aujourd'hui connues comme celles qui sont couramment utilisées telle que la microscopie à force atomique (AFM), la microscopie électronique à balayage ou à transmission (MEB ou TEM).

Les recherches réalisées dans le cadre du travail présenté dans ce document se divisent en six parties:

Dans l'introduction, il est nécessaire de définir les différentes notions qui sont rattachées aux différents sujets traités dans cette thèse.

La première partie a permis de faire le point sur les différentes classes de polymères et tout particulièrement les polymères conducteurs électroniques comme ceux du polypyrrole. Ainsi, nous sommes amenés à évoquer les différentes classes de produits synthétisés à partir du pyrrole. Donc l'étude bibliographique comportera une partie sur le monomère (propriétés principales du pyrrole) puis une partie assez importante sur la polymérisation par voie électrochimique. Nous avons ajouté aussi quelques diverses notes sur les polymères substitués à base de pyrrole (position 2, 3 et N). Ce dernier est un polymère conjugué avec lequel nous avons mené la plus grande partie de nos travaux de recherche. Suivront à la fin des rappels sur les applications de ces produits dans les différents domaines de recherche tels que l'électrocatalyse, l'électroanalyse des cations métallique, les biocapteurs et les biopuces.

La deuxième partie est consacrée à la présentation des résultats obtenus lors de la synthèse des dérivés pyrroliques, les différentes étapes de synthèse, les caractérisations physicochimiques et les principales propriétés de ces systèmes sont aussi discutées.

La troisième partie s'intéresse à l'élaboration des électrodes modifiées à partir des monomères préparés dans le deuxième chapitre. Les caractéristiques électrochimiques des molécules fonctionnalisées ont été étudiées par voltammétrie cyclique et les propriétés optiques des films obtenus ont été investiguées par des

méthodes d'analyse spectrophotométriques comme l'UV-Vis et l'IR-TF. Quant à l'état morphologique de ces films, il a été exploré par la microscopie électronique à balayage, l'énergie dispersive des rayons-X et par la microscopie à force atomique.

La quatrième partie se rapporte à la création de nouvelles structures impliquant les trois monomères dans la préparation des ligands bases de Schiff tétradentates et leurs complexes de métaux de transitions en particulier ceux du nickel et de cuivre.

Dans le cas de la cinquième partie, notons que des cristallisations de certaines structures de nos composés ont été menées avec succès et ont fourni les monocristaux désirés. Donc, quatre monocristaux ont été obtenus et caractérisés par diffraction des rayons-X sur monocristal à température ambiante à savoir le dérivé 6-[3'-(N-pyrrol)propoxy]-2-hydroxyacétophénone (**1b**) et son complexe de cuivre tétradentate dérivé de ce composé (**1b**) et l'éthylènediamine. Par ailleurs, lors de ces synthèses, deux autres types de composés ont pu être isolés notamment un ligand base de Schiff bidentate dérivé de benzaldéhyde et l'aminophénol (position 1,4) et enfin le 2-amino-5-nitrophénol.

Dans la dernière partie nous discutons les propriétés électrochimiques des complexes de métaux de transition ainsi que l'élaboration des films de polypyrrole à partir de ces complexes, les propriétés électrocatalytiques et morphologiques de ces films ont été discutées.

Enfin, une conclusion qui résume l'essentiel des résultats de recherches menées tout le long de la préparation de cette thèse et accompagnée de perspectives qui tracent le prolongement de ce travail de recherche. Les techniques expérimentales employées lors de la synthèse et la préparation des différents matériaux moléculaires impliqués dans nos travaux de recherches sont aussi décrits.

[1]: J. Losada, I. Del Peso, L. Beyer, *J. Electroanal. Chem.*, **447** (1998) 147-154.

[2]: J. Losada, I. Del Peso, L. Beyer, *Inorg. Chim. Acta.*, **321** (2001) 107-115.

[3]: C. P. Horwitz, R. W. Murray, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **160** (1988) 389-404.

[4]: G. Marchand, J. C. Pilard, J. Simonet, *Tetrahedron Lett.*, **41** (2000) 883-885.

[5]: A. Deronzier, J. C. Moutet, *Coord. Chem. Rev.*, **147** (1996) 393-371.

[6]: N. Diab, W. Schuhmann, *Electrochim. Acta.*, **47** (2001) 265-273.

[7]: S. Cosnier, C. Gondran, R. Wessel, F. P. Montforts, *J. Electroanal. Chem.*, **488** (2000) 83-91.

Chapitre I:

Rappels bibliographiques

Schiff base complexes

CHAPITRE I: RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

I. INTRODUCTION

Les polymères ont connu un essor considérable depuis la seconde guerre mondiale et ont connu un développement technologique constant durant plus d'un demi-siècle. De tels matériaux ont envahi tous les secteurs industriels y compris les ménages notamment l'ornement des maisons d'habitation comme les cuisines et les salles de séjour sans oublier la voiture. Ainsi, l'implication de ces matériaux dans des activités de recherche à caractère académique ou appliqué n'a pas échappé à l'usage de ces produits. Cependant, l'emploi de ces polymères comme supports catalytiques ou comme outils de détection (capteurs ou biocapteurs.....) est devenu d'une utilisation courante dans les laboratoires de recherches.

C'est pourquoi, l'électropolymérisation peut être définie comme un procédé électrochimique de fabrication de films de polymère sur un substrat, constitué d'une électrode massive, sur laquelle le film est électrodéposé à partir d'une solution contenant le monomère, le solvant et l'électrolyte support. Le processus d'électropolymérisation comprend le transfert d'électrons entre l'interface du substrat métallique et la solution du monomère.

Dans la littérature, ce processus est considéré comme une méthode d'obtention de films conducteurs électroniques adhérents et cohérents. Il est aussi possible de former par polymérisation une couche recouvrant la surface de l'électrode de travail qui, après une certaine épaisseur, le film devient peu ou pas du tout conducteur lorsque la couche en question est passivée.

La technique d'électropolymérisation peut être expérimentalement réalisée suivant deux procédés électrochimiques distincts, l'électropolymérisation par oxydation et par réduction. Quand le but est de recouvrir et de protéger un matériau contre la corrosion, le processus par réduction présente l'avantage d'éviter une oxydation préalable de ces substrats avant la formation du film de polymère. Une autre réaction secondaire peut par contre se produire. C'est le cas, par exemple, du dégagement d'hydrogène qui a lieu simultanément avec la formation du film quand le dépôt de celui-ci se fait à un potentiel plus négatif que celui de formation du gaz sur le substrat métallique. Cela peut être aussi gênant que l'oxydation du substrat dans le cas du processus par oxydation.

Avant les années 1950, les polymères obtenus lors d'une électrosynthèse étaient considérés comme des produits secondaires gênants, surtout quand ils se déposaient sur les

électrodes. Ce n'est que depuis quelques décennies que l'électropolymérisation est devenue très souhaitée sachant que beaucoup de recherches sont mises en oeuvre dans ce domaine. Pour se rendre compte de l'importance donnée à cette technique, il suffit de se référer au nombre énorme de publications récemment parues et les congrès relatifs aux revêtements organiques à caractère polymérique.

Les trois catégories de monomères susceptibles d'être électropolymérisés sont les dérivés benzéniques substitués, les complexes organométalliques et les dérivés hétéroatomiques. Parmi les composés hétérocycliques insaturés à cinq chaînons, on peut citer les plus connus tels que le furanne, le thiophène et le pyrrole. Ce dernier a, de loin, été le plus étudié et le présent chapitre lui sera entièrement consacré puisque c'est aussi un des composés qui ont été envisagés dans la partie pratique de ce travail.

II. GÉNÉRALITÉS SUR LE NOYAU PYRROLIQUE

II.1. Caractéristiques physicochimiques du pyrrole

L'histoire du pyrrole commence dès 1834 lorsqu'il fut détecté dans les huiles de goudron par le chimiste F. F. Runge [1]. Il appela le composé détecté par le nom « pyrrole », dérivé du grec *pyrros* qui signifie rouge car il observait des émanations de vapeurs d'une coloration rouge intense au contact des huiles de goudron avec du bois de pin imbibé d'acide chlorhydrique. Pourtant, il ne réussira jamais à isoler le composé car les vapeurs rouges qu'il observait étaient le résultat de la dégradation du pyrrole lui-même.

Ce n'est qu'en 1858 que le pyrrole a été isolé sous sa forme pure et que sa structure a été définitivement établie par T. Anderson qui, lui a attribué la formule brute C_4H_5N [2]. Une décennie plus tard, A. Baeyer qui travaillait sur le noyau indole confirma la structure du pyrrole [3]. Finalement, c'est dans les années 1950, que des études spectroscopiques et de diffraction aux rayons-X ont permis de déterminer les caractéristiques structurales précises de la molécule [4]. Cet hétérocycle restera longtemps isolé des «huiles animales de Dippel», de l'alchimiste du même nom qui, un siècle auparavant, distilla des carcasses d'animaux. Les huiles recueillies provenant en particulier des os et des cornes furent considérées par lui comme un remède universel [5].

Le pyrrole, dont le nom **IUPAC** est azole, est un hétérocycle aromatique à cinq chaînons. Il possède un point d'ébullition de 129,8 °C sous 760 mm Hg, une densité de 0,961 à 20 °C et une masse molaire de 67,09 g/mol. Le pyrrole est un liquide incolore lorsqu'il est

fraîchement distillé (1, **Figure I-1**). Il devient jaune-marron lorsqu'il est exposé à l'air et à la lumière. Cette coloration provient de l'autooxydation de ce composé par l'action de l'oxygène de l'air (2, **Figure I-1**).

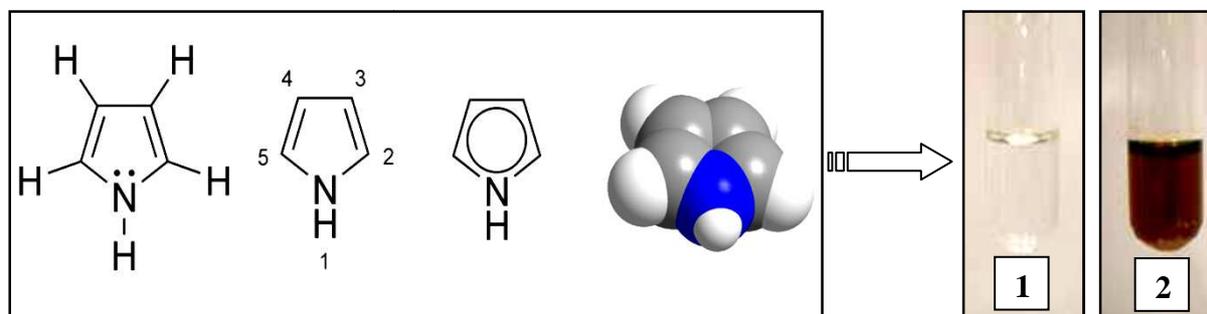


Figure I-1: La structure du pyrrole.

Il possède une énergie d'ionisation de 8,23eV et un moment dipolaire de 1,58D. Sa structure est plane et forme un pentagone régulier [6]. Il est obtenu industriellement soit par réaction du furanne [7] et de l'ammoniac, soit par déshydrogénation de la pyrrolidine [8]. L'acidité particulière du pyrrole, comparativement aux autres amines secondaires, s'explique par l'engagement du doublet non liant de l'azote dans l'aromaticité de l'hétérocycle. Son énergie de résonance est plus faible que celle du benzène et du thiophène mais plus grande que celle du furanne (**Figure I-2**) [9].

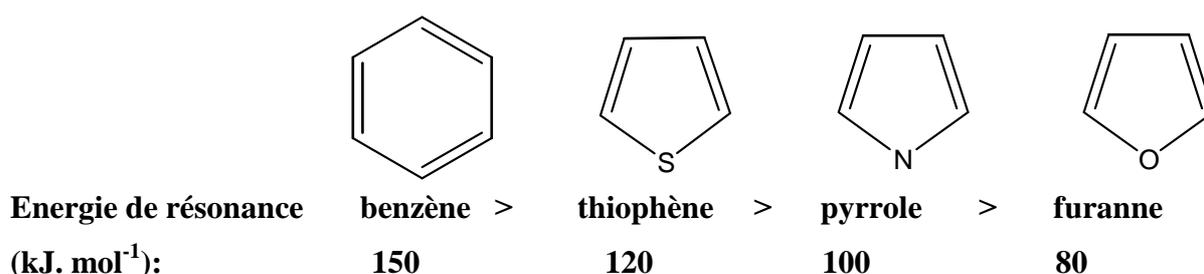


Figure I-2: L'énergie de résonance des différents hétérocycles comparée à celle du benzène.

II.2. Synthèses des hétérocycles pyrroliques

Cet hétérocycle azoté est présent dans de nombreux composés naturels et biologiquement actifs tels que la chlorophylle, la vitamine B₁₂ ou la verrucarine E. Ainsi, la chimie du pyrrole, et plus particulièrement son utilisation en synthèse, suscite un intérêt sans cesse croissant au

sein de la communauté scientifique. De nombreuses méthodes de synthèses de pyrroles ont été rapportées dans la littérature [10]. En plus, il est à noter que la moitié des composés naturels identifiés sont de nature hétérocyclique et une proportion considérable de médicaments est constituée d'hétérocycles [11]. De nombreuses molécules contenant le noyau pyrrolique ont été découvertes dans la nature. Ce sont très souvent des composés jouant un rôle biologique fondamental. Les molécules les plus importantes et les plus connues sont les porphyrines, des macrocycles tétrapyrroliques, et leurs dérivés.

II.3. Choix du polypyrrole

II.3.1. Un polymère conducteur électronique

Le domaine des polymères conducteurs, depuis la première publication, parue en 1977 sur la conductivité électrique dans un polymère conducteur (polyacétylène) par S. Shirakawa et coll. [12], a largement attiré l'attention des chercheurs universitaires et industriels. Ces nouveaux matériaux présentant des propriétés électroniques et semi-conductrices ont permis le développement de nombreuses applications, notamment les surfaces anticorrosives, les capteurs, les batteries ou encore pour les matériaux d'électrodes transparents. Ces polymères conducteurs électroniques (PCE) sont formés à partir de certains précurseurs aromatiques tels que l'aniline, le thiophène ou le pyrrole et conduisent à des structures π -conjuguées. A la différence des polymères classiques, ils peuvent être utilisés comme matériaux d'électrode grâce à leur structure conjuguée qui leur donne la capacité de conduire du courant électrique. Ces polymères peuvent être préparés par polymérisation chimique ou électrochimique. Cette dernière est généralement préférée parce qu'elle permet d'obtenir un meilleur contrôle de l'épaisseur du film [13].

Un des avantages du polypyrrole par rapport aux autres PCE est la possibilité de le synthétiser en milieu aqueux à pH neutre, condition qui est compatible avec la manipulation des biomolécules. Le polypyrrole se révèle donc être un matériau de choix pour l'immobilisation des molécules biologiques comme les anticorps, les protéines et les acides nucléiques [14]. De plus, le monomère pyrrole est facilement oxydable, hydrosoluble et disponible commercialement. Ainsi le procédé développé au laboratoire est basé sur le phénomène d'électrocopolymérisation, utilisant donc des monomères pyrroles simples et des monomères fonctionnalisés de façon covalente par des molécules électroactives ou par des biomolécules. D'autre part, l'incorporation des monomères fonctionnalisés dans une matrice de polymères par voie électrochimique implique que la biomolécule soit stable au potentiel

positif nécessaire pour générer le polymère attendu. A cet effet, le potentiel de polymérisation du pyrrole est relativement bas ($\approx 0,6$ V/ECS dans une solution aqueuse), ce qui convient parfaitement à la non prolifération des réactions secondaires.

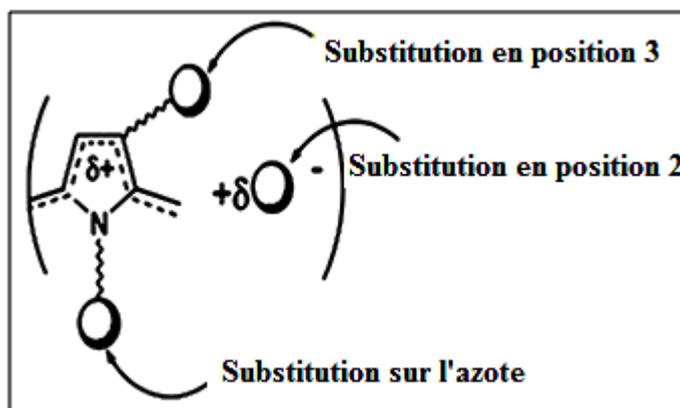


Figure I-3: *Les différentes positions de substitution sur le polypyrrole [15].*

Un autre argument lié à ce choix est la facilité de fonctionnalisation du pyrrole, principalement sur l'azote [15] (**Figure I-3**), mais celle-ci peut entraîner une diminution de la conductivité des films obtenus. Par contre, une substitution en position 3 par rapport à l'azote est chimiquement plus difficile à mettre en œuvre mais, modifie peu les propriétés de conduction électroniques du polymère [16] (**Figure I-3**), ce qui est important lors de la réalisation des homopolymères.

II.4. Réactivité du pyrrole

Le pyrrole possède une structure pentagonale plane. Son système électronique satisfait la règle d'aromaticité de Hückel ce qui fait de lui un hétérocycle aromatique. Ce dernier présente cinq formes mésomères limites résultant de la délocalisation du doublet électronique libre de l'azote. L'atome d'azote du pyrrole présente un caractère peu basique du fait de la participation active de son doublet électronique à la conjugaison dans le cycle. En milieu acide, la protonation se fait préférentiellement sur les atomes de carbone comme est illustré par le **schéma I-1** donné ci-après:

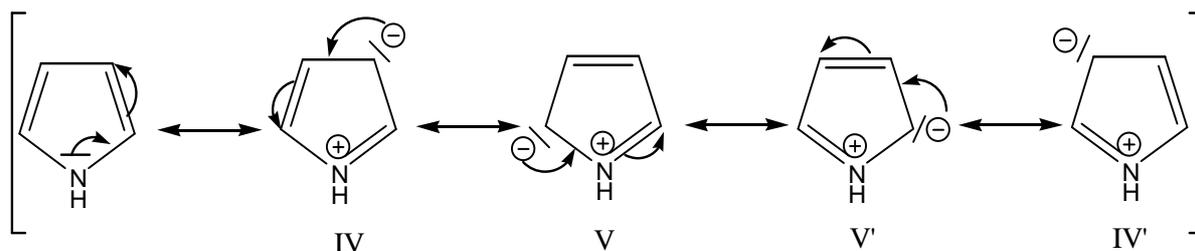


Schéma I-1: Les formes mésomères du pyrrole.

II.5. Mécanisme d'électropolymérisation du pyrrole

L'oxydation des polymères conducteurs conduit à la formation d'un radical cation délocalisé sur plusieurs unités de monomères. Pour le polypyrrole, il y a d'abord la formation d'un polaron, puis d'un bipolaron (délocalisation de deux charges sur le segment de polymère). Les charges sont ensuite délocalisées sur tout le polymère. Le mécanisme d'électrosynthèse du polypyrrole, décrit dès 1979 par A. F. Diaz et coll. [17] fait intervenir un radical lors de la croissance du film de polymère. L'oxydation initiale du monomère conduit à la formation d'un radical cation qui réagit avec un autre monomère présent en solution ou un autre radical cation, formant ainsi une espèce oligomérique. En raison de leur conjugaison, ces oligomères sont immédiatement oxydés au potentiel d'oxydation du monomère, et conduisent finalement à la formation du polymère. Le mécanisme d'électropolymérisation du pyrrole est représenté ci-dessous par le schéma I-2.

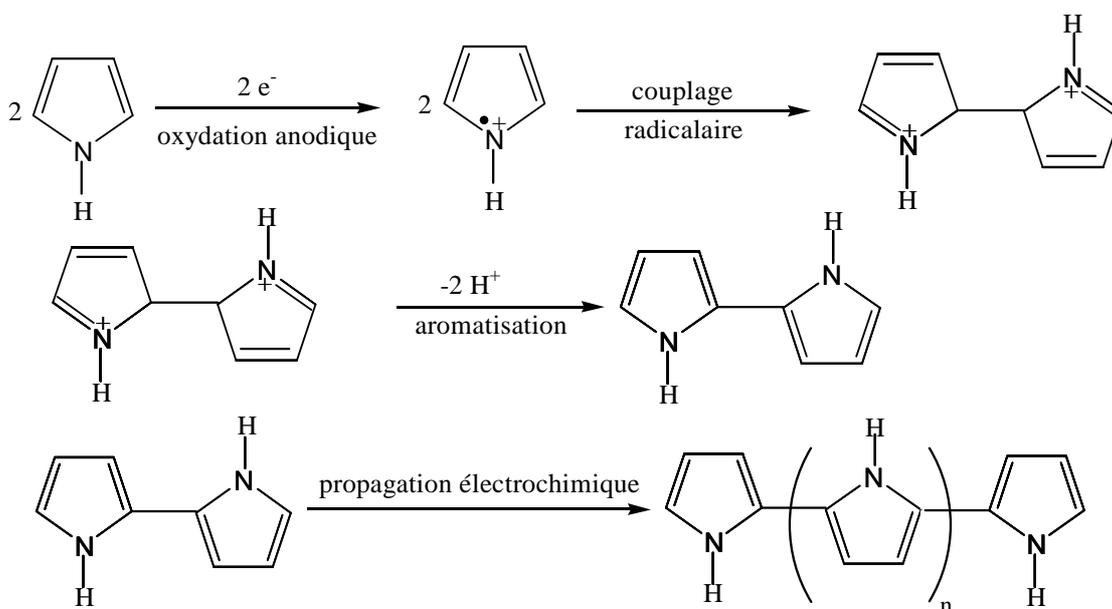


Schéma I-2: Mécanisme d'électropolymérisation du pyrrole.

III. FONCTIONNALISATION DU NOYAU PYRROLIQUE

Dans ce cas, on peut subdiviser cette partie en trois catégories de composés pyrroliques, une substitution en position 3, en position 2 et sur l'atome d'azote ou un grand nombre d'études ce sont focalisées sur ce dernier type de composés.

1. Substitution sur la position 3

Parmi les travaux qui ont été cités dans la littérature, on peut mentionner ceux de B. J. Hwang [18]. La base de synthèse pour l'obtention du monomère étudié par ce groupe de recherche: le sodium-4-(3-pyrrolyle)butane-sulfonate qui est obtenu par l'acylation en position 3 du pyrrole avec le chlorure de 4-chlorobutyryl, suivi d'une réduction de Clemmensen pour donner le 3-(4-chlorobutyl)pyrrole, qui est ensuite transformé en monomère sulfoné attendu (**Schéma I-3**). La structure moléculaire du 4-(3-pyrrolyle)butane-sulfonate a été caractérisée par RMN¹H. L'électropolymérisation du pyrrole et du 4-(3-pyrrolyle)butane-sulfonate est effectuée sur des substrats de platine et la croissance des films des deux monomères a été examinée par microgravimétrie électrochimique d'un cristal de Quartz [EQCM (Electrochemical Quartz Crystal Microgravimetry)]. Enfin, la morphologie des films du polypyrrole et poly(4-(3-Pyrrolyl)butane-sulfonate) est observée à l'aide de la microscopie à force atomique.

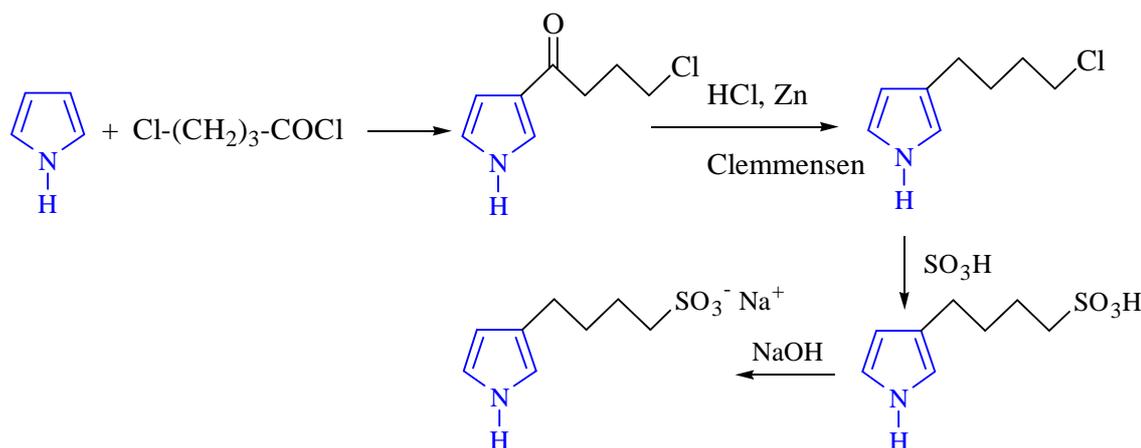


Schéma I-3: Synthèse de 4-(3-Pyrrolyl)butane-sulfonate.

De nouveaux résidus moléculaires ont pu aussi être fixés sur des matrices de polypyrrole notamment en position 3 comme cela a été illustré par le schéma I-4. Un tel travail a été rapporté par le groupe de H. K. Youssoufi [19]. Dans ces travaux, on retrouve les propriétés

de complexation concernant les ions Co^{2+} . Ces électrodes ainsi modifiées montrent une électroactivité intéressante vis-à-vis de la réduction de l'oxygène dans la solution d'acide sulfurique, cette électroactivité s'est révélée croissante en fonction de l'épaisseur du film obtenu.

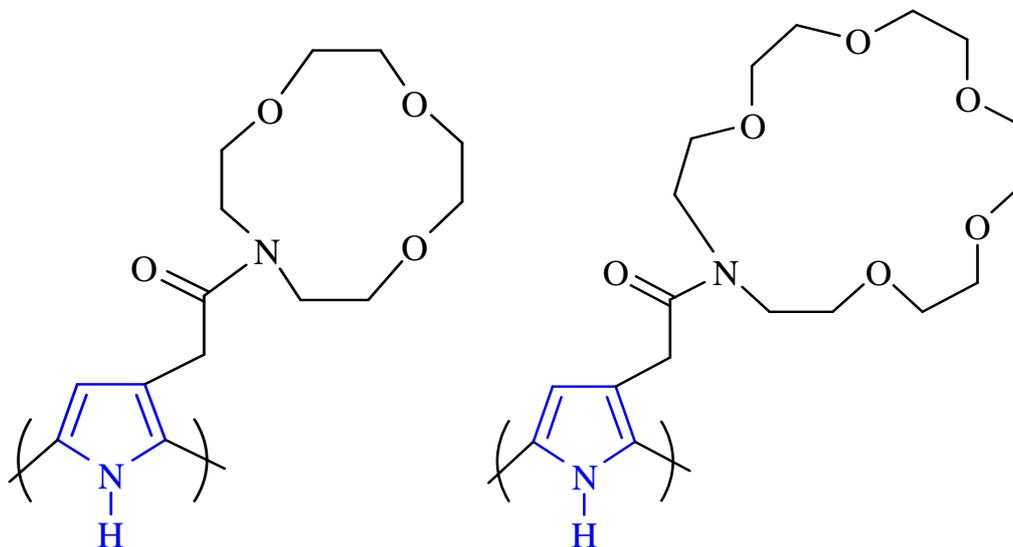


Schéma I-4: Polypyrrole substitué dans la position 3.

2. Substitution sur la position 2

De nouveaux complexes de nickel, de cuivre, de silicium, de zinc et de cadmium sont obtenus à partir de ligands base de Schiff contenant le noyau pyrrolique. Ces composés chélatants ont été préparés et caractérisés par une variété de techniques d'analyse physico-chimiques [20] (Voir schéma I-5).

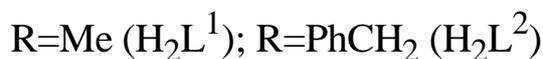
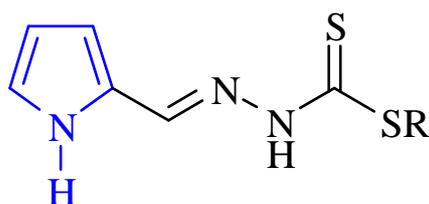


Schéma I-5: La structure proposée par Mohammad Akbar Ali et coll. [20].

Récemment, S. Tarkuc et coll. [21] ont rapporté des travaux intéressants sur la synthèse de composés à base de pyrrole et de styrène (Schéma I-6). L'objectif de cette étude est de fixer les groupes pyrroles sur un polymère classique du type styrène et ce, en vue de synthétiser des polymères conducteurs, par les méthodes électrochimiques habituelles de

polymérisation, associées à une amélioration des propriétés optiques. Quant à ces objectifs, un polymère aminé fonctionnalisé par le pyrrole a été synthétisé et le polymère qui en résulte (PStPy) a été copolymérisé avec le pyrrole (Py). Le copolymère de P(PStPy-co-Py) a été caractérisé par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF), l'analyse calorimétrique (DSC) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

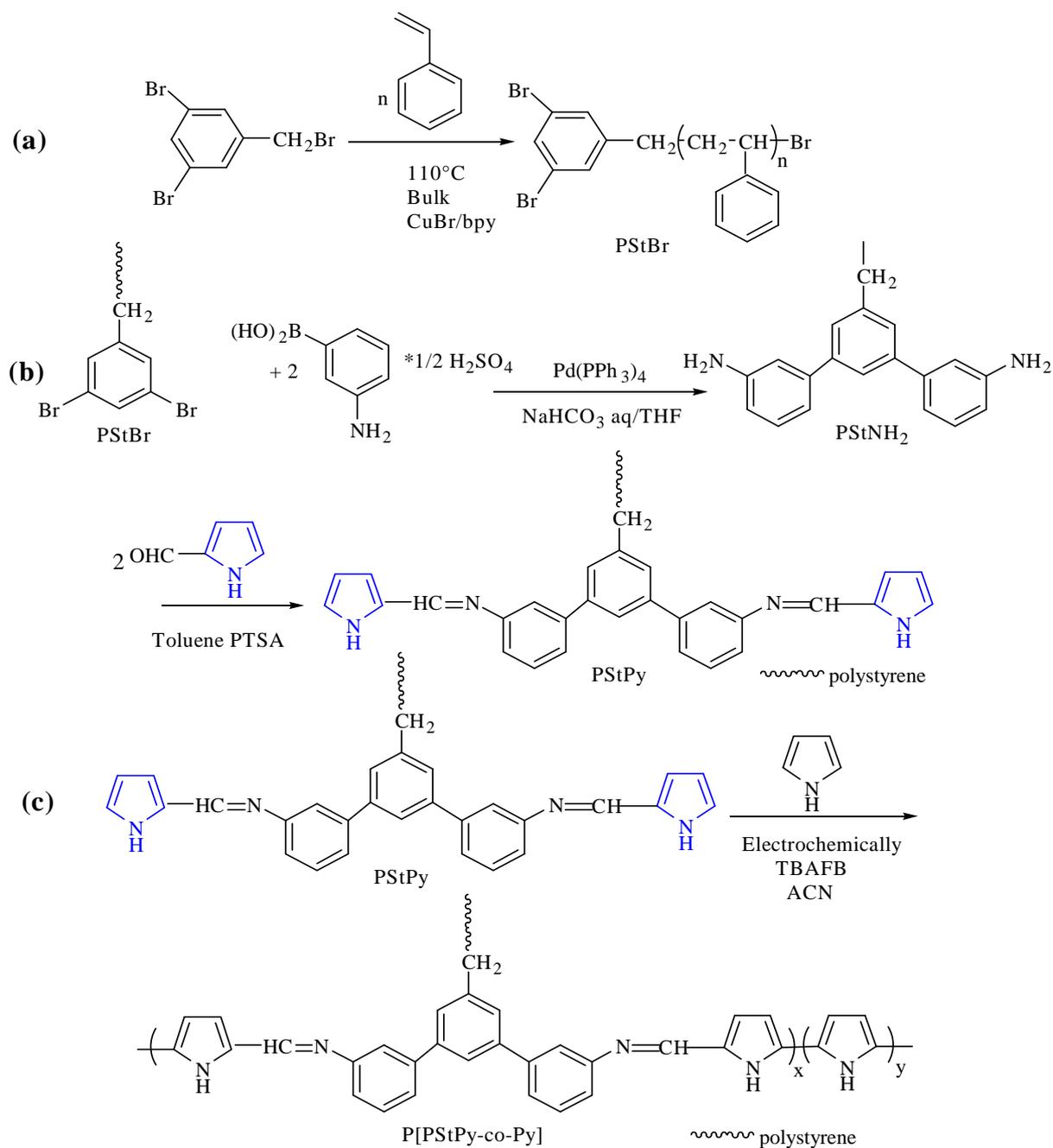


Schéma I-6: a) Synthèse de PStBr; b) Synthèse de PstPy; c) L'électropolymérisation du PStPy en présence du Py.

Une série de complexes métalliques, le bis(pyrrol-2-yl-méthylèneaminoéthylthio) zinc(II) (**1**) et le bis(pyrrol-2-yl-méthylèneaminoéthylthio)mercure(II) (**2**), avec le mode de coordination NNSS (**Schéma I-7**) ont été synthétisés et leurs structures moléculaires ont été déterminées par diffraction des rayons-X [22].

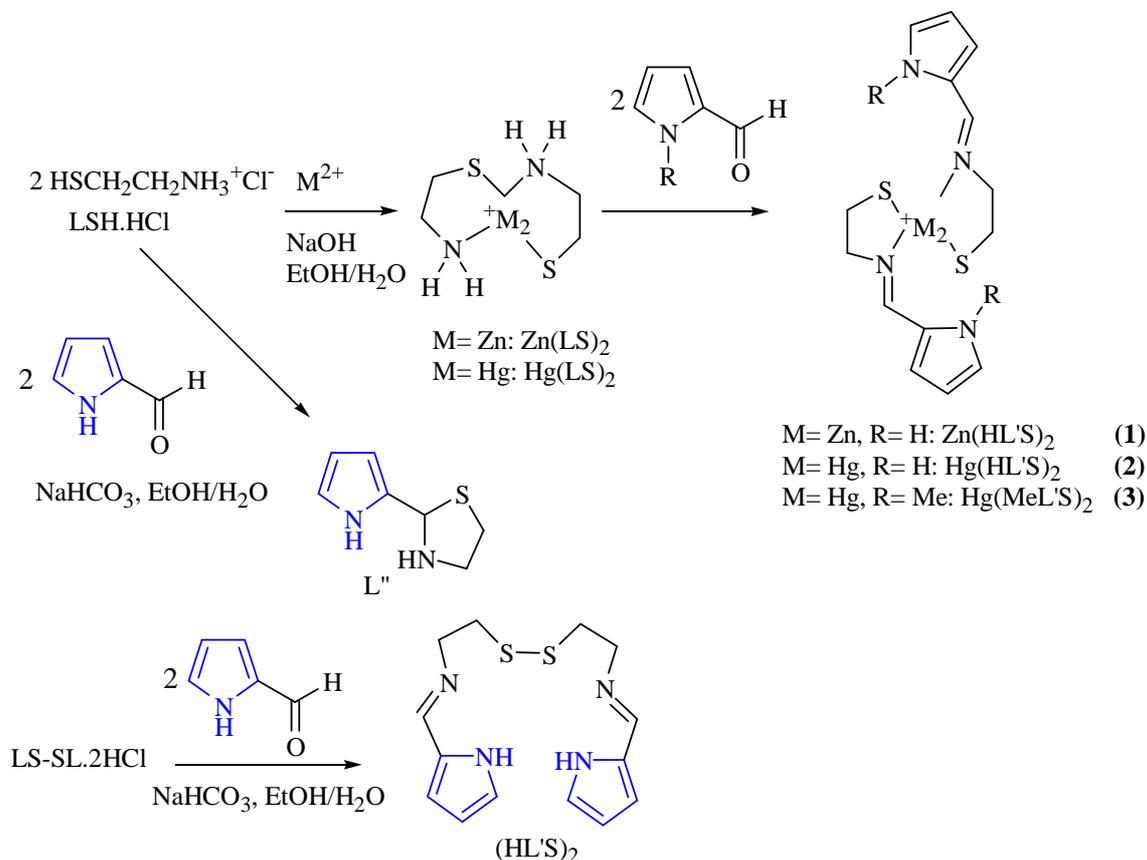


Schéma I-7: La structure moléculaire du ligand et ses complexes de Zn et Hg.

Une autre série de complexes de cobalt(III) synthétisés avec un nouveau ligand base de Schiff tétradentate: N,N'-bis(pyrrol-2-yl-méthylène)-2-aminobenzylamine ($\text{H}_2\text{pyrabza}$), formé par la condensation de 2-pyrrolecarboxaldéhyde et le 2-aminobenzyl amine (**Schéma I-8**), ont été synthétisés et caractérisés par RMN¹H, IR-TF, UV-Vis et l'analyse élémentaire. Le comportement électrochimique de ces complexes a été également étudié [23].

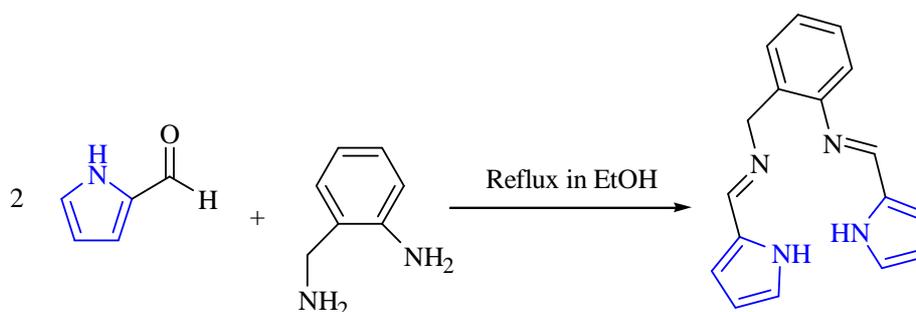


Schéma I-8: Synthèse du ligand asymétrique $\text{H}_2\text{pyrabza}$.

3. Substitution sur l'atome d'azote du pyrrole

La réaction de formation du pyrrole fonctionnalisé sur l'azote est connue depuis longtemps, cette synthèse a été réalisée pour la première fois par I. Jirkovsky et coll. [24]. Cette réaction consiste à faire réagir le diméthoxytétrahydrofurane avec une molécule contenant obligatoirement une amine primaire sur l'une des deux extrémités et éventuellement d'autres fonctions sur la seconde extrémité comme est montré sur le schéma I-9 suivant.

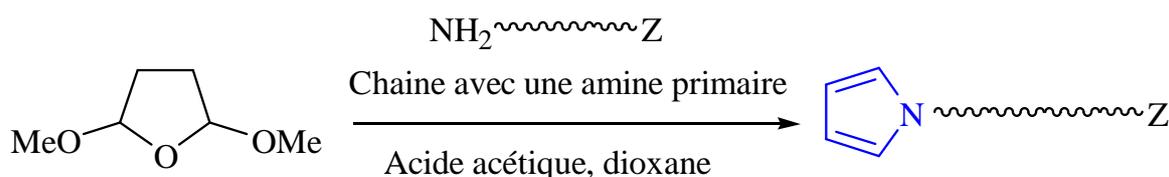


Schéma I-9: Schéma réactionnel de la formation d'un composé pyrrole fonctionnalisé sur l'atome d'azote.

En voici maintenant quelques monomères pyrroliques fonctionnalisés sur l'atome d'azote comportant nécessairement à leur extrémité des fonctions terminales tels que l'amine, l'amide, l'ester, l'acide etc.....

Concernant la fonction terminale qui est une amine primaire, la réaction se fait selon le mode opératoire de I. Jirkovsky et coll. [24] utilisant deux produits commerciaux qui sont la 4,7,10- trioxatridécane-1,13-diamine et le 2,5-diméthoxytétrahydrofurane. Le rendement de cette synthèse s'est révélé relativement faible (45%). La deuxième étape de cette réaction est une desacétylation en milieu basique de l'amine primaire terminale du pyrrole-[13]-acétamide pour donner le pyrrole-[13]-amine, avec un rendement de 83%.

Pour la synthèse de ces molécules pyrroles-hydrazides, la réaction se déroule en plusieurs étapes. Tout d'abord, le cycle pyrrolique est formé; puis dans l'étape 2, l'acide carboxylique est transformé en ester actif; celui-ci réagit à son tour avec les fonctions hydrazine ou hydrazide dans l'étape 3 pour aboutir aux pyrroles-hydrazides attendus.

La synthèse du monomère pyrrole-maléimide a été réalisée selon le mode opératoire décrit par G. D. Prestwich [25]. Dans ce cas, deux produits commerciaux ont été utilisés comme produits de départ, l'acide 6-aminocaproïque et l'acide maléique.

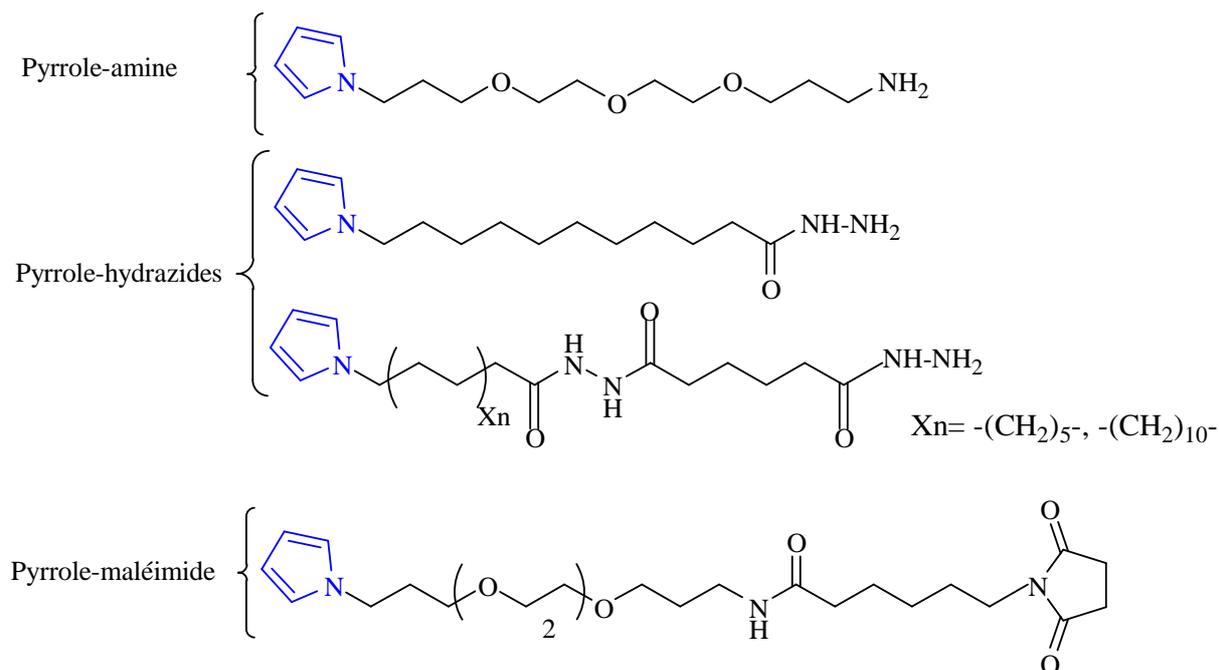


Schéma I-10: Représentation des molécules pyrrolés synthétisées.

En 1997 J. Losada et coll. [26] ont préparé un complexe base de Schiff bidentate de nickel sur lequel est fixé un noyau pyrrolique (Schéma I-11). Ce monomère a été utilisé pour la fabrication d'électrodes modifiées à base de polypyrrole qui ont été ensuite appliquées à l'électrooxydation du méthanol et de l'hydrazine.

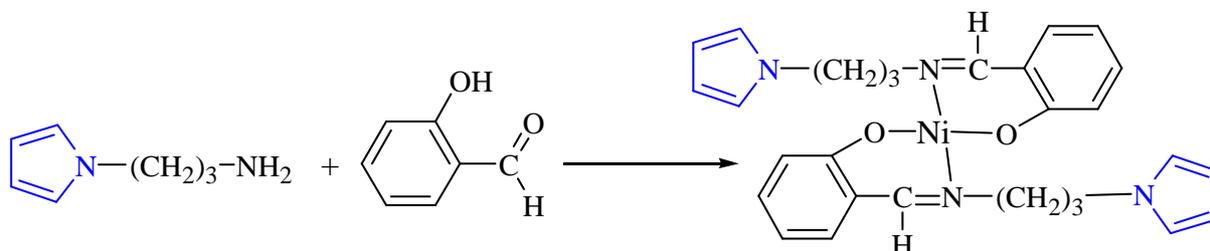
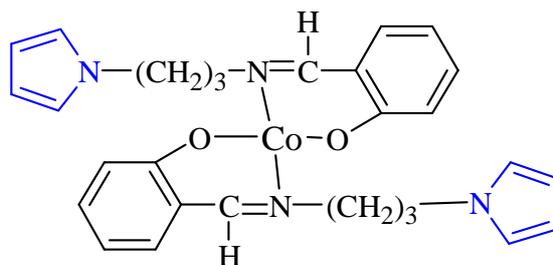


Schéma I-11: Complexe de nickel NiL₂.

La réduction électrocatalytique de l'oxygène moléculaire et du dioxyde de carbone sur électrodes modifiées par un film de polypyrrole contenant un complexe de cobalt-base de Schiff a été initiée en 1995 par le même groupe de recherche [27] qui ont synthétisé le complexe de cobalt(III) dont la structure est reproduite ci-dessous (Schéma I-12):

Schéma I-12: Structure du complexe de CoL_2 .

L'oxydation électrochimique dans l'acétonitrile de ce complexe conduit à la formation d'un film de polymère sur la surface d'une électrode d'or. Ainsi, une augmentation du courant de réduction en présence de CO_2 par rapport à celui enregistré en présence d'atmosphère d'azote a été observée. Cette étude a démontrée également l'efficacité de telles électrodes modifiées vis-à-vis de l'électrocatalyse du dioxygène et du dioxyde de carbone. Notant enfin que ces films peuvent être déposés par cyclage successif entre -0,25 et +0,8V/ECS ou par électrolyse classique au voisinage de +0,8V/ECS.

L'acide nitrilotriacétique (NTA) est un acide amino-tricarboxylique qui sert comme agent chélatant pour de nombreux ions métalliques (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} ...). Le couplage d'un pyrrole avec un motif NTA (**Schéma I-13**) produit un monomère électropolymérisable qui permet l'obtention d'un polymère organique ayant la possibilité d'incorporer des motifs NTA.

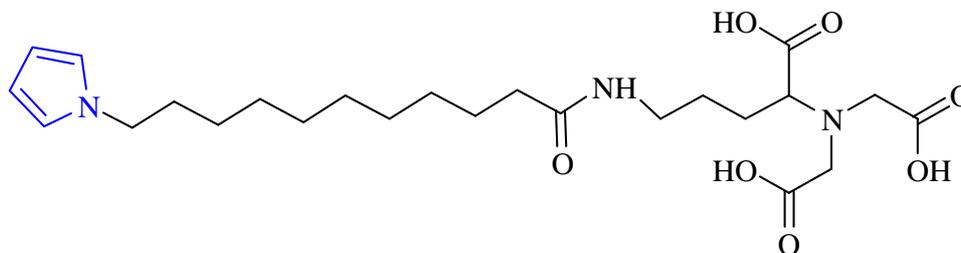


Schéma I-13: Structure du pyrrole-NTA.

La stratégie de synthèse du monomère pyrrole-NTA utilisée correspond à celle développée par N. Haddour et coll. [28] et comporte deux intermédiaires réactionnels, obtenus à partir de l'acide 1-(11-undécanoïque): l'acide 1-(11-undécanoïque)pyrrole (**I**) et l'ester activé: 1-(11-pyrrol-1-ylundécanoyl)pyrrolidine-2,5-dione (**II**). Le pyrrole-NTA: l'acide 2-[bis(carboxy methyl)amino]-5-(11-pyrrol-1-ylundécanoylamino)pentanoïque (**III**) est obtenu par couplage de l'ester activé du pyrrole (**II**) avec le produit commercial $N\alpha, N\alpha'$ -bis(carboxyméthyl)-L-lysine en milieu basique DMF- H_2O (rendement global: 36%) (**Schéma I-14**).

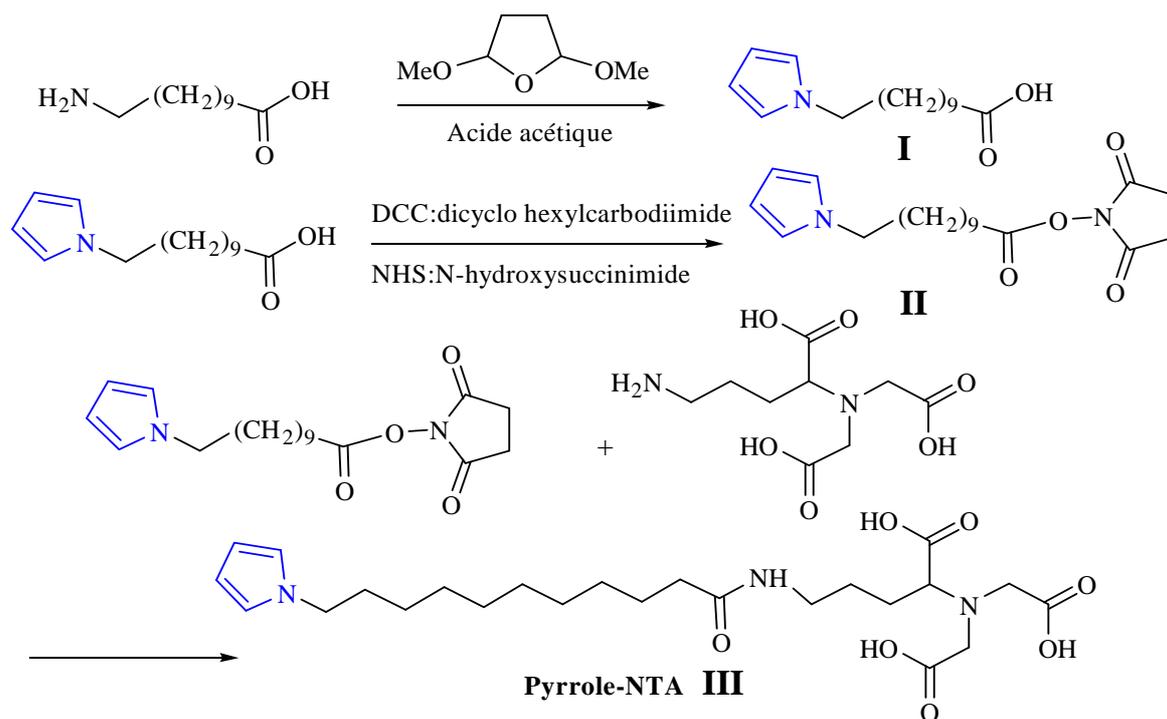


Schéma I-14: Principe de la synthèse du pyrrole-NTA.

Les premiers travaux de fonctionnalisation de polypyrrole par des ferrocènes (Fc) ont été réalisés en 1985 par M. V. Rosenthal et coll. [29] en faisant réagir du chlorure de ferrocénoyle sur un film de polypyrrole. Par la suite, des dérivés du pyrrole fonctionnalisés par le Fc ont été électropolymérisés, majoritairement en milieu organique (acétonitrile) bien que quelques caractérisations électrochimiques du film formé aient pu être effectuées en milieu aqueux. Le schéma I-15 représente un Fc disubstitué par deux groupements pyrroles.

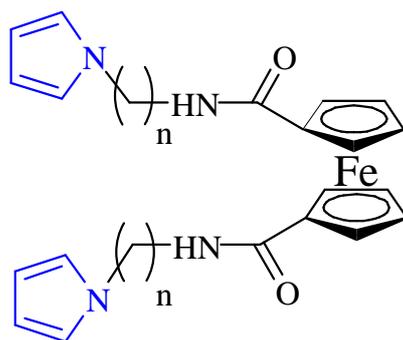


Schéma I-15: Groupement ferrocène disubstitué par deux pyrroles.

L'électropolymérisation des pyrroles a été effectuée, avec $n=3$, par J. G. Eaves et coll. [30]. Le film formé sur l'électrode de travail exhibe une réponse électrochimique au potentiel d'oxydation des monomères. Cependant, il subit une dégradation après plusieurs cycles, la

conductivité du film formé est relativement faible. La copolymérisation avec le N-méthyl pyrrole a permis d'améliorer ces résultats, notamment en formant un polymère résistant aux cycles d'oxydoréduction et d'une conductivité supérieure à 10^{-8} S/cm.

L'utilisation de N'-benzoylthiourées comme ligand pour les ions de métaux de transition a reçu une attention considérable en raison de leurs applications dans les processus de séparation. Le travail réalisé par J. Losada et coll. en 2000 rapporte les propriétés électrochimiques, la synthèse et la polymérisation électrooxydative de plusieurs complexes de nickel(II) et de cuivre(II) avec N'-benzoylthiourées contenant des groupes pyrrole (**Schéma I-16**) [31].

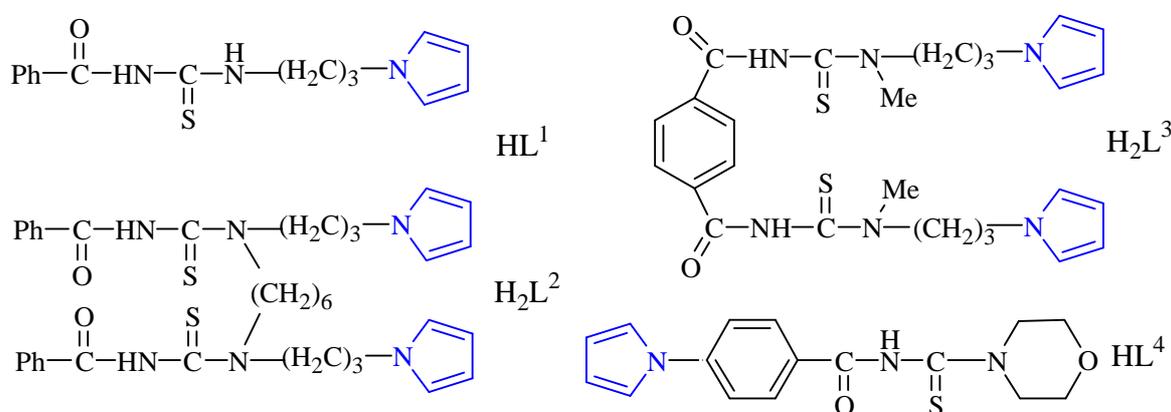


Schéma I-16: Des ligands dérivés de N'-benzoylthiourées et contenant des groupes pyrroles.

En général, les complexes de nickel(II) forment des films par polymérisation oxydante sur les surfaces d'électrode de platine ou carbone vitreux. Les électrodes modifiées par des films de $\text{Ni}(\text{L}^1)_2$ montrent une bonne activité électrocatalytique vers la réduction de l'oxygène et la même remarque a été observé pour le complexe $\text{Ni}(\text{L}^2)$.

L'immobilisation des espèces électroactives sur la surface de l'électrode est un moyen intéressant pour catalyser des réactions lentes sur l'électrode. Les poly-azamacrocycles ont une chimie de coordination très riche et leurs complexes de métaux de transition sont des bons médiateurs. **Schéma I-17** représente en général la réaction sur les cyclam modifiés par le pyrrole. La synthèse d'un précurseur de pyrrole est la première étape de la préparation d'un macrocycle monosubstitués. Le tosylate, un bon groupe partant pour les réactions de substitution, a été choisi comme le groupe de terminaison de la chaîne alkyle de façon covalente à l'azote du noyau aromatique. La première étape dans la préparation de ce composé

est la synthèse de l'alcool correspondant, N-(5-pentanol)pyrrole. Deux méthodes différentes ont été utilisées: (i) la réaction du 5-amino-1-pentanol sur le cis-2-butène-1,4-diol dans la présence du palladium noir; (ii) la réaction du 5-amino-1-pentanol sur 2,5-diméthoxy-tétrahydrofurane dans l'acide acétique. L'alcool est ensuite tosylé par l'action du chlorure de p-toluènesulfonyl, dans la pyridine à 0°C. Le pyrrole modifié réagit pendant 2 h avec un grand excès de cyclam dans le DMF à 110°C. Même si le pyrrole tosylate est obtenu avec un rendement plus élevé suivant la première méthode (50%), la seconde approche (35%) est préférée, car le premier est un long processus [32].

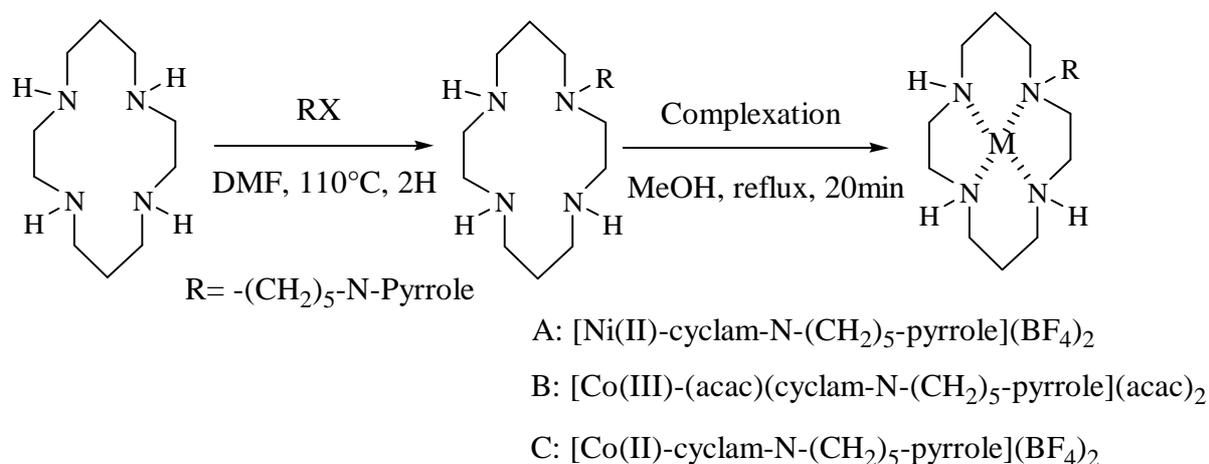


Schéma I-17: Synthèse des cyclams modifiés.

Après complexation du ligand par nickel(II) ou cobalt(II), les complexes ont été électropolymérisés par voltammétrie cyclique. Le système rédox de Ni(III)/Ni(II) est très nettement visible sur le voltamogramme du film poly[Ni(II)-cyclam-N-(CH₂)₅-pyrrole]. Les électrodes de carbone vitreux modifiées par le complexe de cobalt sont électroactives pour la réduction électrocatalytique de dioxygène en milieu acide et à la réduction d'ions nitrate.

Parmi les polymères conducteurs, les polypyrroles fonctionnalisés par des métalloporphyrines sont les plus souvent utilisés pour l'élaboration des films métalloporphyrines électropolymérisables. L'électropolymérisation de ces composés peut-être un moyen pratique pour l'élaboration des capteurs électrochimiques biomimétiques (**Schéma I-18**).

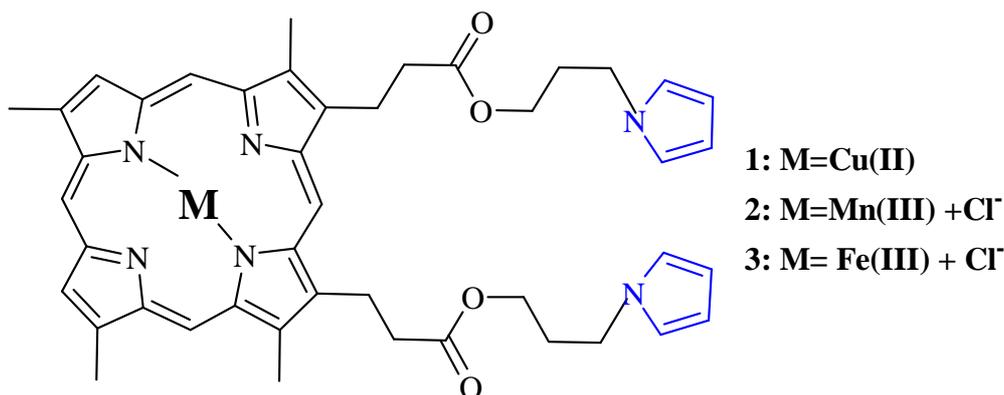


Schéma I-18: Structure des métallodeutéroporphyrines.

Donc, des nouveaux complexes deutéroporphyrines de Cu(II), Mn(III) et Fe(III) fonctionnalisés par deux groupes pyrrole ont été synthétisés. Pour le complexe de Mn(III), il présente des propriétés électrocatalytique en présence de dioxygène et de l'anhydride benzoïque, ces résultats ont été illustrées par voltammétrie cyclique [33].

Des nouvelles porphyrines de Zn(II) et Mn(III) fonctionnalisés par le groupe de pyrrole électropolymérisable (Schéma I-19) ont été synthétisés et leur comportement électrochimique a été caractérisé. L'électrooxydation de ces métallopolyfluoroporphyrines a permis la formation des films de polypyrrole N-substitués (Figure I-4). En outre, les propriétés électrocatalytiques des films de polypyrrole Mn(III) en présence de l'oxygène moléculaire et de l'anhydride benzoïque ont été éclaircies par voltammétrie cyclique en solution organique. En plus, les expériences préliminaires ont également démontré les potentialités de ces films polymériques pour la détection électrochimique de H₂O₂ en milieu aqueux [34].

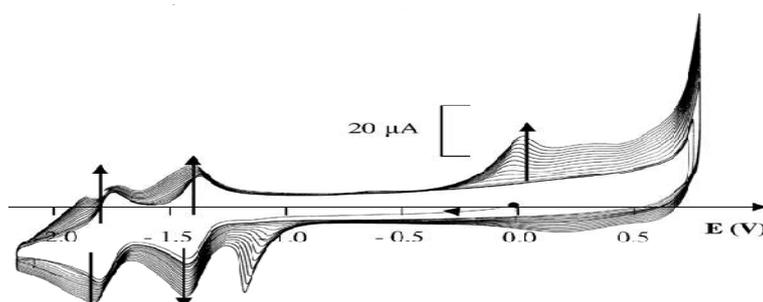


Figure I-4: Voltammogramme cyclique réalisé sur électrode de carbone vitreux (5mm) de 1 mM ZnTPPy dans CH₃CN+0.1 M TBAP (100 mV/s).

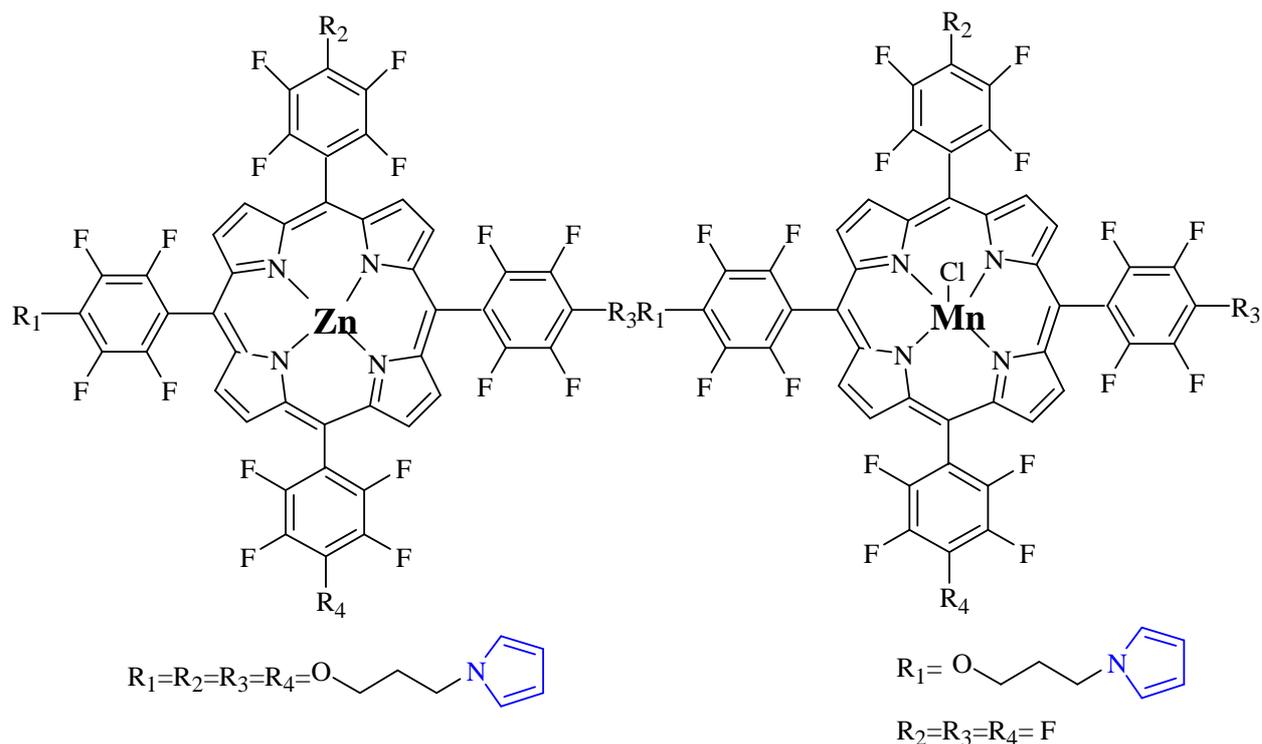


Schéma I-19: Structure des monomères *Zn(II)-TPFPy* et *Mn(III)-TPFPytétra* (pentafluorophényl)porphyrines.

Dans cette partie, la conception électrochimique et la caractérisation des porphyrines de zinc et des polymères à base d'antraquinone a été portée dans la littérature par le groupe de recherche de N. Allietta et coll. [35]. Le dépôt de film est basé sur la polymérisation électrochimique oxydative des groupes phényles substitués par un pyrrole attaché sur les molécules de porphyrine ou d'antraquinone. Les caractéristiques d'oxydoréduction des films des polymères sont étudiées par spectrophotométrie et par voltammétrie cyclique et ils sont comparés à celles des monomères de départ.

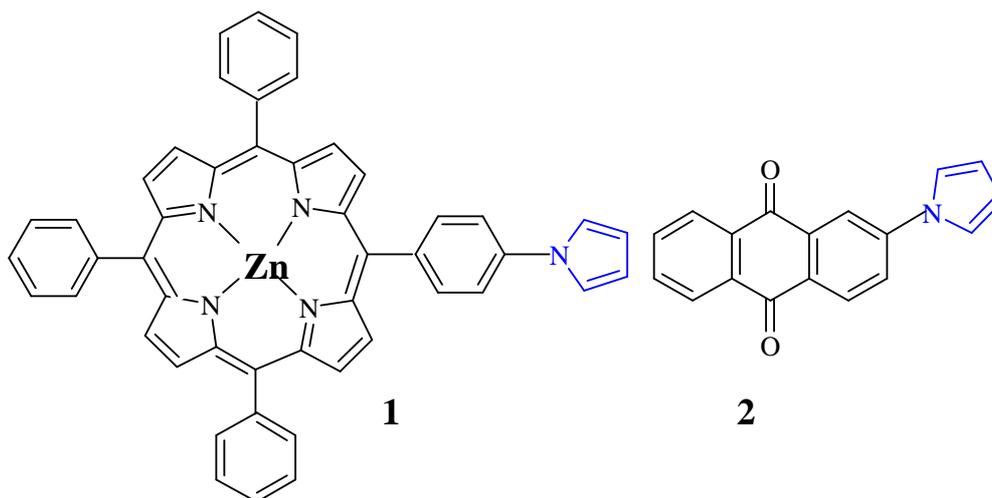


Schéma I-20: Structure moléculaire du complexe de zinc.

Certains ont récemment publié des résultats sur l'oxydation électrocatalytique d'hydrocarbures, des oléfines et un dérivé de thioacétamide par l'oxygène moléculaire. Le processus catalytique comprend des films de porphyrine de manganèse (Schéma I-21) comme matériaux d'électrode électropolymérisés dans une solution d'acétonitrile ou de dichlorométhane contenant le méthylimidazole et l'anhydride benzoïque (ou acétique). Une efficacité catalytique acceptable (jusqu'à 500 rotations du catalyseur par heure) et le rendement faradique (jusqu'à 98 %) a été déterminé [36] (Figure I-5).

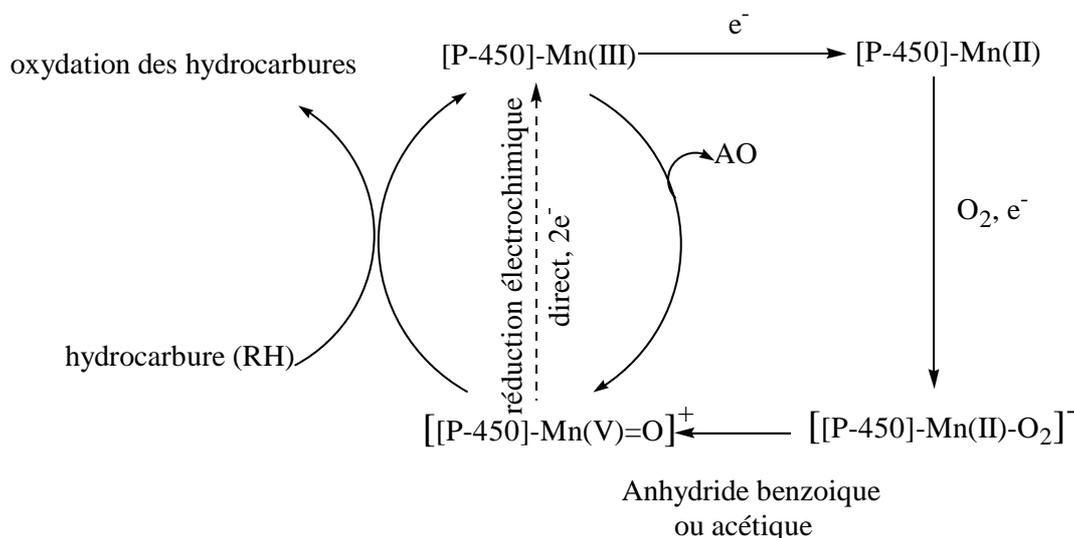


Figure I-5: Cycle catalytique simplifiée pour l'oxydation des hydrocarbures (RH) par l'oxygène moléculaire (cycle long) ou par des donateurs d'atome d'oxygène AO (cycle court) et du cytochrome P-450 (ou ses modèles synthétiques).

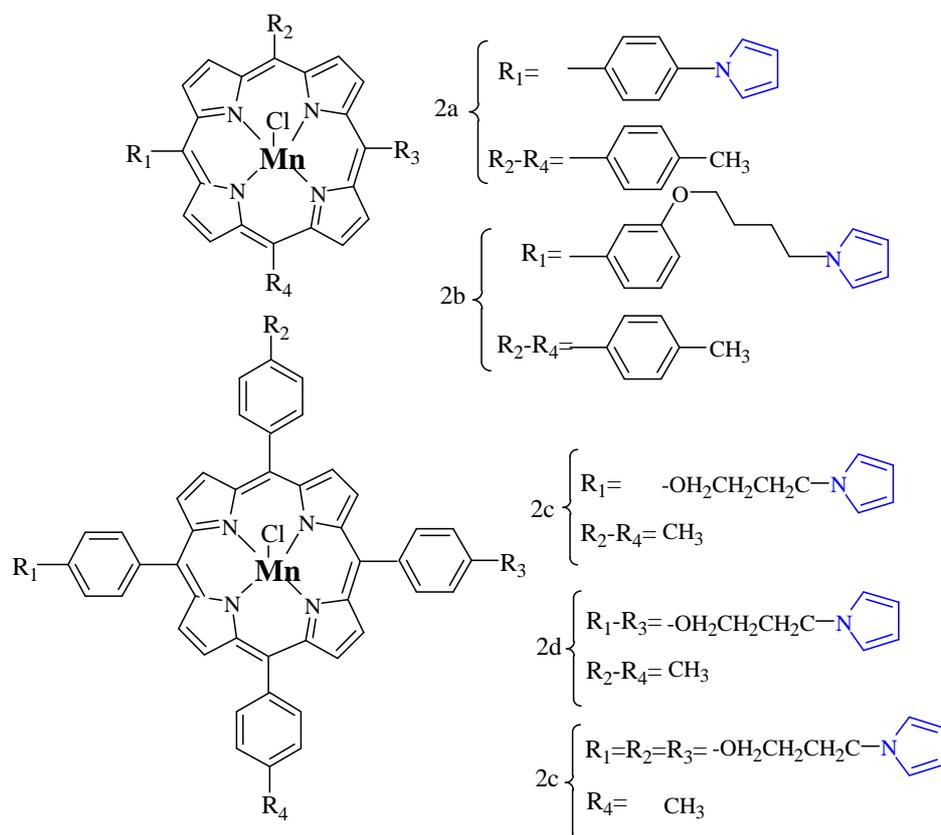


Schéma I-21: Structures de diverses porphyrines électropolymérisable de pyrroles substitués.

Le complexe binucléaire de ruthénium est un excellent précurseur pour la formation des films de $[\text{Ru}(\text{L})(\text{CO})_2]^n$ (L= ligands bipyridyle substitués par un ou plusieurs groupes de pyrrole) (Schéma I-22) sur des surfaces électroactives par un processus de réduction à deux électrons. L'effet électrocatalytique est très efficace pour la réduction sélective de CO_2 en milieu aqueux pur [37].

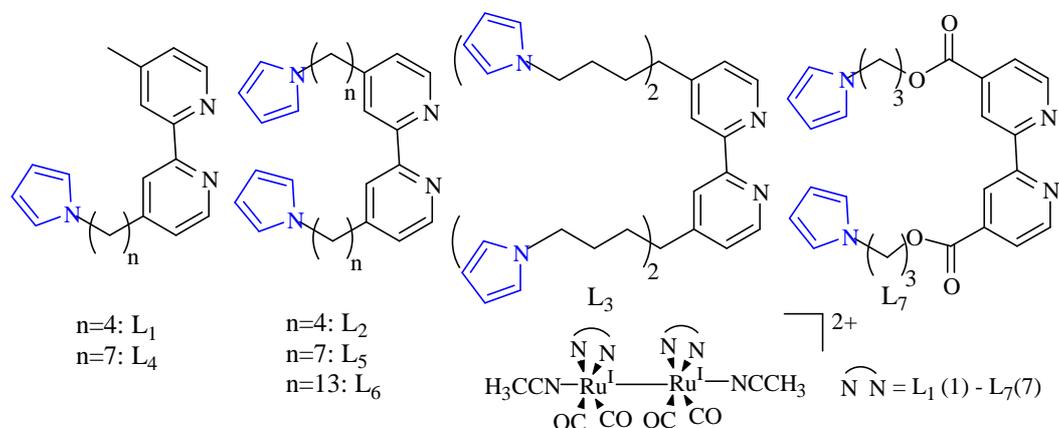


Schéma I-22: Les structures des ligands (L_1 – L_7) et leurs complexes correspondant (1–7).

Ce travail présente la synthèse d'un complexe de fer [38a] (Schéma I-23) qui a été caractérisé par RMN¹H, diffraction des rayons-X, UV-Vis, IR-TF et l'analyse élémentaires et thermiques. L'utilisation de ce composé dans la préparation des électrodes modifiées est également décrite. La morphologie de la surface des films a été caractérisée par microscopie à force atomique (AFM).

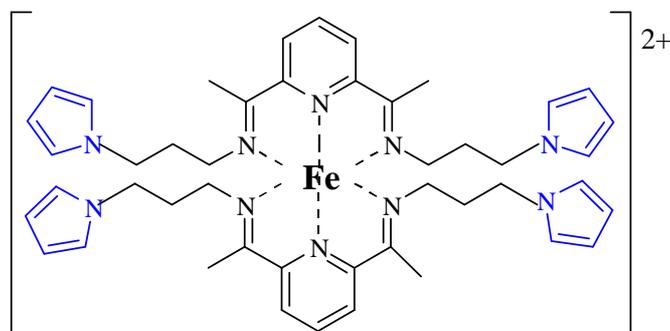


Schéma I-23: Représentation structural du complexe de fer.

L'analyse de l'AFM a montré des dépôts globulaires voisins dans les conditions expérimentales. Ce travail est une étude initiale dans la chimie de coordination des complexes de fer(II) base de Schiff portant une unité pyrrolique.

L'électropolymérisation de pyrrole sur or modifiée par une monocouche d'un dérivé de l'acide lipoïque du pyrrolyle (Schéma I-24) a été étudiée et ces résultats ont été comparés à ceux obtenus sur des substrats nus [38b], les caractéristiques électrochimiques des films étaient semblables à celles recueillies pour un dépôt de polypyrrole sur or nue. La morphologie et la structure des films de polypyrrole qui se forment ont été caractérisées par diffraction des rayons-X et par microscopie à force atomique. La morphologie globale typique des couches de polypyrrole est relativement épaisses dans lesquelles le comportement rédox, analysé par AFM, a montré une augmentation en volume des nodules du polymère lors de la réduction.

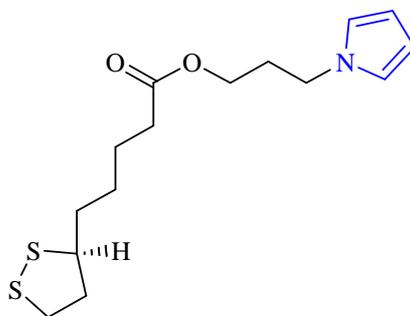


Schéma I-24: 3-(1H-pyrrol-1-yl)propyl-5-[(3R)-1,2-dithiolane-3-yl]pentanoate.

Un nouveau acide N-phénylboronique substitué par le pyrrole a été utilisé pour la détection des saccharides. L'acide 3-(1H-pyrrol-1-yl)phénylboronique a été synthétisé et utilisé pour la préparation des électrodes modifiées (**Schéma I-25**). Les caractérisations de ce monomère et polymère ont été effectuées à l'aide de l'RMN, IR-TF, SEM et AFM. L'applicabilité de ce capteur a été examinée pour la détection potentiométrique des saccharides, les résultats indiquent que les capteurs basés sur le polypyrrole peuvent être développés pour la conception de nouveaux biocapteurs réutilisables [39].

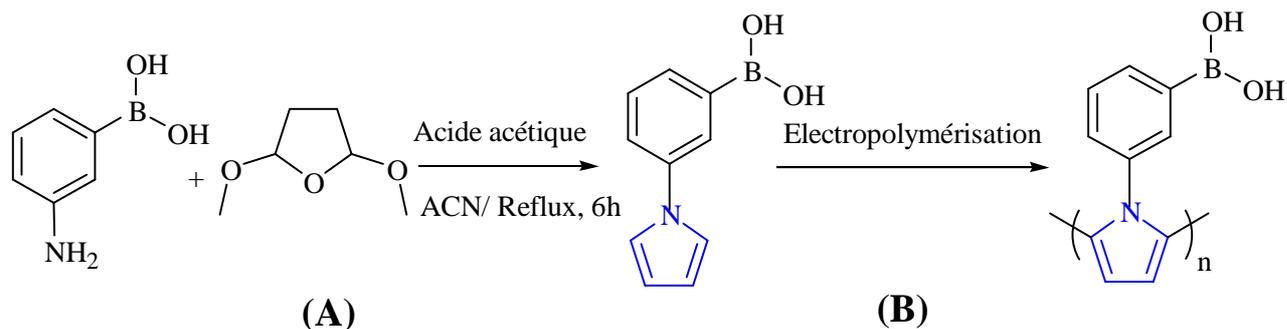


Schéma I-25: (A) Synthèse de l'acide 3-(1H-pyrrol-1-yl)phénylboronique.
 (B) L'électropolymérisation de l'acide 3-(1H-pyrrol-1-yl)phénylboronique.

IV. LES APPLICATIONS

L'intérêt des électrodes modifiées à base de polypyrrole fonctionnalisés est lié au fait qu'elles acquièrent les propriétés chimiques, électrochimiques, et optiques des réactifs que l'on y a immobilisés. De ce fait, les domaines d'applications sont multiples à savoir l'électrosynthèse, l'électrocatalyse et l'électroanalyse, la photocatalyse, etc.... Dans ce paragraphe, nous passerons rapidement en revue quelques unes de ces applications.

IV.1. APPLICATIONS A LA CATALYSE ÉLECTROCHIMIQUE DES FILMS DE POLYPYRROLE

Bien que l'électrocatalyse de réactions organiques ait été une des principales motivations dans le développement des électrodes modifiées par des polymères conducteurs fonctionnalisés, il n'existe que peu d'exemples de systèmes électrocatalytiques mis en jeu à l'échelle préparative. Les propriétés catalytiques des films sont le plus souvent caractérisées par les modifications dans les voltammogrammes qui en résultent particulièrement dans le cas

des petites molécules comme la réduction de l'oxygène moléculaire (O₂) et le dioxyde de carbone (CO₂).

IV.1.1. Considérations générales

La catalyse est le phénomène de modification notable de la vitesse d'une réaction chimique par l'action d'une substance appelée catalyseur. La catalyse peut aussi avoir un effet sur la sélectivité d'une réaction chimique dans le cas de réactions concurrentes en favorisant la production d'un produit plutôt qu'un autre. D'un point de vue mécanistique, il existe plusieurs catégories de catalyseurs homogènes [40]. Les catalyses les plus représentatives sont:

- *Acides ou basiques (on la qualifie de catalyse homogène acido-basique): Ce type de catalyse est rencontré en synthèse organique dans des réactions comme l'acétalisation des dérivés carbonyles ou encore l'hydrolyse d'esters.*
- *Oxydants ou réducteurs (on la qualifie de catalyse homogène oxydoréductrice): Généralement, ce type de catalyse implique l'utilisation des complexes organo-métalliques et est rencontrée en synthèse organique pour des réactions comme l'hydrogénation des cétoesters ou des structures similaires.*

Par ailleurs, les résultats obtenus par voltammétrie cyclique peuvent présenter une bonne corrélation entre l'activité catalytique observée et l'approche et l'orientation du catalyseur vis-à-vis du substrat.

La mise en œuvre d'une catalyse électrochimique peut être envisagée suivant deux technologies différentes selon que le médiateur est immobilisé ou non à la surface de l'électrode. Dans le premier cas, le dispositif utilisé est une électrode dite modifiée. Cette immobilisation se distingue ainsi de la catalyse électrochimique en solution "électrocatalyse homogène", de celle sur une électrode modifiée (EM) ou "électrocatalyse hétérogène"

IV.1.2. La catalyse homogène et hétérogène

Par définition, un catalyseur est dit homogène lorsqu'il ne forme qu'une seule phase avec les réactifs. Par extension, le terme « *catalyse homogène* » sous-entend que le catalyseur est soluble dans le milieu réactionnel, le plus souvent en phase liquide. Le catalyseur est consommé lors d'une première étape de réaction, puis il est restitué sous sa forme initiale. Il n'apparaît donc pas dans le bilan global de la réaction. De plus, il permet d'accélérer une transformation chimique et il est introduit en quantité très inférieure par rapport à la stoechiométrie des réactifs. En effet, en dépit des inconvénients indiqués plus-haut liés à la

catalyse hétérogène (préparation des EM, accessibilité du centre actif vis-à-vis du substrat, etc...), il existe de multiples avantages lors de l'immobilisation du catalyseur à la surface d'une électrode. A titre exemple, on peut citer:

- *Séparation aisée du produit/catalyseur.*
- *Régénération plus facile de l'espèce catalytique.*
- *Utilisation de faibles quantités de catalyseur.*
- *Élimination des problèmes d'interaction catalyseur-catalyseur conduisant à son autodestruction.*
- *Stabilisation des catalyseurs et augmentation du turnover.*

De plus, lorsque cette immobilisation est réalisée à l'aide d'une matrice polymérique, la répartition tridimensionnelle du catalyseur au sein de ces matériaux perméable accentue fortement certains de ces avantages résumés ci-dessous:

- *Réduction importante de la quantité nécessaire du catalyseur.*
- *Concentration élevée de catalyseur au voisinage direct de la source d'électrons.*
- *Stabilisation des catalyseurs.*
- *Suppression des problèmes de séparation du catalyseur des produits réactionnels.*

En contre partie, la perte d'un degré de liberté du catalyseur, ainsi que la difficulté de pénétration des substrats dans les films de polymères sont les inconvénients majeurs de ce dispositif.

IV.1.3. Activité électrocatalytique de l'oxygène moléculaire

L'activité électrocatalytique de l'oxygène moléculaire vis-à-vis de l'oxydation d'hydrocarbures constitue un intérêt considérable pour la recherche de nos jours. Les enzymes sont les catalyseurs potentiels de ces réactions d'oxydation, ils assurent une tâche de véritables machines à oxyder. Cette réaction de réduction de l'oxygène attire l'attention des chimistes à cause de sa grande efficacité et sélectivité. Aucune espèce partiellement réduite de l'oxygène et très toxique pour les cellules (radical hydroxyle, ion superoxyde, peroxyde d'hydrogène) n'est libérée. Par ailleurs cette réduction s'effectue avec une faible surtension (moins de 0.3V, à comparer avec les surtensions d'au moins 1V que l'on rencontre couramment quand on réduit le dioxygène par des méthodes électrochimiques). L'étude des molécules modèles des sites actifs d'enzymes reste encore d'actualité parce que les modèles fonctionnels qui existent à l'heure actuelle n'offrent pas encore d'aussi bonnes performances que l'enzyme.

Les chimistes réalisent depuis les années 1970 des modèles du site actif de l'enzyme, souvent inspirés par la structure du système naturel: modèles biomimétiques. Parmi ces modèles, nous pouvons citer les systèmes porphyriniques qui sont d'une grande importance. Les porphyrines constituent une classe remarquable de composés que l'on peut considérer comme dérivant de la soudure de quatre unités pyrroliques par quatre ponts méthine.

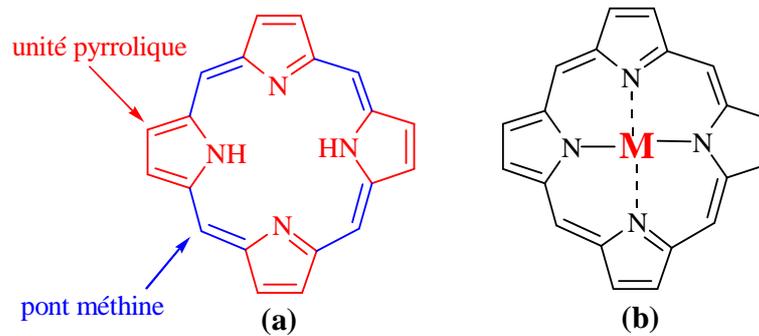


Schéma I-26: (a) *Porphyrine base libre*; (b) *Porphyrine base métallée*.

La caractéristique la plus frappante des porphyrines réside dans leur aptitude à former des chélates avec de nombreux ions métalliques. Le métal étant maintenu solidement entre les quatre atomes d'azote du système qui est plan. Ci-dessous, nous représentons trois exemples illustrant la structure de la porphyrine la plus simple (porphine) ainsi que ses complexes ferriques de l'hémoglobine se trouvant dans le sang et celui du magnésium que l'on peut extraire de la chlorophylle (**Schéma I-27**).

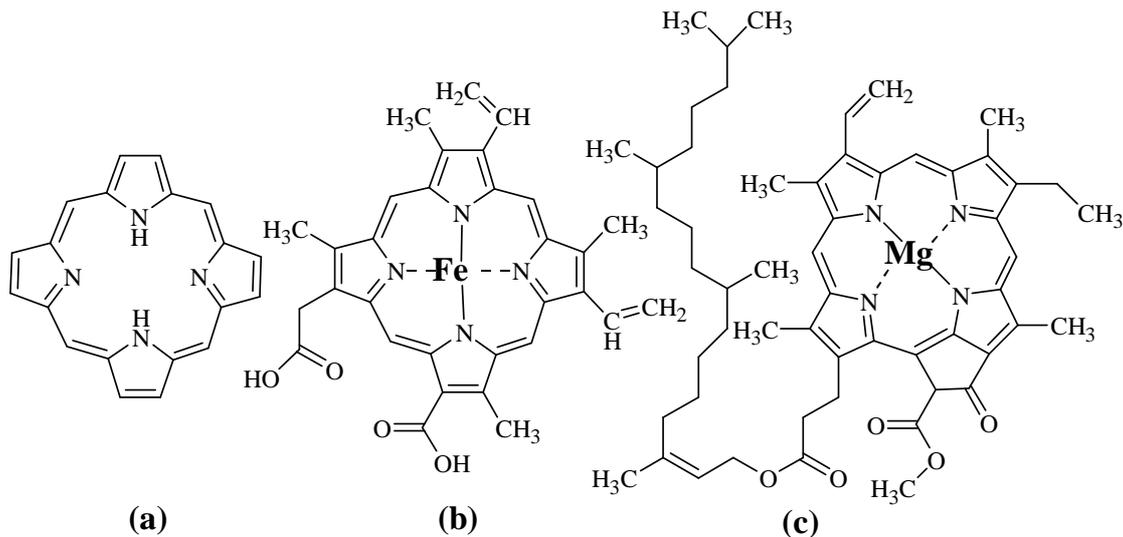


Schéma I-27: a) *La porphine*, b) *l'hémoglobine* c) *la chlorophylle*.

L'étude de cette porphyrine conclue que l'électrocatalyse et le dosage rédox ont montré que ce système réduit l'oxygène moléculaire en l'eau avec une très grande efficacité [41]. C'est dans cette optique que les recherches ont été développées. Ainsi, les chercheurs continuent à concevoir d'autres modèles structuraux en génie moléculaire, car il est important de noter que cette modélisation ne s'est pas seulement limitée à l'emploi d'analogues structuraux, mais elle a été étendue à d'autres complexes de ligands non porphyriniques tels que les bases de Schiff [42] et des macrocycles comme les tétrazaannulènes [43] et des cyclams [44]. Ainsi, des catalyseurs biomimétiques ont été ensuite synthétisés et développés pour des fins catalytiques.

Bien que les supports minéraux aient conduit à de bons résultats en catalyse, les films de polymères préparés par électropolymérisation d'un catalyseur apparaissent les plus intéressants, en raison des nombreux avantages qu'ils présentent. Ainsi, on peut alors citer:

- *La possibilité de fixer un catalyseur sur un polymère pour la création d'une liaison covalente.*
- *L'obtention d'une répartition uniforme du catalyseur dans ce polymère ayant comme conséquence de minimiser les interactions du type oxydant-oxydant (destruction du catalyseur).*
- *L'obtention de films poreux stables et mécaniquement solides.*
- *L'utilisation de faibles quantités de catalyseur avec la possibilité de contrôler, par coulométrie, la quantité du polymère déposée.*

J. Devynck et coll. [45] ont été les premiers à proposer un système catalytique modèle du cytochrome P-450, obtenu par électropolymérisation de la tétraphénylporphyrine de manganèse substituée par un groupe pyrrole. L'utilisation de cette électrode avec l'oxygène moléculaire, le 1-méthylimidazole et l'anhydride benzoïque constitue un système catalytique efficace pour l'époxydation de cyclooctène puisque l'époxyde correspondant a été obtenu avec un nombre de cycles catalytiques de 310 par heure et un rendement électrique de 20 %. L'utilisation des monomères dans lesquels le groupe électropolymérisable (pyrrole) est attaché au cycle porphyrinique par une chaîne carbonée (et non directement lié au macrocycle) permet d'obtenir, par électropolymérisation de films catalytiques plus actifs que dans le cas précédent. Par exemple, en présence d'oxygène, de 1-méthylimidazole et d'anhydride benzoïque, le cyclooctène a pu être époxydé sur ces cathodes avec des rendements électriques de 85% et un nombre de cycles catalytiques de 2750 (520 par heure) [46].

IV.1.4. Matériaux moléculaires pour l'hydrogénation électrocatalytique

Une des applications des électrodes modifiées est l'hydrogénation électrocatalytique (HEC) à l'échelle préparative de composés organiques insaturés en milieu aqueux (**Schéma I-28**). L'hydrogène chimisorbé E(H) est généré par réduction électrochimique de l'eau in situ à la surface d'une électrode à faible surtension d'hydrogène. L'hydrogène E(H) réagit avec le substrat organique adsorbé E(S) pour former le composé SH₂. L'ajustement de la valeur du potentiel à l'électrode permet de contrôler la quantité d'hydrogène produite. En hydrogénation électrocatalytique, en phase homogène, l'immobilisation des complexes catalytiques à la surface d'électrodes permet d'utiliser une faible quantité du catalyseur.

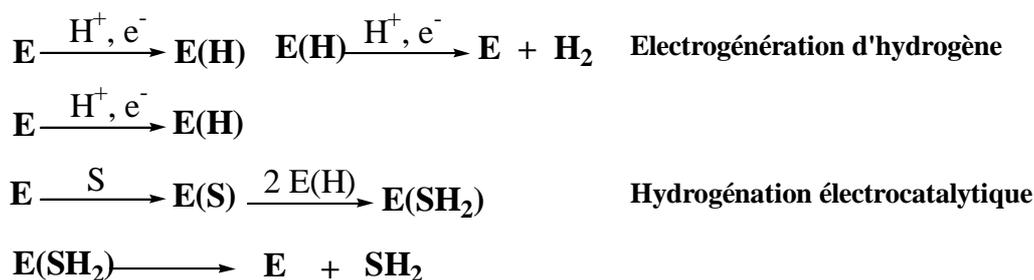


Schéma I-28: Mécanisme d'électrogénération d'hydrogène et d'hydrogénation électrocatalytique d'un substrat S.

De ce fait, un exemple qui a été élaboré à partir d'électrodes de carbone modifiées par des films de polypyrrole est celui des complexes polypyridiniques de rhodium [47]. Dans ce cas, l'objectif est de caractériser les propriétés électrochimiques de ces matériaux et de les appliquer à l'hydrogénation électrocatalytique de substrats organiques insaturés en solution aqueuse. Dans un premier temps, des complexes à base de rhodium du type [Rh(Cl)₂(L)₂]⁺ contenant des ligands pyridiniques L₁ et L₂ avec L₁= 2,2'-bipyridine ou L₂=1,10-phénanthroline ont été synthétisés (**Schéma I-29**).

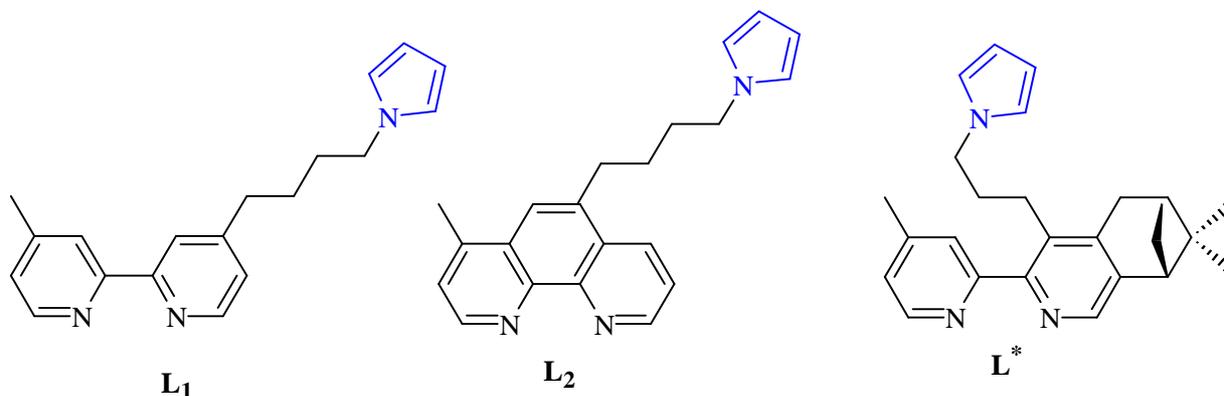


Schéma I-29: Ligands bipyridiniques substitués par un groupe pyrrole.

Ces matériaux d'électrode $C/[Rh(Cl)_2(L)_2]^+$ présentent en milieu aqueux ou basique un courant catalytique stable à partir du potentiel $-1,3V/ Ag/AgCl$ correspondant à la réduction du centre métallique $Rh^{III} \rightarrow Rh^I$. Ces matériaux ont été appliqués alors à l'HEC de substrats organiques insaturés [47]. Comme substrats tests, des cyclohexanones, des cyclohexénones diversement substituées et la carvone (pH 8-9) et à $-1,4V/ Ag/AgCl$ ont été étudiés. Les résultats obtenus ont montré que les produits hydrogénés fournissent des rendements chimiques quantitatifs accompagnés de rendements électriques fortement intéressants (50 à 80 %) (nombre de moles de produit hydrogéné/nombre de moles d'électrons consommés). D'autre part, il est à préciser que le nombre de cycles catalytiques (rapport nombre de moles de produit hydrogéné/nombre de moles du catalyseur utilisé) élevés de l'ordre de 5000 ont pu être atteints sans perte appréciable de l'activité catalytique des électrodes. Les résultats ainsi obtenus ont pu mettre en évidence l'efficacité et la sélectivité de telles cathodes par rapport à ceux déjà rapportés dans la littérature. Par exemple, la carvone a été hydrogénée quantitativement en dihydrocarvéol (Schéma I-30) avec des rendements électriques de 60%. D'après la littérature, l'hydrogénation de la carvone n'avait conduit qu'à un mélange 50/50 en dihydrocarvone et dihydrocarvéol.

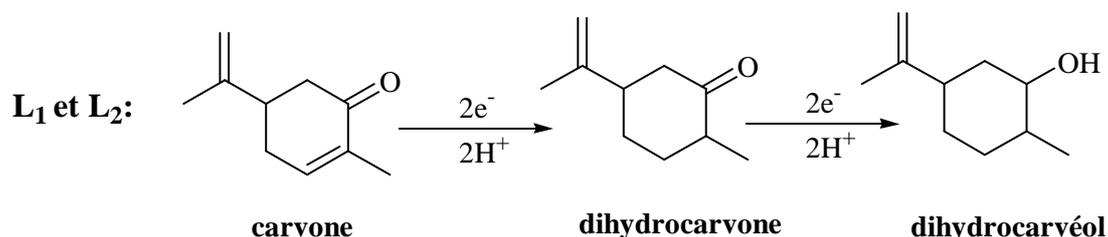


Schéma I-30: Hydrogénation de la carvone par: $C/[Rh(Cl)_2(L)_2]^+$ avec $L = L_1$ ou L_2 .

D'après la littérature, il a été postulé que lors du cycle catalytique correspondant au mécanisme de ce type d'HEC, les composés organiques insaturés interagissent fortement avec une forme catalytiquement active de ces complexes. Une espèce intermédiaire hydrure $\{Rh-H\}$ a donc été proposée (Schéma I-31).

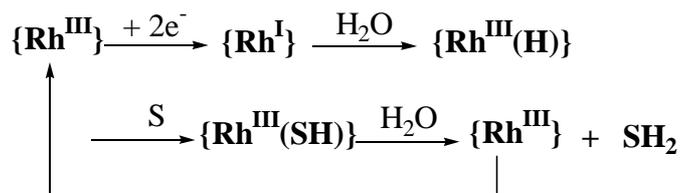


Schéma I-31: Cycle catalytique proposé pour l'hydrogénation électrochimique de substrats organiques insaturés catalysée par un complexe de Rh(III).

IV.1.5. L'électroréduction du CO₂

Au cours de ces vingt dernières années, l'étude de nouveaux systèmes catalytiques pour l'activation électrochimique de petites molécules telles que H₂O, CO₂, O₂, etc... s'est beaucoup développée. Dans ce contexte, de nouveaux catalyseurs fonctionnels pour l'électroréduction du CO₂ ont été présentés dans la littérature afin d'obtenir des produits de réduction à haute valeur ajoutée (alcools et/ou hydrocarbures, ...).

Dans ce cas, on peut citer de recherche sur la réaction de fabrication d'alcools, d'époxyde, les travaux conduisant à l'industrie des résines époxy (colles) ou éventuellement l'élimination des traces de vie par la consommation de toute molécule de CO₂ formée (stratégie de guerre avec les sous-marins), si on venait de multiplier les dispositifs de consommation de ce gaz provoquant de plus en plus un déséquilibre dans sa consommation.

Il existe d'incontestables avantages dans la production de molécules organiques à partir du CO₂. En effet, le CO₂ est très abondant dans l'environnement et par conséquent fourni à bon marché. De plus, d'un point de vue environnemental, le CO₂ est un gaz qui participe activement à l'effet de serre en contribuant ainsi au réchauffement de la planète. La diminution de sa concentration permettrait donc de minimiser ce réchauffement. De plus, la manipulation de ce gaz est aisée car il n'est stable et non toxique. Ces différents avantages ont déjà été mis à profit afin de produire des molécules organiques. Cependant, il est à noter que ces utilisations restent encore très limitées au regard de la quantité de CO₂ disponible (présent principalement dans l'atmosphère et dans les océans) par rapport aux quantités des sources d'énergies fossiles telles que le gaz ou le pétrole [48]. La situation actuelle pourrait changer si des systèmes catalytiques efficaces étaient disponibles pour utiliser le CO₂ comme source de carbone afin de produire des hydrocarbures. Pour atteindre de tels objectifs, la réduction électrochimique du CO₂ apparaît comme un défi prometteur à long terme [49].

L'électroréduction du CO₂ peut être réalisée sur des cathodes métalliques. Cependant, cette technique requiert une forte surtension ($< -1,5$ V) et est souvent associée à des problèmes d'empoisonnement de la surface des cathodes [50]. Afin d'éliminer ces problèmes d'empoisonnement, il est indispensable d'ajouter un électrocatalyseur. Les complexes métalliques sont, à priori, des bons candidats pour cette électrocatalyse. Bien attendu, il est admis que cette réduction s'accompagne de l'apparition d'un site de coordination vacant (dû à la décoordination d'un ligand labile, par exemple) capable de coordonner la molécule du CO₂ en ainsi activer sa réduction au sein de la sphère de coordination (catalyse de sphère interne) comme est le cas avec les complexes tétradentates de nickel.

Un grand nombre de complexes ont prouvé leur activité catalytique vis-à-vis de l'électroréduction du CO₂. Plusieurs complexes métalliques contenant des différents types de ligands ont été utilisés comme électrocatalyseurs en milieux homogènes et hétérogènes à savoir, les ligands polypyrroliques, polypyridiniques, polyazamacrocycliques comme les porphyrines, les phtalocyanines, et les cyclams. En général, avec de tels complexes, le CO₂ est réduit à deux électrons principalement en CO et/ou en HCOO⁻. La production d'alcools et d'hydrocarbures à partir du CO₂ nécessitait un catalyseur capable de transférer plus de deux électrons. A priori, des systèmes contenant deux fonctions catalytiques seraient intéressants pour réaliser ce type de transformation. De nombreuses recherches sont réalisées afin de développer des catalyseurs plus efficaces et plus sélectifs pour l'étude de l'activité électrocatalytique vis-à-vis de la réduction du CO₂.

Les complexes fonctionnalisés par le groupe pyrrole immobilisés à la surface d'une électrode conductrice (EM) sont actives vis-à-vis de la réduction électrocatalytique du CO₂. Des complexes hétérobimétalliques dérivés d'un ligand bis-bipyridine substitué par des groupes alkyl-pyrrole électropolymérisables ont été synthétisés et caractérisés par les méthodes spectroscopiques et électrochimiques usuels (**Schéma I-32**) [51].

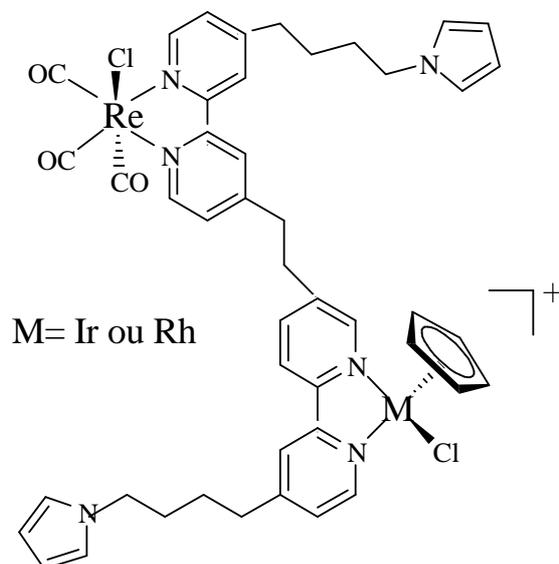


Schéma I-32: *ReML (M = Ir, Rh) complexes hétérobimétalliques substitués par des groupes pyrrole.*

Le pyrrole N-substitué peut être électropolymérisé par oxydation en polypyrrole, film électroactif stable à la surface d'une électrode de travail. Donc, il est facile d'élaborer des EM à partir des complexes hétérobimétalliques **ReIrL** et **ReRhL** et d'obtenir de nouveaux matériaux moléculaires d'électrode en vue de leur application à l'électrocatalyse. Les courbes

de voltammétrie cycliques d'EM polypyrrole-[**ReML**₃] (M =Ir, Rh) sous CO₂ montrent une augmentation de l'intensité du courant au potentiel de réduction du complexe hydrure d'iridium ou de rhodium, et du complexe de rhénium. Cette augmentation correspond à un courant catalytique dans le cas de **ReIrL**. Dans les deux cas, l'ajout d'une source de protons entraîne l'apparition d'un courant catalytique caractéristique aux environs de -1,90 V.

Des électrocatalyses réalisées avec ces feutres de carbone modifiés ont montré une activité catalytique vis-à-vis de la réduction du CO₂ en milieux hydro-organique et purement aqueux. Il faut noter que des essais de catalyse effectués avec des feutres de carbone sans dépôt dans les mêmes conditions n'ont montré aucune activité catalytique; le seul produit de réduction est le dihydrogène ($\eta = 70\%$) qui provient de la réduction directe des protons sur le feutre de carbone. Cette étude préliminaire montre que les EM sont actives vis-à-vis de l'électroréduction du CO₂ et conduisent essentiellement à la formation de CO. Il y a donc un changement de sélectivité lorsque les catalyseurs sont utilisés en solution ou immobilisés sur une électrode. Il est à noter que les rendements électriques et le nombre de cycles catalytiques sont tout à fait intéressants en vue d'une application de ces catalyseurs.

Des nanoparticules métalliques peuvent être incorporées dans des films de polypyrrole cationiques par échange des contre-ions du film avec le sel du métal à incorporer. L'électroréduction de ce dernier conduira à la nucléation du métal au sein du film de polypyrrole. Cette méthode permet d'obtenir une répartition homogène des particules. La distribution et la taille des particules peuvent être considérablement améliorées lorsque le polypyrrole est fonctionnalisé par des groupes cationiques qui agissent comme matrice lors de la nucléation. Des complexes contenant des ligands **L**₁-**L**₇ (**Schéma I-22**) ont été préparés pour élaborer des EM du type polypyrrole fonctionnalisé. Le travail de mise au point de la préparation de films de polypyrrole fonctionnalisé par des complexes cationiques de ruthénium (monomère et dimère) et aussi les résultats de l'étude des propriétés électrochimiques de ces matériaux ont été mis à profit pour préparer des matériaux composites associant polymère et nanoparticules métalliques. Ces matériaux d'électrodes ont été testés vis-à-vis de l'électrocatalyse de réduction du CO₂ [37].

IV.1.6. L'électrooxydation des alcools

L'oxydation des alcools est l'une des transformations les plus importantes en chimie organique. L'élaboration de nouvelles méthodes opérant à température ambiante pour l'oxydation catalytique sélective des alcools en aldéhydes et en cétones est un objectif

important en synthèse. Ainsi, de divers systèmes pour l'oxydation catalytique des alcools sont décrits dans la littérature [52]. L'oxydation des alcools est un sujet d'une grande actualité en chimie (Fuel cells) qui permet de produire de l'hydrogène [53]. Ainsi, un grand nombre de recherches ont été effectuées pour l'oxydation électrocatalytique du méthanol et ses homologues de chaînes courtes sur une grande variété d'électrodes modifiées et non modifiées.

Des modifications nombreuses des électrodes de platine, de nickel et de carbone ont été effectuées afin d'étudier le mécanisme et la cinétique d'oxydation du méthanol. Entre d'autres, les électrodes modifiées de platine ou de nickel [54], les électrodes de carbone vitreuses modifiées par les hydroxydes du nickel ou du cobalt [55], et aussi des électrodes à pâte de graphite modifiées par électrodéposition des complexes de Ni(II) ou de Cu(II) ont été employés pour l'oxydation de méthanol.

Récemment, A. Manimaran et coll. [56] font des travaux aussi intéressants pour la synthèse des bases de Schiff (**Schéma I-33**) selon une procédure signalée dans la littérature.

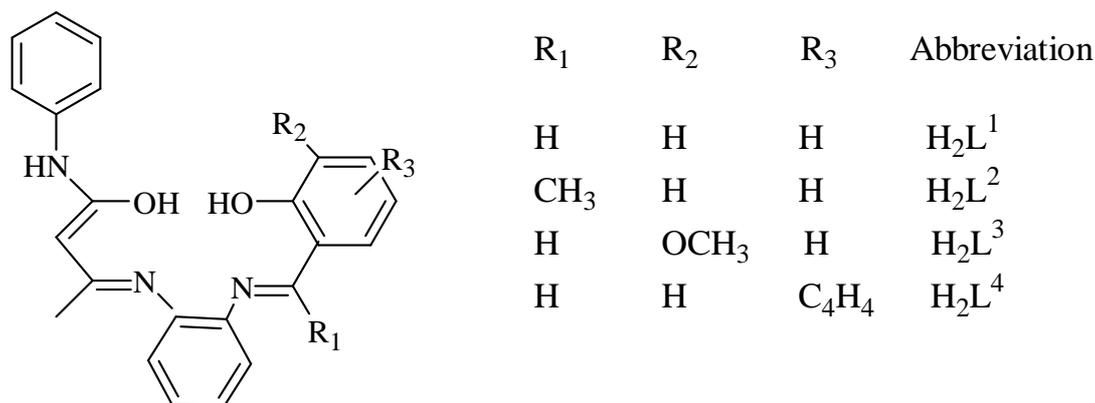


Schéma I-33 : Synthèse des ligands bases de Schiff selon A. Manimaran et coll. [56].

La Synthèse de tous les nouveaux complexes de ruthénium(III) a été suivie selon une procédure générale décrite ci-dessous. Une solution de [RuCl₃(PPh₃)₃] ou [RuBr₃(PPh₃)₂ (MeOH)] dans le benzène est ajoutée à une solution contenant le ligand base de Schiff approprié (**Schéma I-34**). Le mélange est ensuite chauffé sous reflux pendant 6h. Le solide obtenu a été filtré, lavé, recristallisé dans le mélange dichlorométhane/éther de pétrole (60-80 °C) et enfin séché sous vide. Les complexes de ruthénium ont été préparés comme il est présenté dans la réaction suivante:

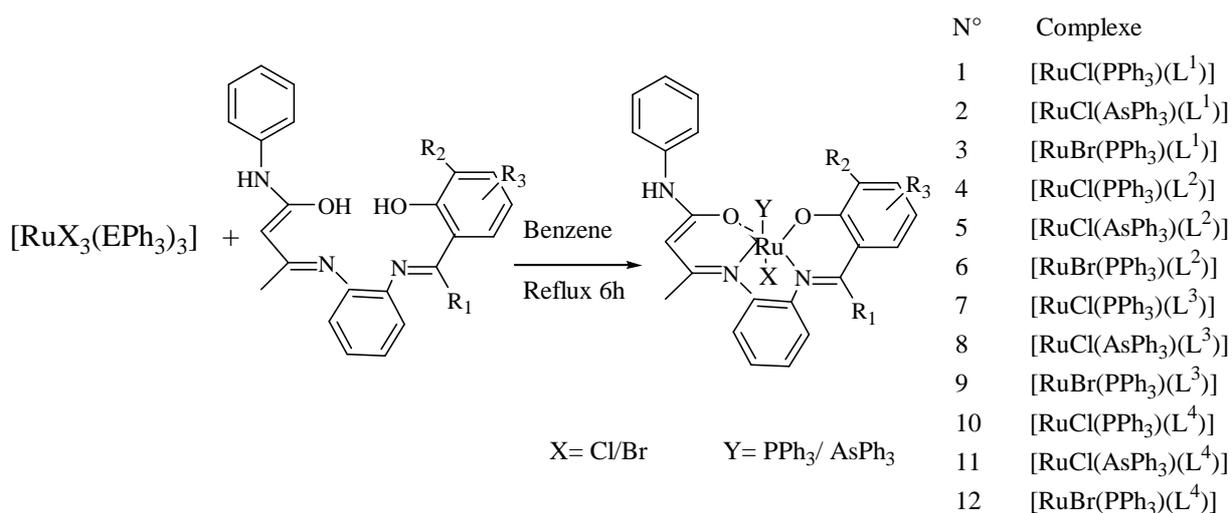


Schéma I-34 : Synthèse des complexes bases de Schiff de ruthénium.

Ces complexes de base de Schiff sont utilisés dans l'oxydation des alcools à savoir l'alcool benzylique, l'alcool cinnamique et le cyclohexanol sous atmosphère d'oxygène et à température ambiante, les résultats sont résumés ci-dessous dans le **tableau I-1**:

Tableau I-1: Oxydation catalytique des alcools par des complexes de ruthénium.

Complexe	Substrat	Produit	Rdt(%)
C1	l'alcool cinnamique	Cinnamaldéhyde	66.2
	l'alcool Benzylique	Benzaldéhyde	60.6
	Cyclohexanol	Cyclohexanone	40.9
C2	l'alcool cinnamique	Cinnamaldéhyd	43.5
	l'alcool Benzylique	Benzaldéhyde	19.5
	Cyclohexanol	Cyclohexanone	08.9
C3	l'alcool cinnamique	Cinnamaldéhyde	58.7
	l'alcool Benzylique	Benzaldéhyde	40.8
	Cyclohexanol	Cyclohexanone	29.1
C4	l'alcool cinnamique	Cinnamaldéhyde	63.6
	l'alcool Benzylique	Benzaldéhyde	52.2
	Cyclohexanol	Cyclohexanone	33.6

Le cyclohexanone, le benzaldéhyde et le cinnamaldéhyde ont été formés à partir des alcools correspondants après agitation pendant environ 4h et ensuite quantifié sous forme de dérivés de 2,4-dinitrophénylhydrazone. Le rendement relativement plus élevé de produit obtenu pour

l'oxydation de l'alcool cinnamique par rapport à l'alcool benzylique et cyclohexanol était due au fait que l'unité de α -CH de l'alcool cinnamique est plus acide que l'alcool benzylique et le cyclohexanol et également la rétention de la double liaison C=C. Les complexes de ruthénium(III) de triphénylphosphine possèdent une activité catalytique plus grande que les complexes triphénylarsine [57].

M. Revenga-Parra et coll. [58] ont effectué un travail sur la modification d'une électrode à l'aide d'un complexe de nickel: $\text{Ni}^{\text{II}}-(\text{N},\text{N}'\text{-bis}(2,5\text{-dihydroxybenzylidène})\text{-}1,2\text{-diamino benzène} [\text{Ni}(\text{II})\text{-DHS}]$ (Schéma I-35).

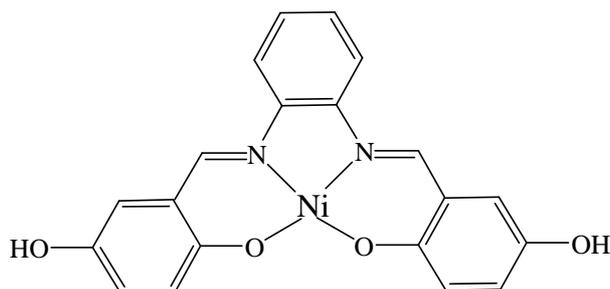


Schéma I-35 : Synthèse de *N,N'*-bis(2,5-dihydroxybenzylidène)-1,2-diamino benzène.

La modification de l'électrode a été réalisée par électropolymérisation de $[\text{Ni}(\text{II})\text{-DHS}]^{2+}$ en solution par plusieurs cycles voltammétriques. L'électrode modifiée est utilisée comme catalyseur dans l'électrooxydation des alcools aliphatiques à chaîne courte, tels que l'éthanol, le 1-propanol, le n-butanol et le 2-propanol.

IV.2. APPLICATIONS A L'ÉLECTROANALYSE DES CATIONS MÉTALLIQUES

La contamination de l'environnement par des traces de métaux toxiques constitue actuellement un problème majeur. Par conséquent, il en résulte une demande de plus en plus croissante en moyens d'analyse en vue de détecter des polluants comme les métaux lourds, car de nos jours, il est impératif d'identifier des polluants chimiques présents dans l'environnement. Parmi les méthodes appliquées à l'analyse de substances polluantes, on peut citer l'électrochimie qui contribue activement par des recherches intenses en électroanalyse. Il est alors possible de doser toutes sortes d'ions dès lors qu'ils peuvent être réduits ou oxydés électrochimiquement [59].

Les méthodes électroanalytiques sont en particulier largement utilisées en analyse de traces de métaux. En effet, l'analyse au laboratoire est souvent coûteuse et nécessite beaucoup

de temps (prélèvement, transport et stockage des échantillons à analyser, coût du prétraitement et de l'équipement, personnel qualifié). Dans ce contexte, les méthodes électrochimiques présentent beaucoup d'avantages comparativement aux méthodes spectrométriques, l'équipement étant moins coûteux et les mesures pouvant être directement enregistrées à partir de l'appareil [60].

Dans ce contexte, l'utilisation de polymères fonctionnalisés est une voie prometteuse vers l'obtention de matériaux d'électrodes pour la conception de nouveaux dispositifs électroanalytiques. Par comparaison aux électrodes modifiées constituées de monocouche moléculaire, adsorbées ou greffées, les films de polymères résultants présentent des avantages certains, comme une meilleure reproductibilité de fabrication, une grande stabilité et un nombre beaucoup plus important de sites actifs disponibles.

Ainsi, dans le but de réaliser l'électroanalyse de cations métalliques à l'état de traces, en milieu aqueux à l'aide de polymères complexants, plusieurs monomères de type pyrroles fonctionnalisés par diverses fonctions ont été utilisés afin de pouvoir obtenir par électropolymérisation des électrodes modifiées possédant des propriétés complexantes. C'est dans cette optique que nous allons présenter des travaux sur les deux monomères complexant suivants L_1 et L_2 [61] (Schéma I-36).

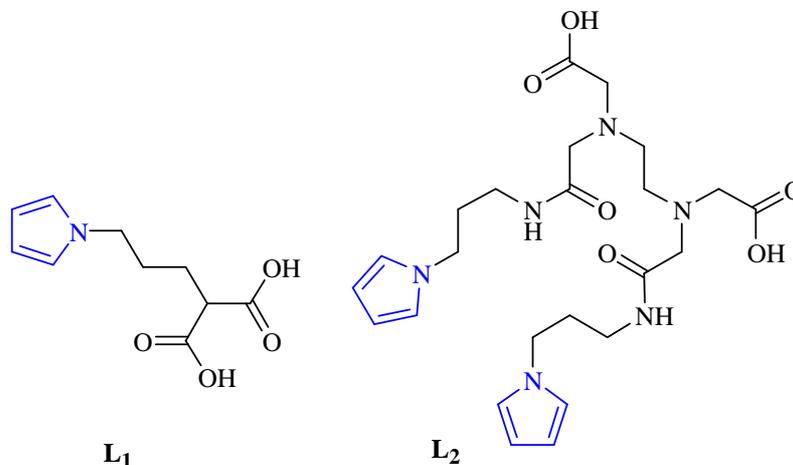


Schéma I-36: Structures les deux monomères L_1 et L_2 .

Dans ce cas, il s'agit de monomères pyrroliques fonctionnalisés d'une part par une fonction malonate pour L_1 et d'autre part par un ligand "pseudo-EDTA" pour L_2 . Ces fonctions complexantes présentent en effet une bonne affinité pour les cations métalliques. En effet, des études préliminaires réalisées dans ce sens [61] ont permis de montrer que la voltammétrie cyclique est une méthode très simple pour l'oxydation électrochimique du monomère en question générant les films du polymère complexant poly L_1 . Il a également été

précisé que le monomère L_1 et les films de poly L_1 complexent efficacement le cuivre(II) [61]. Notons que les observations préliminaires mises en évidence par voltammétrie cyclique avaient donc clairement montré que les cations Cu^{2+} sont extraits et complexés par des films de poly L_1 . Enfin, la réduction des cations métalliques complexés conduit à la précipitation de cuivre métallique dans le polymère, le métal pouvant être remis en solution par oxydation. Suite à ces expériences préliminaires, plusieurs travaux ont été réalisés pour étudier l'application des électrodes modifiées par des films de poly L_1 à l'analyse par complexation - réduction - dissolution anodique de divers cations métalliques tels que: Cu(II), Pb(II), Cd(II), Hg(II) et Eu(III).

Dans l'objectif de développer des films de polymères pouvant présenter une plus grande sensibilité que le système poly L_1 et une sélectivité différente, des études ce sont ensuite essentiellement focalisées sur un autre nouveau monomère pyrrolique L_2 du type "pseudo-EDTA", puis des études sur les propriétés des films de polymères, obtenus par son électropolymérisation, pour l'analyse voltammétrique de cations métalliques. L'EDTA est un ligand bien connu pour ses excellentes propriétés complexantes des cations métalliques. Compte tenu de ces propriétés, cet agent chélatant a été étudié dans la détection de traces de métaux.

Les études qui ont été réalisés sur le polymère poly L_2 ont montré que la sélectivité de ce système pouvait être modulable en fonction de l'épaisseur du film polymérique et du temps de préconcentration des cations métalliques. Cependant, les limites de détection obtenues avec ce polymère sont nettement moins bonnes que celles obtenus avec le système précédemment indiqué C/poly L_1 .

Le monomère pyrrole-EDTA L_3 , qui ne possède qu'un seul groupe pyrrole, devrait conduire à des films de polymère moins réticulés (plus perméables) et plus complexants que le poly L_2 . Le monomère pyrrole L_4 , qui contient une fonction dithiomalonamide, devrait conduire à des films de polymères présentant une bonne sélectivité vis-à-vis des cations mous comme le mercure(II) et le plomb(II) (**Schéma I-37**).

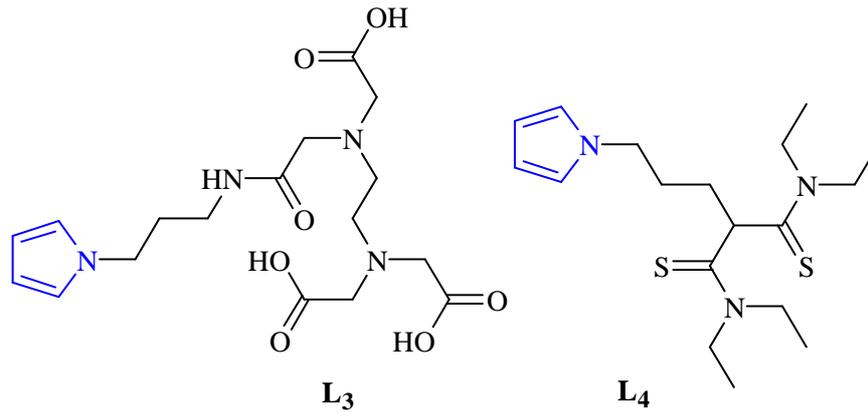


Schéma I-37: Les monomères pyrroliques L_3 et L_4 .

IV.3. APPLICATIONS DANS LE DOMAINE DES BIOCAPTEURS

Les capteurs sont aujourd'hui d'une importance primordiale du fait de leurs applications dans divers domaines mais, aussi dans la vie courante domestique et industrielle ou surtout dans le domaine de l'environnement.

Les biocapteurs constituent une classe particulière qui fait intervenir des matériaux biologiques (ADN, protéines, oligosaccharides...). Ils permettent de combiner les propriétés des macromolécules biologiques avec celles des matériaux et il est maintenant clairement établi que l'une des étapes les plus déterminantes pour leur élaboration est l'immobilisation des biorécepteurs sur la surface de ces matériaux.

Plusieurs méthodes d'immobilisation des biomolécules dans les biocapteurs ont alors été envisagées comme, par exemple, le piégeage dans des matrices (polymères, argiles...), l'adsorption directe sur des surfaces, l'attachement covalent sur support et la réticulation. Certaines de ces techniques peuvent cependant conduire à des biocapteurs qui sont peu stables ou peu performants. D'un autre côté, les travaux pionniers de S. Cosnier et coll. [62], concernant l'élaboration de polymères tels que les poly(pyrroles-N-alkyl), ont entrouvert une nouvelle voie pour l'élaboration des biocapteurs basés sur l'immobilisation de biomolécules grâce à des polymères électrogénérés. Cette stratégie permet de mieux contrôler la disposition spatiale et ce type de polymères offrent une grande possibilité d'ajustement en fonction des propriétés souhaitées par synthèse de nouveaux monomères fonctionnalisés. Beaucoup de polymères conducteurs peuvent être utilisés pour réaliser l'immobilisation des biomolécules. Cependant, le polypyrrole reste le polymère le plus utilisé de part sa versatilité, sa stabilité, sa biocompatibilité et ses propriétés de conduction exceptionnelles.

IV.3.1. Biocapteurs à base de polymères électrogénérés

Différentes stratégies peuvent être envisagées pour immobiliser des biomolécules grâce à des polymères électrogénérés [63], les principales techniques employées de nos jours sont les suivantes: l'électropolymérisation directe, l'encapsulation, l'adsorption ou encore le greffage chimique des biorécepteurs.

Les premiers auteurs décrivant le processus d'immobilisation par encapsulation sont M. Umana et J. Waller [64] ainsi que N. C. Foulds et C. R. Lowe [65] en 1986 en immobilisant le glucose oxydase dans des films de polypyrrole. Dès 1987, P. M. Bartlett et R. G. Whitaker [66] publient des résultats concernant l'immobilisation de cette même enzyme dans un film de poly(pyrrole-N-méthyl) plus conducteur permettant d'obtenir de meilleures performances. Les films de polypyrrole ont ensuite connu un essor considérable pour réaliser l'immobilisation de cellules tout en conservant leur activité biologique [67] ou encore pour l'élaboration d'immunocapteurs [68] ou de capteurs à ADN [69]. Depuis le début de ce type de biocapteurs élaborés par encapsulation, les différents groupes de recherche ont essayé de trouver des films de polypyrrole les plus hydrophiles possibles malgré le caractère organique de ce type de polymères. Des monomères de pyrrole-fonctionnalisés avec des groupements à caractère amphiphile ont donc été mis au point. Par exemple, S. Cosnier a publié une revue décrivant des pyrroles N-fonctionnalisés amphiphiles [70] portant des groupements alkyl-ammonium ou pyridinium (**Schéma I-38**). Tous ces polymères ont été utilisés dans différents type de biocapteurs avec succès.

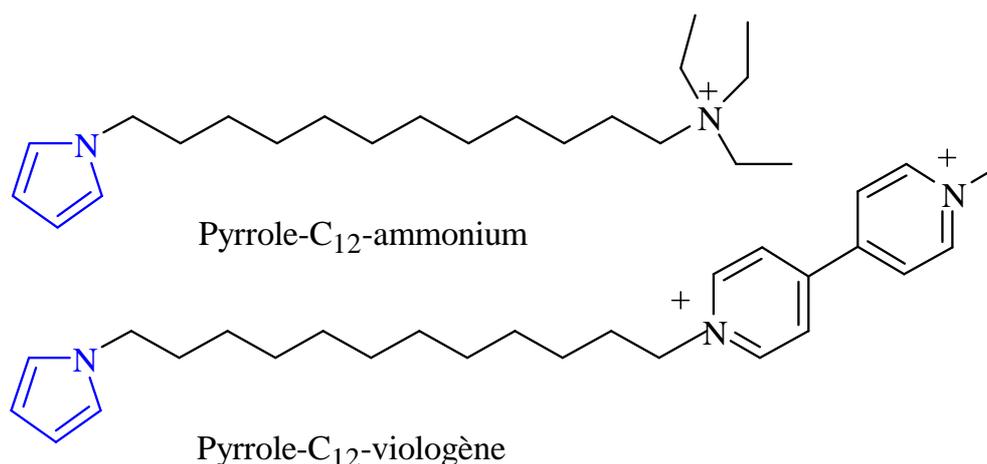


Schéma I-38: *Le pyrrole-C₁₂-ammonium et le pyrrole-C₁₂-viologène.*

Cette technique d'encapsulation est beaucoup utilisée dans le cas de biocapteurs nécessitant l'incorporation d'un médiateur rédox, ce dernier peut être directement incorporé au polymère en greffant le médiateur sur le monomère avant polymérisation. Si la cible arrive à diffuser

dans la couche de polymère, cette technique est très avantageuse puisque les médiateurs nécessaires au transfert d'électrons sont situés à proximité immédiate de la biomolécule. Cette technique d'ancrage peut aussi servir à retenir la biomolécule à la surface du transducteur et alors lui conférer une excellente stabilité [71].

L'adsorption des macromolécules biologiques à la surface d'un polymère électrogénéré permet une bonne accessibilité des sites actifs des récepteurs par rapport à l'analyte mais ne permet pas d'immobiliser une grande quantité de biomolécules et souffre souvent d'une faible stabilité.

Le greffage chimique offre une meilleure stabilité que l'immobilisation par adsorption mais la création d'une liaison covalente entre la biomolécule et le polymère électrogénéré peut conduire à une mauvaise orientation du biorécepteur et/ou une partielle dénaturation de ce dernier due à l'utilisation de composés chimiques; de plus le temps nécessaire à la formation de la liaison covalente peut être long et représenter un obstacle majeur.

Enfin, l'électropolymérisation directe de monomères fonctionnalisés avec des macromolécules biologiques est aussi une méthode simple d'immobilisation mais requiert la synthèse d'un monomère électropolymérisable modifié par une biomolécule. Cette technique souffre des mêmes problèmes que l'immobilisation par greffage chimique. Les premiers biocapteurs élaborés par cette technique ont concerné l'immobilisation du glucose oxydase grâce à la modification du pyrrole par cette enzyme [72]. Cependant, les trois systèmes rapportés sont soumis à controverse du fait qu'il s'agit, en réalité, d'une co-polymérisation en présence de pyrrole non-fonctionnalisé du fait de la taille de cette enzyme; il est donc difficile dans ce cas de discriminer la partie immobilisée par encapsulation et celle réellement due à l'immobilisation par polymérisation d'un monomère bio-fonctionnalisé. Des biocapteurs à ADN sont ensuite apparus dans la littérature par polymérisation de dérivés du pyrrole fonctionnalisés par des oligonucléotides [73] mais étaient toujours élaborés par copolymérisation en présence de pyrrole. Le premier immunocapteur élaboré ainsi a été décrit en 1996 par P. Heiduschka et coll. [74] en réalisant la polymérisation de films de polypyrrole et polyphénol fonctionnalisés par un antigène et permettant de détecter les anticorps correspondants. Ce n'est qu'en 2008 que les biocapteurs basés sur la reconnaissance oligosaccharide/lectine ont fait leur apparition [75]; dans ceux-ci le monomère pyrrolique est alors fonctionnalisé par des structures oligosaccharidiques.

IV.4. APPLICATIONS DANS LE DOMAINE DES BIOPUCES

Le procédé de fabrication de biopuces permet une fonctionnalisation simple d'une surface d'électrode homogène. Ainsi, une nouvelle méthodologie de préparation de capteurs ou puces à ADN a été développée par T. Livache et coll. [73]. Cette réalisation de puces est basée sur une électrocopolymérisation directe de pyrrole et de pyrrole fonctionnalisé par une biomolécule sur un substrat d'or. Pour les puces à ADN, les ODN (oligodésoxyribo-nucléotides) synthétisés sont greffés au pyrrole via un bras espaceur. En une seule étape, les brins d'ADN sont donc immobilisés de manière covalente à la surface d'une électrode par l'intermédiaire d'un film conducteur adhérent. De plus, cette technique permet d'adresser en des localisations précises des spots de polypyrrole. Ces spots ainsi obtenus sont caractérisés en termes d'épaisseur et d'efficacité pour les réactions de reconnaissance biologique.

Différents procédés de couplages entre une molécule biologique et une molécule de pyrrole ont été développés, mais il reste préférable de greffer directement la molécule à un groupe pyrrole, car cette liaison directe covalente est plus solide et il y a moins de risques de contamination entre les plots formés. L'avantage de l'électrocopolymérisation est la fonctionnalisation de surface en une seule étape. Il suffit pour cela de greffer directement de manière covalente sur la molécule sonde une fonction pyrrole (**Schéma I-39**).

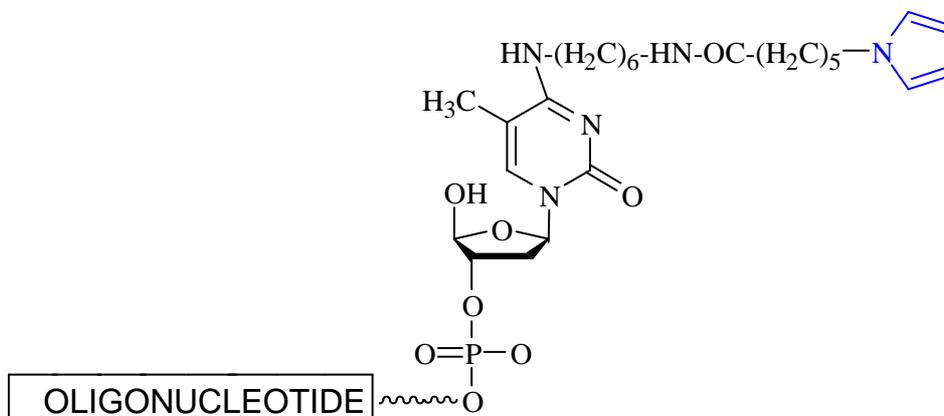


Schéma I-39: Structure d'un dérivé d'oligonucléotide électropolymérisable composé d'un monomère de pyrrole lié de manière covalente à un oligonucléotide selon T. Livache.

Un exemple de structure ODN/pyrrole est décrit dans le **schéma I-39** obtenue selon le protocole de T. Livache et coll. [73]. Cette structure a permis de construire des puces, utilisables en détection SPR (SPR: Surface plasmon resonance, résonance des plasmons de surface) et fluorescence.

• Paramètres et étapes de conception de la puce

Les différentes étapes à réaliser lors de la conception d'une puce à sucres sont décrites sur la **figure I-6**. Dans une première étape, les oligosaccharides doivent être reliés à un groupe pyrrole. Puis le dépôt de différents oligosaccharides pyrrolylés sur la surface en des localisations précises est effectué, par le procédé d'électrospeotting. Une fois la matrice de plots de polymère construite, les détections des interactions biologiques peuvent être réalisées: soit par la microscopie de fluorescence, nécessitant le marquage de la protéine cible ajoutée, soit par imagerie SPR qui utilise simplement une protéine native.

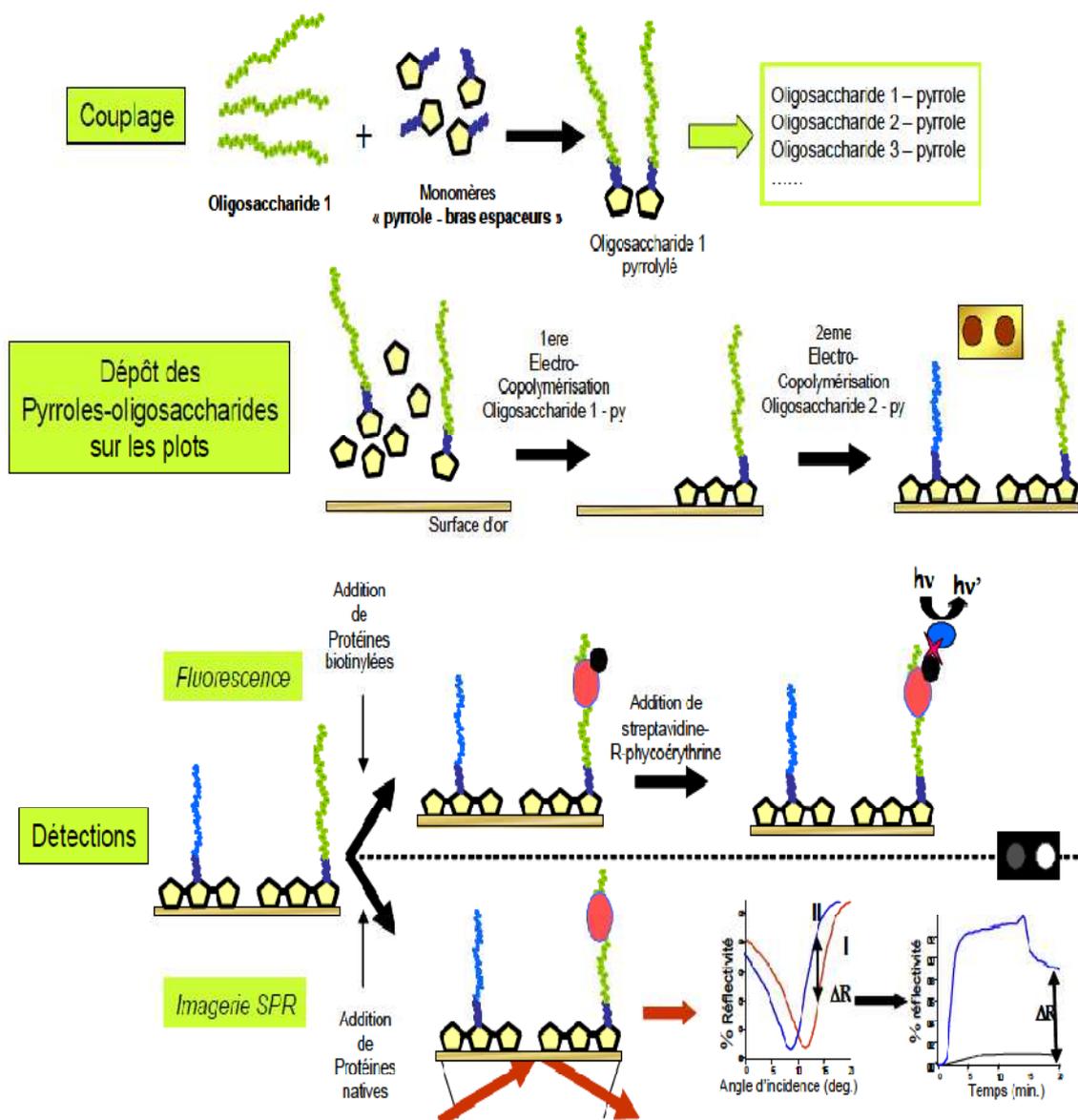


Figure I-6: Principe de réalisation d'une puce par électrospeotting [73].

Conclusion

Au cours de cette étude bibliographique nous avons montré l'importance des polymères conducteurs et plus précisément ceux du polypyrrole. Nous avons donné aussi quelques exemples sur les polymères substitués à base de pyrrole. Leurs applications en électrocatalyse principalement dans l'oxydation des alcools ou dans les réactions de réduction du dioxyde de carbone, l'électroanalyse, les biocapteurs et les biopuces ont été discutées. La stabilité et l'efficacité catalytique de ces composés leur offrent des applications potentielles, ce qui fait de leur synthèse, actuellement, l'objectif de nombreuses équipes de recherche.

Références bibliographiques du chapitre I

- [1]: F. Runge, Pogg. Ann., **31** (1834) 65-78.
- [2]: T. Anderson, Liebigs Ann. Chem., **105** (1858) 349-355.
- [3]: A. Baeyer, A. Emmerlong, Chem. Ber., **3** (1870) 514-517.
- [4]: W. S. Wilcox, J. H. Goldstein, J. Chem. Phys., **20** (1952) 1656-1657.
- [5]: H. J. Anderson, J. Chem. Ed., **72** (1995) 875-878.
- [6]: T. Eicher, S. Hauptmann, A. Speicher, The chemistry of Heterocycles (second edition), Edition Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. Kga A (2003).
- [7]: M. Kubo, Japan Kokai Patent, **75-112361** (1975).
- [8]: J. R. Benzie, GB Patent, **1393086** (1975).
- [9]: T. L. Gilchrist, J. Chem. Soc. Perkin Trans., **1** (2001) 2491-2515.
- [10]: K. P. C. Vollhart, N. E. Schore, In *Traité de chimie organique; 2ème édition ed.* Edited by De Boeck Université, Ed. Bruxelles, (1995) 988-1022.
- [11]: J. A. Joule, K. Mills, *Heterocyclic Chemistry*, 4th Edition, Blackwell Publishing (2000) 237-272.
- [12]: S. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. J. Heeger, Chem. Soc. Chem. Comm., (1977) 578-580.
- [13]: J. Heinze, Synth. Met., **43** (1991) 2805-2823.
- [14]: S. Cosnier. A review, Biosens. Bioelect., **14** (1999) 443-456.
- [15]: (a) E. Mercey, thèse de doctorat, Université Joseph Fourier– Grenoble I (2005); (b) K. Kondo, M. Suwa, A. Ozaki, K. Takemoto, J. Electroanal. Chem., **333** (1992)143-151.
- [16]: J. Ruhe, T. Ezquerra, G. Wegner, Chem Rapid Commun., **10** (1989) 103-108.
- [17]: A. F. Diaz, K. K. Kanazaw, J. C. S. Chem. Comm., **373** (1979) 635-636.

- [18]: B. J. Hwang, D. T. Shieh, W. C. Chieh, D- J. Liaw, L- J. Li, *Thin Solid Films.*, **301** (1997) 175-182.
- [19]: H. Korri Youssoufi, M. Hmyene, A. Yassar, F. Gamier, *J. Electroanal. Chem.*, **406** (1996) 187-194.
- [20]: M. Akbar Ali, K. R. Fernand, D. Palit, M. Nazimuddin, *Transit. Met. Chem.*, **20** (1995) 19-22.
- [21]: S. Tarkuc, E. Sahin, L. Toppare, D. Colak, I. Cianga, Y. Yagci, *Polymer*, **47** (2006) 2001-2009.
- [22]: K- Y. Wu, C- C. Hsieh, Y- C. Horng, *J. Organomet. Chem.*, **694** (2009) 2085-2091.
- [23]: S. Meghdadi, M. Amirnasr, K. Mereiter, H. Molaei, A. Amiri, *Polyhedron*, **30** (2011) 1651-1656.
- [24]: I. Jirkovsky, R. Baudy, *Synthesis*, **6** (1981) 481-483.
- [25]: X-H. Liu, H. K. Wang, J. N. Herron, G. D. Prestwich, *Bioconjugate Chem.*, **11** (2000) 755-761.
- [26]: J. Losada, I. Del Peso, L. Beyer, *J. Electroanal. Chem.*, **447** (1998) 147-154.
- [27]: J. Losada, I. del Peso, L. Beyer, J. Hartung, V. Fernandez, M. Möbius, *J. Electroanal. Chem.*, **398** (1995) 89-93.
- [28]: N. Haddour, S. Cosnier, C. Gondran, *J. Am. Chem. Soc.*, **127** (2005) 5752-5753.
- [29]: M. V. Rosenthal, T. Skotheim, J. Warren, *J. Chem. Soc. Chem. Commun. Warren.*, **6** (1985) 342-343.
- [30]: (a) J. G. Eaves, R. Mirzaei, D. Parker, H. S. Munro, *J. Chem. Soc.*, **4** (1989) 373-376;
(b) J. G. Eaves, H. S. Munro, D. Parker, *Synth. Met.*, **1** (1986) 123-125.
- [31]: J. Losada, I. del Peso, L. Beyer, *Transit. Met. Chem.*, **25** (2000) 112-117.
- [32]: E. Simon, E. Sable', H. Handel, M. L'Her, *Electrochim. Acta*, **45** (1999) 855-863.
- [33]: S. Cosnier, C. Gondran, R. Wessel, F-P. Montforts, M. Wedel, *J. Electroanal. Chem.*, **488** (2000) 83-91.
- [34]: M. A. Carvalho de Medeiros, K. Gorgy, A. Deronzier, S. Cosnier, *Mater. Sci. Eng: C*, **28** (2008) 731-738.
- [35]: N. Allietta, R. Pansu, C. Bied-Charreton, V. Albin, F. Bedioui, J. Devynck, *Synthetic Met.*, **81** (1996) 205-210.
- [36]: F. Bedioui, J. Devynck, C. Bied-Charreton, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **113** (1996) 3-11.
- [37]: S. Chardon-Noblat, A. Pellissier, G. Cripps, A. Deronzier, *J. Electroanal. Chem.*, **597** (2006) 28-38.

- [38]: (a) G. C. Junior, A. P. S. Silva, L. S. Guinesi, *Polyhedron*, **23** (2004) 1953–1960; (b): A. Mourato, A. S. Viana, F. P. Montforts, L. Maria Abrantes, *J. Solid. State. Electrochem.*, **14** (2010) 1985–1995.
- [39]: S. Aytac, F. Kuralay, I. H. Boyacı, C. Unaleroglu, *Sensor. Actuator. B*, **160** (2011) 405-411.
- [40]: A. Deronzier, J. C. Moutet, *Acc. Chem. Res.*, **22** (1989) 249-255.
- [41]: H. J. Ledon, P. Durbut, F. Varescon, *J. Am. Chem. Soc.*, **103** (1981) 3601-3603.
- [42]: T. L. Siddall, N. Miyaura, J. C. Huffman, J. K. Kochi, *J. Chem. Soc.*, (1983) 1185-1186.
- [43]: J. D. Koola, J. K. Kochi, *Inorg. Chem.*, **26** (1987) 908-916.
- [44]: J. F. Kinneary, T. R. Wagler, C. J. Burrows, *Tetrahedron Lett.*, **29** (1988) 877-880.
- [45]: (a) F. Bedioui, S. Gutierrez-Granados, C. Bied-Charreton, J. Devynck, *New J. Chem.*, **15** (1991) 939-941; (b) F. Bedioui, A. Merino, J. Devynck, *J. Electroanal. Chem.*, **239** (1988) 433-439.
- [46]: G. Cauquis, S. Cosnier, A. Deronzier, B. Galland, D. Limosin, J.-C. Moutet, J. Bizot, D. Deprez, J. P. Pulicani, *J. Electroanal. Chem.*, **352** (1993) 181-195.
- [47]: S. Chardon-Noblat, I. M. F De Oliveira, J.-C. Moutet, S. Tingry, *J. Mol. Catal. A*, **99** (1995) 13-21.
- [48]: H. Arawaka, M. Aresta, J. N. Armor, M. A. Barteau, E. J. Beckmn, A. T. Bell, J. E. Bercaw, C. Creutz, E. Dinjus, D. A. Dixon, K. Domen, D. L. Du Bors, J. Eckert, E. Fujita, D. H. Gibson, W. A. Goddard, D. W. Goodman, J. Keller, G. J. Kbas, H. H. Kung, J. E. Lyons, I. E. Manzer, T. J. Marks, K. Morokumar, K. M. Nicholas, R. Periana, L. Que, J. Rostrup-Nielson, W. M. H. Sachtler, L. D. Schmidt, A. Sen, G. A. Somorjai, P. C. Stair, B. R. Stults, *Chem. Rev.*, **101** (2001) 953-996.
- [49]: G. Olah, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44** (2005) 2636-2693.
- [50]: A. Deronzier, J.-C Moutet, Ed.: M. D. Ward, Elsevier Amsterdam, **9** (2004) 471-507.
- [51]: A. Pellissier. *Elaboration et études physico-chimiques de nouveaux catalyseurs moléculaires ou composites pour l'électroréduction du CO₂*. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble I (2005).
- [52]: R. Anderson, K. Griffin, P. Johnston, P. L. Alsters, *J. Adv. Synth. Catal.*, **345** (2003) 517-523.
- [53]: M. Musawir, P. N. Davey, G. Kelly, I. V. Kozhenikov, *J. Chem. Commun.*, (2003) 1414-1415.

- [54]: A. N. Golikand, S. Shahrokhian, M. Asgari, M. G. Maragheh, L. Irannejad, A. Khanchi, *J. Power Sources*, **144** (2005) 21-27.
- [55]: M. Jafarian, M. G. Mahjani, H. Heli, F. Gobal, H. Khajehsharifi, M. H. Hamed, *J. Electrochim. Acta*, **48** (2003) 3423-3429.
- [56]: N. P. Priya, S. Arunachalam, A. Manimaran, D. Muthupriya, C. Jayabalakrishnan, *Spectrochimica Acta Part A*, **72** (2009) 670-676.
- [57]: R. Karvembu, S. Hemalatha, R. Prabhakaran, K. Natarajan, *Inorg. Chem. Commun.*, **6** (2003) 486-490.
- [58]: M. Revenga-Parra, T. García, E. Lorenzo, F. Pariente, *Sensor. Actuator*, **B 130** (2008) 730-738.
- [59]: F. R. Rouessac, A. Rouessac, *Analyse chimique: méthodes et techniques instrumentales modernes. Cours et exercices résolus, 5ème édition*, DUNOD, Paris (2000).
- [60]: M-L. Tercier, J. Buffle, F. Graziottin, *Electroanalysis*, **10** (1998) 355-363.
- [61]: J-C. Moutet, A. Zouaoui, *Electrochim. Acta*, **46** (2001) 4035-4041.
- [62]: S. Cosnier, C. Innocent, *J. Electroanal. Chem.*, **338** (1992) 339-345.
- [63]: (a) S. Cosnier, *Anal. Lett.*, **40** (2007) 1260-1279; (b) S. Cosnier, A. Karyakin, Éd. Wiley & Sons (2010).
- [64]: M. Umana, J. Waller, *Anal. Chem.*, **58** (1986) 2979-2983.
- [65]: N. C. Foulds, C. R. Lowe, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **82** (1986) 1259-1264.
- [66]: P. N. Bartlett, R. G. Whitaker, *J. Electroanal. Chem.*, **224** (1987) 37-48.
- [67]: M. V. Deshpande, E. A. Hall, *Biosens. Bioelectron.* **5** (1990) 431-448.
- [68]: R. John, M. Spencer, G. G. Wallace, M. R. Smyth, *Anal. Chim. Acta.*, **249** (1991) 381-385.
- [69]: F. Davis, A. V. Nabok, S. P. J. Higson, *Biosens. Bioelectron.*, **20** (2005) 1531-1538.
- [70]: S. Cosnier, *Electroanalysis*, **9** (1997) 894-902.
- [71]: M. Yasuzawa, S. Fujii, A. Kunugi, T. Nakaya, *Anal. Sci.*, **15** (1999) 1175-1176.
- [72]: S. E. Wolowacz, B. F. Y. Yon Hin, C. R. Lowe, *Anal. Chem.*, **64** (1992) 1541-1545.
- [73]: T. Livache, A. Roget, E. Dejean, C. Barthet, G. Bidan, R. Teoule, *Nucl. Acids Res.*, **22** (1994) 2915-2921.
- [74]: P. Heiduschka, W. Göpel, W. Beck, W. Kraas, S. Kienle, G. Jung, *Chem. Eur. J.*, **2** (1996) 667-672.
- [75]: C. Gondran, M. Dubois, S. Fort, S. Cosnier, S. Szunerits, *Analyst.*, **133** (2008) 206-212.

Chapitre II:

**Synthèses de nouveaux
composés dérivant du
dihydroxyacétophénone
contenant le motif**

Pyrrolique

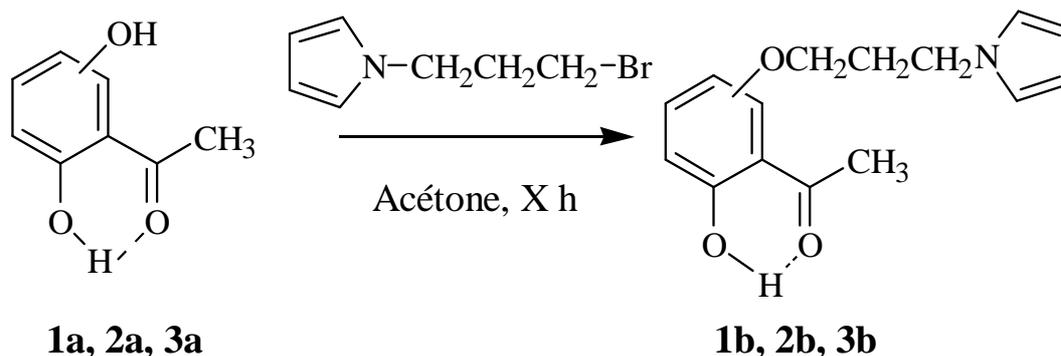
CHAPITRE II: SYNTHÈSE DE NOUVEAUX COMPOSÉS DERIVANT DU DIHYDROXYACÉTO- PHÉNONE CONTENANT LE MOTIF PYRROLIQUE

I. INTRODUCTION

Nous venons de voir dans la première partie que de nombreux systèmes pyrroliques à différentes positions de substitution ont été étudiés et développés ainsi que leurs applications dans les différents domaines de la chimie. Les principales limitations rencontrées avec ces modèles se situent essentiellement dans l'absence des composés dérivés de l'acétophénone permettant de produire des bases de Schiff peu ou plusieurs dents.

Donc, notre objectif dans cette deuxième partie est de synthétiser de nouveaux dérivés d'acétophénone contenant des unités électropolymérisables qui peuvent être utilisées dans la production des polymères conducteurs π -conjugués comme ceux de polypyrrole et de la polyaniline [1-3]. Ce travail n'est qu'un prolongement des études réalisés dans notre laboratoire qui se sont focalisés sur l'élaboration d'électrodes modifiées afin de réaliser des contributions en catalyse ou en électrocatalyse et notamment en électrocatalyse en phase hétérogènes impliquant l'activation de l'oxygène moléculaire suivant le modèle cytochrome P-450 [4-6]. Pour cette raison, nous avons entrepris l'étude de la réaction d'alkylation des dérivés de l'acétophénone à l'aide d'un composé bromé contenant l'unité pyrrolique [7]. Ainsi, il semble important de faire remarquer que ce sujet est d'un grand intérêt, car il implique la synthèse spécifique et l'élaboration d'électrodes modifiées [8-10]. Ainsi, les réactions d'alkylation appliquées dans cette étude sont le principal objectif permettant d'atteindre une O-alkylation hautement régiosélective ayant permis l'obtention de dérivées de dihydroxyacétophénone désirés. Ainsi, l'essentiel de ce travail peut être donc illustré par le chemin réactionnel représenté par le **schéma II-1** suivant:

Synthèse de Nouveaux composés dérivant du dihydroxyacétophénone



1a,2a,3a=2,6-, 2,5-, 2,4-Dihydroxyacétophénone

Schéma II-1: Principe de réactions d'O-alkylation des dérivés de dihydroxyacétophénone.

II. MONOALKYLATION DES COMPOSÉS DÉRIVÉS DE DIHYDROXY-ACÉTOPHÉNONE

Les réactions de substitution nucléophile des composés polyphénoliques avec les halogénures d'alkyle présente certaines difficultés à propos de la régiosélectivité rapportés dans la littérature [11-17]. Ce problème peut être présenté par le schéma II-2 suivante montrant les différentes possibilités de ces réactions de substitution.

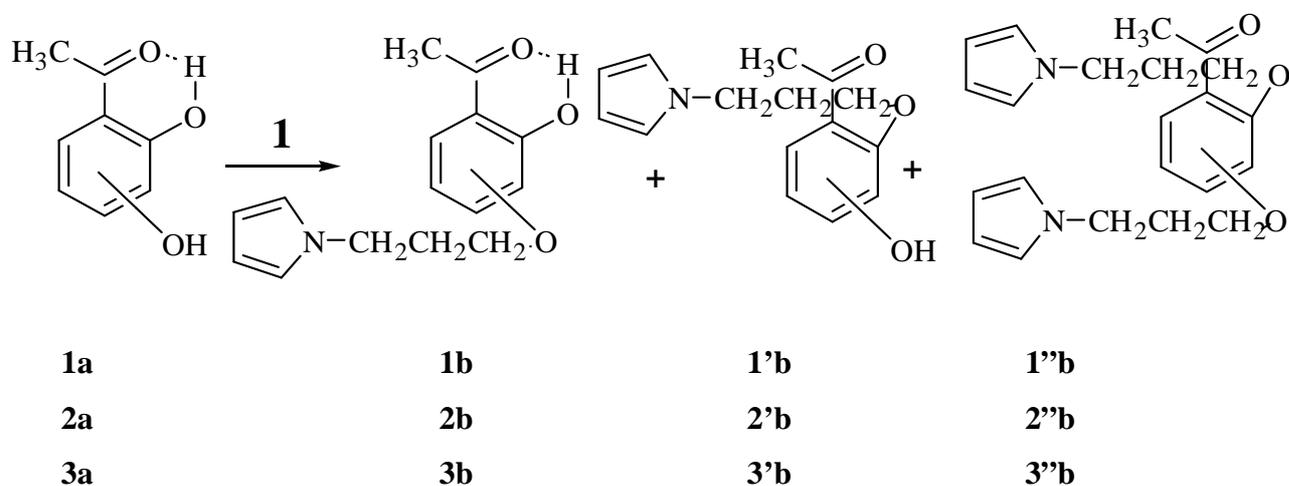


Schéma II-2: Réactions montrant l'alkylation non-régiosélective des composés polyphénolique.

Dans ce cas, plusieurs tentatives ont été réalisées pour la synthèse de l'éther selon Williamson en utilisant le poly(éthylène glycol) via des tosylates comme des intermédiaires [11]. En outre, il peut également être remarqué que les expériences ont été effectuées à l'aide de plusieurs solvants comme le dichlorométhane, l'acétone, l'acétonitrile et le

Synthèse de Nouveaux composés dérivant du dihydroxyacétophénone

diméthylformamide (DMF) avec des durées de temps allant de 24 à 72 heures. La réaction de déprotonation de ces composés polyphénolique est aussi une des étapes cruciales de ce processus pour lequel de nombreux agents basique ont été utilisés, comme les carbonates de potassium ou de sodium ou leurs hydroxydes correspondants [18-22]. Les produits obtenus contiennent une quantité de produits di-substitués **nb''** (**n=1, 2 et 3**), accompagné par des isomères de position (**nb**) et (**n'b**) monoalkylés comme est illustré ci-dessus par le **schéma II-2**. Ces résultats indiquent une certaine absence de régiosélectivité dans ce genre de réactions en dépit de l'utilisation de quantités stoechiométriques.

Afin d'obtenir les composés attendus régiosélectivement monoalkylés, certains auteurs ont procédé par une précédente protection sélective du groupe hydroxyle ciblées qui devrait être déprotégé au moment requis [23,24]. Pour cette raison, nous proposons ici une voie réactionnelle simple donnant le produit désiré à une température modérée (environ 50 °C), comme est indiqué par le **schéma II-3** suivant:

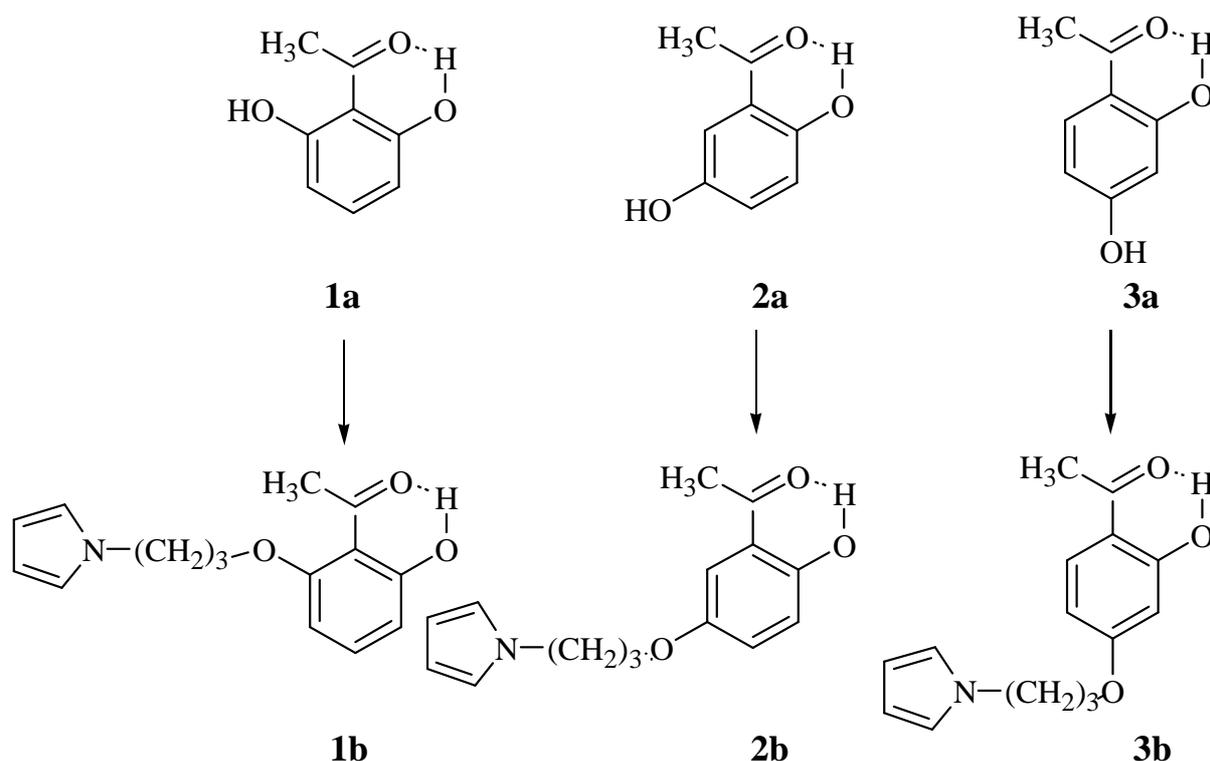


Schéma II-3: O-monoalkylation régiosélective des dihydroxyacétophénonnes.

Cependant, ces nouveaux monomères **1b**, **2b** et **3b** contenant des unités de pyrrole, ont été obtenues par une réaction de substitution électrophile dont laquelle un seul des deux groupes hydroxyles des dérivés de dihydroxyacétophénone **1a**, **2a** et **3a** est substitué. Ainsi, le 3-bromopropyl-1-N-pyrrole est mélangé avec l'un des dérivés de dihydroxyacétophénone

dans l'acétone. Les trois isomères de position qui ont été considérés sont l'ortho-(**1a**), le méta-(**2a**) et le para-(**3a**) dihydroxyacétophénone. Ces réactions ont été effectuées sous reflux avec agitation pendant plusieurs heures. Les produits désirés (**1b**, **2b** et **3b**) étaient donc isolés avec des rendements acceptables allant de 59 à 70 %. Ces rendements sont plus élevés que ceux récemment rapportés dans la littérature pour des structures analogues [25,26]. Enfin, nous avons tenté de modifier la nature du solvant à l'aide de tétrahydrofurane (THF) pour ses propriétés comme base de Lewis, mais les résultats obtenus ont été moins satisfaisants que ceux obtenus précédemment avec l'acétone.

Ainsi, nos résultats ont montré que le groupe hydroxyle adjacent au groupement carbonyle n'est pas altéré au cours de la réaction en induisant une bonne régiosélectivité pour la substitution du deuxième groupe hydroxyle. Ces résultats peuvent probablement s'expliquer par les fortes interactions entre la fonction carbonyle et son groupe hydroxyle voisin impliquant de fortes liaisons hydrogènes. Par conséquent, cette réaction de substitution implique une préférence pour le groupe hydroxyle pour lequel les interactions intermoléculaires semblent être plus faibles. Dans ce contexte, la réaction de monoalkylation pour le composé **1a** (2,6-dihydroxyacétophénone) présentant une symétrie dans sa structure moléculaire se produit sans aucune régiosélectivité puisque la liaison d'hydrogène peut être réalisée avec l'un des deux groupes hydroxyles. Mais, probablement l'approche de l'agent électrophile de l'une des deux fonctions phénoliques permet de désactiver l'interaction vis-à-vis de la fonction carbonyle en question et laissant faire la substitution. En conséquence, le composé **1b** a été isolé avec un rendement plus faible de 59 % et à un temps de réaction plus long (45 h) en raison de l'interaction forte mentionnée précédemment.

Le composé 3-bromopropyl-1-N-pyrrole, contenant l'atome de brome comme un groupement partant, a été synthétisé selon la littérature [27] et sa future utilisation dans le milieu basique semble être plus favorable que celui d'un milieu acide, évitant ainsi sa polymérisation chimique possible. Par conséquent, on peut conclure que cette voie réactionnelle peut être considérée comme une méthode de choix pour la synthèse de l'O-monoalkylation des composés polyphénoliques ayant des structures similaires des polyhydroxyacétophénone. Ceci est soutenu par un fort besoin de développer de nouvelles méthodes de synthèse pour cette classe de composés en tenant compte de leur aspect attractive en synthèse des nouveaux ligands base de Schiff ainsi que leurs complexes correspondants de métaux de transition. Les principaux résultats obtenus dans cette partie de notre travail sont résumés ci-dessous dans le **tableau II-1**.

Tableau II-1: *Les composés 1b, 2b et 3b, obtenus par O-monoalkylation de dihydroxyacétophénone avec l'analyse centésimale.*

Produit ^a	Couleur	Rdt (%)	R _f ^b Éluent ^c	Temps de Réaction (h)	C% H% N%		
					Calculé. (Trouvé)		
1b	Jaune	59	0,80	45	69.94 (71.23), 6.61 (7.41), 5.40 (4.56)		
2b	Jaune	64	0,71	40	69.94 (69.92), 6.61 (6.61), 5.40 (5.38)		
3b	Jaune	70	0,60	35	69.94 (69.69), 6.61 (6.58), 5.40 (5.58)		

^a Les dérivés pyrrolique, ^b facteur de rétention, ^c Dichlorométhane.

III. ÉTUDE STRUCTURALE DES COMPOSÉS 1b, 2b ET 3b

III.1. Étude des spectres infrarouge (IR)

La **figure II-1** présente les spectres IR des trois dérivés pyrrolique **1b**, **2b** et **3b**. Le **tableau II-2** regroupe les différentes valeurs des nombres d'ondes des principales vibrations pour les dihydroxyacétophénonnes greffés dans le domaine de l'infrarouge proche.

Tableau II-2: *Les principales vibrations pour les quatre composés synthétisés.*

Composé	Bandes de vibration (cm ⁻¹)					
	v C-H _(aliph)	v C=O	v C-OH	v C-O-C	v C-OH	v C-Br
1	2931	-	-	-	-	742
1b	2935	1659	1228	1086	3452	-
2b	2993	1735	1265	1078	3457	-
3b	2920	1627	1265	1078	3456	-

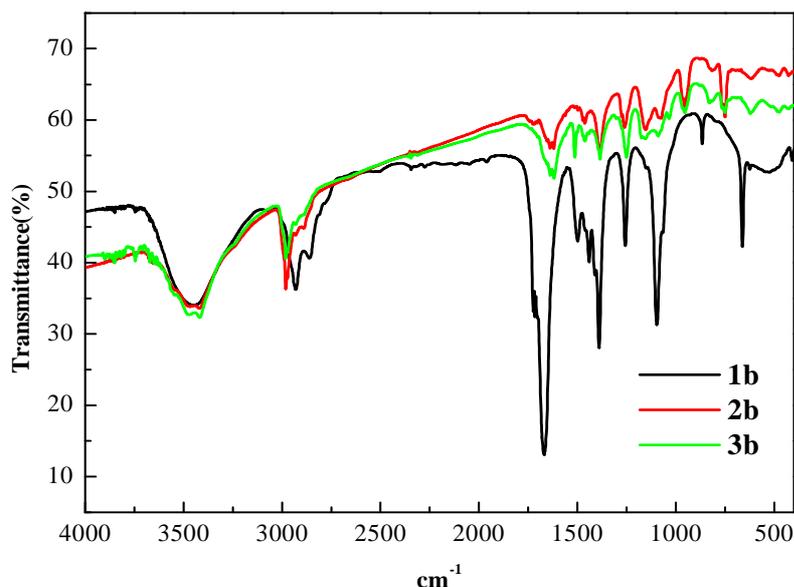


Figure II-1: Spectres infrarouge des trois composés synthétisés 1b, 2b et 3b.

III.2. Étude des spectres ultraviolets visibles (UV-Vis)

Les spectres ultraviolets (UV-Vis) ont été enregistrés dans le dichlorométhane à température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre UV-300 UNICOM, relié à un microordinateur munit d'un logiciel version vision 32, avec une cellule en quartz (Figure II-2). La concentration des produits est de 10^{-4} mol/L. Les principaux paramètres contrôlés par la spectrophotométrie UV-Vis sont donnés dans le **tableau II-3** ci-dessous.

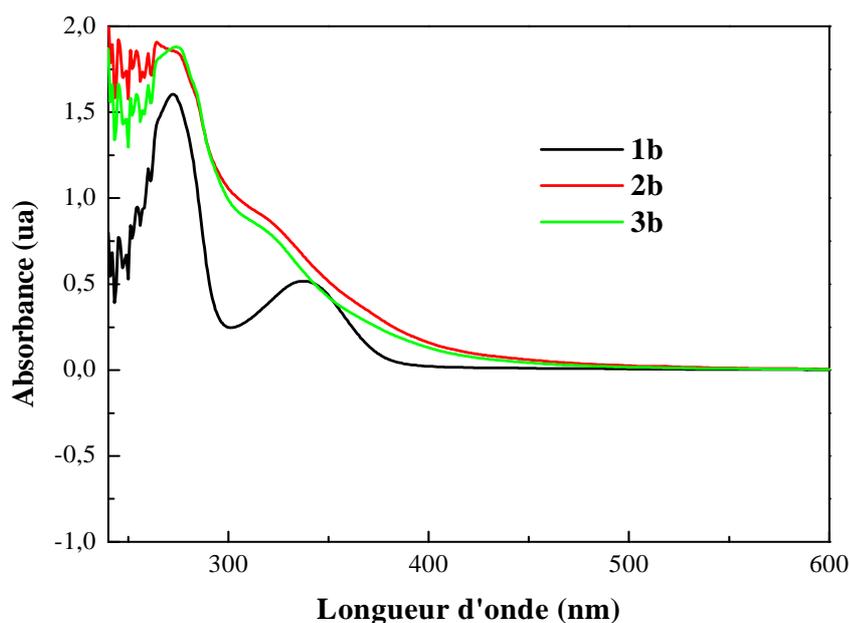


Figure II-2: Spectres UV-Visible des trois composés synthétisés 1b, 2b et 3b.

Tableau II-3: Les principaux paramètres contrôlés par la spectrophotométrie UV-Vis.

Composé	$\lambda_{\max(n)}$ (nm)	Absorbance (λ_n)	$\epsilon_{\max(n)}$ ($\text{cm}^{-1}\text{mol}^{-1}$)	Type de transitions
1	$\lambda_{\max(1)} = 253\text{nm}$	2,2	$\epsilon_{\max(1)} = 22000$	$\pi \rightarrow \pi^*$ (C=C) du cycle aromatique
1b	$\lambda_{\max(1)} = 272\text{nm}$	1,5	$\epsilon_{\max(1)} = 15900$	$\pi \rightarrow \pi^*$ (C=C) du cycle aromatique
	$\lambda_{\max(2)} = 338\text{nm}$	0,5	$\epsilon_{\max(2)} = 5100$	$\eta \rightarrow \sigma^*$ (C-OH)
2b	$\lambda_{\max(1)} = 271\text{nm}$	1,8	$\epsilon_{\max(1)} = 18700$	$\pi \rightarrow \pi^*$ (C=C) du cycle aromatique
	$\lambda_{\max(2)} = 317\text{nm}$	0,8	$\epsilon_{\max(2)} = 8900$	$\eta \rightarrow \sigma^*$ (C-OH)
3b	$\lambda_{\max(1)} = 273\text{nm}$	1,8	$\epsilon_{\max(1)} = 18750$	$\pi \rightarrow \pi^*$ (C=C) du cycle aromatique
	$\lambda_{\max(2)} = 318\text{nm}$	0,8	$\epsilon_{\max(2)} = 8100$	$\eta \rightarrow \sigma^*$ (C-OH)

III.3. Étude des spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN)

La spectroscopie par résonance magnétique nucléaire ^1H et du ^{13}C permet de vérifier la présence des composés recherchés. Les déplacements chimiques des protons des quatre ligands sont donnés dans le **tableau II-4**. De plus, cette technique est un bon moyen de contrôle de pureté. En effet, les réactifs n'ayant pas totalement réagi, les solvants résiduels ou les produits secondaires apparaissent sur le spectre si la purification est insuffisante.

Tableau II-4: Déplacements chimiques, multiplicités et intégrations obtenus à partir des spectres RMN ¹H des dérivés 1b, 2b et 3b.

1b	δ (ppm)	13.207	6.844	6.649	6.166	4.126	3.991	2.722	2.312
	Multiplicité	s	m	dd	dd	t	t	s	q
	Intégrale	1H	3H	2H	2H	2H	2H	3H	2H
	Attribution	-OH	H _{arom}	H _{α(pyr.)}	H _{β(pyr.)}	N-CH ₂ -	-CH ₂ -O	CH ₃	C-CH ₂ -C
2b	δ (ppm)	11.856	7.083	6.559	6.151	4.126	3.659	2.501	2.205
	Multiplicité	s	m	dd	dd	t	t	s	q
	Intégrale	1H	3H	2H	2H	2H	2H	3H	2H
	Attribution	-OH	H _{arom}	H _{α(pyr.)}	H _{β(pyr.)}	N-CH ₂ -	-CH ₂ -O	CH ₃	C-CH ₂ -C
3b	δ (ppm)	12.722	7.011	6.635	6.139	4.102	3.909	2.559	2.216
	Multiplicité	s	m	dd	dd	t	t	s	q
	Intégrale	1H	3H	2H	2H	2H	2H	3H	2H
	Attribution	-OH	H _{arom}	H _{α(pyr.)}	H _{β(pyr.)}	N-CH ₂ -	-CH ₂ -O	CH ₃	C-CH ₂ -C

δ est exprimé en ppm et les abréviations utilisées pour la description des signaux sont: s (singulet), t (triplet) et m (multiplet).

Tableau II-5: Déplacements chimiques obtenus à partir des spectres RMN¹³C et le DEPT 135 des dérivés 1b, 2b et 3b.

	RMN ¹³ C δ (ppm)			DEPT 135 δ (ppm)		
	1b	2b	3b	1b	2b	3b
CH₃	33,903	26.801	26.272	33.914	26.794	26.272
C-CH₂-C	31.238	31.248	30.974	31.236	31.236	30.974
-CH₂O	46.248	45.843	45.775	46.251	46.251	45.775
-CH₂N	65.614	65.227	64.656	65.612	65.612	64.656
C_{arom}•phenyl	101.794	108.270	101.537	101.794	101.794	101.537
	108.522	114.454	107.711	106.622	106.622	107.711
	111.083	119.314	108.398	111.063	111.063	108.398
	160.476	150.737	114.104			
	164.742	156.935	165.191			
C_{arom}•pyrrole	120.579	120.721	120.580	120.560	120.560	120.580
	136.205	124.721	132.420	135.215	135.215	135.420
C=O	204.653	204.029	202.626	-	-	-

IV. RÉSULTATS ET DISCUSSION

IV.1. Synthèse du monomère 3-bromopropyl-N-pyrrole

Tous les procédés décrits dans la littérature pour préparer l'unité pyrrolique qui est utilisée comme entité électropolymérisable porté par le ligand conduisent pratiquement au même résultat [28,29]. Néanmoins, nous avons optés pour la méthode proposée par J. M. Muchwski [30] ayant permis de synthétiser le produit en question en grande quantité. Selon cette méthode et par analogie, on a utilisé le 3-bromopropylamine.hydrobromide, le 2,5-diméthoxytétrahydrofurane en présence de l'acétate de sodium et l'acide acétique comme solvant selon la réaction globale:

Synthèse de Nouveaux composés dérivant du dihydroxyacétophénone

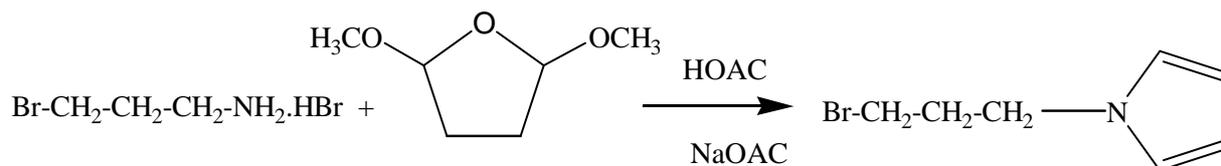


Schéma II-4: Principe de la synthèse du bromopropyl-N-pyrrole.

Mode opératoire: on prend 1mmol de 3-aminopropylhydrobromide et 4mmol d'acétate de sodium et 0,5mmol de 2,5-diméthoxytétrahydrofurane avec la quantité suffisante d'acide acétique (avoir un liquide) dans un ballon et au reflux avec une forte agitation. On remarque un dégagement d'un gaz qui est essentiellement formé des vapeurs de l'acide acétique sachant que le mélange réactionnel est porté à 100 °C. Aussi, la formation d'une couche blanche sur les parois du ballon qui indique la présence de NaBr (solide). Le mélange a été ensuite traité par une solution saturée de NaCl suivi par une solution autre saturée de carbonate de sodium. L'extraction du mélange réactionnel a donné une huile qui a été purifié par une colonne flash chromatographique pour récupérer finalement le dérivé pyrrolique attendu.

- **Caractérisations spectroscopiques**

Le 3-Bromopropyle-N-pyrrole est un liquide de couleur jaune obtenu avec un rendement de 84%. La pureté de ce monomère noté RBr a été contrôlée par CCM sur des plaques de gel de silice en utilisant comme éluant convenable le dichlorométhane. Une tache intense est observée sur la plaque. Son facteur de rétention est de $R_f=0,95$. Enfin, le produit a été caractérisé par spectroscopie IR-TF. Cette dernière analyse confirme la présence de la liaison C-Nstr avec la présence d'une bande à 1499 cm^{-1} . Le spectre IR montre aussi des absorptions à 2931 cm^{-1} qui due aux (CHstr) aliphatique. La totalité des bandes de vibrations de ce composé sont ressemblées dans le **tableau II-2**.

Le spectre RMN¹H (**Figure II-3**) a été enregistré dans une solution de CDCl₃, il exhibe des absorptions à 2,3 (q, 2H) ppm attribuées au groupement CH₂ situé au milieu de la chaîne propyle. A 3,4 (t, 2H) ppm, on observe la résonance du groupe méthylène CH₂ lié directement à l'atome du brome. Quant au CH₂ lié à l'atome d'azote du pyrrole, il résonne à 4,2 (t, 2H) ppm montrant clairement un effet de déblindage (champs faibles). D'autres absorptions sont aussi observées à 6,3 et 6,8 ppm (2t, 2x 2H). Elles sont attribuées aux 4 protons aromatiques du cycle pyrrolique comme la montre les figures. Le spectre UV-Vis du dérivé bromé est enregistré dans le domaine (200-800) nm en milieu de chloroforme CHCl₃ présente une bande d'absorption vers 253 nm.

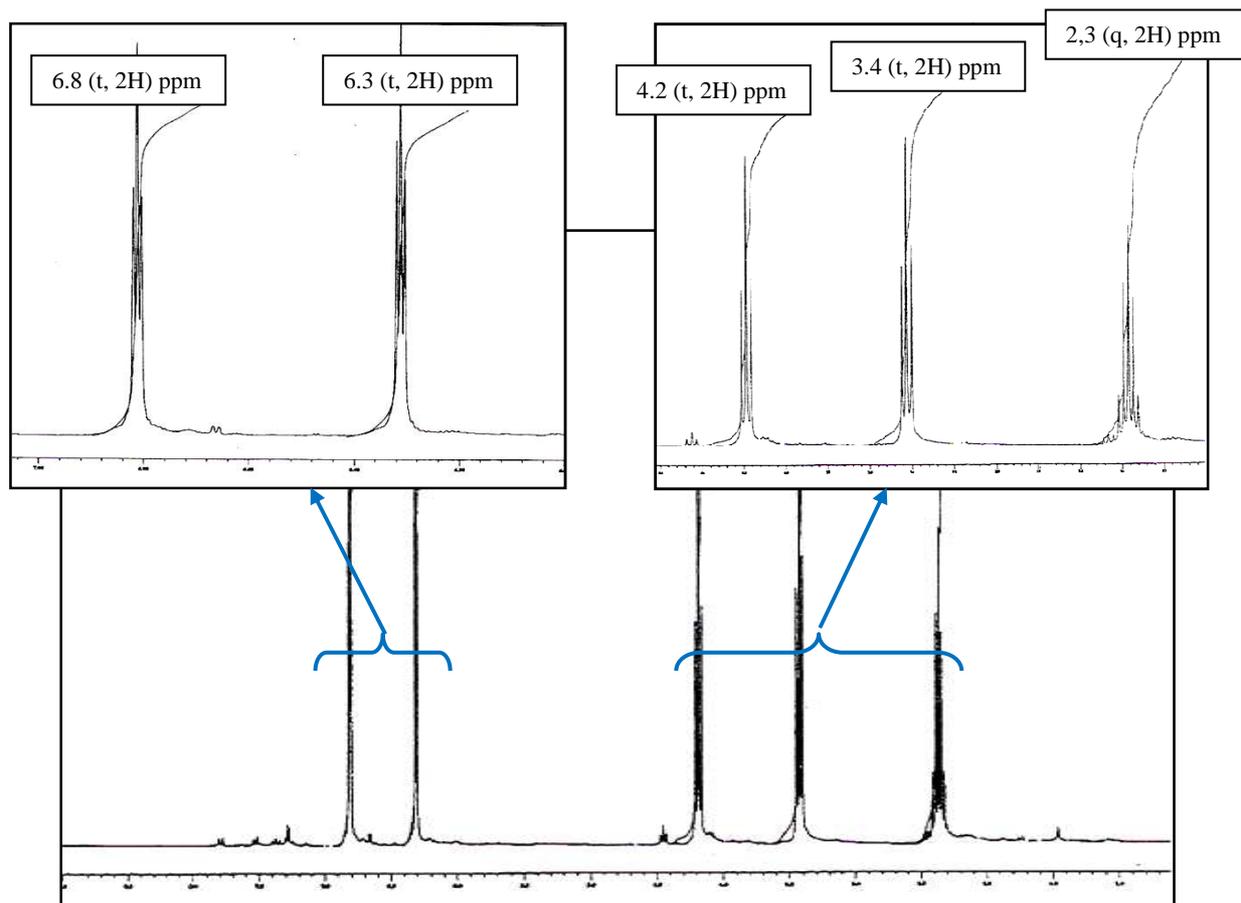


Figure II-3: Les spectres RMN^1H globale et l'extension des régions 2-4 ppm et 6-7 ppm.

IV.2. Synthèse des monomères 1b, 2b et 3b

C'est une réaction de substitution d'une unité pyrrolique sur un modèle salicylaldehydique selon la méthode décrite dans la littérature. La séquence réactionnelle est présentée précédemment et comme le montre le **schéma II-1**.

Mode opératoire: Dans un ballon de 100 ml, on introduit 1 mmol de bicarbonate de potassium solubilisé dans 2.5ml d'acétone, on lui ajoute 1mmole de dihydroxyacétophénone solubilisé dans 2.5 ml d'acétone, après trois heures, on ajoute 1mmole de 3- Bromopropyle-N-pyrrole dilué dans 2.5 ml d'acétone. Le mélange réactionnel est maintenu sous atmosphère d'azote, soumis à une agitation magnétique et au reflux pendant plusieurs heures. Le filtrat obtenu est un liquide de couleur jaune. Afin de vérifier sa pureté, nous avons effectués une plaque CCM, deux taches ont été observées. Donc, une colonne de séparation a été préparée à l'aide du gel de silice de faible granulométrie et d'un éluant convenable, pour la purification totale du produit.

- *Caractérisations spectroscopiques*

Les monomères nouvellement préparés **1b**, **2b** et **3b** sont tous stable à l'air. Ils ont une couleur jaune (liquide) obtenu avec des rendements variant entre 59% et 76%. La pureté des dérivés salicylaldehydiques a été contrôlée par CCM sur des plaques de gel de silice en utilisant comme éluant convenable le dichlorométhane. Une tache concentrée est observée pour les trois monomères et ils ont une analyse élémentaire satisfaisante qui montre la grande pureté de ces composés comme indiqué dans le **tableau II-1**.

Les spectres IR de ces monomères **1b**, **2b** et **3b** se caractérisent principalement par quelques bandes d'absorption telles que celles des groupes hydroxyle, le carbonyle et l'éther. Ainsi, une bande de vibration moyenne a été observée entre 3300–3500 cm^{-1} pour les trois composés caractéristique du groupement OH. La déformation de cette vibration apparaît à 1228, 1265 et à 1265 cm^{-1} pour **1b**, **2b** et **3b** respectivement [31]. Des bandes intenses des groupes carbonyle (C=O) ont été observés dans la gamme entre 1600 cm^{-1} et 1750 cm^{-1} . La réaction d'O-monoalkylation est clairement démontrée par les bandes d'absorption de la fonction éther C-O-C qui ont été observés à 1086 cm^{-1} pour **1b** et à 1078 cm^{-1} pour **2b** et **3b**. De plus, les vibrations d'élongation symétrique et asymétrique du groupement méthylène apparaissent entre 2930 et 2990 cm^{-1} . Tandis que leurs absorptions de déformation apparaissent entre 1470 cm^{-1} et 1360 cm^{-1} .

Les spectres électroniques de **1b**, **2b** et **3b** montrent essentiellement deux bandes d'absorption. La première est située dans le domaine 270-280 nm et peut être assignée à la transition des électrons- π du système aromatique [32]. Toutefois, la position du second bande, apparaissant dans les longueurs d'onde allant de 310 à 340 nm, a été attribuée à une interaction de transfert de charge intermoléculaire qui inspire des liaisons hydrogènes entre l'hydroxyle et les groupes cétone [33], comme est illustré par le **schéma II-3**.

Les spectres RMN¹H des composés **1b**, **2b** et **3b** ont été enregistrés dans le CDCl₃ et les résultats obtenus sont présentés dans les trois **figures II-4**, **II-5** et **II-6**. Quelques précisions structurales telles que les groupes CH et CH₂ étaient parfaitement élucidées en enregistrant des spectres RMN¹³C et DEPT 135 (**figures II-7** et **II-8**). Ainsi, nos résultats conviennent à celles de la littérature [34,35] et soutiennent les structures proposées.

Le proton phénol apparaissant habituellement à $\delta = 7,54$ ppm. Alors qu'il a été signalé que le déplacement chimique du proton hydroxyle de 2-hydroxyacétophénone ou salicylaldehyde, où le groupe carbonyle est fixé en position ortho-du groupe hydroxyle, résonne à $\delta > 11,00$ ppm [34]. Ce changement de déblindage a été affecté à la formation de

liaisons hydrogènes intramoléculaires entre les deux groupes fonctionnels considérés [35]. Ainsi, les protons phénoliques $\delta(\text{OH})$ pour **1b** (13.207 ppm) et pour **3b** (12.722 ppm) sont plus déblindés que celles de **2b** apparaissant à 11.856 ppm puisque la moitié propoxy-N-pyrrole est située dans la position opposée vers le groupe de phénol (1,4 positions).

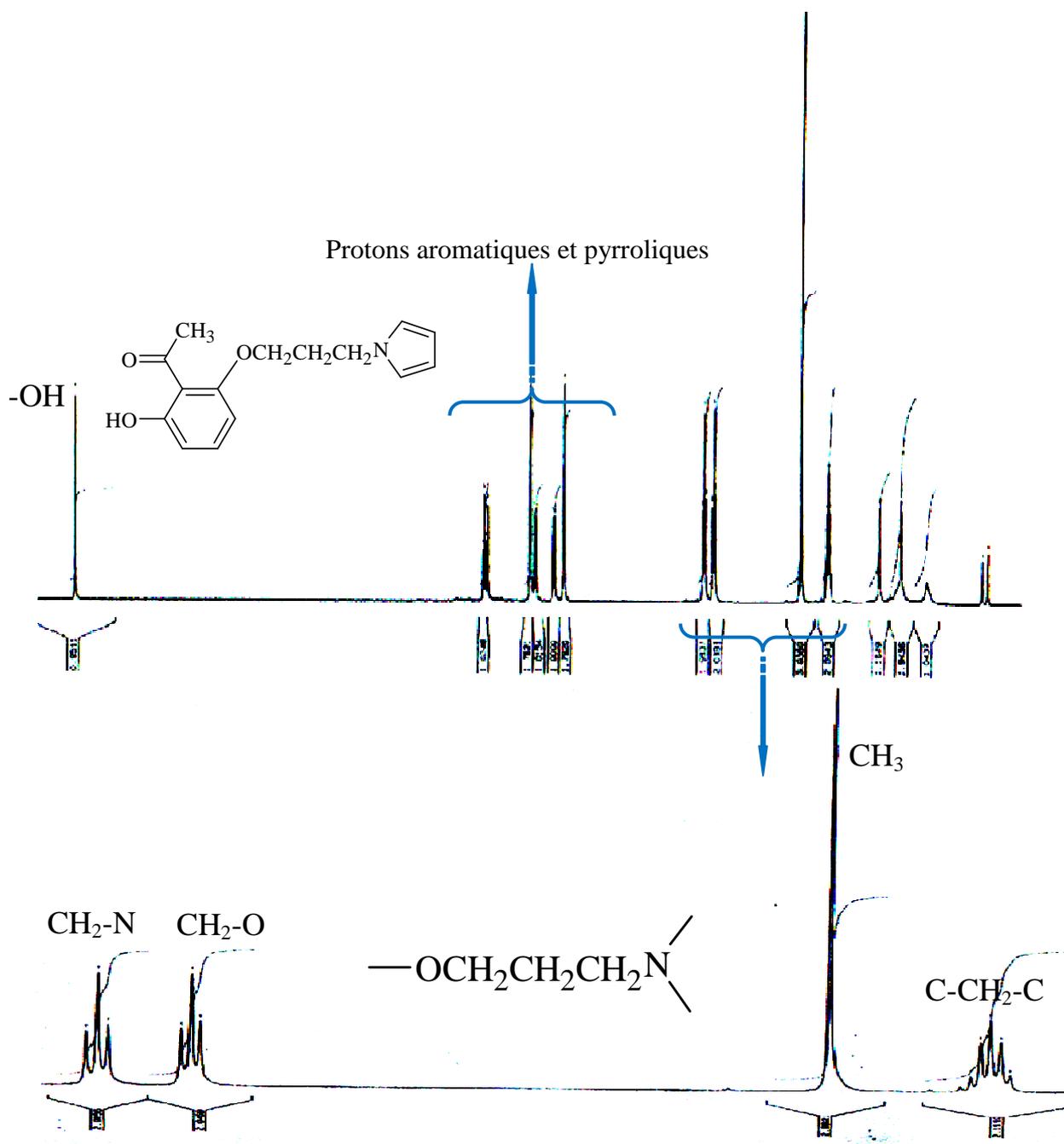


Figure II-4: Spectre RMN^1H du composé **1b**.

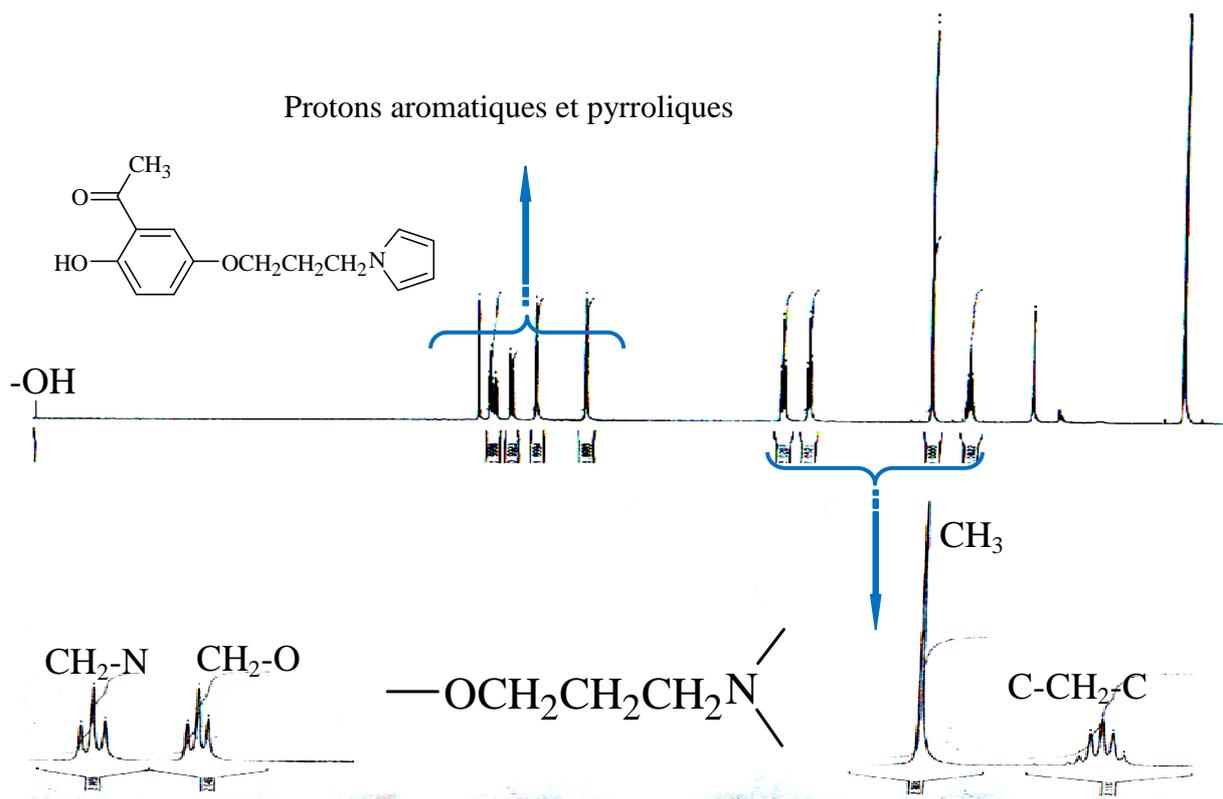


Figure II-5: Spectre RMN¹H du composé 2b.

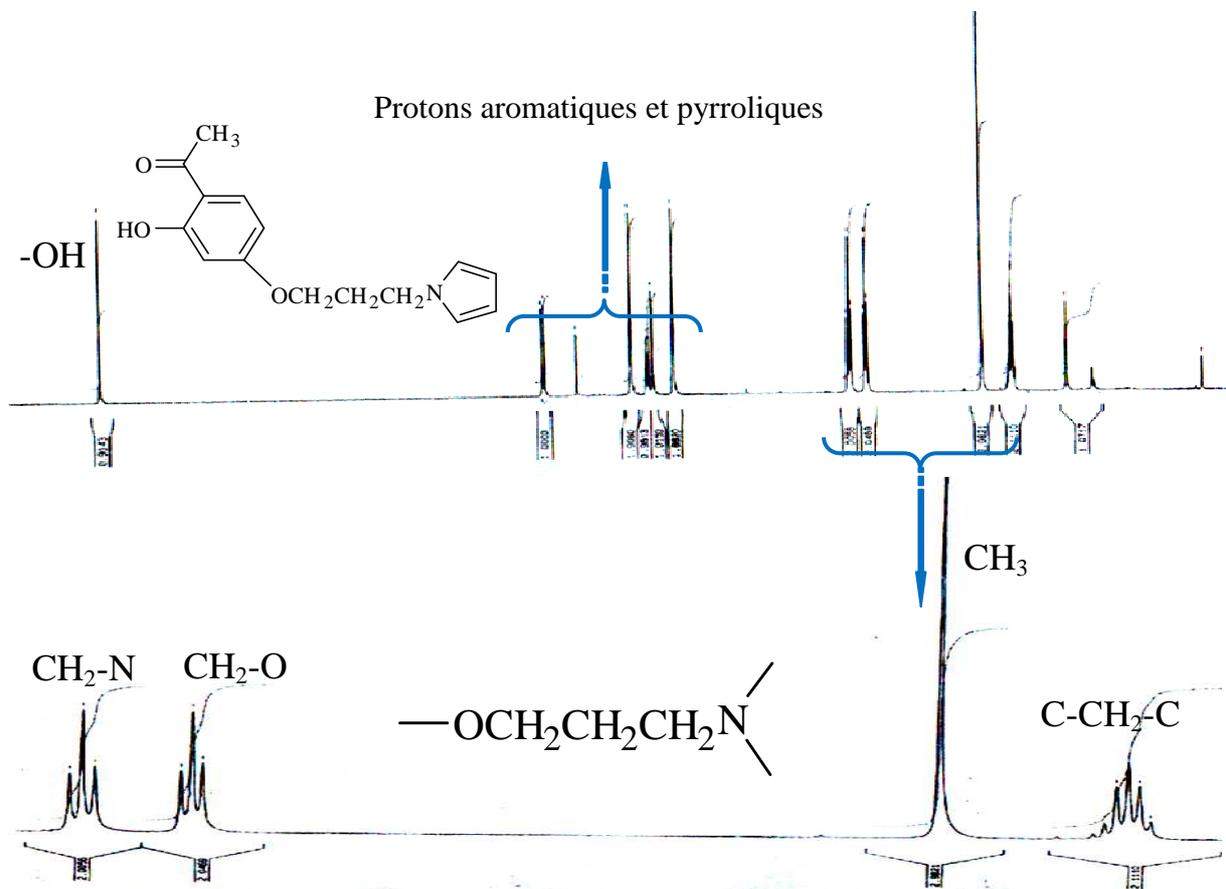


Figure II-6: Spectre RMN¹H du composé 3b.

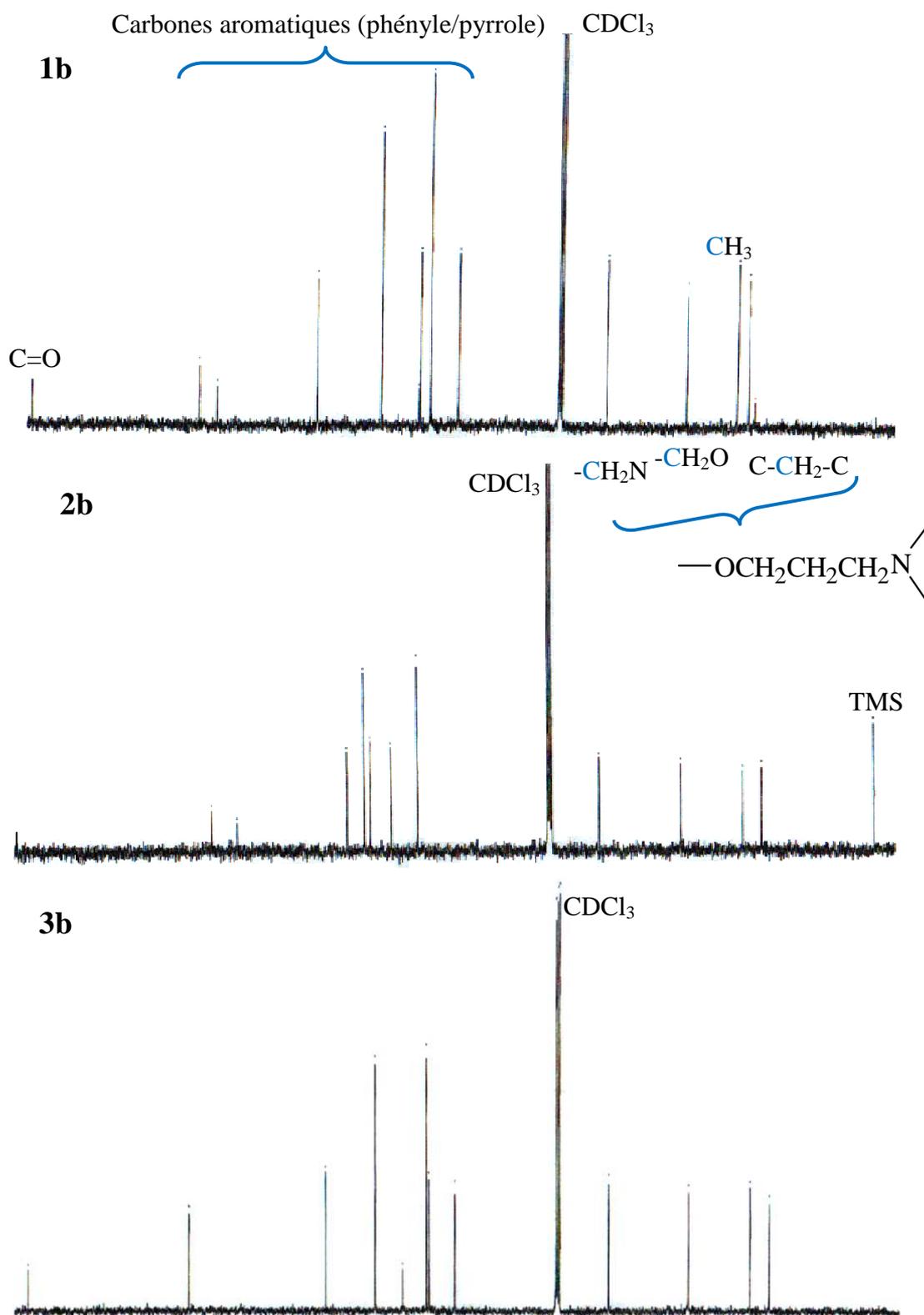


Figure II-7: Spectres $RMN^{13}C$ des composés 1b, 2b et 3b.

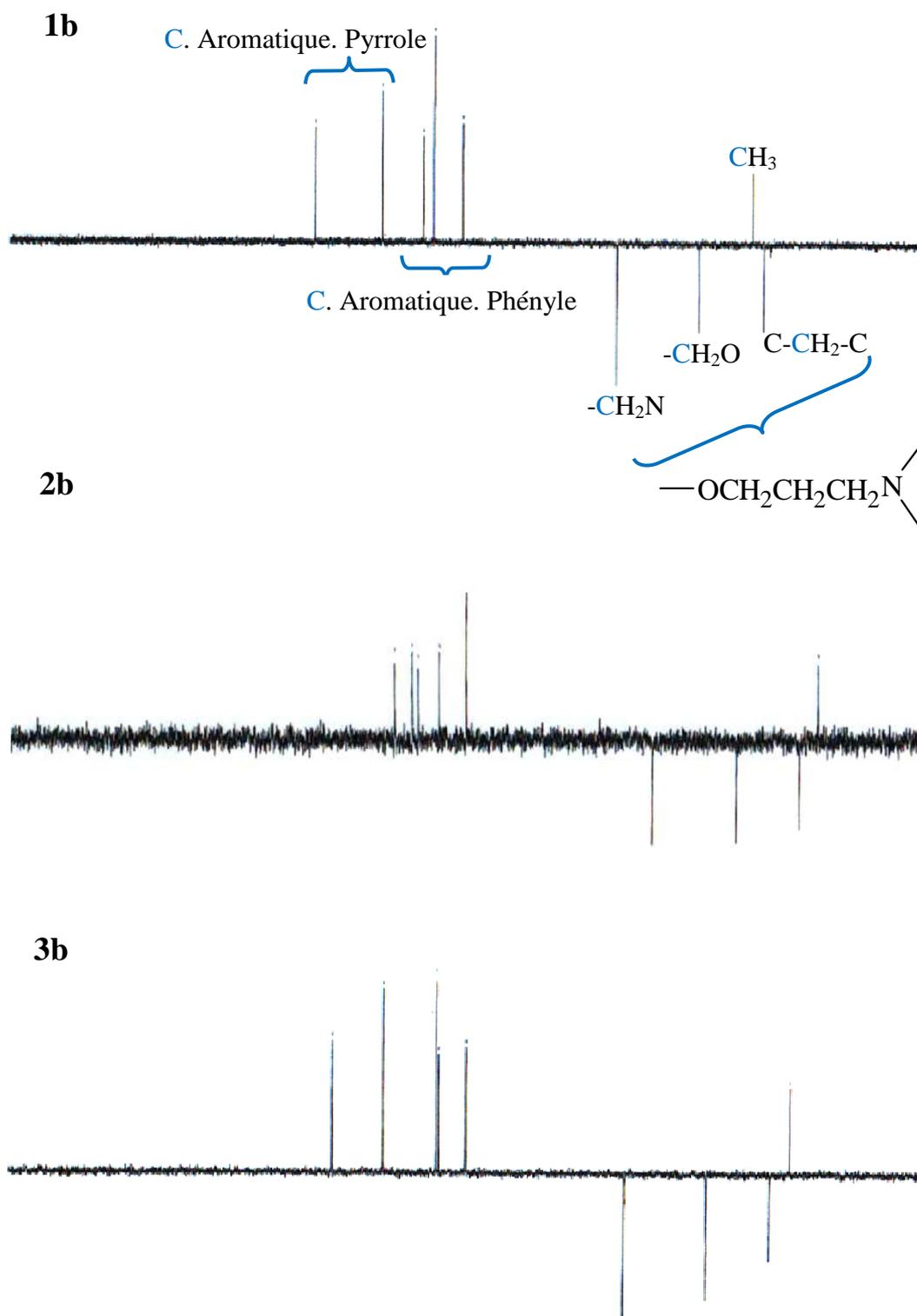


Figure II-8: Spectres DEPT 135 des composés 1b, 2b et 3b.

Conclusion

Dans ce travail, une nouvelle méthode de synthèse est proposée pour la préparation de dérivés de dihydroxyacétophénone régiosélectivement monoalkylés par une réaction de substitution nucléophile à une température modérée (50 °C). Ces composés chélateurs contenant à la fois la fonction carbonyle et la fonction phénol pourraient jouer un rôle important comme précurseurs pour obtenir d'autres composés organiques. Ces composés peuvent être aussi transformés en oxime et phénol ou éventuellement en ligands base de Schiff (bi-, tétra ou penta-dentate) couramment utilisée en chimie de coordination. Il est à préciser que ces composés pyrroliques peuvent être considérés comme précurseurs potentiels dans l'élaboration en tant que films de polypyrrole susceptibles de susciter des applications dans plusieurs domaines.

Références bibliographiques du chapitre II

- [1]: N. Toshima, S. Hara, *Prog. Polym.*, **20** (1995) 155-183.
- [2]: A. Deronzier, J. C. Moutet, *Coord. Chem. Rev.*, **147** (1996) 339-371.
- [3]: O. Kocian, K. W. Chiu, R. Demeure, B. Gallez, C. J. Jones, J. R. Thornback, *J. Chem. Soc. Perkin trans.*, (1994) 527-535.
- [4]: A. Ourari, K. Ouari, W. Moumeni, L. Sibous, *Transit. Met. Chem.*, **31** (2006) 169-175.
- [5]: A. Ourari, K. Ouari, G. Bouet, A. M. Khan, *J. Coord. Chem.*, **61** (2008) 3846-3859.
- [6]: (a) A. Ourari, L. Baameur, G. Bouet, A. M. Khan, *Electrochem. Commun.*, **10** (2008) 1736-1739; (b) Y. Zidane, A. Ourari, T. Bataille, P. Happtot, D. Hauchard, *J. Electroanal. Chem.*, **641** (2010) 64-70.
- [7]: G. Cauquis, S. Cosnier, A. Deronzier, B. Galland, D. Limosin, J. C. Moutet, J. Bizot, D. Deprez, J. P. Pullicani, *J. Electroanal. Chem.*, **352** (1993) 181-185.
- [8]: (a) J. Losada, I. del. Peso, L. Beyer, *J. Electroanal. Chem.*, **447** (1998) 147-154; (b) J. Losada, I. del. Peso, L. Beyer, J. Hartung, V. Fernandez, M. Mobius, *J. Electroanal. Chem.*, **398** (1995) 89-93.
- [9]: G. N. Vyas, N. M. Shah, *Org. Synth.*, **4** (1963) 836-838.
- [10]: B. De Binod, B. Lohray Braj, K. Dahl Pradeep, *Tetrahedron Lett.*, **34** (1993) 237-240.
- [11]: J. P. Costes, M. I. Fernandez-Gracia, *Inorg. Chim. Acta.*, **237** (1995) 57-63.
- [12]: S. Wu, S. Lu, *J. mol. Catalysis. A: Chemical.*, **198** (2003) 29-38.

- [13]: G. A. Smith, P. A. Tasker, D. J. White, *Coord.Chem. Rev.*, **241** (2003) 61-85.
- [14]: D. Mitchell, C. W. Doccke, L. A. Haye, T. M. Koenig, D. D. Wirth, *Tetrahedron Lett.*, **36** (1995) 5335-5338.
- [15]: W. E. Wymann, R. Davis, J. W. Patterson, J. R. Pfister, *Synth. Commun.*, **18** (1988) 1379-1384.
- [16]: P. A. Gale, J. L. Sessler, V. Kral, V. Lynch, *J. Am. Chem. Soc.*, **118** (1998) 5140-5141.
- [17]: E. P. Kyba, R. C. Helgeson, K. Madan, G. W. Gokel, T. L. Tarnowski, S. S. Moore, D. Cram, *J. Am. Chem. Soc.*, **99** (1977) 2564-2571.
- [18]: E. P. Kyba, M. G. Siegel, K. R. S. D. Y. Sogah, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.*, **95** (1973) 2691-2692.
- [19]: S. Jarosz, A. Listkowski, *Curr. Org. Chem.*, **10** (2006) 643-662.
- [20]: J. W. Steed, K. J. Wallace, *Adv. Supramolecular Chem. Rev.*, **9** (2003) 219-260.
- [21]: G. Simoneaux, P. Le Maux, *Coord. Chem. Rev.*, **228** (2002) 43-60.
- [22]: L. Pu, *Chem. Rev.*, **98** (1998) 2405-2494.
- [23]: G. Wulff, R. Grobe-Einsler, W. Vesper, A. Sarhan, *Makromol. Chem. Part 4*, **178** (1977) 2799-2816; *ibid. Part 5*, **178** (1977) 2817-2825.
- [24]: G. Wulff, A. Akelah, *Makromol. Chem.*, **179** (1979) 2647-2851.
- [25]: G. Moses, G. Gichinga, S. Stregler, *Tetrahedron*. **65** (2009) 4917-4922.
- [26]: G. Cafeo, F. H. Kohnke, L. Valenti, *Tetrahedron Lett.*, **50** (2009) 4138-4140.
- [27]: H. Carpio, E. Galeazzi, A. Greenhouse, A. Guzman, E. Velarde, Y. Antonio, F. Franco, A. Leon, V. Perez, R. Salas, D. Valdès, J. Ackrell, D. Cho, P. Gallegra, O. Halpeth, R. Koehler, M. L. Maddox, J. M. Muchowski, A. Prince, D. Tegg, T. C. Thurber, A. R. Vanhorn, D. Wren, *Can. J. Chem.*, **60** (1982) 2295-2312.
- [28]: S. Doux, P. Audebert, J. Bagetti, M. Roche, *New J. chem.*, **24** (2000) 877-884.
- [29]: J. C. Moutet, A. Zouaoui, *Electrochimica Acta*, **46** (2001) 4035-4041.
- [30]: L. M. Maddox, J. M. Muchowski, A. Prince, *Can. J. Chem.*, **60** (1982) 2295-2312.
- [31]: A. Ray, G. M. Rosair, R. Kadam, S. Mitra, *Polyhedron*, **28** (2009) 796-806.
- [32]: Y. M. Issa, M. M. Omar, H. A. Abdel-Fatah, A. A. Soliman, *Egypt. J. Chem.*, **3** (1995) 249-255.
- [33]: A. A. Soliman, *Spectrochim. Acta Part A*, **53** (1997) 509-515.
- [34]: M. M. Abd-Elzaher, *J. Chin. Chem. Soc.*, **48** (2001) 153-158.
- [35]: R. M. Silverstein, G. C. Bassler, T. C. Morrill, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 4th Edit., John Wiley and Sons, New-York, (1981) 166-169.

Chapitre III:

**Electrodes modifiées à base
de films de poly(pyrrole)-N-
propoxy-2-
hydroxyacétophénone**

**Caractérisations structurales
et morphologiques**

CHAPITRE III: ELECTRODES MODIFIÉES A BASE DE FILMS DE POLY PYRROLE-N-PROPOXY-2-HYDROXYACÉTOPHÉNONE – CARACTERISATIONS STRUCTURALES ET MORPHOLOGIQUES

I. INTRODUCTION

L'électrochimie joue un rôle important dans le domaine de la chimie de coordination, elle est considérée comme complément enrichissant non seulement pour la caractérisation des systèmes, mais également pour la désactivation et l'activation de fonctions chimiques à l'échelle moléculaires (centres métalliques). En effet, l'électrochimie peut jouer un rôle de tout premier plan dans plusieurs domaines en particulier en catalyse, en électrocatalyse, en analyse dans la détection de petites molécules ou de biomolécules, dans la conversion et le stockage de l'énergie (fuel cells), le stockage de l'information et encore dans les exploitations vitales en génie médicales. C'est ainsi le cas de cette étude puisque son objectif est essentiellement focalisé sur l'électrocatalyse en utilisant des composés de chimie de coordination.

Dans le présent chapitre, les trois monomères 6-[3'-(N-pyrrol)propoxy]-2-hydroxy acétophénone (**1b**) 5-[3'-(N-pyrrol)propoxy]-2-hydroxyacétophénone (**2b**) et 4-[3'-(N-pyrrol) propoxy]-2-hydroxyacétophénone (**3b**) (**Schéma III-1**) qui ont été synthétisés précédemment ont aussi été étudiés électrochimiquement par voltammétrie cyclique. Leurs films polypyrrole étaient électrochimiquement déposés sur carbone vitreux et des électrodes de verre conductrices d'OIE par oxydation anodique. Ces films ont été obtenus par le cyclage successif à des potentiels appropriés. Ils contiennent des sites chélatants tels que le groupe carbonyle adjacent à la fonction hydroxyle qui pourrait jouer un rôle important dans diverses applications de la chimie de coordination. L'objectif de ce travail est de tenter d'établir des corrélations entre les propriétés de couches minces de polypyrrole et la nature du substrat utilisé. Donc, les films de polypyrrole électrochimiquement déposés sur l'OIE offrent également certains avantages analytiques tels que les propriétés optiques et électroniques. Ainsi, ces nouveaux matériaux d'électrode ont été caractérisés par spectroscopie infra rouge et la voltammétrie cyclique. Aussi, la morphologie de ces films a été étudiée par microscopie électronique à balayage (SEM), par énergie dispersive des rayons-X (EDX) et enfin par la microscopie à force atomique (AFM).

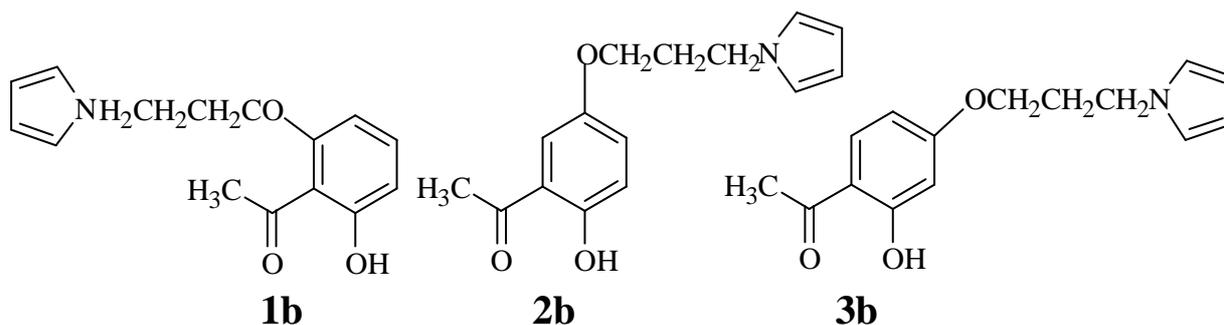


Schéma III-1: Les monomères 1b, 2b et 3b.

II. ÉTUDE ÉLECTROCHIMIQUE

Dans un premier temps, les monomères **1b**, **2b** et **3b** ont été caractérisés en solution par voltammétrie cyclique afin de vérifier qu'ils présentent le signal électroactif typique d'un pyrrole N-alkylé [1] puis, dans un second temps, nous nous sommes intéressés à la formation du poly(-**1b**, -**2b** et -**3b**) par balayages successifs d'une gamme adéquate de potentiels. Ce travail a été réalisé sur deux types d'électrodes de travail, le carbone vitreux et l'OIE. L'étude électrochimique du pyrrole-N-fonctionnalisé a été réalisée en solution électrolytique d'acétonitrile (CH₃CN) contenant le tétrabutylammoniumperchlorate (TBAP 0,1M). Comme le montre la **figure III-1**, les composés présentent un pic anodique (entre +0,6 et +1,8 V/ECS) qui correspond à une vague d'oxydation irréversible du pyrrole. Ceci est donc en accord avec les potentiels d'oxydation des monomères pyrroliques décrits dans la littérature [1,2].

II.1. La voltammétrie cyclique

Les monomères **1b**, **2b** et **3b** ont été étudiés par voltammétrie cyclique sur la plage de potentiels allant de -1,500 V à +2,000 V dans l'acétonitrile. Ainsi, les voltammogrammes obtenus montrent deux vagues d'oxydation observées à $E_{pa1} = +0,850$ et $E_{pa2} = +1,580$ V/ECS pour **1b**, à $E_{pa1} = +0,813$ et $E_{pa2} = +1,118$ V/ECS pour **2b** et à $E_{pa1} = +1,383$ et $E_{pa2} = +1,555$ V/ECS pour **3b**. La première est attribuée à l'oxydation du groupe pyrrolique, tandis que la deuxième peut être attribuée à l'oxydation du groupement phénol. Concernant le balayage retour, une vague de réduction a été seulement observée à $E_{pc1} = +1,230$ V/ECS pour **1b**. La vague de réduction (E_{pc}) pour le monomère **3b** a été observée à +1,115 V/ECS. À cet égard, ces vagues sont probablement attribuables à la réduction des espèces Ox du phénol. En ce qui concerne la vague d'oxydation du groupe pyrrole, il semble qu'elle correspond à un système irréversible. Voir la **figure III-1** suivante:

Electrodes modifiées à base de films de polypyrrole-N-propoxy-2-hydroxyacétophénone

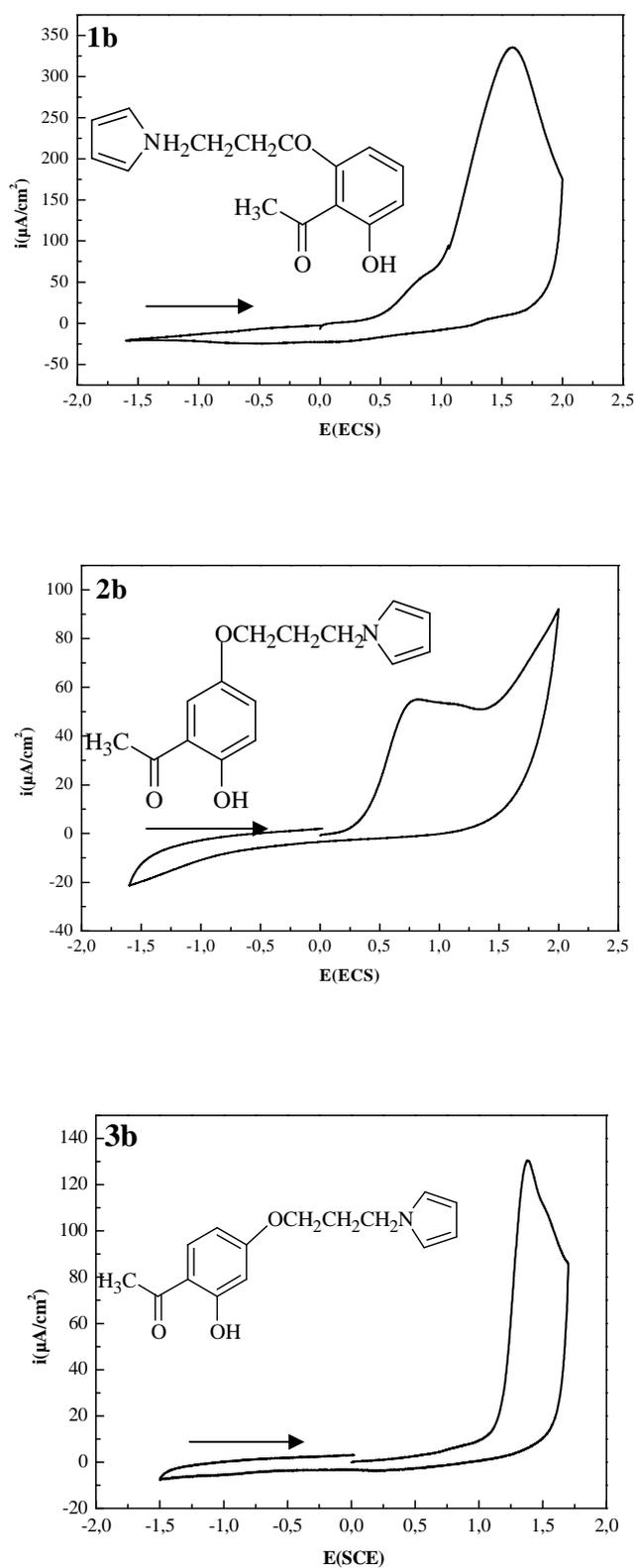


Figure III-1: Voltammogrammes donnant les propriétés rédox des monomères (1b, 2b et 3b), sur électrode de carbone vitreux (diam=3mm) dans CH_3CN , TBAP 0,1M, $V=100\text{mV/s}$, $E_{\text{auxiliaire}}$ (Fil de platine) dans le domaine de potentiel allant de -1500 à +2000mV/ECS.

II.2. Les électrodes modifiées

Les monomères **1b**, **2b** et **3b** ont été facilement électropolymérisés par oxydation anodique en donnant des films de poly-**1b**, -**2b** et -**3b** et ce, à la fois sur carbone vitreux et sur des électrodes de verre conducteur comme l'OIE. Ainsi, une fois que la vague d'oxydation de l'entité pyrrolique ait été déterminée par voltammétrie cyclique comme mentionné ci-dessus, l'élaboration de son film devient possible selon deux méthodes. La première fonctionne par électrolyse classique à potentiel contrôlé où la valeur du potentiel est choisie au pied de la vague d'oxydation afin d'éviter la suroxydation du polypyrrole formé. Pour la deuxième méthode, elle procède par cyclage successif. C'est donc cette dernière qui a été choisie pour réaliser des films de poly-**1b**, poly-**2b** et poly-**3b**. Cette technique montre bien la croissance des films de polypyrrole sur la surface des électrodes comme le montre la **figure III-2**, ce qui est clairement démontré dans ces figures l'augmentation continue des courants *ipa* et *ipc* du système rédox de polypyrrole par rapport au nombre de cycles.

II.3. Elaboration des électrodes modifiées

La formation du polymère a d'abord été étudiée par voltammétrie cyclique en réalisant 10 balayages successifs pour les trois monomères. L'apparition d'un signal rédox réversible centré est nettement visible et correspond bien au signal électroactif typique d'un poly(pyrrole-N-alkyl) [2] qui se situe entre +0,2 et +1,6 V/ECS. L'intensité du signal augmente au fur et à mesure que le nombre de cycles augmente et cette évolution est caractéristique de la formation d'un film polypyrrolique électroactif à la surface de l'électrode avec 1 électron échangé pour 3 motifs pyrrole polymérisés.

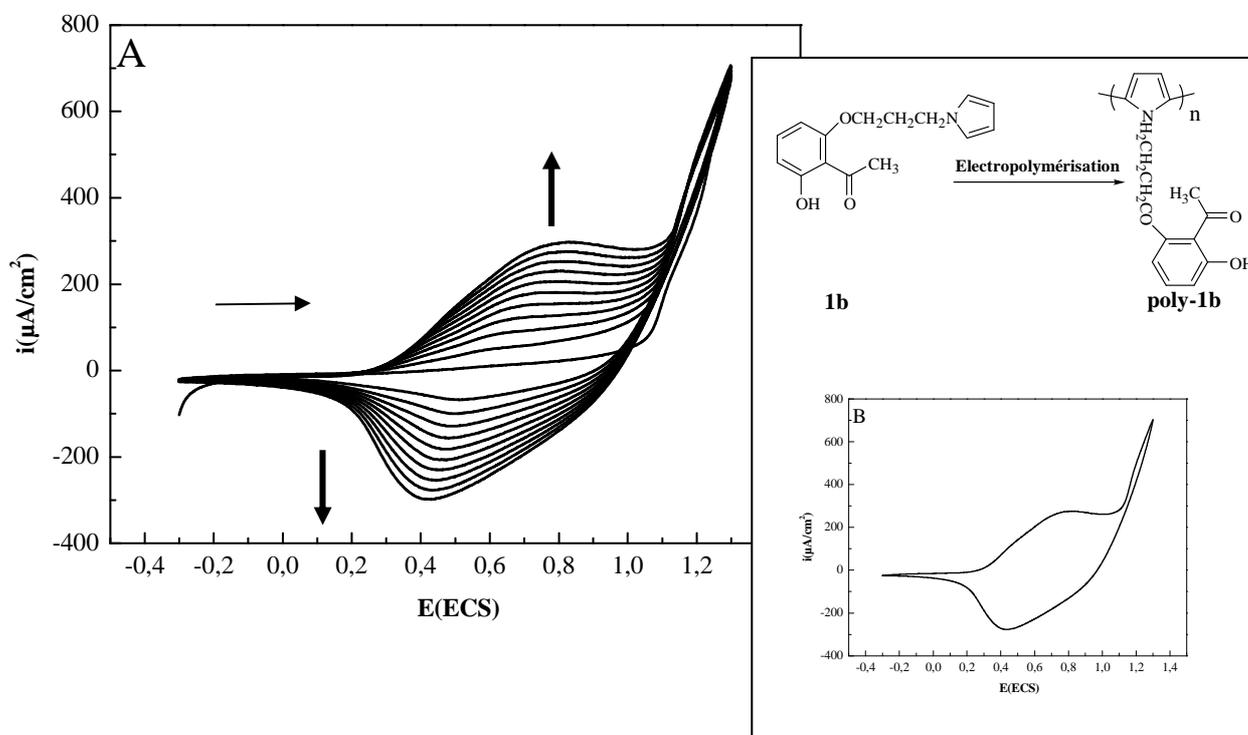
L'intégration du signal obtenu permet de calculer le rendement de la polymérisation mais on ne tient pas compte de l'éventuelle suroxydation du polymère. Ainsi, les rendements de polymérisation des films polypyrroliques ne sont jamais égaux à 100%. L'intégration de cette charge permet de calculer la concentration en sites électroactifs par unité de surface notée « $\Gamma_{\text{réel}}$ » (Taux de recouvrement réel de l'électrode) en tenant compte du fait que 0,33 électrons sont consommés par motif pyrrole lorsqu'il est sous forme polymère lors du processus réversible d'oxydoréduction de ce dernier. La charge limite imposée lors de la polymérisation permet de déterminer le recouvrement théorique de l'électrode noté « $\Gamma_{\text{théorique}}$ » en considérant que 2,33 électrons sont consommés par motif pyrrole lors de l'électrolyse. Le rapport de ces deux valeurs permet de calculer le rendement de la polymérisation noté $\eta =$

$\Gamma_{\text{réel}} / \Gamma_{\text{théorique}}$ [3,4]. La concentration des sites électroactifs est calculée à l'aide de l'équation suivante de Faraday.

$$\Gamma = Q_{\text{ox}} / (nFA)$$

II.3.1. Poly-1b, -2b et -3b/CV

Les films de poly-**1b** étaient électrodéposés par balayage successives entre -0,3 et +1,3 V/ECS dans l'acétonitrile contenant 10^{-1} M TBAP et 10^{-3} M du monomère **1b**. Ce balayage successif montre la croissance des films de polypyrrole sur la surface de l'électrode de carbone vitreux. Après 10 cycles, l'électrode modifiée obtenue a été transférée dans une autre cellule exempte du monomère **1b**. Avant de transférer cette électrode modifiée, elle doit être rincée abondamment avec de l'eau bi-distillée, puis avec l'acétonitrile. Pour les films de poly-**2b** et poly-**3b**, ils sont déposés strictement dans des conditions expérimentales similaires en utilisant les monomères correspondants **2b** et **3b**. Les films de poly-**2b** entre +0,100 et +1,800 tandis que ceux de poly-**3b** ont été obtenus entre 0,000 et +1,700 V/ECS. Ainsi, la **figure III-2**, ci-dessous, montre clairement la croissance des films des polymères π -conjugués de poly-**1b**, -**2b** et -**3b**.



Electrodes modifiées à base de films de polypyrrole-N-propoxy-2-hydroxyacétophénone

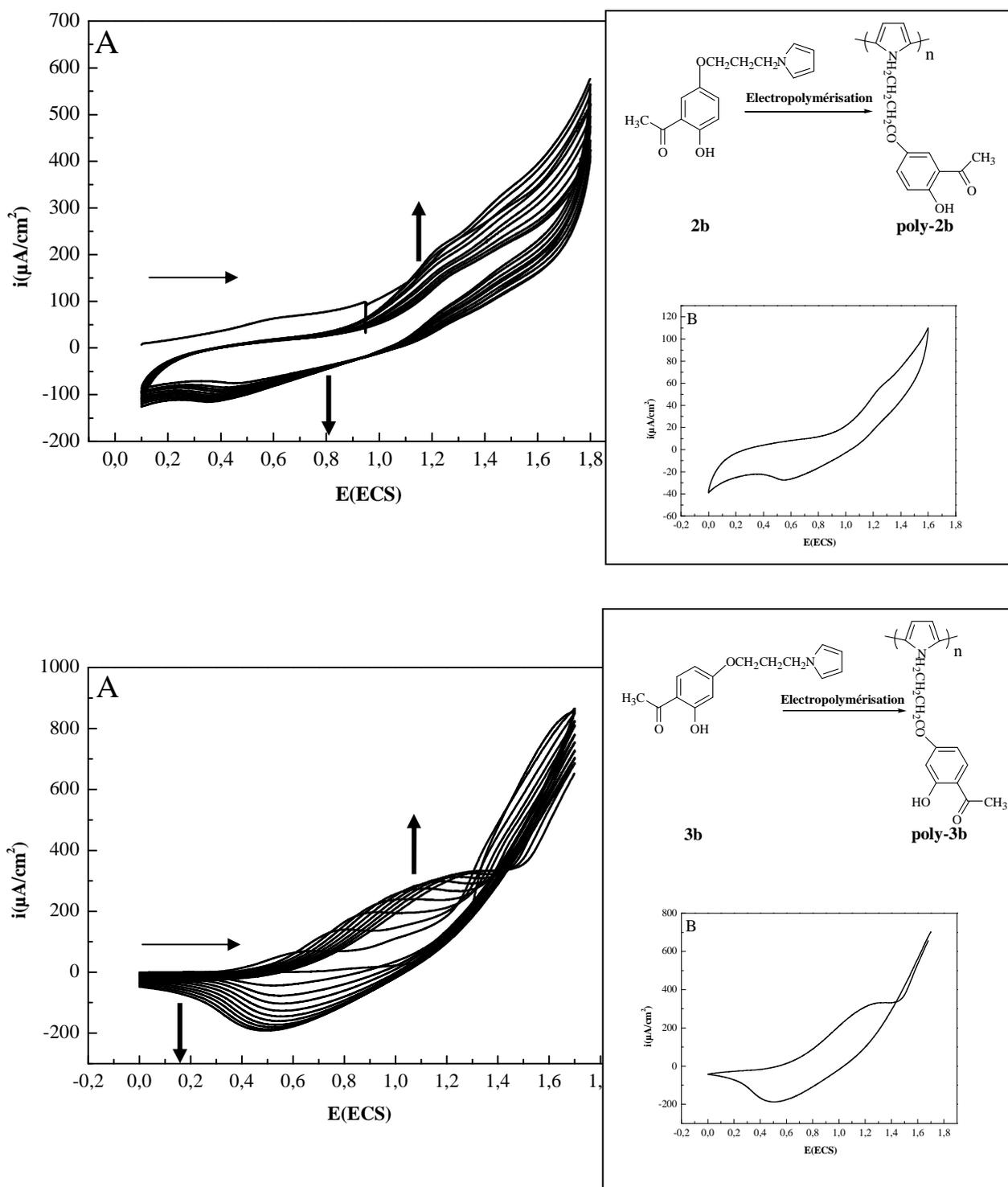


Figure III-2: (A) Les films du poly-(1b,-2b et -3b) sur CV ($\Phi=3\text{mm}$) obtenus après 10 cycles dans une solution d'acétonitrile CH_3CN 10^{-1} M TBAP, 10^{-3} M des monomères à une vitesse de 100 mV/s; (B) Les systèmes rédox du Poly-(1b, -2b, -3b) après le transfert des électrodes dans une solution exempt du monomère ($v= 100$ mV/s).

Ainsi, les films de poly-**1b**, **-2b** et **-3b**/CV ont été identifiés par voltammétrie cyclique pour permettre d'observer la persistance de ce signal rédox réversible du polypyrrole (**Figure III-2**), attestant la présence de polypyrrole films. Ceci confirme la stabilité du film du polymère électrogénéré ainsi que sa forte adhérence à l'électrode. À cet égard, on doit noter que ce système d'oxydo-réduction de polypyrrole est en bon accord avec les valeurs de $E_{1/2}$ rapportées pour poly(N-alkylpyrroles). Ainsi, l'efficacité de recouvrement par ces films électrodéposés comme le poly-**1b** a été estimé à l'aide de l'équation de Faraday.

$$\Gamma = Q_{ox}/(nFA)$$

Le taux de recouvrement de poly-**1b** a été estimée à poly-**1b** = $0,616 \cdot 10^{-8}$ Mol/cm². Cette valeur a été déterminée par la charge Q de la vague d'oxydation polypyrrole [5]. Pour Les taux de recouvrement des électrodes modifiées de poly-**2b** et **-3b** ont été également évalués de la même manière et ils sont respectivement: poly-**2b** = $0,016 \cdot 10^{-8}$ et poly-**3b** = $2,705 \cdot 10^{-8}$ Mol/cm². Ces résultats montrent que la molécularité supérieure ($2.705 \cdot 10^{-8}$ Mol/cm²) a été obtenue avec le poly-**3b**, seize fois supérieure de poly-**2b** et quatre fois plus que poly-**1b**. Dans ce cas, on peut conclure que le rendement inférieur du dépôt de poly-**2b** peut s'expliquer par les réactions compétitives impliquant la formation d'espèces quinone [6].

II.3.2. L'étude cinétique du système du pyrrole

Dans les voltammogrammes présentés dans la **figure III-3**, nous nous sommes intéressés aux variations de la vitesse de balayage concernant la vague d'oxydation du système pyrrolique. Après avoir cerné le système rédox du système pyrrolique, nous avons tenté d'observer l'évolution des potentiels et des rapports des courants anodiques et cathodiques en fonction des vitesses de balayage. La **figure III-3** donnée ci-dessous montre l'enregistrement des voltammogrammes entre -300 et +1600 mV pour **1b** et **3b** et entre +100 et +1800 mV pour **2b** en fonction des vitesses de balayage de 10 à 100 mV/s sous atmosphère d'azote. Le système pyrrolique fournit un couple rédox dont les trois potentiels de demi-vague pour poly-**1b**, poly-**2b** et poly-**3b** sont situés à $E_{1/2} = +870, 875$ et 830 mV/ECS respectivement. Ces potentiels sont presque invariables en fonction de la vitesse de balayage (de 100 à 10 mV/s). On note aussi que la différence des potentiels de pic à pic $|\Delta E| = |E_{pc} - E_{pa}|$ va en diminuant au fur et à mesure que la vitesse de balayage devient faible, par exemple pour le monomère **1b** et pour la vitesse de 100 mV/s: $\Delta E = 730$ mV et pour la vitesse de 10 mV/s: $\Delta E = 330$ mV. Ceci permet de suggérer que le système est un couple rédox quasi-réversible. L'enregistrement des courbes à différentes vitesses de balayage montre une nette augmentation de l'intensité des pics en fonction de la vitesse de balayage.

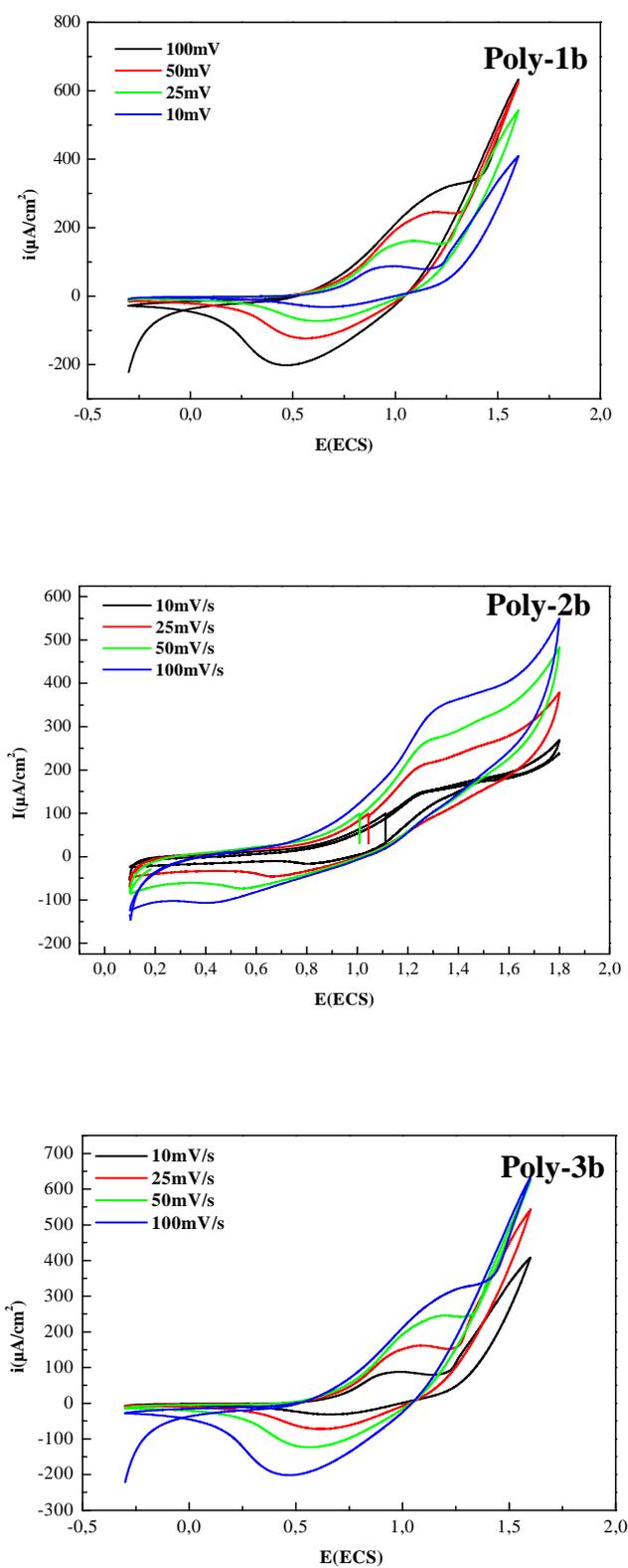


Figure III-3: Voltammogrammes cycliques relatif aux films des polymères (poly-1b, poly-2b et poly-3b) dans $\text{CH}_3\text{CN}/\text{TBAP}$ (10^{-1}M), obtenue sur électrode de carbone vitreux pour différentes vitesses de balayages: $v= 10, 25, 50, 100$ mV/s.

Electrodes modifiées à base de films de polypyrrole-N-propoxy-2-hydroxyacétophénone

Ainsi, le tracé de la courbe $I_{pa} = f(v^{1/2})$ est une courbe de concavité tournée vers l'axe des courants tel qu'il est montré par la **figure III-4**. Ceci constitue alors une confirmation que le processus mis en jeu à la surface de l'électrode comporte un transfert de charge accompagné d'une adsorption pour les trois polymères.

En ce qui concerne le tracé du potentiel des pics en fonction du logarithme de la vitesse de balayage, la **figure III-5** montre que le potentiel varie de façon linéaire en fonction de $\log(v)$ pour les trois films, ce qui implique que le système électrochimique est semi rapide.

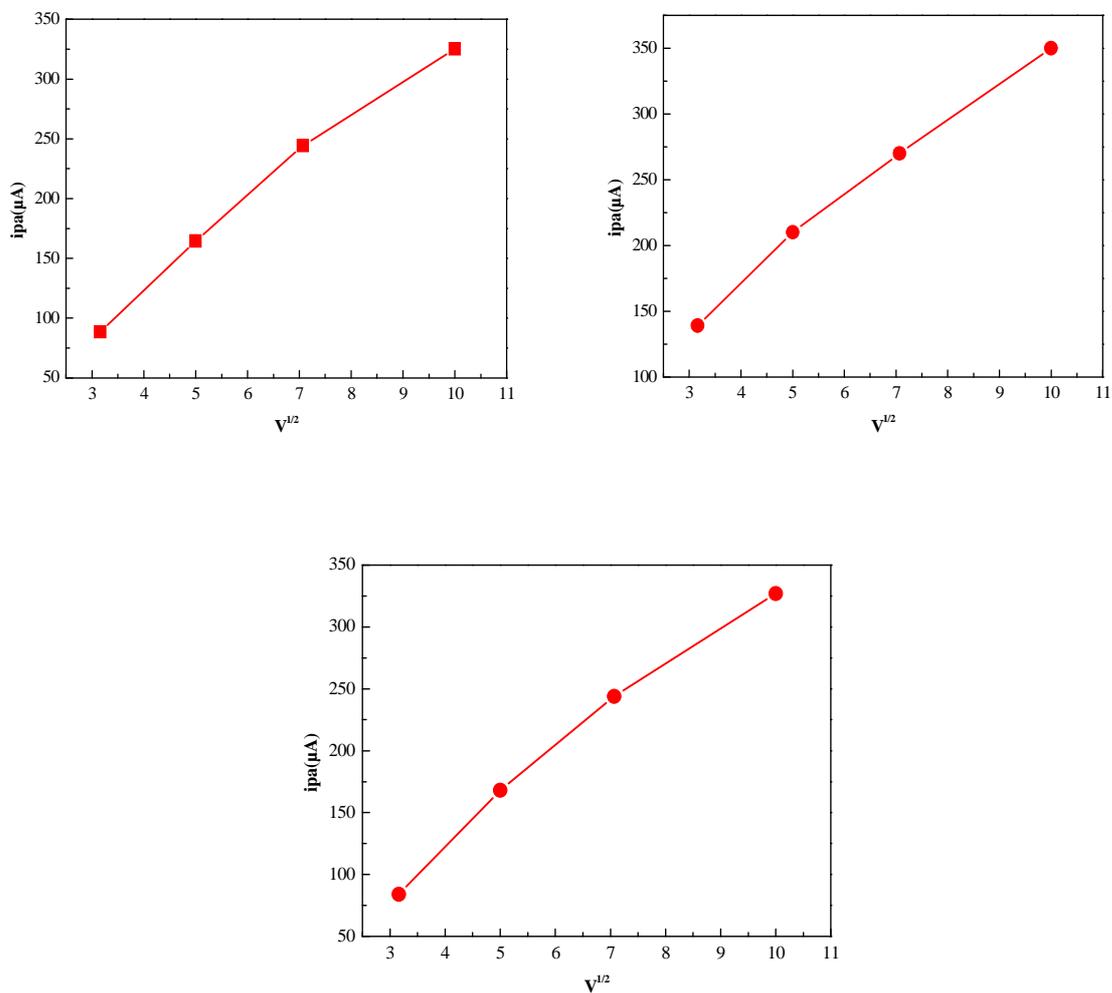


Figure III-4: Représentation graphique de la fonction $i_{pa} = f(v^{1/2})$.

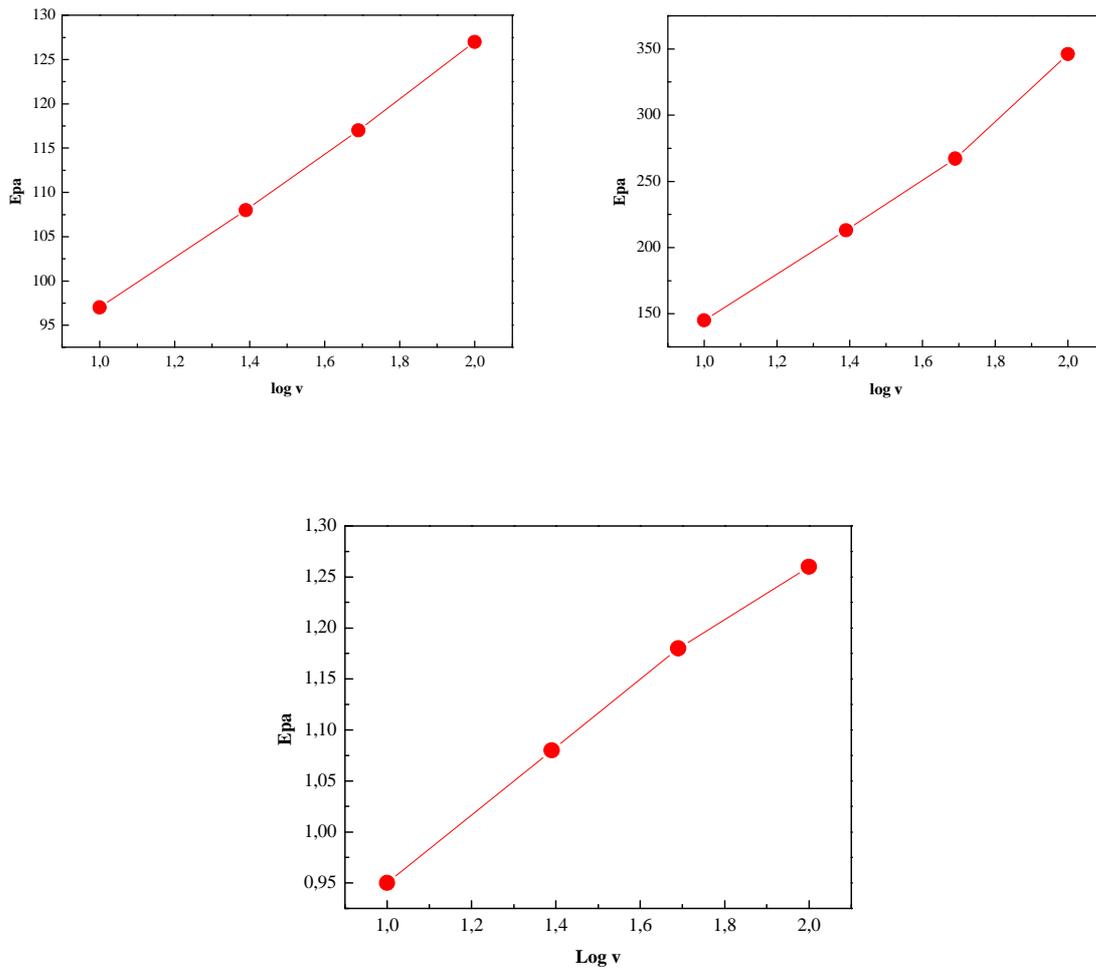


Figure III-5: Représentation graphique de la fonction $E_{p_a} = f(\log v)$.

Enfin, il faut noter que la préparation des films de poly-**1b**, poly-**2b** et poly-**3b** réalisé avec des nombre de cycles supérieur à 10 nous montre après un certains temps une diminution des intensités des pics anodique et cathodique. Cela est dû essentiellement à la passivation des électrodes modifiées (**Figure III-6**).

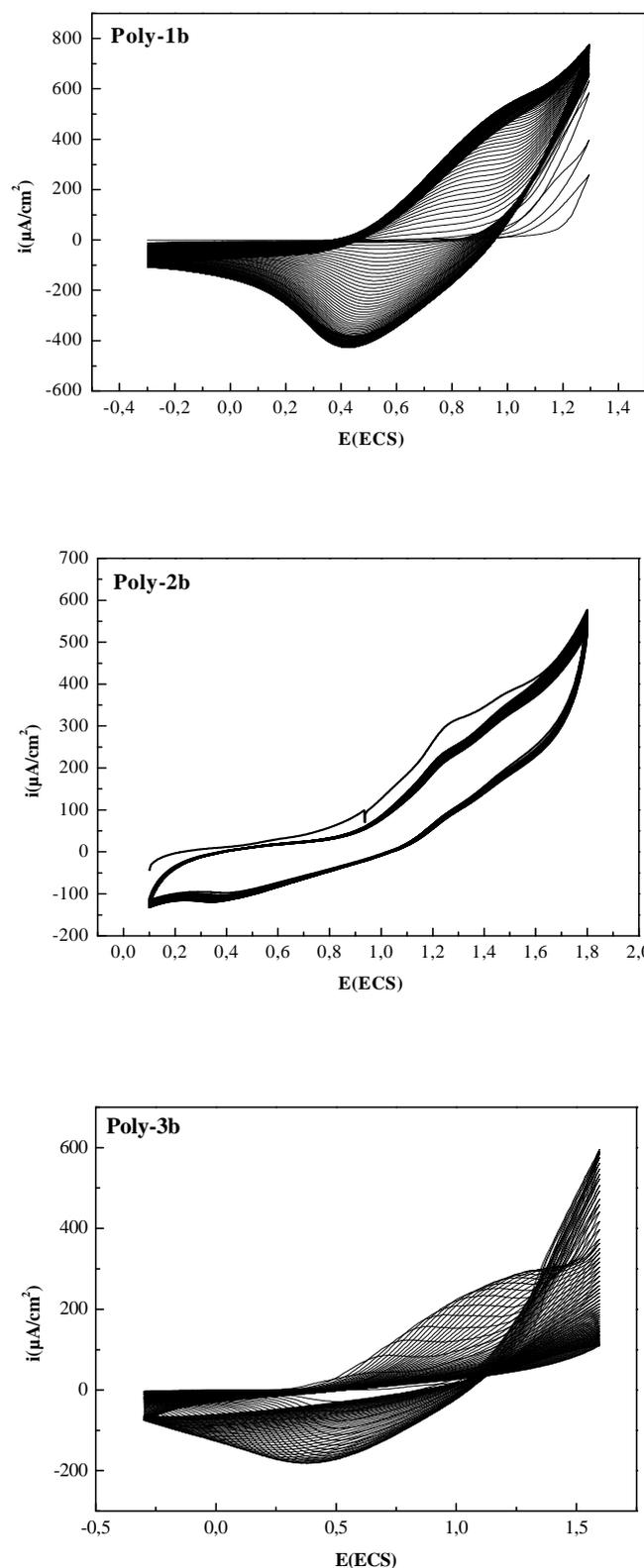
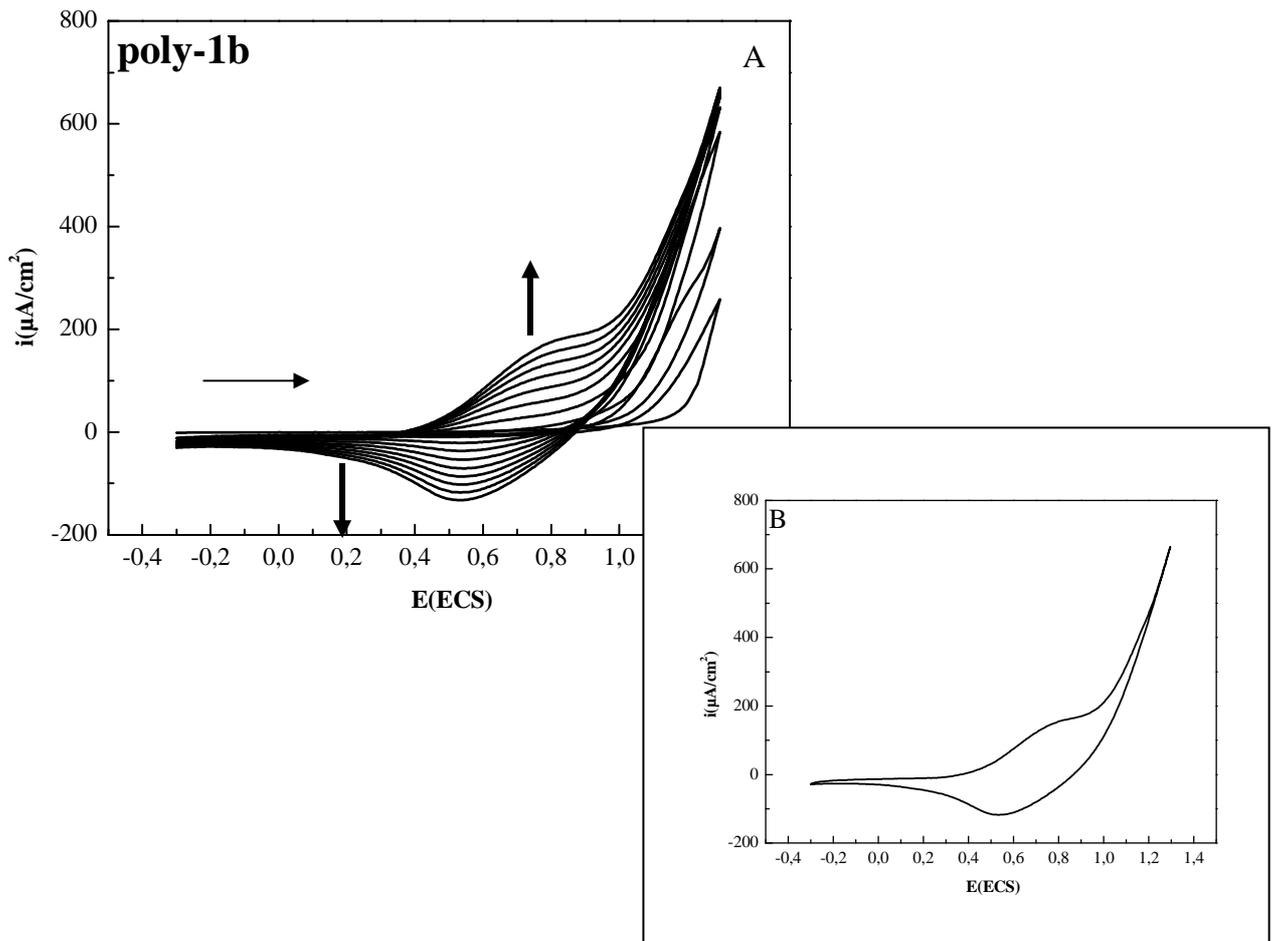


Figure III-6: *Les films du poly-(1b, -2b et -3b) sur CV ($\Phi=3\text{mm}$) obtenus après 100 cycles pour 1b, 25 cycles pour 2b et 100 cycles pour 3b dans une solution d'acétonitrile CH_3CN 10^{-1} M TBAP , 10^3 M des monomères à une vitesse de 100 mV/s .*

II.3.3. Poly-1b, -2b, -3b/OIE

Ainsi, des films similaires de polypyrrole sont électrodéposés par voltammétrie cyclique sur des électrodes optiquement transparentes comme ceux d'OIE on utilisant séparément les trois monomères **1b**, **2b** et **3b** et on appliquant le même protocole expérimental décrit pour les électrodes en carbone vitreux (**Figure III-7**).



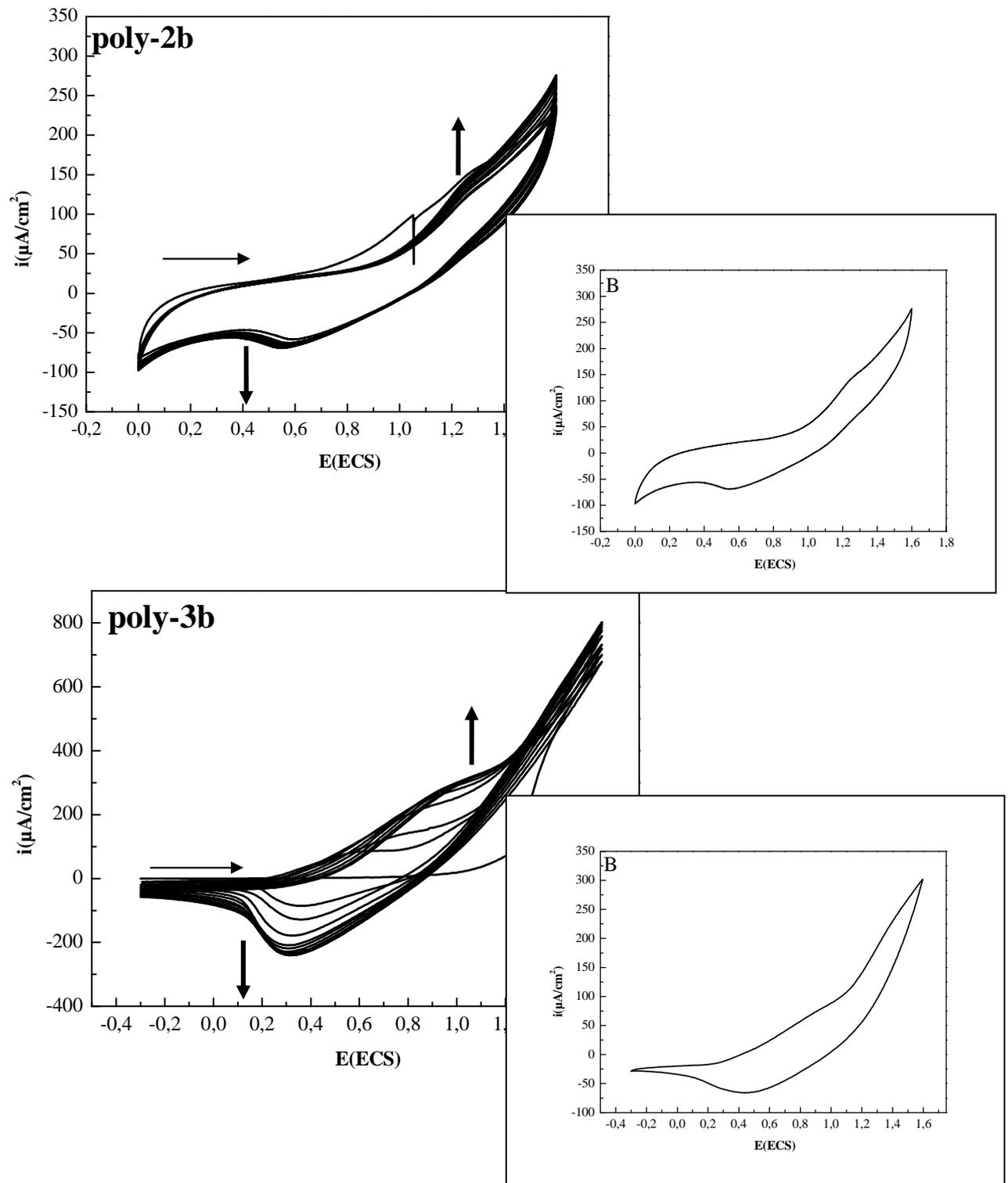


Figure III-7: (A) Les films du poly-1b, -2b et -3b sur OIE obtenus après 10 cycles dans une solution d'acétonitrile CH_3CN 10^{-1} M TBAP, 10^{-3} M des monomères à une vitesse de 100 mV/s; (B) Les systèmes rédox du poly-1b, -2b et -3b après le transfert des électrodes dans une solution exempt du monomère ($v=100$ mV/s).

Dans ce cas, le cyclage successif a été mis en oeuvre entre -0,300 et +1,300 V/ECS pour la préparation du poly-**1b**. En ce qui concerne l'accès aux poly-**2b** et poly-**3b**, le dépôt de leurs polymères a été réalisé en utilisant la même procédure expérimentale précédente en cyclant respectivement entre (0,000 et + 1,600) et (-0,300 et + 1,600) V/ECS.

Aussi, pour chaque électrode modifiée qui en résulte, elle est transférée dans une solution d'acétonitrile ne contenant pas le monomère après un rinçage abondant à l'eau bi-distillée et ensuite avec de l'acétonitrile. Les systèmes de poly-**1b**, -**2b** et -**3b**/OIE ont été identifiés par voltammétrie cyclique, comme le montre la **figure III-7 (B)**. Les taux de recouvrement de ces électrodes modifiées ont également été évalués de la même manière que celles des carbone vitreux et sont respectivement : poly-**1b** = $0,576 \cdot 10^{-8}$ Mol/cm², poly-**2b** = $0,018 \cdot 10^{-8}$ et poly-**3b** = $4,977 \cdot 10^{-8}$ Mol/cm².

III. CARACTÉRISATION STRUCTURALE ET MORPHOLOGIQUE DES FILMS RÉALISÉS

Dans cette partie, nous allons présenter les résultats des études réalisées sur les films de polypyrrole. Il s'agit de l'étude des propriétés structurales telles que l'infrarouge et l'état morphologique des surfaces obtenues; à savoir les microscopies électroniques et les méthodes de diffraction des rayons-X en fonction de diverses conditions expérimentales mises en oeuvre. Ces méthodes nous ont fourni des renseignements précieux sur la morphologie de surface des films réalisés.

III.1. La spectroscopie infra rouge IR-TF

Dans ce cas, les spectres IR typiques ont été enregistrés pour les trois films de polypyrrole électrodéposés sur l'OIE comme est illustré par la **figure III-8**. Ces spectres montrent clairement les principale bandes d'absorption confirmant la présence des groupes fonctionnels des polymères poly-**1b**, poly-**2b** et poly-**3b** comme l'hydroxyle (OH), le carbonyle (C=O) et les doubles liaisons aromatiques (C=C) des groupements aromatiques s'appartenant aux noyaux benzéniques et du pyrrole. **Figure III-8** présente les spectres IR de chacun des trois films OIE–Polypyrrole synthétisés.

Les spectres présentent certaines bandes intenses attribuées à la liaison C=C du squelette polypyrrole à 880 cm^{-1} pour poly-**1b** et à $806, 810 \text{ cm}^{-1}$ pour poly-**2b**, poly-**3b** respectivement

[7]. Ici, les absorptions observées dans la gamme entre $1103\text{-}1125\text{ cm}^{-1}$ et entre $1060\text{-}1094\text{ cm}^{-1}$ sont dues aux groupements N-C= str et C-H [8]. Ces bandes indiquent la formation de polypyrrole. Encore une fois, les bandes à 1633 , 1640 et 1642 cm^{-1} pour poly-**1b**, poly-**2b** et poly-**3b** respectivement indiquent la présence du carbonyle C=O dans la chaîne des polymères tandis que les bandes situant entre $1376\text{-}1388\text{ cm}^{-1}$ sont dues au noyau benzénique. Ainsi, une large bande dans la région à $3300\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ a été observée pour les trois polymères et elle est attribuée aux interactions inter- et intramoléculaires des groupes OH.

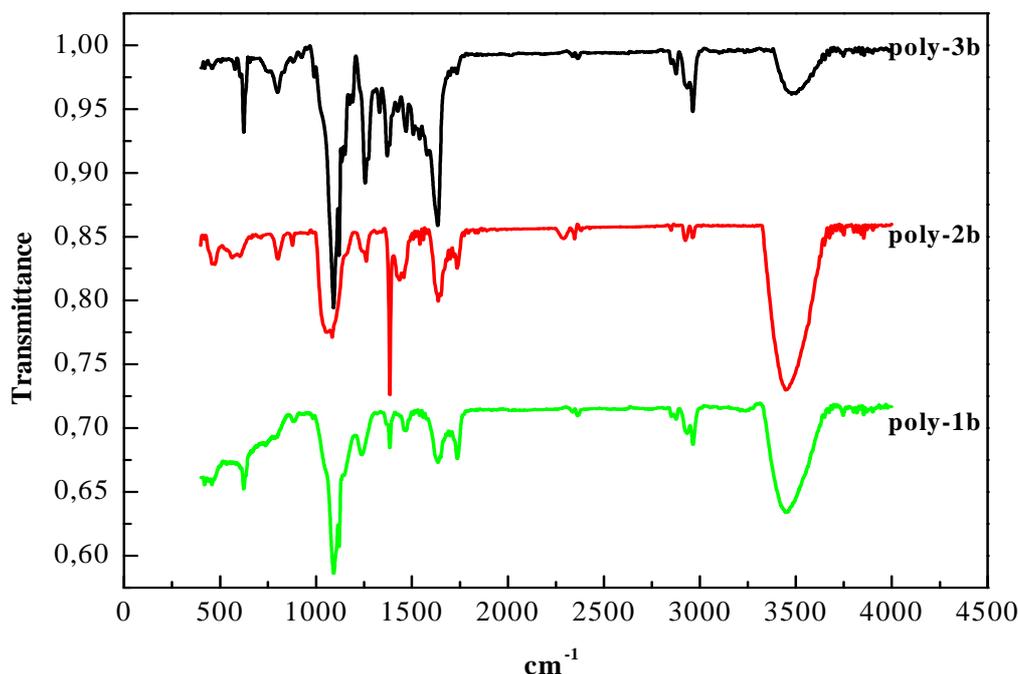


Figure III-8: *Spectres IR des films de polypyrrole préparés sur l'électrode de verre OIE.*

III.2. La morphologie de la surface des électrodes modifiées par le poly-(1b, 2b et 3b)

Afin d'obtenir de plus amples informations quant à l'homogénéité des dépôts, leur épaisseur, mais aussi la structure du polymère sur les bords des parcelles, nous nous sommes intéressés à la morphologie des différents films préparés précédemment sur l'OIE. Elles ont été ainsi caractérisées par deux techniques: la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et la Microscopie de Force Atomique (AFM). Ces deux études ont été réalisées sur des matrices de polypyrrole, à sec, après électropolymérisation suivi d'un rinçage à l'eau puis séchage.

III.2.1. La microscopie électronique à balayage (MEB)

Le MEB est actuellement la technique la plus utilisée en matière de topographie à l'échelle microscopique. Son avantage est considérable par rapport à des microscopes optiques, par exemple, réside dans le fait que l'image ne souffre pas d'une profondeur de champ limitée. Le principe de la microscopie électronique à balayage consiste à balayer la surface d'un échantillon par un faisceau d'électrons finement localisé pour en collecter, par les détecteurs respectifs, les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés.

L'association du microscope avec un microanalyseur permet donc la détection des rayons-X, caractéristiques de fond continu ($1\mu\text{m}$) pour établir la cartographie X de l'échantillon analysé. Là, il s'agit du mode EDS (X Energy Dispersive Spectroscopy). Ce mode établit une carte de distribution des éléments présents sur une étendue préalablement choisie. Autant de cartes X sont éditées qu'il y a d'éléments à analyser.

Nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage (MEB) pour observer la morphologie de la surface des films obtenus et caractériser ce système en vue d'obtenir des informations qualitatives de l'état de la surface des dépôts. Donc, une épaisseur typique des films obtenus sur OIE, mesurée par microscopie électronique à balayage est d'environ $60\mu\text{m}$ pour [poly-1b]₁₀, [poly-2b]₁₀ et [poly-3b]₁₀, respectivement (**Figure III-9**). Les trois images de MEB obtenues sur la surface de l'OIE montrent une morphologie lisse et homogène [9].

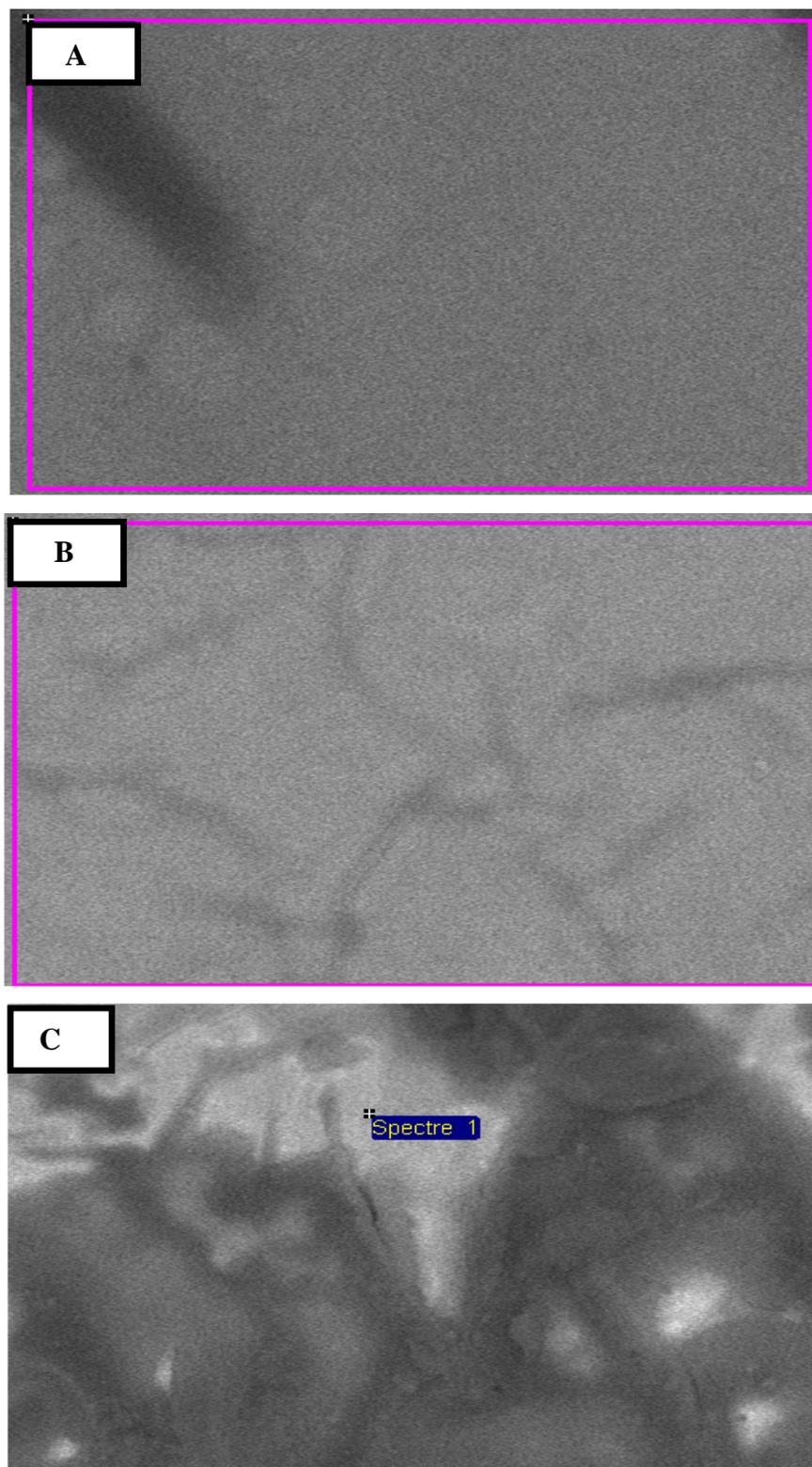


Figure III-9: *Clichés obtenus par microscopie électronique à balayage pour des électrodes modifiées par un dépôt de films de polypyrrole, (A) Poly-1b/OIE, (B) Poly-2b/OIE et (C) Poly-3b/OIE.*

III.2.2. Caractérisation par spectroscopie EDX

Les signaux détectés se présentent sous forme d'un spectre d'intensités des photoélectrons (nombres de coups par secondes) en fonction de l'énergie cinétique correspondante. La mesure de cette énergie (E_C) permet d'atteindre les énergies de liaisons, rapportées au niveau des éléments. Dans certains cas, il arrive que les rayons-X éjectent un électron appartenant à une orbitale intérieure d'un atome. Aussitôt, la lacune créée est comblée par un autre électron de cet atome provenant d'une couche plus éloignée. Or, cet électron possède trop d'énergie pour sa nouvelle position et de ce fait l'atome se trouvera dans un état d'excitation perpétuelle, l'incitant à libérer ce surplus d'énergie, soit par l'émission d'un photon, soit par l'émission d'un électron d'une couche externe.

D'un point de vue appliqué, cette méthode permet d'effectuer alors des analyses élémentaires qualitatives (détection au $1/100^{\text{ème}}$ de monocouche) et semi-quantitative (proportion d'un atome par rapport à l'autre en se basant sur les intensités des éléments). Des informations concernant l'environnement chimique de tels état de liaisons, le degré d'oxydation ou encore la coordinence sont également accessibles par cette technique.

Les spectres EDX de la couche de polypyrrole, obtenus sur le microscope électronique à balayage après le traitement d'un film, préparé à partir de 10 cycles, nous a permis d'observer le chlore avec une faible intensité de son signal. Ceci s'est traduit par une surface moins homogène et pas très plane.

Le spectre du film de poly-**2b** électrochimiquement préparé montre un pic pour l'oxygène à 0,52 keV, l'azote à 0,39 keV et le carbone à 0,28 keV. Ces signaux indiquent les constituants entrant dans la composition du polypyrrole. Le signal du Cl à 2,62 et 2,85 keV confirme la présence de l'agent dopant qui est l'ion perchlorate (ClO_4^-). Ce dernier est enfin détecté dans la matrice du film de polypyrrole. Les mêmes explications ont été également mentionnées pour les deux autres spectres des deux films poly-**1b** et poly-**3b** avec un léger déplacement dans les positions des signaux [10] (Voir **tableau III-1**).

Tableau III-1: *La position des signaux pour: Poly-1b, -2b et -3b /OIE.*

Signal	Carbone (C)	Oxygène (O)	Azote (N)	Perchlorate (ClO_4^-)
Poly-1b	0,25	0,51	0,38	2,61-2,83
Poly-2b	0,28	0,52	0,39	2,62-2,85
Poly-3b	0,27	0,51	0,38	2,61-2,82

III.3.3. Caractérisation complémentaire au MEB, la microscopie à force atomique (AFM)

L'AFM est l'une des méthodes d'observation et d'analyse aisée d'atomes et de structures atomiques superficielles, dans une grande variété d'environnements. Il s'agit d'une analyse détaillée de la morphologie de surface de l'échantillon. Le principe de cette technique consiste à balayer une surface de quelques Angströms, à l'aide d'une pointe très fine et sensible aux propriétés de la surface (forces électrostatiques, forces de Van der Waals, température, etc...).

Pour l'analyse des échantillons par AFM, il est nécessaire d'utiliser un support. Il y a deux raisons qui rendent le choix du support important. D'une part, la surface du support doit pouvoir fixer le polymère de pyrroles fonctionnalisés et d'autre part elle doit être assez plane pour pouvoir mesurer la topographie du film de polymère. Des plaques d'indium tin oxide ont été utilisées comme support pour déposer les échantillons. Les plaques de verre ont sur leurs surfaces des petites irrégularités de l'ordre du nanomètre, qui peuvent gêner l'interprétation des résultats. Pour éviter ce phénomène, il a été nécessaire de préparer ces plaques. Dans un premier temps, les plaques sont lavées dans l'eau distillée. Ensuite, les plaques sont rincées avec de l'acétone et l'acétonitrile. Des images en AFM ont été réalisées pour vérifier que le protocole de préparations des plaques mis en place donne une surface assez plane pour la suite des expériences. Les images sont représentées en dégradé de couleurs (foncé= bas et clair= haut). Une fois le choix du support effectué pour les expériences AFM, les expériences pour la visualisation du polymère ont pu être réalisées pour les trois dérivés. Dans un premier temps, il est nécessaire de s'assurer que les polymères sont adsorbés sur les plaques utilisées dans les conditions choisies. L'image prise en AFM correspond à la topographie de la surface d'une plaque sur laquelle le complexe a été déposé.

III.3.3.1. Mesures de rugosité et d'épaisseur des films

Des caractérisations topographiques (rugosité, morphologie) ont alors été menées par la microscopie à force atomique (AFM VEECO Nanoscope IIIa).

La rugosité peut être caractérisée par la hauteur moyenne des irrégularités sur une surface plane et la longueur de corrélation entre les irrégularités. Un critère de rugosité couramment utilisé est un critère statistique appelé rms représentant l'écart quadratique moyen du profil. Cette analyse en AFM a été réalisée en complément de celle réalisée par le MEB. Là, nous cherchions à connaître de près les structures surfaces déjà observés telles que

leur épaisseur, leur rugosité dans l'objectif de comparer nos résultats à ceux de la littérature décrivant l'analyse des films de polypyrrole par l'AFM.

Les images de l'AFM obtenues pour les films de poly-**1b**, le poly-**2b** et le poly-**3b** déposés sur OIE ont été tous préparés par 10 cycles voltammétriques (vue 3D) comme est montré dans la **figure III-10**. Ces images permettent d'observer que la morphologie de la surface est tout à fait irrégulière indiquant que les taux de croissance des noyaux sont essentiellement différents sur la surface de l'électrode en verre d'OIE.

La surface d'OIE est alors totalement masquée, la surface du polymère ressemble à une structure de chou-fleur, certains endroits du film sont substantiellement rugueuse par des noyaux en forme globulaire de petites et de grandes tailles. De plus, si nous cherchons à les comparer avec les études déjà réalisées sur des films de polypyrrole, il est difficile d'observer une similitude car, nous n'utilisons pas les mêmes monomères, et non plus les mêmes conditions d'investigations analytiques. Ainsi, la rugosité Rms, obtenue à partir de l'analyse morphologique du film est égale à 18,52nm pour Poly-**1b**, 29,11nm pour Poly-**2b** et 20,95nm pour Poly-**3b**. Ce nombre diffère avec le type de liaison et le nombre de cyclage (la rugosité augmente avec l'augmentation du nombre de cycles).

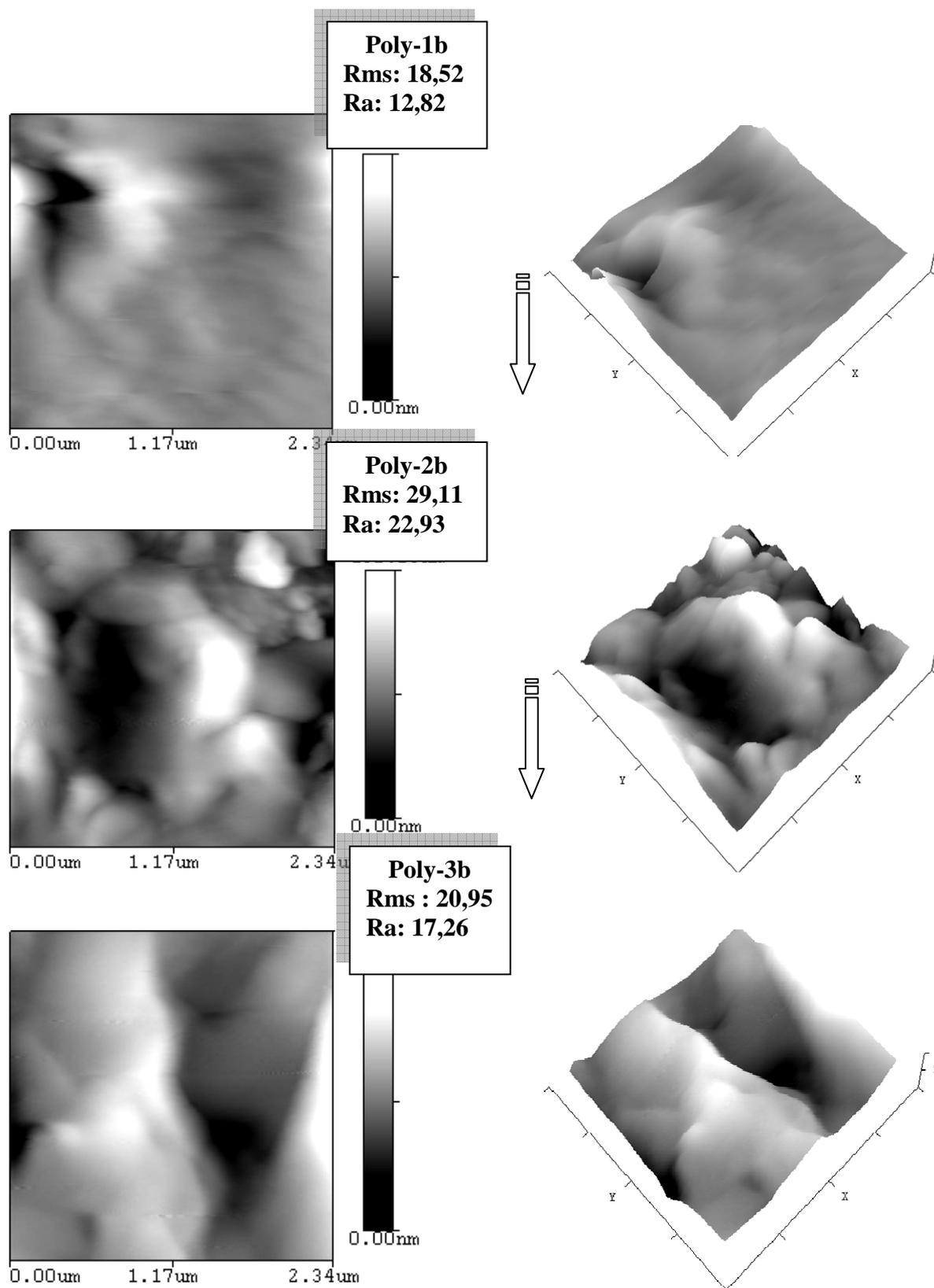


Figure III-10: *Clichés obtenus en microscopie à force atomique pour des électrodes modifiées par un dépôt de Poly-1b, -2b et -3b/OIE.*

Conclusion

Des films du polypyrrole, obtenus à partir de trois monomères **1b**, **2b** et **3b** peuvent être facilement préparés par électropolymérisation anodique du pyrrole sur deux types d'électrodes de travail CV et OIE. Les propriétés des films obtenus dépendent de la nature du solvant utilisé, des anions et du potentiel de polymérisation appliqué. Ces films contenant des sites chélatants peuvent jouer un rôle important dans diverses applications de la chimie de coordination et offrent certains avantages analytiques tels que les propriétés optiques et électroniques. Ainsi, ces nouveaux matériaux d'électrode couramment appelés électrodes modifiées (noté ME) ont été caractérisées par plusieurs techniques spectroscopiques y compris celles ayant trait à la morphologie des électrodes préparées.

Références bibliographiques du chapitre III

- [1]: A. Deronzier, J. C. Moutet, *Acc. Chem. Res.*, **22** (1989) 249-255.
- [2]: A. F. Diaz, J. Castillo, K. K. Kanazawa, J. A. Logan, M. Salmon, O. Fajardo, *J. Electroanal. Chem.*, **133** (1982) 233-239.
- [3]: N. J. Morse, D. R. Rosseinsky, R. J. Mortimer, D. J. Walton, *J. Electroanal. Chem.*, **255** (1988) 119-141.
- [4]: Z. Gao, B. Chen, M. Zi, *J. Electroanal. Chem.*, **365** (1994) 197-205.
- [5]: G. Bidan, A. Deronzier, J. C. Moutet, *Mouv. J. Chem.*, **8** (1984) 501-503.
- [6]: R. J. Dribergen, E. E. Moret, L. H. M. Janssen, J. S. Blauw, J. J. M. Holthuis, S. J. Postma Kelder, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, W. E. van der Linden, *Anal. Chim. Acta.*, **257** (1992) 257-273.
- [7]: A. G. Bernardo da Cruz, J. L. Wardell, V. D. Marcus Rangel, R. A. Simão, A. M. Rocco, *Synthetic Met.*, **157** (2007) 80-90.
- [8]: L. J. Borthakur, S. Sharma, S. K. Dolui, *J. Mater. Sci.: Mater Electron.*, **22** (2011) 949-558.
- [9]: X. Lang, Q. Wan, C. Feng, X. Yue, W. Xu, J. Li, S. Fan, *Synthetic Met.*, **160** (2010) 1800-1804.
- [10]: F. Habelhames, B. Nessark, D. Bouhafis, A. Cheriet, H. Derbal, *Ionics*, **16** (2010) 177-184.

Chapitre IV:

**Conception, Caractérisation
et mise en œuvre de
matériaux organiques de
type base de Schiff
tétradentates de cuivre et de
nickel**

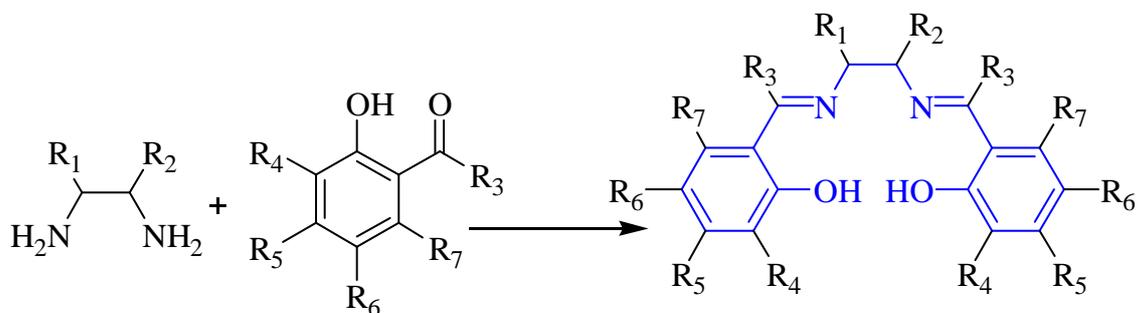
CHAPITRE IV: CONCEPTION, CARACTÉRISATION ET MISE EN ŒUVRE DE MATÉRIAUX ORGANIQUES DE TYPE BASE DE SCHIFF TÉTRADENTATES DE CUIVRE ET DE NICKEL

I. INTRODUCTION

La chimie des métaux de transition, notamment celle des complexes de coordination est impliquée dans de nombreux domaines d'applications, grâce à l'immense potentiel d'utilisation des complexes métalliques en catalyse, en électrocatalyse, en analyse, en biologie et en détections. Les propriétés de ces complexes varient en fonction du centre métallique et des ligands coordinant, qui peuvent être diversifiés afin d'obtenir les caractéristiques désirées.

Les bases de Schiff et leurs complexes de métaux de transition sont d'intérêt actuel. Au cours des deux dernières décennies, ils sont remplacés ceux des porphyrines puisqu'ils sont utilisés dans diverses applications telles que celles qui viennent d'être citées plus-haut.

Les ligands H_2Salen représentent une famille de composés dérivés de la N,N-bis(salicylidène)éthylènediamine [1,2]. Les ligands dérivant du H_2Salen sont synthétisés par condensation de diamines avec 2 équivalents du salicyldaldéhyde correspondant (Schéma IV-1) [3].



R_1, R_2 : $(CH_2)_4$, Ph..... R_3 : H, CH_3 R_4, R_5, R_6, R_7 : OH, H, Cl, Br, OCH_3 , Me, tBu.....

Schéma IV-1: Synthèse de ligands dérivés de H_2Salen .

Le premier complexe organométallique avec des ligands H_2Salen a été rapporté pour la première fois en 1933 par P. Pfeiffer et coll. [4]. Les quatre sites de coordination des ligands H_2Salen (atomes donneurs), à savoir les deux atomes d'azote (NN) et les deux atomes d'oxygène (OO), sont généralement positionnés, dans certains cas, de façon coplanaires

notamment lorsque le pont reliant les deux entités salicylaldehydiques est d'une hybridation sp^2 (l'orthophénylène diamine). Toutefois les coordinations n'induisant pas de coplanéité sur les ligands H_2Salen sont par conséquent issues des ponts dont l'hybridation est de type sp^3 telles que l'éthylène diamine et dérivés, comme cela a été discuté dans la littérature [5-7]. Souvent les synthèses de tels composés sont accompagnés d'études cristallographiques ayant permis d'élucider et de déterminer la stéréochimie et la géométrie adoptée par le complexe considéré. Ainsi, diverses formes géométriques ont pu être décrites et ceci est souvent dépendant de la nature du métal (Mg^{II} , Cr^{III} , Co^{II} , V^{VI} , Cu^{II} , Ru^{IV} , Pd^{II} , Mn^{III} , Zn^{II} , et Ni^{II}) [2]. A titre d'exemples, les métaux bivalents comme le Ni(II) et le Cu(II) adoptent essentiellement une géométrie carré-plan alors que les trivalent comme le Fe(III) et le Mn(III) sont souvent de géométrie octaédrique [1, 8-10].

Dans ce chapitre nous présentons la synthèse des complexes mononucléaires de cuivre et de nickel que nous allons utiliser comme précurseurs pour la préparation des électrodes modifiées décrits dans le dernier chapitre.

II. LES BASES DE SCHIFF

La base de Schiff est formée par une réaction de condensation d'un aldéhyde ou d'une cétone sur l'amine primaire quelle soit aliphatique ou aromatique [11,12]. Ce produit résulte de la réaction entre un azote nucléophile provenant d'une amine primaire et un composé carbonyle, suivie de l'élimination d'une molécule d'eau. Hugo Schiff décrit la condensation entre un aldéhyde et une amine conduisant à une base de Schiff depuis 1864 [13]. Les ligands base de Schiff sont en mesure de coordiner des métaux par le doublet libre d'azote iminique et d'un autre groupe chélatant généralement se trouvant à coté de la fonction aldéhyde.

En fait, les bases de Schiff sont capables de stabiliser des nombreux différents métaux dans les différents états d'oxydation, et de contrôler les performances des métaux dans une grande variété de transformations catalytiques utiles.

III. SYNTHÈSE DES BASES DE SCHIFF

Plusieurs voies réactionnelles peuvent être adoptées pour synthétiser des bases de Schiff [14,15]. La plus couramment employée est celle impliquant la condensation d'une amine sur un aldéhyde ou une cétone en catalyse acide et dans certains cas le chauffage au reflux

devient nécessaire pour augmenter le rendement de la réaction. De nombreux facteurs influent sur cette réaction de condensation, par exemple, le pH de la solution, ainsi que les effets stériques et électroniques des composés carbonylés et la basicité des amines utilisées. En général, les aldéhydes réagissent plus rapidement que les cétones dans ces réactions de condensation conduisant aux bases de Schiff.

III.1. Synthèse des ligands base de Schiff symétriques

Notre travail s'est axé sur l'étude de trois ligands (**Schéma IV-2**): les 7,7'-diméthylH₂Salène substitués par un groupement O-R ou R est un groupement pyrrolique (3''-N-pyrrolpropoxy), en position ortho (6,6'-di-(3''-N-pyrrolpropoxy)-7,7'-diméthylH₂Salen) (**H₂L₁**), en position méta (5,5'-di-(3''-N-pyrrolpropoxy)-7,7'-diméthylH₂Salen) (**H₂L₂**) ou en position para (4,4'-di-(3''-N-pyrrolpropoxy)-7,7'-diméthylH₂Salen) (**H₂L₃**), ceci afin de pouvoir étudier l'influence de la position des groupements sur le cycle benzénique du méthyl H₂Salen.

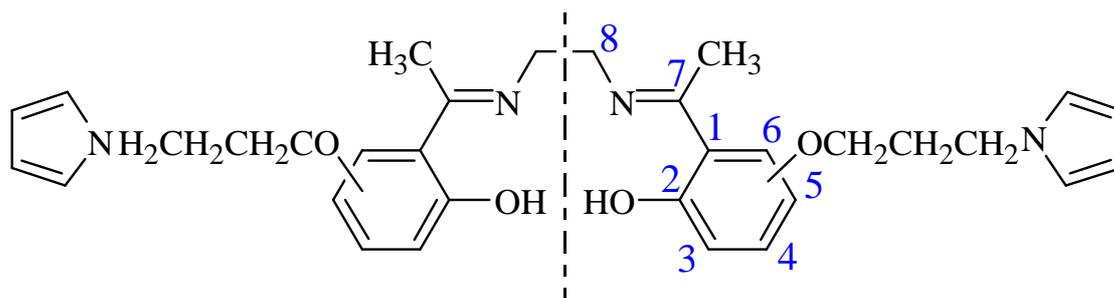


Schéma IV-2: *Les bases de Schiff qui ont été étudiées.*

Pour la synthèse des ligands, nous nous sommes inspirés des travaux de P. Audebert [16]. Ces nouveaux ligands bases de Schiff symétriques ont été préparés par la réaction de condensation dans un rapport molaire de 2:1 de 2-hydroxy-X-[3''-(N-pyrrol)propoxy]-2-hydroxyacétophénone et de l'éthylènediamine et gardés sous reflux à température 70C° pendant deux heures. Les trois ligands formés sont de couleur jaune. Ils ont aussi été obtenus avec un rendement moyen et de grande pureté (**Tableau IV-1**) pour les deux ligands **H₂L₂** et **H₂L₃** mais malheureusement le ligand **H₂L₁** n'a pas été récupéré sous la forme solide. La séquence de réaction est présentée dans le cadre du **schéma IV-3** présenté ci dessous.

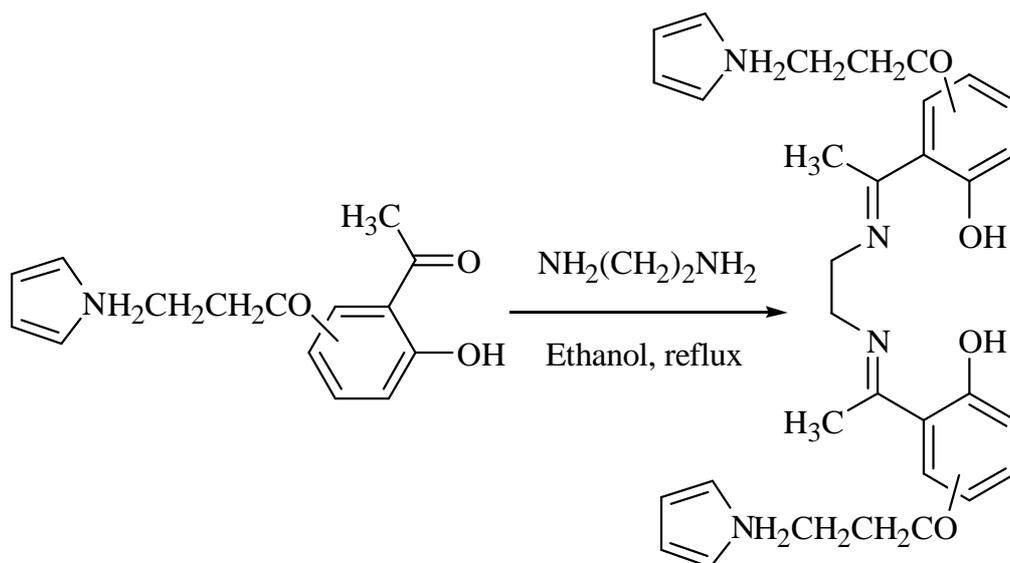


Schéma IV-3: Synthèse des ligands H_2L_1 (position ortho), H_2L_2 (position méta) et H_2L_3 (position para).

Mode opératoire: la préparation du ligand base de Schiff est très simple, car il se forme après la mise en contact du diaminoéthane 1mmole avec 2 mmole du dérivé de dihydroxyacétophénone dans l'éthanol (10ml), sous atmosphère inerte d'azote pendant deux heures au reflux. Après refroidissement, on ajoute un solvant de cristallisation, on remarque le dépôt des grains jaune que l'on récupère par filtration.

III.2. Synthèse des complexes base de Schiff symétriques

Pour la synthèse des complexes correspondants, on peut particulièrement citer les travaux de L. J. Boucher et coll. [17]. Cette méthode a été adoptée pour la préparation des deux complexes: **cuivre(II)-6,6'-di (3''-N-pyrrolpropoxy)-7,7'-diméthylSALEN** et **nickel(II)-6,6'-di (3''-N-pyrrolpropoxy)-7,7'-diméthylSALEN** en mélangeant l'acétate de cuivre [Cu(OAC)₂.H₂O] et de nickel [Ni(OAC)₂.4H₂O] avec le ligand voulu dissous dans l'éthanol. Notre choix s'est porté sur ce type de sels pour pouvoir électropolymériser sans difficulté le groupement pyrrolique résultant. A cet effet, notons que la réalisation des électrodes modifiées par oxydation anodique peut être confrontée à des réactions d'oxydation d'ions chlorures si leurs sels métalliques venaient d'être utilisés (**Schéma IV-4**).

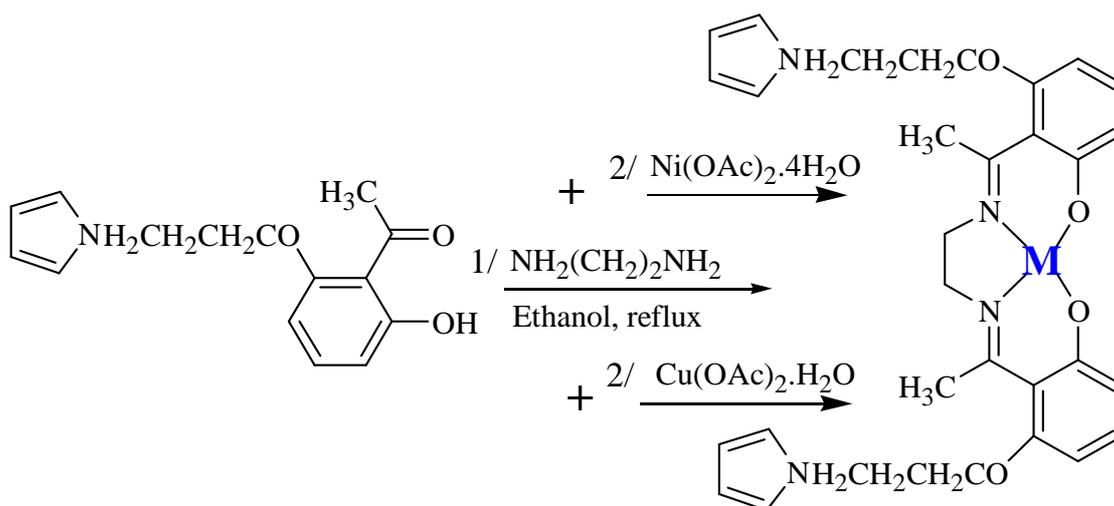


Schéma IV-4: Préparation des complexes base de Schiff Ni(II)-L₁ et Cu(II)-L₁.

Comptes tenu des nombreuses méthodes de complexation décrites dans la littérature, nous avons étudié l'influence de différents paramètres sur la synthèse des complexes, en se limitant pour cela au ligand **H₂L₁** (le OR en position ortho). L'emploi de conditions inertes, la distillation, le dégazage de l'éthanol permettent d'améliorer le rendement.

Deux complexes tétradentates symétriques de nickel(II) et cuivre(II) ont été préparés selon le schéma réactionnel présenté plus haut. Ils ont été isolés à l'état pur avec de bons rendements. Le complexe de nickel(II) formé est de couleur rouge brique tandis que le complexe de cuivre(II) a été récupéré à l'état poudre avec une couleur brun pâle. Les deux complexes ont été maintenus pendant presque trois heures au reflux. Les complexes **Ni(II)-L₁** et **Cu(II)-L₁** sont ainsi obtenus avec un rendement de 59% pour le complexe de nickel et de 68% pour celui du cuivre.

Mode opératoire: Pour la préparation de ces complexes, on verse directement dans le tricol 5ml de l'acétate de nickel ou de cuivre à la solution du ligand **H₂L₁** non purifié. Le mélange réactionnel est porté à une température de 80°C et soumis à une agitation magnétique pendant 3h et sous atmosphère inerte d'azote. Après filtration, on récupère notre produit sous forme d'une poudre, lavée par l'oxyde de diéthyle et séchée sous vide.

IV. ÉTUDE STRUCTURALE DES LIGANDS ET DES DEUX COMPLEXES DE Ni(II)-L₁ ET Cu(II)-L₁

Nous avons réalisé la synthèse de deux complexes contenant deux bras-espaces de pyrrole et un seul centre métallique dans un environnement moléculaire proche, en utilisant un ligand base de Schiff tétradentate de type NNOO. Avec ce type de molécule, il est attendu une forte coopération entre les produits formés lors de la catalyse sur le centre métallique (l'oxydation des alcools et la réduction des halogénures d'alkyle et le dioxyde de carbone CO₂). Les seuls exemples de la littérature utilisant ce type d'approche avec des complexes pyrrolique a été décrit dans la littérature en 2001 [18-20]. Les principaux résultats de la caractérisation physicochimique, données analytiques, couleur, pourcentage des rendements des complexes sont résumés ci-dessous dans le **tableau IV-1**.

Tableau IV-1: *Les ligands bases de Schiff tétradentates et leurs complexes de métaux de transition.*

Produit	Couleur	Rdt ^a (%)	R _f ^b Eluent ^c	C%	H%	N%
				<i>Calc. (Trouvé)</i>		
H ₂ L ₂	Jaune	60	0.65 CH ₂ CL ₂ + MeOH (9/1)	69.98 (70.82),	6.99 (7.06),	10.18(10.32)
H ₂ L ₃	Jaune	67	0.68 CH ₂ CL ₂ + MeOH (9/1)	70.76 (70.82),	7.12 (7.07),	10.3 (10.32)
Cu(II)-L ₁	Brun pâle	58	0.54 CH ₂ CL ₂ + MeOH (9/1)	63.62 (63.54),	5.96 (6.36),	9.27 (9.70)

^a Rendement, ^b Facteur de rétention, ^c Dichlorométhane/Méthanol (9/1, v/v).

IV.1. Étude des spectres ultraviolets visibles (UV-Vis)

Les principaux paramètres contrôlés par la spectrophotométrie UV-Vis sont donnés dans le **tableau IV-2** ci-dessous.

IV.2. Étude des spectres infrarouge (IR)

Le **tableau IV-3** regroupe les différentes valeurs des nombres d'ondes des principales vibrations pour les deux ligands et les deux complexes de nickel et de cuivre dans le domaine de l'infrarouge proche.

Tableau IV-2: Les principaux paramètres contrôlés par la spectrophotométrie UV-Vis.

Composé	$\lambda_{\max(n)}$ en (nm)	Absorbance (λ_n)	$\epsilon_{\max(n)}$ ($\text{cm}^{-1}\text{mol}^{-1}$)	Type de transitions
H₂L₂	$\lambda_{\max(1)} = 268 \text{ nm}$	1,87	$\epsilon_{\max(1)} = 187650$	$\pi \rightarrow \pi^*$ (C=C) du cycle aromatique
	$\lambda_{\max(2)} = 321 \text{ nm}$	0,89	$\epsilon_{\max(1)} = 89800$	$\eta \rightarrow \pi^* \sigma^*$ (C-OH) (C=N)
H₂L₃	$\lambda_{\max(1)} = 266 \text{ nm}$	1,56	$\epsilon_{\max(1)} = 156340$	$\pi \rightarrow \pi^*$ (C=C) du cycle aromatique
	$\lambda_{\max(2)} = 370 \text{ nm}$	0,24	$\epsilon_{\max(2)} = 24553$	$\eta \rightarrow \pi^* \sigma^*$ (C-OH) (C=N)
Ni(II)-L₁	$\lambda_{\max(1)} = 258 \text{ nm}$	1,36	$\epsilon_{\max(1)} = 13680$	$\pi \rightarrow \pi^*$ (C=C) du cycle aromatique
	$\lambda_{\max(2)} = 334 \text{ nm}$	0,27	$\epsilon_{\max(2)} = 2700$	$\eta \rightarrow \pi^*$ (C=N)
	$\lambda_{\max(3)} = 454 \text{ nm}$	0,20	$\epsilon_{\max(3)} = 2056$	TCLM
Cu(II)-L₁	$\lambda_{\max(1)} = 287 \text{ nm}$	1,87	$\epsilon_{\max(1)} = 187630$	$\pi \rightarrow \pi^*$ (C=C) du cycle aromatique
	$\lambda_{\max(2)} = 354 \text{ nm}$	0,67	$\epsilon_{\max(2)} = 67480$	$\eta \rightarrow \pi^*$ (C=N)
	$\lambda_{\max(3)} = 558 \text{ nm}$	0,2	$\epsilon_{\max(3)} = 2661$	d-d

Tableau IV-3: Les principales vibrations pour les quatre composés synthétisés.

Composé	Bandes de vibration (cm^{-1})					
	$\nu \text{ C-H}_{(\text{aliph/arom})}$	$\nu \text{ C=N}$	$\nu \text{ C-OH}$	$\nu \text{ C-O-C}$	$\nu \text{ O-M}$	$\nu \text{ N-M}$
H₂L₂	2934, 3079	1611	3440	1079	-	-
H₂L₃	2941, 3108	1618	3460	1084	-	-
Ni(II)-L₁	2990, 3078	1630	-	1090	618	597
Cu(II)-L₁	2945, 3036	1602	-	1096	590	437

IV.3. Étude des spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN¹H)

Les spectres RMN¹H des deux ligands et de complexe de nickel sont portés ci-dessous, le **tableau IV-4** suivant regroupe les principaux déplacements chimiques des protons qui constituent les molécules étudiées.

Tableau IV-4: Principaux déplacements chimiques (δ), en RMN¹H (300MHz), des ligands et complexes dans la CDCl₃. δ est en ppm/TMS.

H₂L₂	δ (ppm) déplacements chimiques	6.15	6.65	7.2	3.9	4.15	3.85	2.35	2.2
	Multiplicité	dd	dd	m	s	t	t	S	q
	Intégration (nH)	2H	2H	3H	3H	2H	2H	3H	2H
	Environnement protonique	H _{β} , β' (pyr.)	H _{α} , α' (pyr.)	H _{arom}	N-(CH ₂) ₂ -N	N-CH ₂ -	CH ₂ -O	CH ₃	C-CH ₂ -C
H₂L₃	δ (ppm) déplacements chimiques	6.1	6.6	7.25	3.8	4.10	3.92	2.34	2.19
	Multiplicité	dd	dd	m	s	t	t	S	q
	Intégration (nH)	2H	2H	3H	3H	2H	2H	3H	2H
	Environnement protonique	H _{β} , β' (pyr.)	H _{α} , α' (pyr.)	H _{arom}	N-(CH ₂) ₂ -N	N-CH ₂ -	CH ₂ -O	CH ₃	C-CH ₂ -C
Ni(II)-L₁	δ (ppm) déplacements chimiques	6.15	6.64	6.88	3.43	4.10	3.91	2.18	2.2
	Multiplicité	dd	dd	m	s	t	t	S	q
	Intégration (nH)	2H	2H	3H	3H	2H	2H	3H	2H
	Environnement protonique	H _{β} , β' (pyr.)	H _{α} , α' (pyr.)	H _{arom}	N-(CH ₂) ₂ -N	N-CH ₂ -	-CH ₂ -O	CH ₃	C-CH ₂ -C

IV.4. Étude du spectre de la spectroscopie de masse (SM)

Pour renforcer l'identification de nos structures, le complexe de cuivre a également fait l'objet d'une étude par spectrométrie de masse au laboratoire de spectrométrie de masse de l'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DE CHIMIE DE PARIS, et ceci pour mettre en évidence les masses moléculaires des structures proposées. Ce complexe a fait l'objet d'une

étude par la technique d'ionisation appelée couramment FAB (Fast Atom Bombardment). Le spectre de masse FAB montre le pic de l'ion moléculaire du complexe de cuivre qui est en bon accord avec la formule empirique proposée par l'analyse élémentaire.

V. RESULTATS ET DISCUSSION

V.1. Spectroscopie UV-Visible

Les spectres d'absorption électroniques des deux ligands synthétisés ont été enregistrés dans le DMSO avec une concentration de 10^{-5} M dans l'intervalle 200–800 nm, à température ambiante.

Les spectres d'absorption pour les deux ligands présentent au voisinage de 250 et 320 nm des bandes qui sont attribuables aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ [18] du système aromatique alors que celles apparaissant entre 280 et 360 nm, moins intenses que les premières, sont assignées aux transitions $n \rightarrow \pi^*$ des chromophores azométhine (C=N) ou bien $n \rightarrow \sigma^*$ du groupement OH (Figure IV-1).

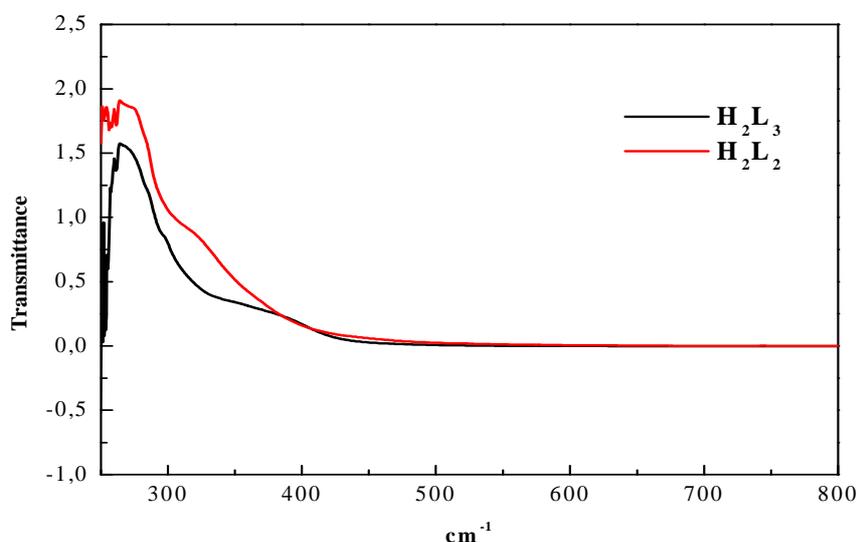


Figure IV-1: Spectres UV-Visible des deux ligands synthétisés.

Les spectres d'absorption électroniques des deux complexes synthétisés ont été enregistrés dans le CHCl_3 avec une concentration de 10^{-4} M pour le complexe de nickel et dans l'acétonitrile (10^{-5} M) pour le complexe de cuivre dans l'intervalle 200–800 nm, à température ambiante (Figure IV-2).

Conception, caractérisation de matériaux organiques de type complexes base de Schiff

Les bandes d'absorption situées entre 300 nm et 350 nm pour les deux complexes sont caractéristiques des transitions électroniques de la fonction imine (C=N) du type $n \rightarrow \pi^*$. Les autres bandes apparaissent entre 350 et 480, elles sont associées aux phénomènes de transfert de charge ligand-métal (LMCT). Ces bandes sont dues aux transitions $\pi(\text{imine}) \rightarrow \text{métal}$. Ces remarques corroborent de manière significative avec la formation de liaisons de coordination entre le métal et le ligand pour les complexes synthétisés. Pour le complexe de cuivre, le spectre électronique présente des transition d-d à 550 nm dans la région de celle observée pour les complexes structurellement bien établis de cuivre(II)-N-alkylsalicyladiminates avec une géométrie plan carré, caractéristique d'une sphère complexante pour un complexe mononucléaire [21,22].

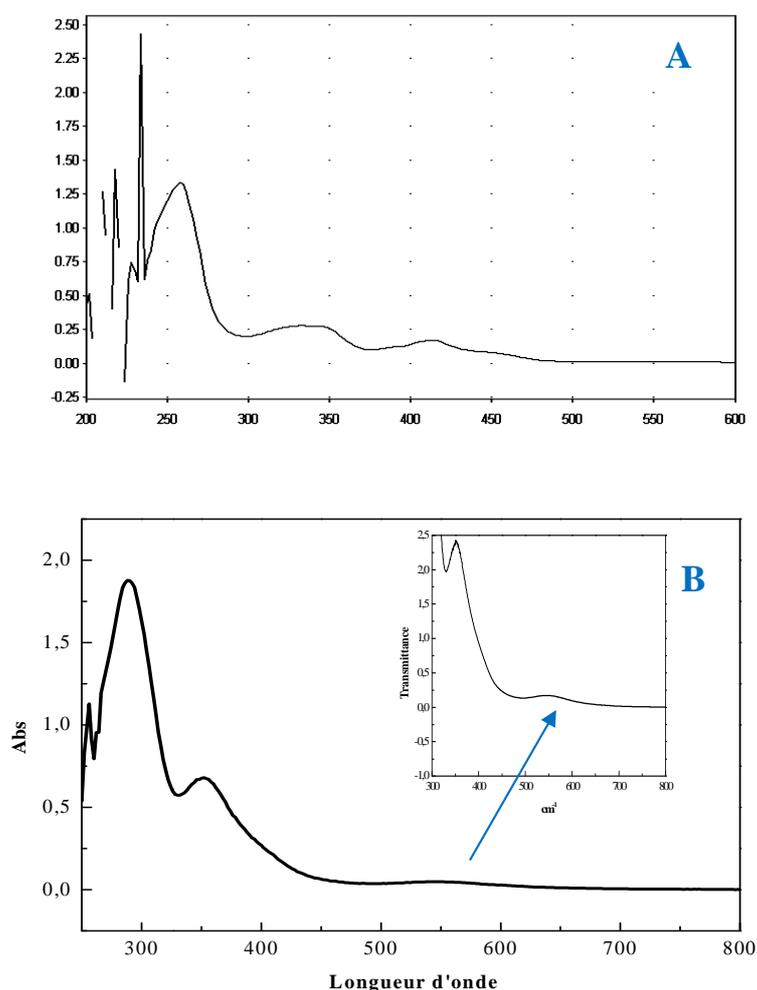


Figure IV-2: Spectres UV-Vis des deux complexes Ni(II)-L₁ (A), Cu(II)-L₁ (B).

V.2. Spectroscopie Infrarouge

Les spectres représentatifs sont présentés dans les **figure IV-3** et **IV-4**. Les principales bandes d'absorption infrarouges des ligands et des complexes sont rassemblés dans le **tableau IV-3**. Les affectations indicatives des bandes observées pour les composés ont été faites en comparant les spectres avec ceux des structures similaires rapportés dans la littérature [23]. Les bandes d'absorption sont données en nombres d'ondes ν (en cm^{-1}), le spectre a été réalisé sur pastille de KBr (1% en masse de composé environ) à température ambiante dans la région $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$.

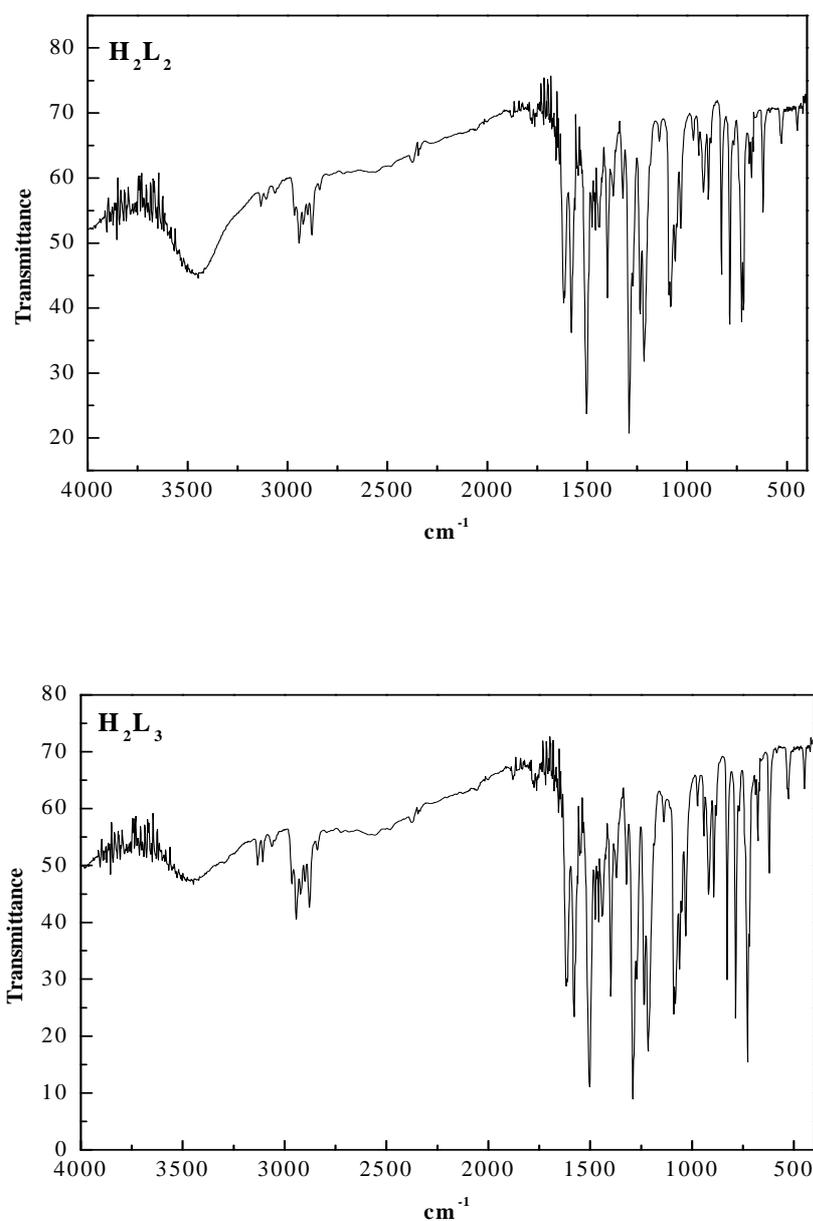
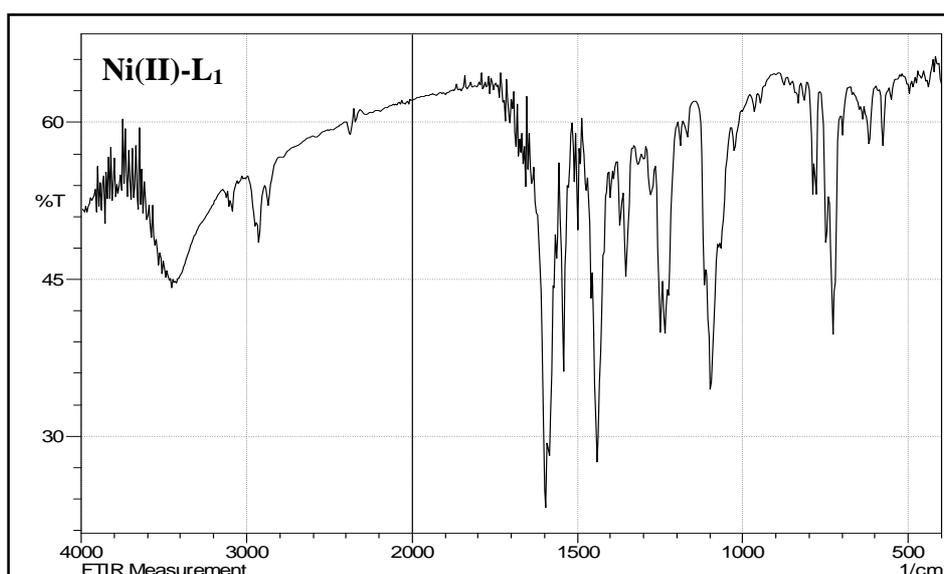


Figure IV-3: Spectres infrarouge des deux ligands synthétisés.

Conception, caractérisation de matériaux organiques de type complexes base de Schiff

Les spectres IR des deux ligands présentent des bandes à 3200-3500 ($\mathbf{H}_2\mathbf{L}_2$, $\mathbf{H}_2\mathbf{L}_3$) et 1610-1630 ($\mathbf{H}_2\mathbf{L}_2$, $\mathbf{H}_2\mathbf{L}_3$) cm^{-1} qui peuvent être attribuées aux $\nu(\text{O-H})$, et $\nu(\text{N=C})$, respectivement. Comme attendu, aucune bande de vibration C=O attribuable au carbonyle dans les acétophénonnes greffés utilisés comme réactif est apparue dans le domaine ≈ 1650 -1750 cm^{-1} ce qui confirme la condensation de l'éthylènediamine avec le cétone des dérivés **1b**, **2b** et **3b**. De même, les deux ligands présentent des bandes correspondant aux vibrations de (C-H aromatiques) entre 3060-3190 cm^{-1} , (C-H aliphatiques) entre 2920-2980 cm^{-1} et la déformation des (C=C aromatiques) entre 1510 et 1490 cm^{-1} ; et celle des (C-H) entre 1300-1400 cm^{-1} . Et aussi, le groupement ether C—O—C qui s'étend entre 1160 et 1200 cm^{-1} (**Figure IV-3**).

Les deux spectres IR des deux complexes présentent un ensemble des bandes d'absorption qui peuvent s'interpréter de la manière suivante: des bandes d'absorption de faible intensité ont été observées entre 2940 et 2990 cm^{-1} correspond à la vibration de valence de CH aliphatique, d'autres sont apparues entre 1600 et 1640 cm^{-1} qui sont dues à la vibration de la fonction iminique. En revanche, les bandes assignées au groupement R-O-R sont présentées entre 1080 et 1100 cm^{-1} . Une preuve concluante la coordination des bases de Schiff avec les ions métalliques est démontrée par les nouvelles bandes apparus à 580-620 et 420-620 cm^{-1} assignés à l'oxygène métallique (M—O) et les vibrations de métal-azote (M—N), respectivement. Les bandes $\nu(\text{M—O})$ sont observées à des fréquences de vibration plus élevés que les bandes $\nu(\text{M—N})$ [24]. Les spectres IR sont donnés ci-après dans la **figure IV-4**:



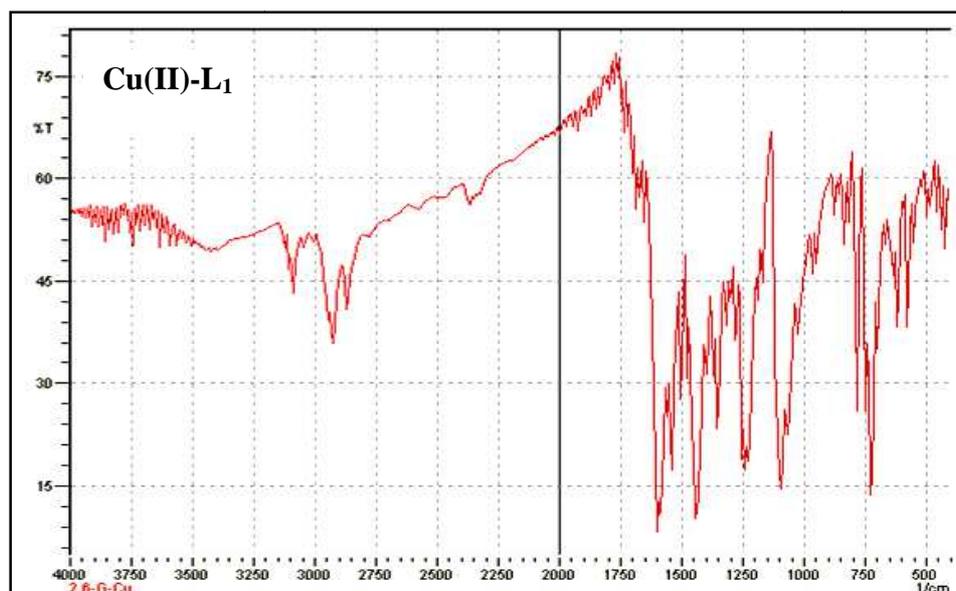


Figure IV-4: *Spectres infrarouge des deux complexes Ni(II)-L₁ (A), Cu(II)-L₁ (B).*

V.3. Spectres de RMN¹H

L'analyse structurale des ligands et du complexe de nickel a été donc menée par RMN¹H pour confirmer leurs structures. Les données spectrales du RMN¹H enregistrées dans le CDCl₃ sont présentés au **tableau IV-4**.

Les spectres d'RMN¹H de la base de Schiff affichent les protons aromatiques, qui apparaissent comme un multiplet, et ils ont été observés entre 8,1-6,6 ppm. Le signal des protons du groupement méthyle a été observé à 3,8-1,3 ppm tandis que les protons CH₂ pour le ligand éthylènediamine ont été observés entre 2,0 et 4,1 ppm. Les déplacements chimiques obtenus étaient semblables à ceux des bases de Schiff rapportées dans la littérature [25] (**Figure IV-5, IV-6**).

Le spectre RMN¹H du complexe de nickel (**Figure IV-7**) était clair et en accord avec la structure proposé. Les résultats donnés confirment la symétrie et exposent des différentes absorptions. Un multiplet situé sur l'étendue [6.45-7.32] ppm qui est attribué aux protons aromatiques. Deux doublet dedoublé situés vers dd= 6.642 ppm et dd= 6.152 ppm sont attribués au cycle pyrrolique. Un quadruplet situé à 2,2 ppm attribué au CH₂ en position 2 du groupement propyle greffé sur le pyrrole.

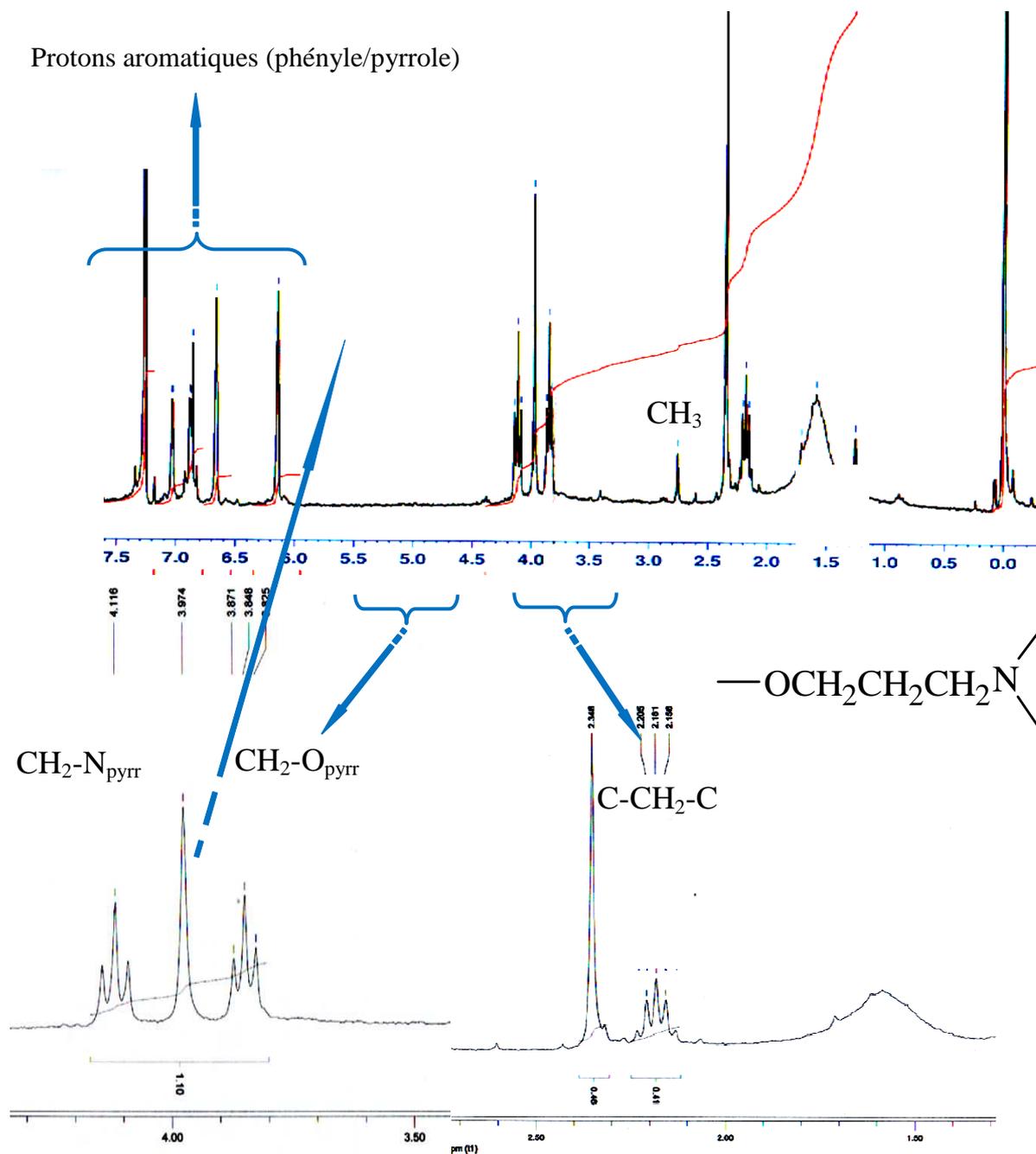


Figure II-5: Spectre RMN^1H du ligand H_2L_2 .

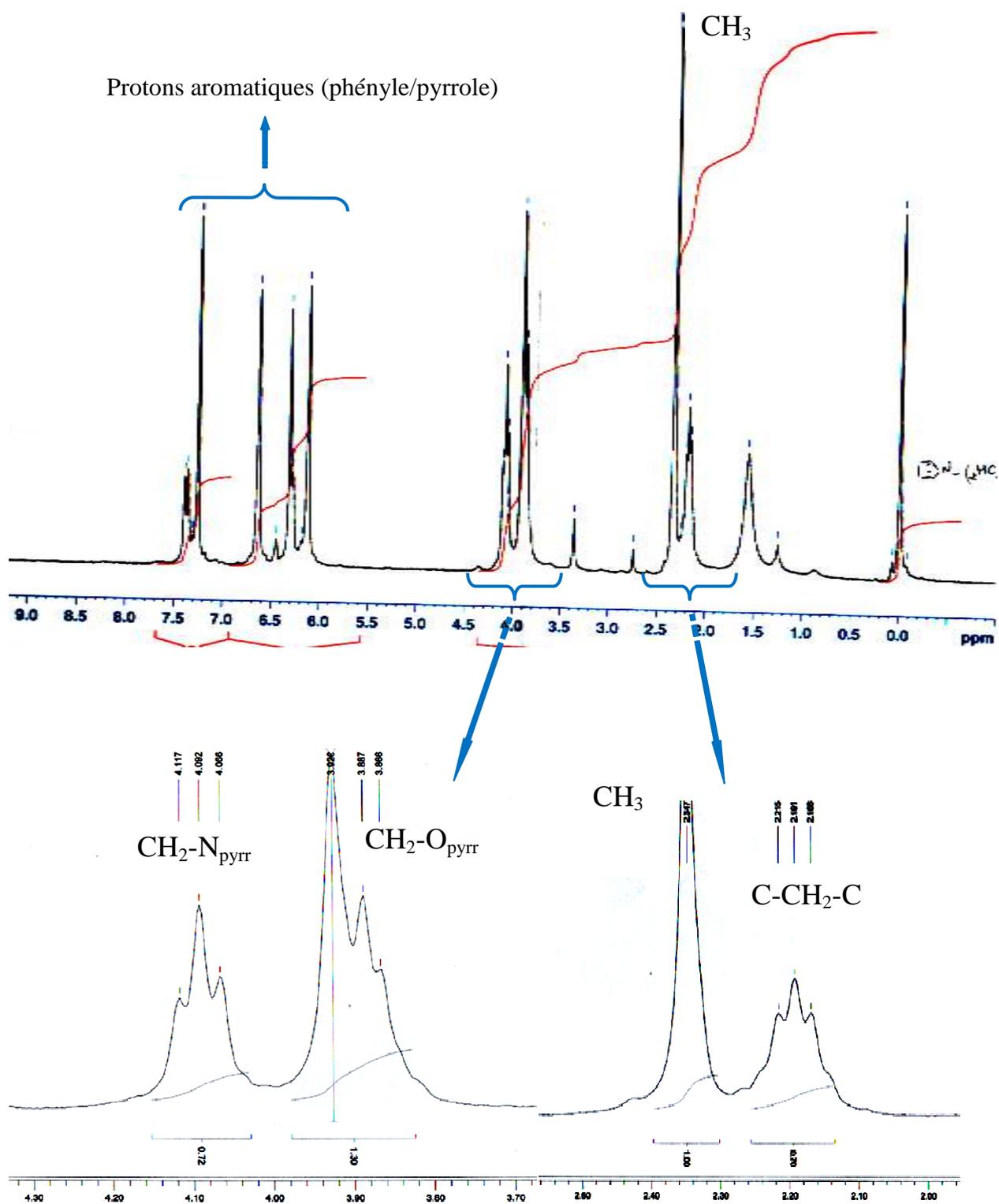


Figure II-6: Spectre RMN^1H du ligand H_2L_3 .

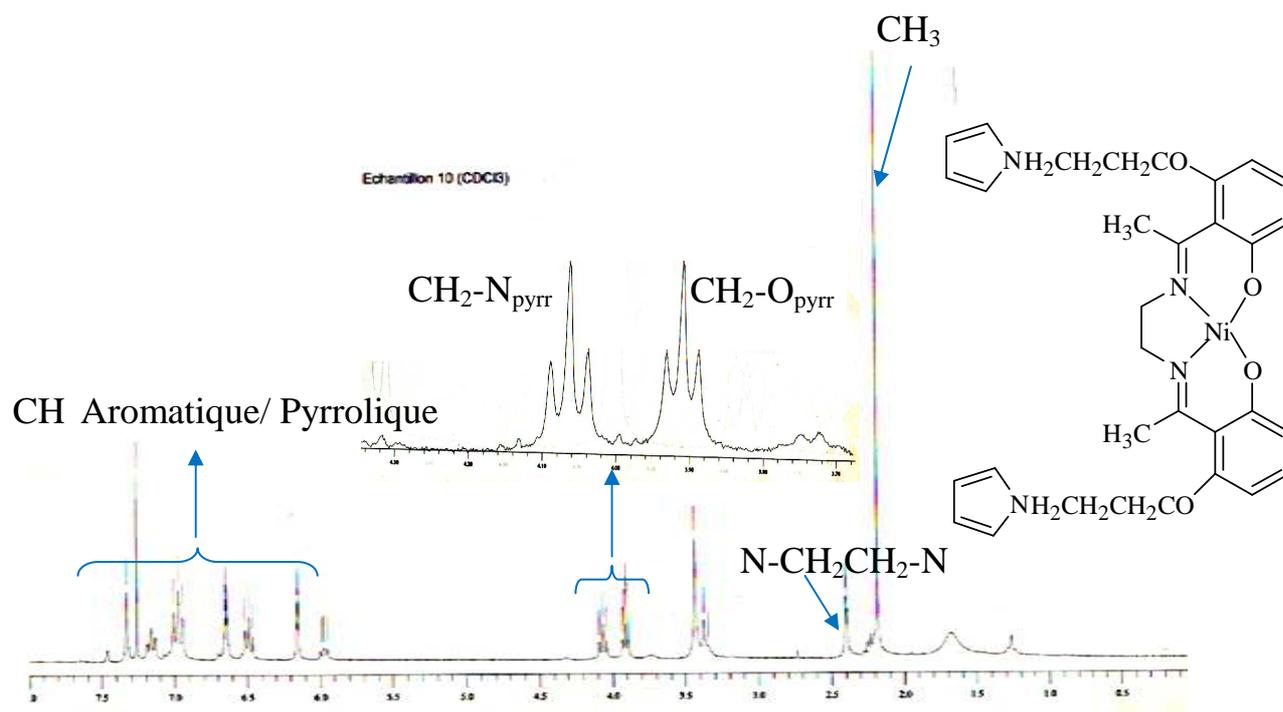


Figure II-7: *Spectre RMN¹H du complexe Ni(II)-L₁.*

V.4. Spectre de masse du complexe de cuivre Cu(II)-L₁

Le spectre de masse du complexe **Cu(II)-L₁** est indiqué sur la **figure IV-8**. Le complexe **Cu(II)-L₁** présente un fort pic à m/z 543.7 (100%), qui est révélateur de la masse du fragment $[L + H]^+$ ion et un pic plus faible à $m/z = 64,0$ (4.23%), identifié comme $[Cu + H]^+$. Aussi, le spectre de masse FAB présente un pic à $m/z = 606.6$ (20%), qui correspond au masse moléculaire du complexe pour une forme mononucléaire. Le spectre de masse montre plusieurs pics représentant la dégradation successive de la molécule due à la formation des différents fragments tels que les pics à 145.1 (3.07%), 272.6 (13.46%), 330.6 (17.30%), 344.4 (9.23), 367.6 (3.07%), 384.6 (3.84%) et 436.4 (3.07%). correspondant à ces divers fragments. Le pic 1209.9 (11.53%) de valeur m/z correspondant à la forme binucléaire du complexe de **[Cu (II)-L₁]**.

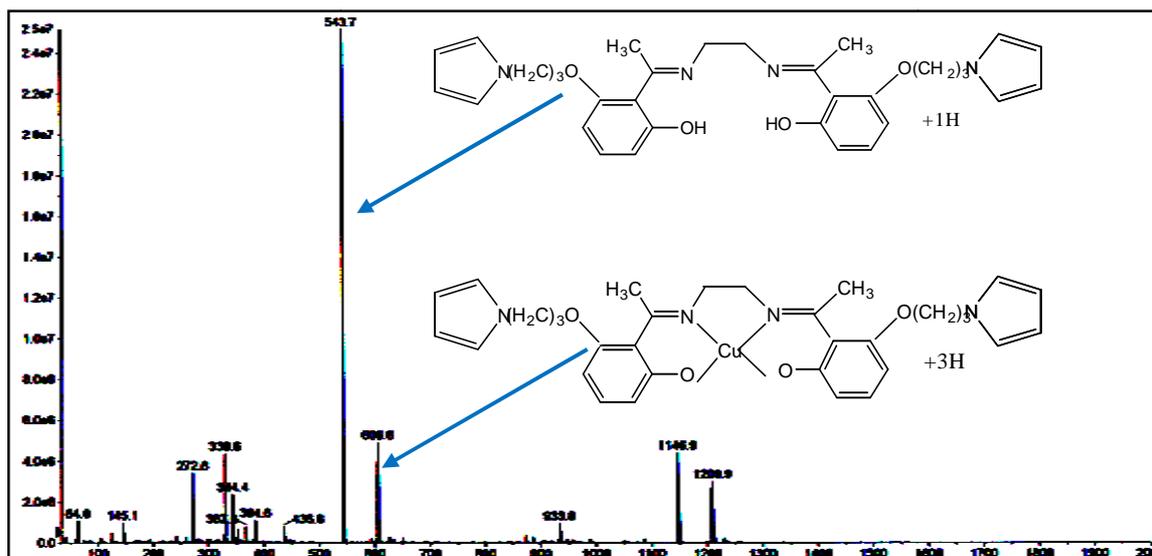
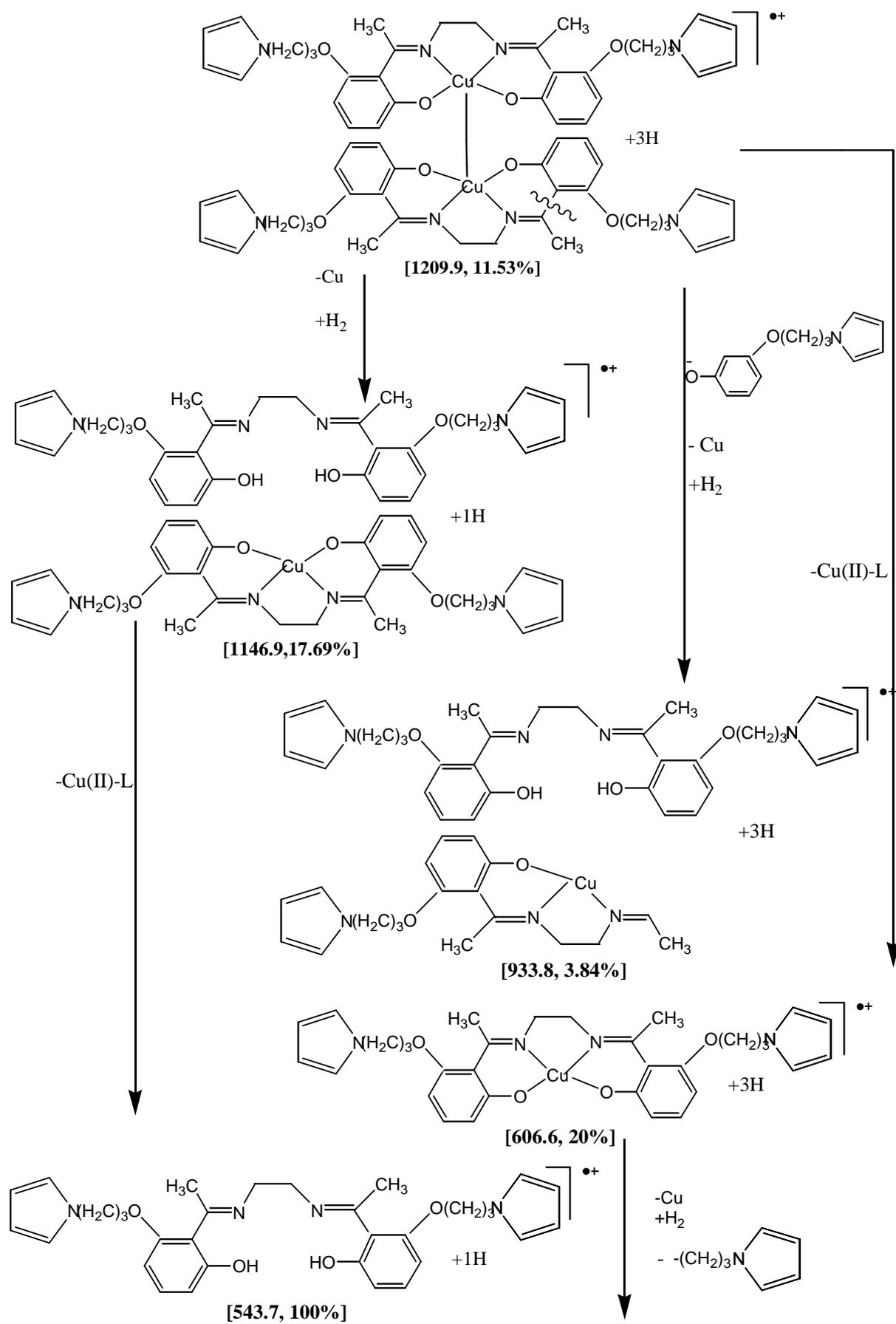


Figure IV-8: Spectre de masse FAB de Cu(II)-L₁.

Conclusion

Deux ligands bases de Schiff tétradentates ainsi que leurs complexes de métaux de transitions de nickel et de cuivre ont été synthétisés. La purification des produits de synthèse a été effectuée et les rendements trouvés sont acceptables que ce soit pour les produits de synthèse intermédiaires ou les ligands et les complexes désirés. Les analyses spectrales UV-Visible, infrarouge, RMN¹H, RMN¹³C, analyse élémentaire et spectrométrie de masse nous ont permis de caractériser et d'identifier toutes les structures des composés synthétisés.

Conception, caractérisation de matériaux organiques de type complexes base de Schiff



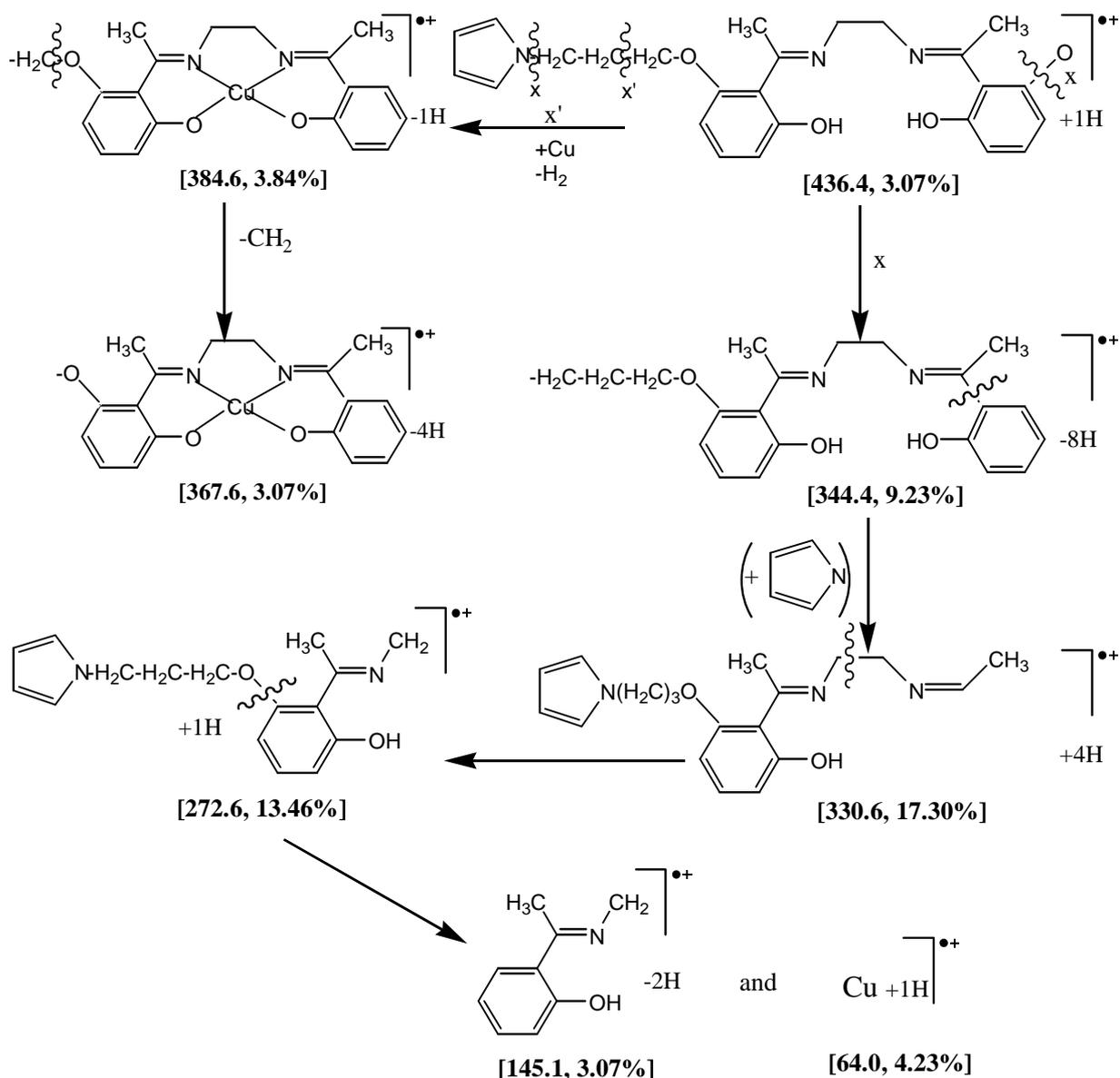


Schéma IV-5: Chemins de fragmentation probable de la molécule du complexe Cu(II)-L₁.

Références bibliographiques du chapitre IV

- [1]: D. A. Atwood, M. J. Harvey, Chem. Rev., **101** (2001) 37-52.
 [2]: C. Baleizao, H. Garcia, Chem. Rev., **106** (2006) 3987-4043.
 [3]: E. N. Jacobsen, Catalytic Asymmetric Synthesis, Ojima, I. Ed. VCH: New York, Chapter 4 (1993).
 [4]: P. Pfeiffer, E. Breith, E. Lubbe, T. Tsumaki, J. Liebigs, Ann.Chem., **503** (1933) 84-130.

- [5]: P. R. Woodman, I. J. Munslow, P. B. Hitchcock, P. Scott, J. Chem. Soc., **DaltonTrans** (1999) 4069-4076.
- [6]: T. Katsuki, Chem. Soc. Rev., **33** (2004) 437-444.
- [7]: K. Matsumoto, B. Saito, T. Katsuki, Chem. Commun., (2007) 3619-3627.
- [8]: R. Irie, T. Hashihayata, T. Katsuki, M. Akita, Y. Morooka, Chem. Lett., (1998) 1041-1042.
- [9]: K. B. Hansen, J. L. Leighton, E. N. Jacobsen, J. Am. Chem. Soc., **118** (1996) 10924-10925.
- [10]: P. J. Pospisil, D. H. Carsten, E. N. Jacobsen, Chem. Eur. J., **2** (1996) 974-980.
- [11]: R. H. Holm, G. N. Everett, A. Chakravorty, Prog. Inorg. Chem., **7** (1966) 83-214.
- [12]: R. H. Holm, M. J. O'Connor, Prog. Inorg. Chem., **14** (1971) 241-401.
- [13]: H. S. Schiff. Ann. Chim (Paris)., **131** (1864) 118-119.
- [14]: R. W. Layer, Chem. Rev., **63** (1963) 489-510.
- [15]: B. R. Cho, Y. C. Oh, S. H. Lee, Y. J. Park, J. Org. Chem., **61** (1996) 5656-5658.
- [38]: R. J. Fessenden, J. S. Fessenden, Organic Chemistry, 6th edition, Brooks/Cole Publishing Company. USA (1998) 563-564.
- [16]: P. Audebert, P. Capdevielle, M. Maumy. New J. Chem., **16** (1992) 697-703.
- [17]: L. J. Boucher, J. Inorg. Nucl. Chem., **36** (1974) 531-541.
- [18]: J. Losada, I. del Peso, Transit. Met. Chem., **25** (2000) 112-117.
- [19]: J. Losada, I. del Peso, L. Beyer, J. Electroanal. Chem., **447** (1998) 147-154.
- [20]: J. Losada, I. del Peso, L. Beyer, Inorg. Chim. Acta, **321** (2001) 107-115.
- [21]: S. Meghdadi, M. Amirnasr, K. Mereiter, H. Molaei, A. Amiri, Polyhedron, **30** (2011) 1651-1656.
- [22]: C. Rimington, Biochem. J., **75** (1960) 620-623.
- [23]: M. M. Abd-Elzaher, J. Chin. Chem. Soc., **48** (2001) 153-158.
- [24]: R. M. Silverstein, G. C. Bassler, T. C. Morrill, Spectrometric Identification of Organic Compounds, 4th Edit. John Wiley and Sons, New-York (1981).
- [25]: H. Carpio, E. Galeazzi, A. Greenhouse, A. Guzman, E. Velarde, Y. Antonio, F. Franco, A. Leon, V. Perez, R. Salas, D. Valdès, J. Ackrell, D. Cho, P. Gallegra, O. Halpeth, R. Koehler, M.L. Maddox, J.M. Muchowski, A. Prince, D. Tegg, T.C. Thurber, A.R. Vanhorn, D. Wren, Can. J. Chem., **60** (1982) 2295.

Chapitre V:

Etude cristallographique

Schiff basen complexes

CHAPITRE V: ÉTUDE CRISTALLOGRAPHIQUE

I. INTRODUCTION

L'un des principaux objectifs de ce travail était d'explorer les propriétés structurales des produits synthétisés, dont la synthèse a été décrite dans les chapitres précédents, afin de mieux appréhender leurs natures exactes et leurs architectures moléculaires. Dans les différents types de synthèses proposées, et selon les composés obtenus, diverses tentatives de cristallisation interviennent alors pour aboutir à de bons cristaux avec des qualités plus au moins meilleurs. Selon le composé, il faut envisager soit un système d'évaporation lent dans les conditions atmosphériques normales, soit placer la solution au frais pour pouvoir amorcer la cristallisation, ou seulement utiliser un système induisant une diffusion lente de différents solvants. Une fois les cristaux se forment avec des tailles acceptables, il serait alors raisonnable de les retirer de la solution mère.

Donc, nous avons pu réaliser des cristallisations de certains de nos composés en dépit de la difficulté de cette technique. Ainsi, le 6-[3'-(N-pyrrol)propoxy]-2-hydroxyacétophénone (**1b**) (**Schéma V-1, A**) a été caractérisé par diffraction des rayons-X en tant que monocristal à température ambiante, nous a montré qu'il se cristallise par évaporation lente dans le dichlorométhane. De plus, trois autres monocristaux ont aussi fait l'objet d'études dans cette partie à savoir le complexe de cuivre tétradentate (**Schéma V-1, B**) dérivé du composé **1b**. Par ailleurs, et lors de ces synthèses, deux autres types de composé ont pu être isolés notamment un ligand base de Schiff bidentate dérivé de benzaldéhyde et l'aminophénol (position 1,4) (**Schéma V-1, C**) et enfin le 2-amino-5-nitrophénol (**Schéma V-1, D**). Toutefois, ces deux derniers monocristaux n'ont pas les propriétés des composés pyrroliques qui sont la base de cette étude. De ce fait, seules les caractéristiques cristallographiques de ces composés sont présentées et discutées.

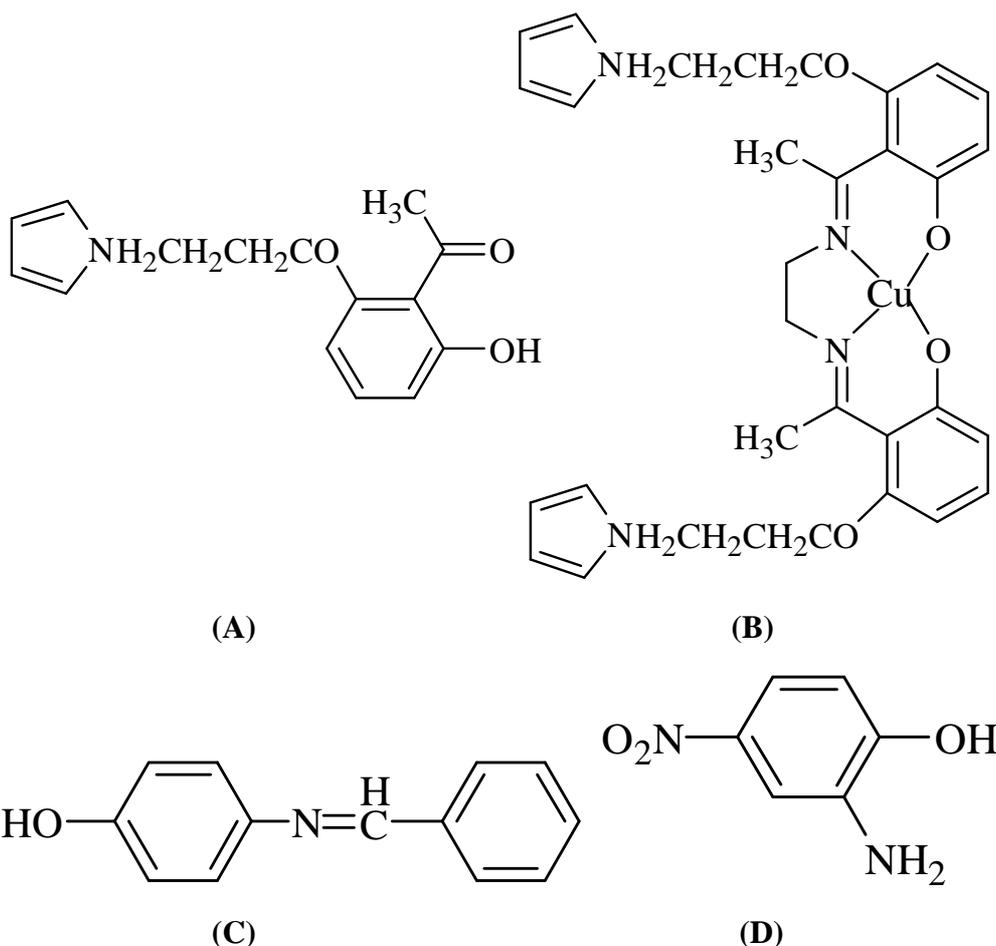


Schéma V-1: Les composés qui ont été caractérisé par diffraction des rayons-X sur monocristal.

Les cristaux obtenus pour chaque composé ont fait l'objet d'une étude cristallographique par diffraction des rayons-X sur monocristal. Les principales données cristallographiques sont rassemblées et leur description cristallographique succincte est proposée en **annexe V**.

I.1. Méthodes de caractérisation de structures synthétisées à l'état cristallin

La diffraction des rayons-X est une technique expérimentale de choix pour caractériser une structure moléculaire à l'état tridimensionnelle. Bien entendu, la diffraction des rayons-X sur un échantillon monocristallin reste la technique la plus efficace quant à la détermination de sa structure cristallographique.

La diffraction des rayons-X permet la localisation des positions atomiques constituant l'édifice moléculaire cristallin. Elle permet également, d'une part, de décrire la géométrie d'une conformation stable (de basse énergie) du système en terme de longueur de liaison, d'angle de valence et d'angle de torsion, et d'autre part, l'examen des forces intermoléculaires

(interactions électrostatiques, ponts hydrogène, interactions de Van der Waals...) assurant la cohésion cristalline et fournit aussi des indications sur les liaisons faibles susceptibles d'être mises en jeu lors de l'interaction du ligand avec le centre métallique. Ainsi, dans le cadre de ce travail, nous avons employé une anticathode de molybdène émettant un rayonnement $K\alpha$ de Mo ($\lambda=0,71073 \text{ \AA}$).

II. ÉTUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DU DÉRIVÉ **1b** (1-{2-Hydroxy-6-[3-(pyrrol-1-yl)propoxy]phényl}éthanone)

En effet, les composés décrits dans le deuxième chapitre de cette thèse (**1b**, **2b** et **3b**) ont été soumis à de nombreuses tentatives de cristallisations avec différents solvants et anti-solvants afin de faire croître des monocristaux. Cette croissance de cristaux ne fut observée que pour un seul dérivé qui est le **1b**. Nous avons pu ainsi connaître, sans ambiguïté pour ce monomère, la géométrie de sa structure moléculaire ainsi que la présence d'une liaison hydrogène entre le OH et le groupement carbonyle.

II.1. Résolution structurale par diffraction des rayons-X sur monocristal

La structure a été déterminée après traitement de l'ensemble des données de diffraction du monomère **1b** à l'aide du logiciel SCALEPACK [1] et le modèle structural a été proposé par les méthodes directes au moyen du programme SHELXS-86 [2], et après une série d'affinements par la méthode des moindres carrés grâce au programme SHELXL-97 [3]. La représentation des molécules ont été produites avec le programme ORTEP-3 [4]. Tous les calculs ont été effectués à la suite des programmes WINGX [5]. Tous les atomes d'hydrogènes ont été placés par calcul géométrique. Les coordonnées atomiques, facteurs d'agitations thermique, anisotropie, distances interatomiques et angles de liaisons sont consignés respectivement dans les tableaux présentés dans l'**annexe V-1**.

La collection des données a été réalisée à température ambiante sur diffractomètre à géométrie Kappa équipé d'un détecteur bidimensionnel de type CCD, utilisant la radiation $K\alpha$ de Mo ($\lambda=0,71073 \text{ \AA}$) dans un domaine angulaire en θ allant de $2,10^\circ$ à $26,37^\circ$ sur un monocristal de dimensions $0,15 \times 0,08 \times 0,04 \text{ mm}^3$. Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont présentées dans le **tableau V-1**.

II.2. Description structurale

Les monocristaux du produit **1b** sont alors obtenus par évaporation lente dans le dichlorométhane [6]. Ce composé se cristallise dans le groupe d'espace triclinique P-1 avec 2 unités dans la maille. Le **tableau V-1** résume les résultats des analyses cristallographiques pour ce composé. La structure moléculaire avec la numérotation atomique est donnée dans la **figure V-1** et les longueurs de liaisons et les angles sélectionnés sont répertoriés dans l'**annexe V-1**. Les longueurs et les angles autour de C9, C10 et C11 sont en accord avec l'hybridation sp^3 de ces atomes. Les distances de liaison et les angles de liaison autour de C7 sont typiques d'un groupe fonctionnel de cétone(C=O). La molécule n'est pas plane, le noyau phényle (C1→C6) et le noyau pyrrolique (N1, C12→C15) sont presque orthogonaux avec un angle dièdre égal à 81,86 °.

La connexion des molécules dans le cristal est assurée par des liaisons hydrogène observées du type **O-H...O** et des interactions du type **C-H... π** . Pour décrire ces liaisons hydrogènes, nous nous sommes basés sur la définition suivante:

La liaison hydrogène est une interaction entre donneur et accepteur impliquant spécifiquement des atomes d'hydrogène. Cette liaison hydrogène est notée **D-H...A** où D est l'atome donneur et A est l'atome accepteur.

On définit la liaison hydrogène par trois variables :

- La distance donneur-hydrogène: **D-H**.
- L'interaction hydrogène-accepteur: **H...A**.
- L'angle donneur-hydrogène-accepteur: **D-H...A**.

Il existe une relation entre l'interaction **H...A** et l'angle **D-H...A**; plus l'interaction **H...A** est forte plus l'angle **D-H...A** est grand et plus la liaison hydrogène est faible plus l'angle est petit. Ces types de liaisons hydrogène peuvent être intramoléculaires quand le donneur et l'accepteur font partie de la même molécule et intermoléculaires lorsqu'ils font partie de deux molécules différentes.

L'interaction **C-H... π** est la plus faible des liaisons hydrogène, mais il a été constaté qu'elle joue un rôle important dans les propriétés physiques, chimiques et biologiques d'une grande variété de substances [7].

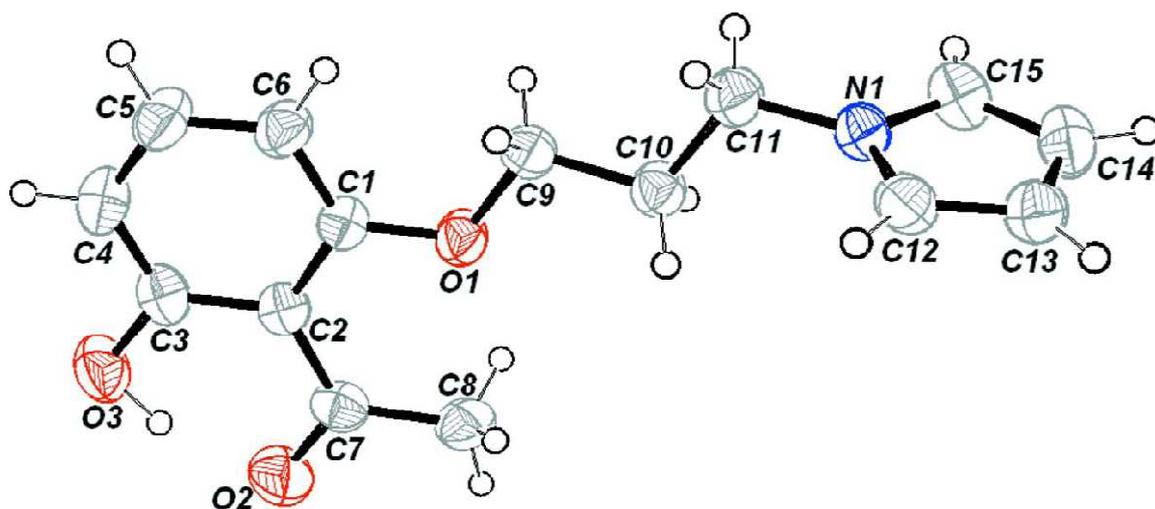


Figure V-1: Représentation ORTEP du composé **1b**. Les ellipsoïdes d'agitation thermique englobent 50% de la densité électronique.

Trois liaisons hydrogène sont observées: une intramoléculaire et deux intermoléculaires (**Figure V-2**). La liaison hydrogène intramoléculaire est formée entre l'oxygène O2 du groupement carbonyle et l'oxygène du groupement phénol du composé **1b**: **O3-H3...O2** [d (**H3-O2**) 1,578 Å] avec un angle [(**O3-H3...O2**) 153,4°], et on peut dire que la structure à l'état solide est stabilisée par cette liaison hydrogène. Les deux liaisons hydrogène du type **C-H... π** intermoléculaires sont observées, pour la première liaison, entre l'hydrogène du groupement phényle: C5-H5 et le centroïde du cycle pyrrolique avec une distance [d (C5-H5..... centroïde) = 0,93 Å] avec un angle [(C5-H5... centroïde) = 138°], et pour la deuxième liaison, entre l'un des deux hydrogène du groupement CH2 (H11B) et le centroïde du cycle pyrrolique avec du composé **1b**, C11-H11B avec une distance [d (C11-H11B... centroïde) = 0,97 Å] avec un angle [(C11-H11B..... centroïde) = 125°]. L'ensemble des liaisons hydrogène est résumé dans le **tableau V-2**. Les projections de la structure suivant les trois directions principales sont présentées dans la **figure V-3**.

Du point de vue supramoléculaire, cette structure peut être décrite comme une chaîne de complexes le long de l'axe [010] où les molécules sont connectées entre elles *via* les liaisons hydrogène intermoléculaires N1/C12–C15.

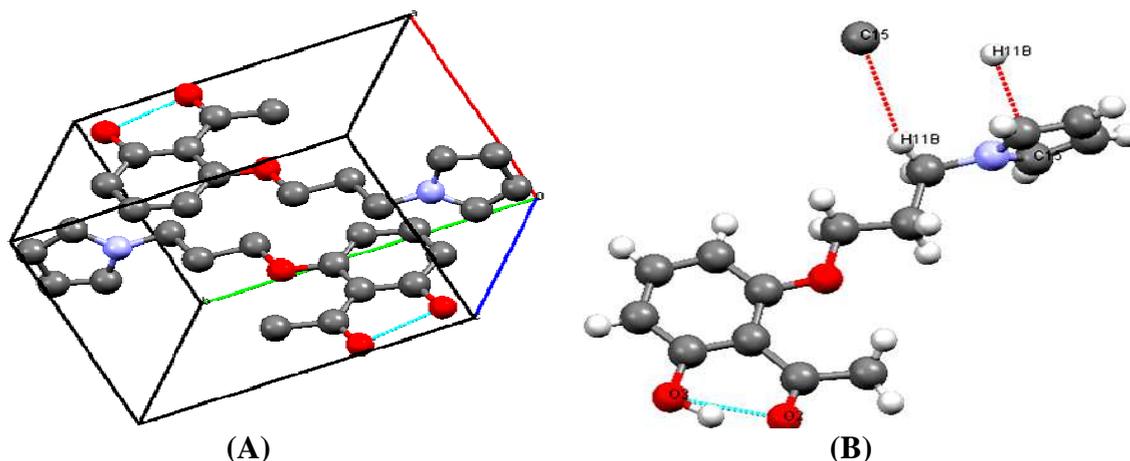


Figure V-2: (A) La maille du dérivé 1b (les atomes d'hydrogène ont été enlevés pour plus clarté); (B) les trois liaisons hydrogène observées: une intramoléculaire et deux intermoléculaires.

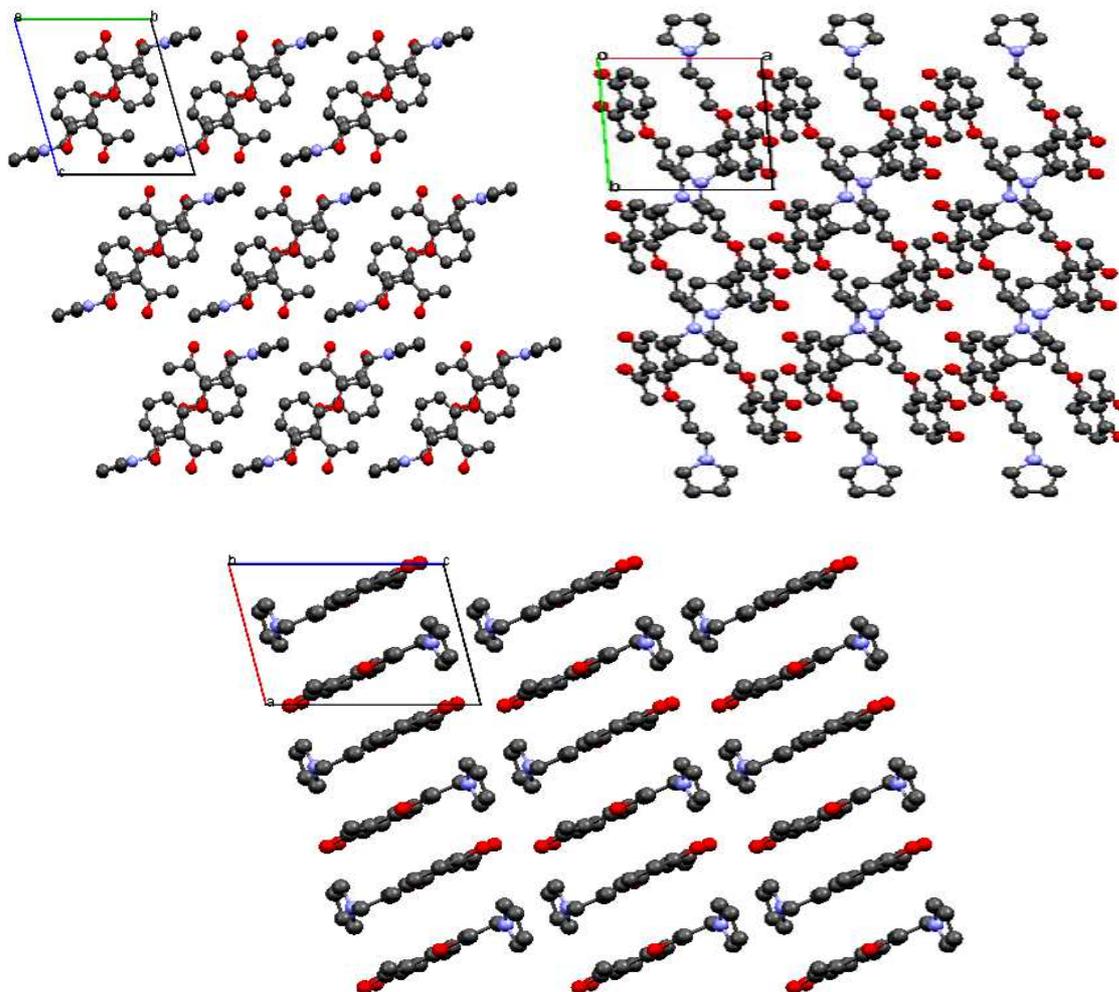


Figure V-3: Projection du dérivé 1b selon les trois axes (ab), (ac) et (bc). Les atomes d'hydrogène sont omis par raison de clarté.

Tableau V-1: Données Cristallographiques et conditions d'enregistrement des intensités diffractées.

Données cristallographiques	
Formule chimique	$C_{15}H_{17}NO_3$
Masse moléculaire	259,30
Température (K)	293(2)
Radiation λ	Mo-K α (0,71073 Å)
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace (N°)	P-1
Paramètres de maille	
$a/\text{Å}$	7,7410(10)
$b/\text{Å}$	9,2300(10)
$c/\text{Å}$	10,4640(10)
α°	71,632(10)
β°	75,222(10)
γ°	82,081(10)
Volume $V/\text{Å}^3$	684,74(13)
Z	2
D_{calc} (g cm ⁻³)	1,258
Taille du Crystal (mm ³)	0,15 x 0,08 x 0,04
description du Crystal	plate
couleur du Crystal	Blanc
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	0,088
$F(0\ 0\ 0)$	276
Condition d'enregistrement	
Diffractomètre	Nonius Kappa-CCD
Réflexions mesurées	4241
Réflexions indépendantes	2589
réflexions $I > 2\sigma(I)$; Rint	2589 ; 0.0198
h ; k ; l	-8/8; -11/11; -11/13
$\theta_{\text{min}} - \theta_{\text{max}}$	2,10° à 26,37°
Affinement	
R1(all data) ; wR2(all data)	0,046; 0,128
S (GooF) ; Min, max. resd. dens. [$e/\text{Å}^3$]	1,05; -0,17; 0,18
Réflexions; Paramètres	2586; 176

Tableau V-2: Liaisons hydrogène observées dans le composé. Cg: la liaison centroïde (NI/C12–C15).

Type	Donner H...Acceptor	D-H[Å]	H...A[Å]	D...A[Å]	D-H...A[°]
Intra	O3—H3.....O2	0,98 (2)	1,578 (19)	2,498 (2)	153,4 (18)
Inter	C5—H5.....Cgi	0,93	2,90	3,641 (2)	138
Inter	C11—H11B.....Cgii	0,97	2,74	3,3973 (19)	125

(i) $x, y-1, z$; (ii) $-x+1, -y+2, -z$.

III. ÉTUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DU COMPLEXE DE CUIVRE [cuivre(II)-6,6'-di (3''-N-pyrrolpropoxy)-7,7'-diméthylSALEN]

Avec la même analogie, les deux complexes synthétisés ont été traités de la même manière que les dérivés pyrrolique, mais malheureusement cette croissance de cristaux ne fut observée aussi que pour le complexe de cuivre. L'obtention d'un monocristal pour le complexe du cuivre, **Cu(II)-L₁** (Schéma V-2), nous a permis de déterminer sa structure moléculaire par DRX à l'aide d'un diffractomètre. Nous avons pu déduire la structure du ligand préparés à partir du **1b** et le diaminoéthane (**H₂L₁**) et qui n'a pas pu être récupérés sous une forme pure, ainsi que la nature semble être tétradentate avec quatre atomes coordinateurs (les oxygènes des deux fonctions hydroxyles, les azotes des deux fonctions imines).

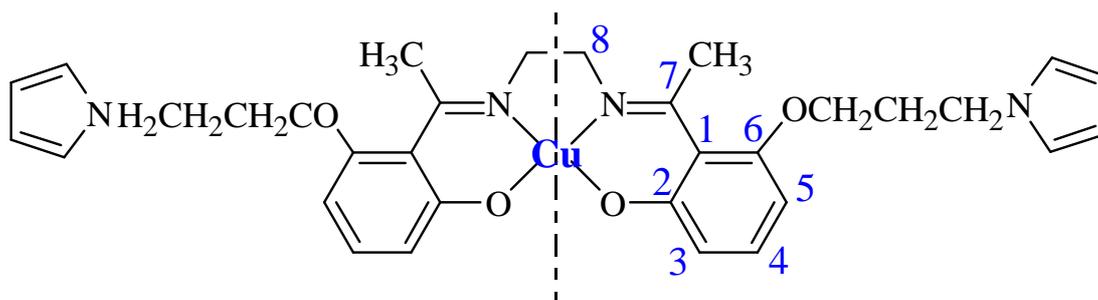


Schéma V-2: Le complexe de cuivre qui a été étudié par étude cristallographique.

Nous présentons et discutons ci après la résolution structurale pour ce complexe de cuivre (**Cu(II)-L₁**) ayant donné des monocristaux. Les résultats obtenus nous permettent d'appuyer les propositions structurales des autres complexes étudiés par les techniques spectroscopiques.

III.1. Résolution structurale par diffraction des rayons-X sur monocristal

Les cristaux du composé ont été analysés au moyen d'un diffractomètre automatique de type Nonius Kappa-CCD (Mo $K\alpha_1$ $\lambda = 0,7107\text{\AA}^3$). Les paramètres de maille ont été déterminés à partir de réflexions diffractées collectées sur 10 images. La structure cristalline a été résolue par les méthodes directes (SHELXS 97), puis affinée sur la base de F2 à l'aide du logiciel SHELXL 97. Tous les atomes non-hydrogène ont été affinés anisotropiquement. Les positions des atomes d'hydrogène ont été calculées en accord avec la stéréochimie et affinées selon le modèle rigide avec SHELXL97 [3]. Les mesures ont été effectuées dans un domaine en θ allant de $2,4^\circ$ à $25,3^\circ$. Après traitement de l'ensemble des données de la diffraction à l'aide du logiciel WinGX [5] où nous avons utilisés le programme Sir 2004 pour déterminer le modèle structural, ainsi les positions des atomes de C, N, O et Cu ont pu être déterminés. Toutes les données relatives à l'enregistrement et à l'affinement de la structure sont reportées dans le **tableau V-3**.

III.2. Description structurale

Les cristaux du complexe de cuivre ont été obtenus par évaporation lente d'une solution d'acétonitrile de complexe à température ambiante, deux semaines plus tard des cristaux transparents sont formés. Le complexe **Cu(II)-L₁** cristallise dans un système triclinique ayant le groupe d'espace P. Les paramètres de maille sont les suivants avec deux motifs par maille: $\mathbf{a} = 7,9688(4) \text{\AA}$ $\mathbf{b} = 12,8433(9) \text{\AA}$, $\mathbf{c} = 14,5166(11) \text{\AA}$, $\alpha = 102,075(3)^\circ$, $\beta = 90,486(4)^\circ$, $\delta = 96,270(4)^\circ$, $\mathbf{V} = 1443,40(17) \text{\AA}^3$ et $\mathbf{Z} = 2$ (Z: nombre de motifs par maille), cette structure est mononucléaire. Le diagramme ORTEP avec la numérotation des atomes de ce complexe est présenté en **figure V-4** tandis que les longueurs et angles de liaisons principaux sont présentés dans l'**annexe V-2**.

Le complexe cuivre(II)-6,6'-di-(3"-N-pyrrolpropoxy)-7,7'-diméthylSalen qui se cristallise dans le groupe d'espace triclinique P avec 2 unités dans la maille (**Figure V-4**) montre une coordination tétradentate OONN du ligand base de Schiff. L'environnement de coordination du cuivre est satisfait par les deux atomes d'azote de l'imine et les deux oxygène phénoxy du ligand base de Schiff [Cu: N1, N2, O1, O2], dont les longueurs des liaisons pour le lien azométhine sont $1,303(5)$ (N1–C14) et $1,309(5) \text{\AA}$ (N2–C18), respectivement. Pour les angles C17–N1–C18 et C14–N2–C16, les valeurs sont respectivement $118,4(3)^\circ$ et $119,7(3)^\circ$. Les longueurs des liaison impliquant les atomes d'oxygène du phénoxy et le carbone du phényle, C12–O1, C8–O3, C21–O2 et C25–O4 sont $1,309(5)$, $1,378(5)$, $1,317(5)$ et $1,372(5) \text{\AA}$

respectivement et ces valeurs sont proches de la norme de la liaison hydroxyles C (sp²)-OH et C (sp²)-O- [8]. Les longueurs des liaisons Cu-O et les Cu-N varient dans la gamme 1,892(3) – 1,899(3) et 1,937(3)–1,947(3), respectivement, et elles sont en bon accord avec celles des résultats de la littérature [9]. Les angles cisoïde et transoïde pour le centre métallique sont également diminués de leurs valeurs idéales de 90° et 180° et ils sont avérées dans la gamme 86,22(13) – 92,54(12)° et 168,64(13)–170,02(13)°, respectivement.

Les longueurs des liaisons et les angles autour de C17 est en accord avec l'hybridation sp³ de cet atome. La molécule n'est pas plane, les deux noyaux phényles (C8→C13 et C20→C25) et les deux cinq anneaux de membres du pyrrol (N3, C1→C4 et N4, C29→C32) sont presque orthogonales. Certains chevauchements d'une orbitale sp³ d'oxygène avec le système π du phényle peut être envisagée.

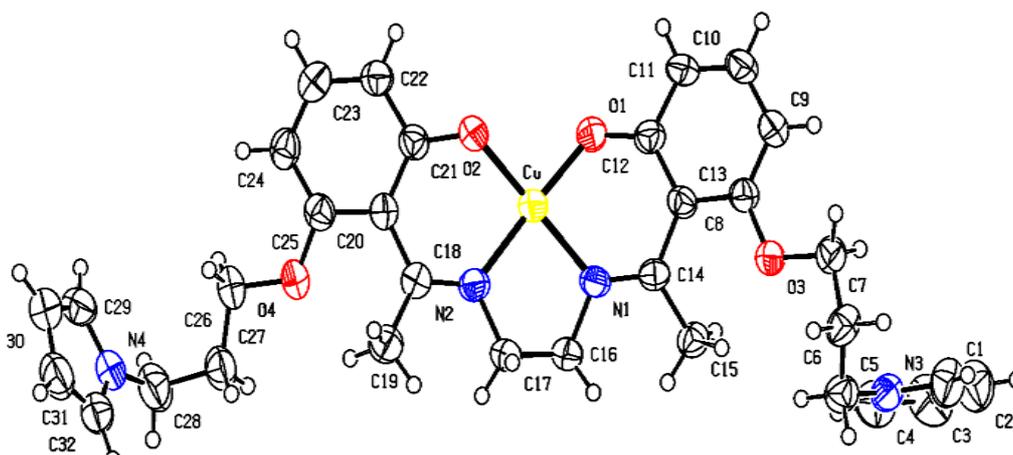


Figure V-4: Représentation ORTEP du complexe base de Schiff symétrique (Cu(II)-L₁).
Les ellipsoïdes d'agitation thermique englobent 50% de la densité électronique.

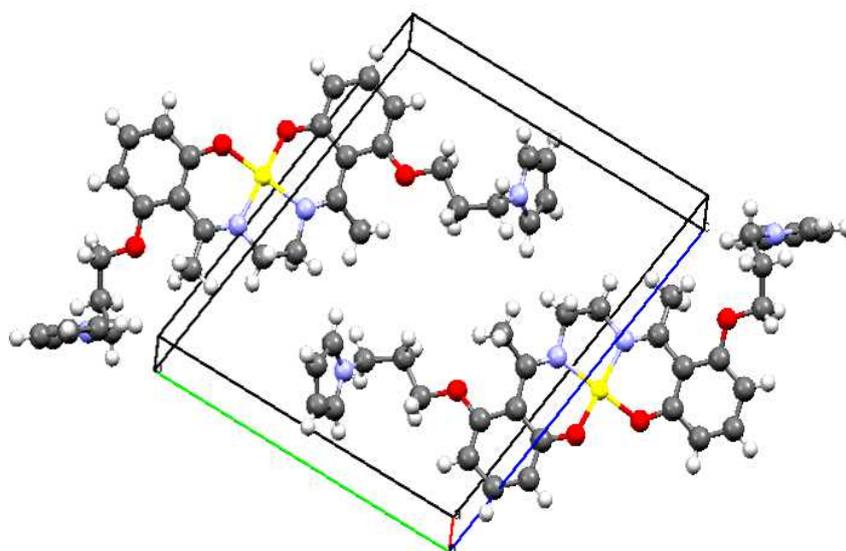


Figure V-5: La maille du complexe Cu(II)-L₁.

Tableau V-3: Données Cristallographiques et conditions d'enregistrement des intensités diffractées.

Données cristallographiques	
Formule chimique	$C_{32}H_{36}CuN_4O_4$
Masse moléculaire	604,19
Température (K)	293
Radiation λ	Mo-K α (0,71073 Å)
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace (N°)	P
Paramètres de maille	
$a/\text{Å}$	7,9688 (4)
$b/\text{Å}$	12,8433 (9)
$c/\text{Å}$	14,5166 (11)
α°	102,075 (3)
β°	90,486 (4)
γ°	96,270 (4)
Volume $V/\text{Å}^3$	1443,40 (17)
Z	2
D_{calc} (g cm^{-3})	1,39
Taille du Crystal (mm^3)	0,1 \times 0,08 \times 0,05
description du Crystal	Prismatique
couleur du Crystal	incolore
Coefficient d'absorption (mm^{-1})	0,08
$F(0\ 0\ 0)$	634
Condition d'enregistrement	
Diffractomètre	Nonius Kappa-CCD
Réflexions mesurées	8130
Réflexions indépendantes	4945
réflexions $I > 2\sigma(I)$; R_{int}	3660 ; 0.035
h ; k ; l	-9/9 ; -15/15 ; -17/17
θ_{min} - θ_{max}	2,4° à 25,3°
Affinement	
R1(all data) ; wR2(all data)	0,063 ; 0,092
S (GooF) ; Min, max. resd. dens. [$e/\text{Å}^3$]	1,055 ; - 0,2600 ; 268
Réflexions ; Paramètres	4945 ; 370

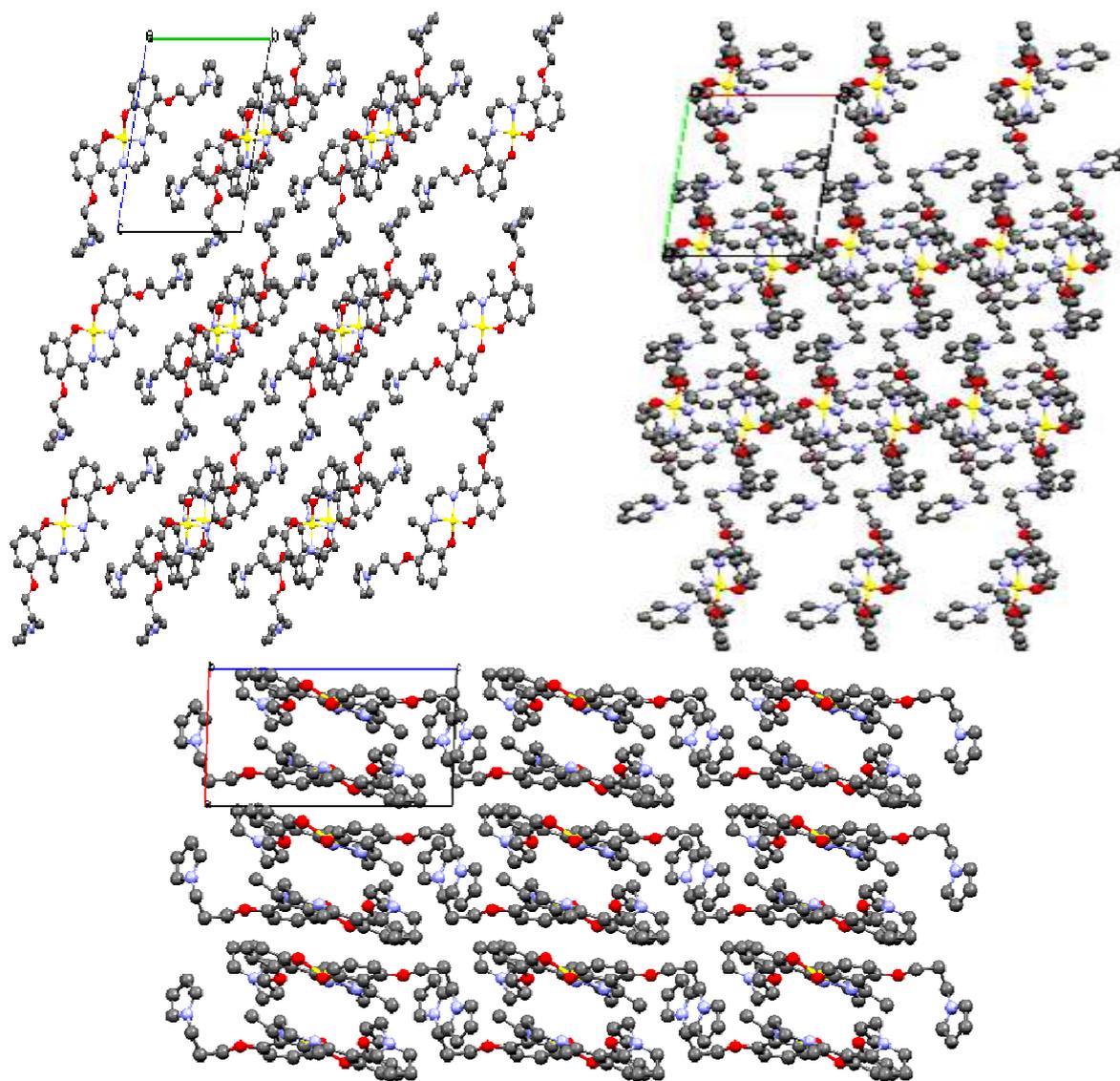


Figure V-6: *Projection du complexe de cuivre selon les trois axes (ab), (ac) et (bc). Les atomes d'hydrogène sont omis par raison de clarté.*

Les projections de la structure suivant les trois directions principales sont présentées dans la **figure V-6**. Le **tableau V-4** résume les longueurs des liaisons interatomiques et les angles entourant le centre métallique. Les coordinations de l'atome de cuivre effectuées entre les deux oxygènes et les deux azotes de la base de Schiff (N_2O_2) constituent le plan équatorial du polyèdre, ce qui offre au cuivre une géométrie plan carré. Nous remarquons une légère différence dans les distances et angles présentée sur la **figure V-7**.

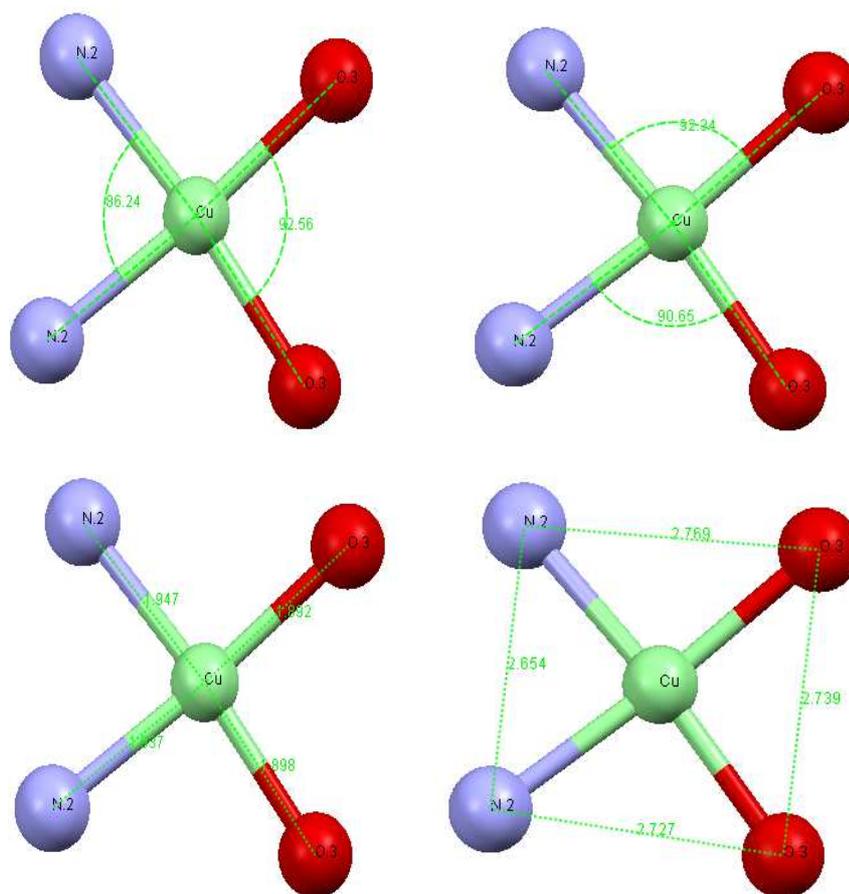


Figure V-7: Angles et distances dans la sphère de coordination de l'ion métallique.

Le reste des angles de la molécule sont voisins de 120° , montrant ainsi une hybridation sp^2 des carbones correspondants (**Tableau V-4**). Les longueurs des liaisons mettant en jeu l'atome de cuivre sont comparables aux valeurs observées dans d'autres complexes de cuivre-bases de Schiff. On a observé aussi que les distances entre le cuivre et les deux atomes d'azote qui l'entourent sont très voisines, voir **tableau V-4**.

Tableau V-4: Distances interatomiques (Å) et angles de valences (°) sélectionnés du complexe Cu(II)-L₁.

Angles [°]			
O2—Cu—O1	92,54 (12)	C12—O1—Cu	124,5 (2)
O2—Cu—N1	170,02 (13)	C21—O2—Cu	126,4 (2)
O1—Cu—N1	90,67 (12)	C14—N1—Cu	128,8 (3)
O2—Cu—N2	92,37 (12)	C16—N1—Cu	110,6 (2)
O1—Cu—N2	168,64 (13)	C18—N2—Cu	128,0 (3)
N1—Cu—N2	86,22 (13)	C17—N2—Cu	110,2 (2)
Les longueurs de liaison (Å)			
Cu—O2	1,892 (3)	Cu—N1	1,937 (3)
Cu—O1	1,899 (3)	Cu—N2	1,947 (3)

IV. ÉTUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DU LIGAND BIDENTATE HL' [N-(4-hydroxyphényl)salicylidène imine]

Il est généralement admis que la réaction entre une amine et un aldéhyde conduit, quelles que soient les proportions de réactifs utilisées, à la base de Schiff. Notez que le résultat de cette réaction conduit à une base de Schiff bidentate avec deux sites de chelation, l'azote de la fonction imine et l'hydroxyle de l'amine. La synthèse se repose sur le fait que lorsqu'un équivalent de salicylaldéhyde est mélangé avec un équivalent de l'amine (4-Hydroxy aniline), le ligand se forme alors par la réaction de mono-condensation (**Schéma V-3**). Le mélange réactionnel a été placé au froid pour le cristalliser. Des monocristaux incolores ont été obtenus avec un très bon rendement (75%). L'ensemble des données de diffraction ont été traitées à l'aide du programme WinGX dans le groupe d'espace **P2₁/n** du système monoclinique avec les paramètres de maille indiqués dans le **Tableau V-5**. Les longueurs et les angles de liaison pertinents sont donnés dans l'**annexe V-3**.

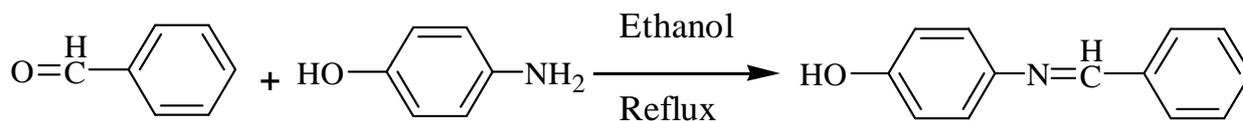


Schéma V-3: Principe de réaction conduisant à la base de Schiff bidentate.

IV.1. Résolution structurale par diffraction des rayons-X sur monocristal

Les monocristaux des deux complexes ont été analysés au moyen d'un diffractomètre automatique de type APEXII, Bruker-AXS (Mo K α $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). Le modèle structural du composé a été proposé par le programme SIR 97. L'affinement final du modèle structural effectué au moyen du programme SHELXL 97 conduit aux facteurs de reliabilité non pondéré $R = 0,052$ et pondéré $R_w = 0,136$ avec une estimation de la variance de 1,06. Les positions des atomes d'hydrogène ont été calculées en accord avec la stéréochimie et affinées en modèle rigide avec SHELXL 97.

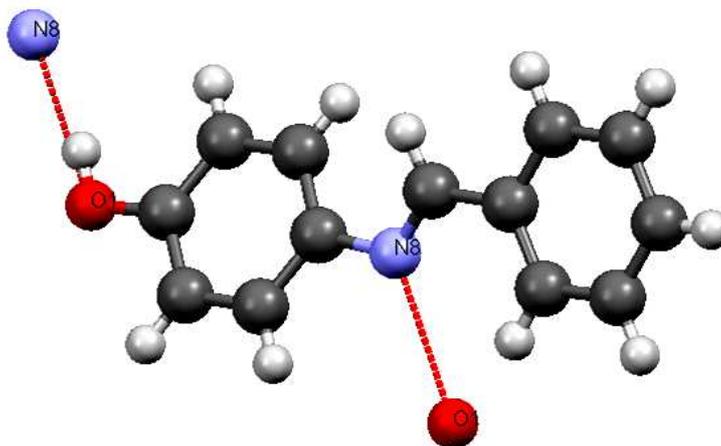


Figure V-8: Représentation ORTEP du composé (HL'). Les ellipsoïdes d'agitation thermique englobent 50% de la densité électronique. Les pointillés rouges représentent des distances inter-atomiques inférieures à la somme des rayons de Van der Waals.

Tableau V-5: Données Cristallographiques et conditions d'enregistrement des intensités diffractées.

Données cristallographiques	
Formule chimique Masse moléculaire Température (K) Radiation λ Système cristallin Groupe d'espace (N°) Paramètres de maille a/Å b/Å c/Å β° Volume V/Å³ Z D_{calc} (g cm⁻³) Taille du Crystal (mm³) description du Crystal couleur du Crystal Coefficient d'absorption (mm⁻¹) F(0 0 0)	C₁₃H₁₁NO 197,23 150 Mo-K α (0,71073 Å) Monoclinique P2₁/n 6,505 Å 14,883 Å 10,851 Å 91,43° 1050,3 4 1,247 0,1 × 0,08 × 0,05 Prismatique incolore 0,08 416
Condition d'enregistrement	
Diffractomètre Réflexions mesurées Réflexions indépendantes réflexions I>2σ(I) ; Rint h ; k ; l θ_{\min} - θ_{\max}	APEXII, Bruker-AXS 9668 2403 1578 ; 0,035 -8/8 ; -17/19 ; -14/14 3,6° à 27,5°
Affinement	
R1(all data) ; wR2(all data) S (GooF); Min, max. resd. dens. [e/Å³] Réflexions ; Paramètres	0,052 ; 0,136 1,06; -0,18 ; 0,16 2403; 137

IV.2. Description de la structure

Le groupe $P2_1/n$ admet un axe hélicoïdal 2_1 suivant l'axe $[010]$ et un plan de glissement du type « C ». L'étude des différentes distances dans la structure montre que la distance C2-O1 de 1,363Å est en accord avec un caractère d'une simple liaison C-O. La longueur de la liaison C9-N8 de 1,276Å confirme la nature double de cette liaison alors que la liaison C5-N8 est de l'ordre 1,425 et elle confirme la nature de simple liaison. Dans ce ligand, en l'absence de liaisons hydrogène et d'interactions de type π - π , la cohésion cristalline est assurée par des liaisons de Van der Waals (Voir dessin Mercury ci-après) (**Figure V-9**).

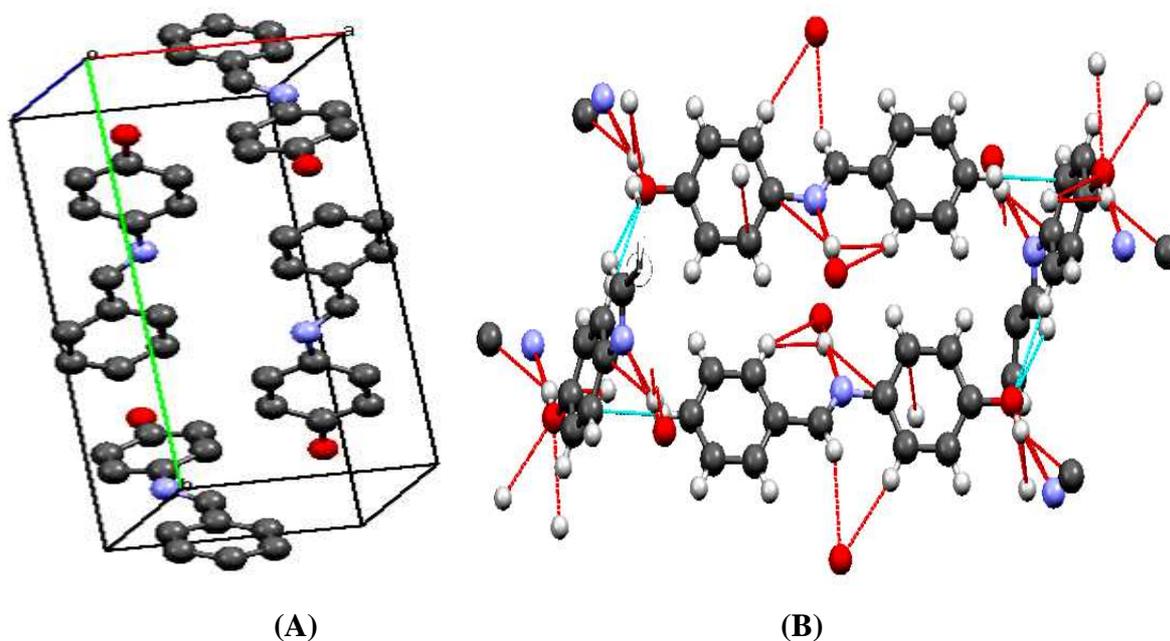


Figure V-9: (A) *La maille du ligand*; (B) *Les différentes interactions dans le composé HL'*.

Les projections de la structure suivant les trois directions principales sont présentées dans la **figure V-10**.

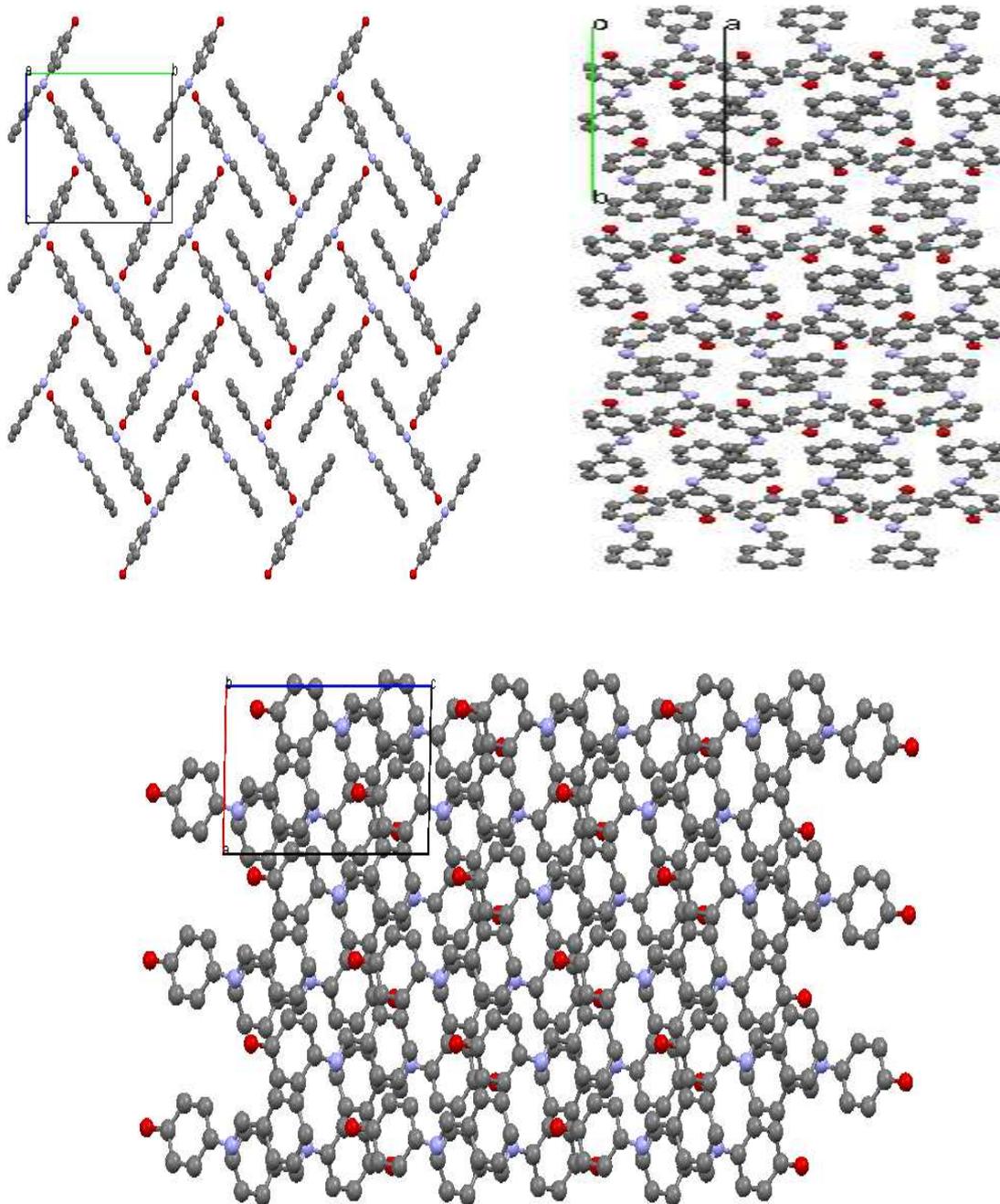


Figure V-10: *Projection du ligand bidentate selon les trois axes (ab), (ac) et (bc). Les atomes d'hydrogène sont omis par raison de clarté.*

V. ÉTUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DE L'AMINE (2-amino-5-nitrophénol)

Un des objectifs de notre travail de recherche est de mettre au point de nouveaux complexes à base de métaux de transitions dérivés d'une nouvelle amine qui contient le nitro dans son architecture pour acquérir à des complexes asymétrique du fait que les recherches basés sur ces composés sont insuffisante. Le traitement de l'amine dans une solution d'éthanol, laissé à l'air à température ambiante, a conduit à obtenir des monocristaux. La structure de l'amine est représentée **schéma II-4**. Les longueurs et les angles de liaison pertinents sont donnés dans l'**annexe V-4**.

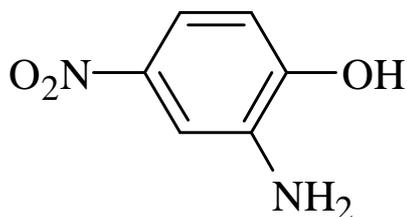


Schéma V-4: Structure de l'amine.

V.1. Résolution structurale par diffraction des rayons-X sur monocristal

Les cristaux du composé ont été analysés au moyen d'un diffractomètre automatique de type Nonius Kappa-CCD (Mo K α 1 λ = 0,7107Å³). La structure cristalline a été résolue par les méthodes directes (SHELXS 97), puis affinée sur la base de F2 à l'aide du logiciel SHELXL 97. Tous les atomes non-hydrogène ont été affinés anisotropiquement. Les positions des atomes d'hydrogène (sauf pour l'atome d'hydrogène porté par l'atome d'azote) ont été calculées en accord avec la stéréochimie optimisée par des données thermodynamiques et affinées en modèle rigide avec SHELXL 97. Toutes les données relatives à l'enregistrement et à l'affinement de la structure sont reportées dans le **tableau V-6**.

V.2. Description de la structure

Cette amine cristallise dans le système cristallin monoclinique avec le groupe d'espace P2₁/a et les paramètres de maille **a** = 8,029 Å; **b** = 10,42 Å; **c** = 8,456 Å; **β** = 112,99°; **V** = 651,2 Å³. Le groupe P2₁/a admet un axe hélicoïdal 2₁ suivant l'axe [010] et un plan de glissement du type « a » (**Figure V-11**).

L'étude des différentes distances dans la structure montre que la distance C1-O7 de 1,366Å est en accord avec un caractère d'une simple liaison C-O. La distance entre les carbones du cycle aromatique d (C-C) entre [1380 et 1,406] Å. La longueur de la liaison N9-

O11 et N9-O10 et 1,30 et 1,32 Å respectivement, confirme la nature double de cette liaison. Les projections de la structure suivant les trois directions principales sont présentées dans la **figure V-12**.

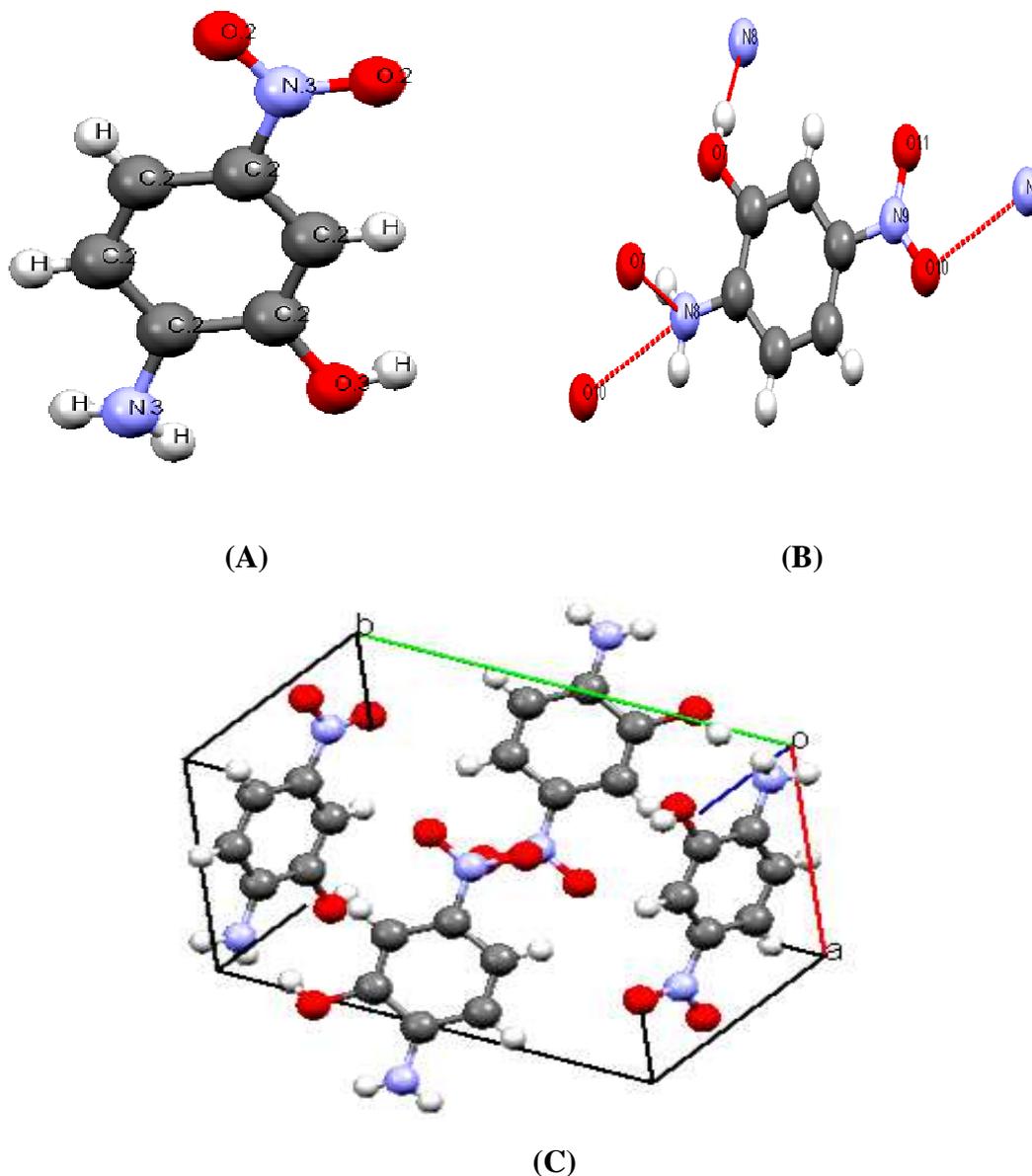


Figure V-11: (A) *Représentation ORTEP de l'amine (les ellipsoïdes d'agitation thermique englobent 30% de la densité électronique avec les interactions incluse dans cette structure);* (B) *Les différentes interactions dans du composé;* (C) *Les éléments de symétrie dans la maille de l'amine.*

Tableau V-6: Données Cristallographiques et conditions d'enregistrement des intensités diffractées.

Données cristallographiques	
Formule chimique	$C_6H_6N_2O_3$
Masse moléculaire	$M_r = 154,13$
Température (K)	293
Radiation λ	Mo-K α (0,71073 Å)
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace (N°)	P2 ₁ /a
Paramètres de maille	
$a/\text{Å}$	8,029 Å
$b/\text{Å}$	10,42 Å
$c/\text{Å}$	8,456 Å
α°	
β°	$\beta = 112,99^\circ$
γ°	
Volume $V/\text{Å}^3$	651,2
Z	4
D_{calc} (g cm ⁻³)	1,572
Taille du Crystal (mm ³)	0,4 × 0,2 × 0,1
description du Crystal	Prismatique
couleur du Crystal	incolore
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	0,13
$F(0\ 0\ 0)$	320
Condition d'enregistrement	
Diffractomètre	Nonius Kappa-CCD
Réflexions mesurées	7797
Réflexions indépendantes	1487
réflexions $I > 2\sigma(I)$; Rint	1185 ; 0,030
h ; k ; l	-10/10 ; -13/13 ; -10/10
$\theta_{\text{min}} - \theta_{\text{max}}$	3,6° à 27,5°
Affinement	
R1(all data) ; wR2(all data)	0,043 ; 0,123
S (GooF) ; Min, max. resd. dens. [$e/\text{Å}^3$]	1,04 ; -0,23 ; 0,21
Réflexions ; Paramètres	1487 ; 86

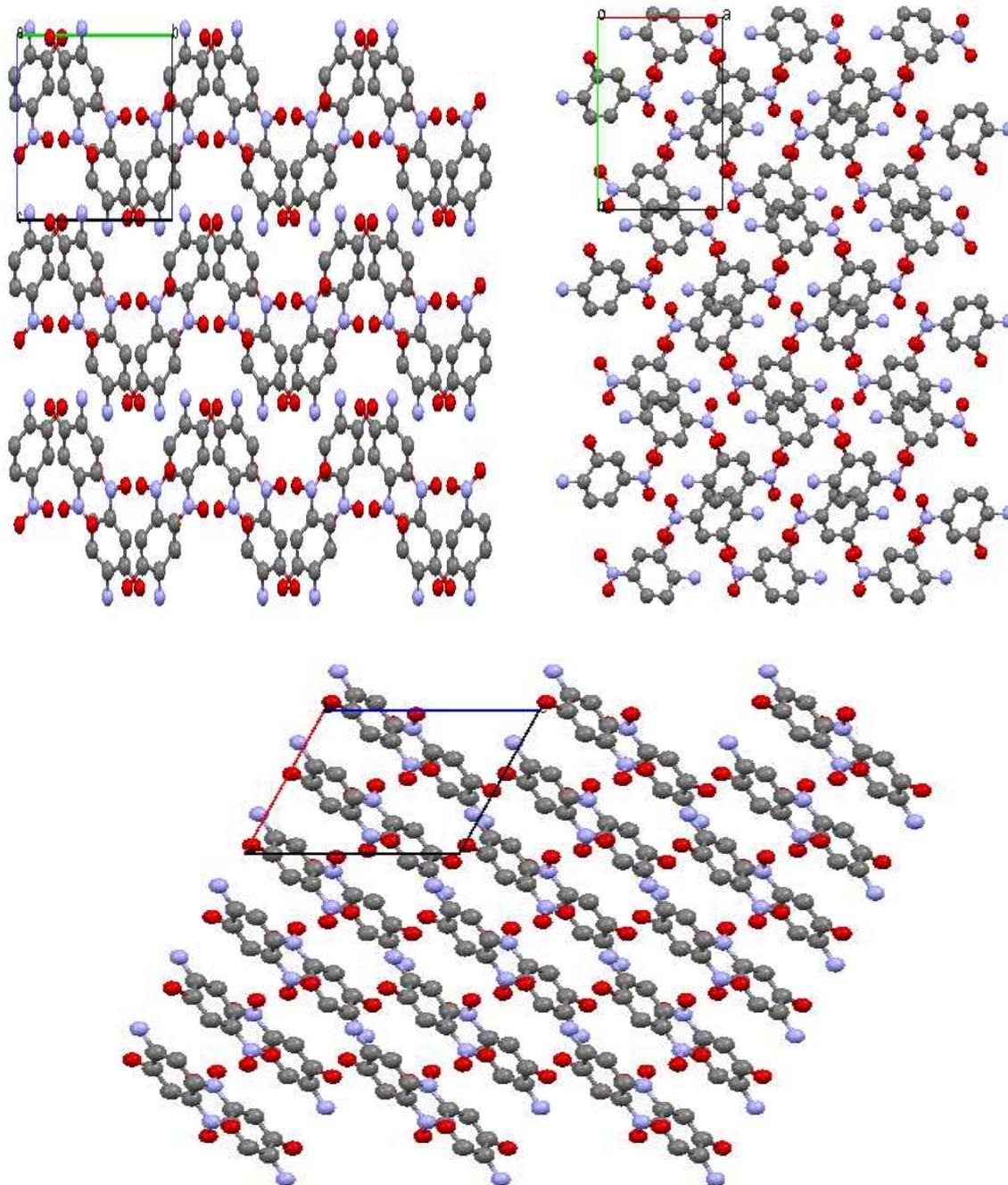


Figure V-12: *Projection de l'amine selon les trois axes (ab), (ac) et (bc) et les atomes d'hydrogène sont omis par raison de clarté.*

Conclusion

Les résultats de l'étude cristallographique réalisée par la diffraction des rayons-X a été discutée sur quatre monocristaux qui ont pu être cristallisés. Nous avons pu aussi confirmer le greffage de l'unité pyrrolique pour les dérivés salicyaldéhydes et la structure tétradentate des ligands base de Schiff et la forme mononucléaire des complexes par le monocristal **1b** et celui du complexe de cuivre (**Cu(II)-L₁**). Ces résultats nous permettent d'appuyer et de soutenir les propositions de structures des composés synthétisés, préalablement identifiés par les techniques spectroscopiques. Deux autres types de composés ont pu être isolés notamment un ligand base de Schiff bidentate et enfin le 2-amino-5-nitrophénol, toutefois ces deux derniers monocristaux n'ont pas les propriétés des composés pyrroliques qui sont la base de cette étude.

Références bibliographiques du chapitre V

- [1]: Z. Otwinowski, W. Minor, Methods in enzymology, In: Carter CW Jr, Sweet RM (eds) Macromolecular crystallography, Part A. Academic Press, New York, **276** (1997) 307-326.
- [2]: G. M. Sheldrick, SHEXS-86*/Programme for Crystal Structure Solution, Institute für Anorganisch Chemie der Universität, Göttingen, Germany (1986).
- [3]: G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Germany (1997).
- [4]: L. J. Farrugia, J. Appl. Cryst., **30** (1997) 565.
- [5]: L. J. Farrugia, J. Appl. Cryst., **32** (1999) 837-838.
- [6]: A. Ourari, D. Aggoun, S. Bouacida, Acta Cryst., **E68** (2012) o1083.
- [7]: S. Goswami, V. K. Gupta, I. Brahmabhatt, R. Pandya, Chem Crystallography, **37** (2005) 213.
- [8]: F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, J. Chem. Soc. Perkin Trans., **2** (1987) S1-S19.
- [9]: P. Talukder, S. Shit, A. Sasmal, S. R. Batten, B. Moubaraki, K. S. Murray, S. Mitra, Polyhedron, **30** (2011) 1767-1773.

Chapitre VI:

**Préparation et étude
électrochimique des films de
polypyrrole fonctionnalisés
par des entités de complexes
pendantes de Ni(II) et de
Cu(II)- Application à la
catalyse électrochimique**

CHAPITRE VI: PRÉPARATION ET ÉTUDE ÉLECTROCHIMIQUE DES FILMS DE POLYPYRROLE FONCTIONNALISÉS PAR DES ENTITÉS PENDANTES DE NICKEL(II) ET DE CUIVRE(II) – APPLICATION A LA CATALYSE ÉLECTROCHIMIQUE

I. INTRODUCTION

Un nouveau développement des polymères organiques conducteurs est de plus en plus attractif. Ces derniers sont essentiellement ceux du polythiophène, de la polyaniline et du polypyrrole dont les matrices polymériques sont porteuses de fonctions électroactives comme celles des complexes de métaux de coordination utiles dans diverses applications en particulier l'analyse, la catalyse et l'électrocatalyse.

Cependant, la stratégie de suspendre une entité d'un complexe de métaux de transition quel soit de type porphyrinique, macrocyclique ou base de Schiff est toujours d'actualité puisqu'elle permet d'augmenter la concentration de l'espèce électroactive sur la surface de l'électrode modifiée obtenue sans pour autant oublier que cette espèce est fixée de façon covalente à la surface de l'électrode lui conférant ainsi une grande stabilité (non lessivage de l'espèce complexe vers la solution électrolyte) [1-4]. Par conséquent, il nous semble important de souligner l'absence de tels exemples dans la littérature précisément les complexes base de Schiff tétradentate (NNOO) sur lesquels l'unité pyrrole se trouve greffée de façon covalente.

Ainsi, dans ce travail, nous tentons de décrire la caractérisation électrochimique de nouveaux monomères base de Schiff contenant une unité pyrrolique et un centre métallique $M(II)-L_1$ permettant l'accès aux films de $poly(M(II)-L_1)$. Cette étude a été réalisée dans l'acétonitrile à l'aide de la voltammétrie cyclique et les électrodes modifiées ont été obtenues par oxydation anodique ou par réduction cathodique en utilisant trois types de matériaux d'électrode: le carbone vitreux (CV), le disque de platine (Pt) et l'oxyde d'étain et d'indium (OIE).

La recherche d'une amélioration continue des propriétés électrocatalytiques de ces complexes métalliques vis-à-vis des réactions électrochimiques est toujours d'actualité. Une des techniques d'immobilisation du catalyseur sur la surface de l'électrode se développe à un rythme de plus en plus croissant conduisant à l'apparition des nouveaux matériaux,

conducteurs ioniques, électroniques ou semi-conducteurs. L'immobilisation de tels catalyseurs peut-être obtenue par divers moyens dont les plus convoités sont:

- *La modification de la surface métallique ou semi-conductrice constituant elle-même le catalyseur.*
- *L'adsorption ou la chimisorption de couches, généralement mono moléculaires ou peu épaisses du catalyseur.*
- *Le dépôt de film d'épaisseur variable dans lequel des espèces catalytiques sont incorporés.*
- *Le signal électrochimique est plus important que dans le cas d'une monocouche; le taux de recouvrement global, Γ (exprimé en moles par cm^2) étant plus élevé.*
- *La présence du catalyseur au voisinage de l'électrode assure un meilleur contrôle du transfert électronique.*
- *La stabilité du catalyseur peut être améliorée.*
- *L'effet catalytique est augmenté par le confinement du catalyseur dans un espace limité (augmentation des interactions substrat-catalyseur).*

D'une façon plus générale, l'existence d'une couche permet de créer, autour du catalyseur un environnement "sur mesure", en fonction des réactions recherchées, conduisant ainsi à une meilleure sélectivité réactionnelle vis-à-vis des processus recherchés. Le confinement du catalyseur présente cependant quelques inconvénients du fait de l'introduction d'une nouvelle phase dans laquelle la diffusion des espèces (réactifs, électrolytes, produits de la réaction) est toujours plus lente qu'en solution. Par ailleurs, les applications en électrosynthèse nécessitent une plus grande stabilité chimique des matériaux utilisés afin d'assurer des rendements appréciables par l'usage de matériaux catalytiques de plus en plus mieux élaborés ou le transfert électronique est aussi plus aisé. Ainsi, les développements récents des électrodes modifiées ont donné lieu à de nombreuses mises au point [5-7]. Notre objectif ici sera alors limité à la description et aux applications de systèmes modificateurs d'électrodes (noyau pyrrolique) dans lesquelles sont incorporés des catalyseurs du type complexes de métaux de transition ML_x ou L est la base de Schiff.

II. ÉTUDE DU COMPORTEMENT ÉLECTROCHIMIQUE DES DEUX COMPLEXES DE NICKEL ET DE CUIVRE EN MILIEU ORGANIQUE

L'électrochimie est considérée comme une méthode de choix, très attractive pour la caractérisation des composés organiques. En choisissant convenablement le milieu électrolytique et le matériau d'électrode sur laquelle vont se dérouler les processus électrochimiques, il est possible de se débarrasser de l'utilisation d'agents chimiques potentiellement dangereux, peu sélectifs et plus chers que l'électricité sans pour autant fermer l'œil sur les difficultés liées à l'isolement du composé résultant.

- *Techniques de caractérisations électrochimiques (La cellule électrochimique):* Il s'agit d'une cellule mono compartimentée permettant de recevoir:
- ❖ *Une électrode de travail (notée ET) constituée d'une tige de carbone vitreux de 3 mm de diamètre insérée dans un embout en Téflon, sur laquelle est déposée l'encre catalytique.*
- ❖ *Une électrode auxiliaire (EA) de platine permettant le passage du courant vers le circuit extérieur.*
- ❖ *L'électrode de référence (ER) utilisée est l'électrode de calomel saturée (ECS) pour le complexe de cuivre et l'Ag/Ag⁺ pour celui de nickel.*
- ❖ *Un dégazeur qui permet de travailler soit en milieu inerte (dégazage par N₂), soit en milieu saturé en dioxyde de carbone (CO₂).*
- ❖ *Pour réaliser les mesures de voltammétrie, la cellule est reliée à un potentiostat, voltalab 40, piloté par un ordinateur.*

II.1. Propriétés électrochimiques des complexes tétradentates du type Ni(II)-L₁ et Cu(II)-L₁

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés aux complexes tétradentates symétriques contenant le nickel et le cuivre comme centre métallique. Les deux complexes synthétisés ont été étudiés sur électrode de carbone vitreux et de platine par voltammétrie cyclique, en solution d'acétonitrile (CH₃CN) avec le tétrabutylammoniumperchlorate (TBAP) comme électrolyte support et sous atmosphère d'azote. Les structures développées des deux complexes sont les suivantes:

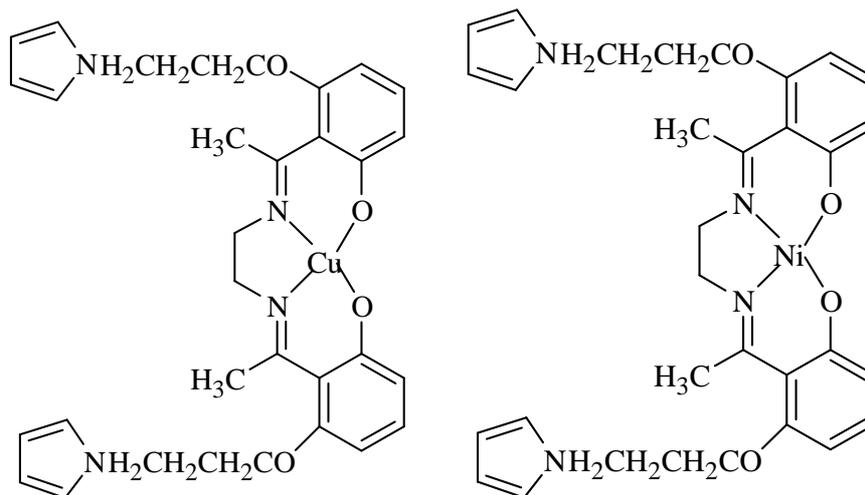


Schéma VI-1: La structure des deux complexes investigués.

Pour les études de voltammétrie cyclique des deux complexes non pyrrolé citées dans la littérature ($\text{Ni}[\text{salen}(\text{OH})_2]$, $\text{Cu}[\text{salen}(\text{OH})_2]$) [8], on s'aperçoit que l'oxydation du ligand se produit à de hautes valeurs (autours de 1V/ECS). De plus, cette oxydation est irréversible et semble être indépendante de la nature du métal complexé. Par contre, les potentiels rédox correspondants aux métaux chélatés varient de façon significative mais, tout en restant dans un domaine relativement cathodique. Le complexe de nickel présente, en voltammétrie cyclique, un pic de réduction ($E_{pc} = -1,7\text{V/ECS}$) irréversible correspondant probablement à la réduction du Ni(II) en Ni(I). Cette irréversibilité, pour les complexes du Ni, peut être due aux conditions qui ne sont pas parfaitement anhydres [qui stabilisent Ni(I)]. De plus, le ligand, par ses groupes hydroxyles, qui sont formellement des donneurs de protons, joue un rôle déstabilisant. Par contre, dans le cas du cuivre, la réduction du Cu(II) en Cu(I) à $E_{pc} = -1,28\text{V/ECS}$ semble être quasi-réversible. Le comportement contraire du complexe de cuivre s'explique car le cuivre(I) est inerte vis-à-vis des protons.

Il est à noter que pour le complexe Ni(Salen), la réduction de Ni(II) en Ni(I) est parfaitement réversible (**Figure VI-1**). Ce qui montre le comportement particulier de Ni-[Salen(OH)₂] et le Ni(II)-L₁.

Le comportement électrochimique de nos complexes pyrrolés est assez différent de leurs homologues non pyrrolés. Ainsi, on ne voit plus, en effet, l'oxydation ligand dans le domaine de potentiel étudié [+1,8V-1,8V]. Ceci s'explique par le fait qu'un phényle-éther est beaucoup plus difficile à oxyder qu'un groupement comme le dihydroxybenzène.

II.1.1. Propriétés électrochimiques de Ni(II)-L₁

Le comportement électrochimique de notre complexe (Ni(II)-L₁) a été étudié sur électrode de carbone vitreux (diam=3mm) dans l'acétonitrile 0,1 M en TBAP et tracé sur la plage de potentiel allant de -1700 à +800 mV/Ag/Ag⁺. Presque, la même allure générale a été enregistré aussi lorsqu'on travaille avec une électrode de platine (diam=6mm), avec une petite différence dans les valeurs des potentiels anodique et cathodique.

Le voltammogramme cyclique du complexe Ni(II)-L₁ obtenu sur une électrode de carbone vitreux est représenté dans la **figure VI-1**. Comme cela a déjà été signalé pour des complexes de structures similaires. Deux vagues d'oxydation O₁ (+ 0,55 V/Ag/Ag⁺) et O₂ (+ 0,61 V) ont été observées lors du balayage aller du côté anodique. En conséquence, ces deux systèmes sont respectivement attribués à l'oxydation du centre métallique du nickel(II) et les groupes de pyrrole [9-11]. Quant au balayage retour, il montre seulement une seule vague réversible (R₁) qui peut être attribuée à la réduction de Ni(II) en Ni(I) (-1,3 V/Ag/Ag⁺). En comparaison avec le voltammogramme cyclique de Ni(II)-Salen, la substitution du ligand H₂Salen par un groupe d'éther électrodonneurs induit un changement dans les valeurs des potentiels du couple rédox Ni(II)/Ni(I) (**Figure VI-1 B**).

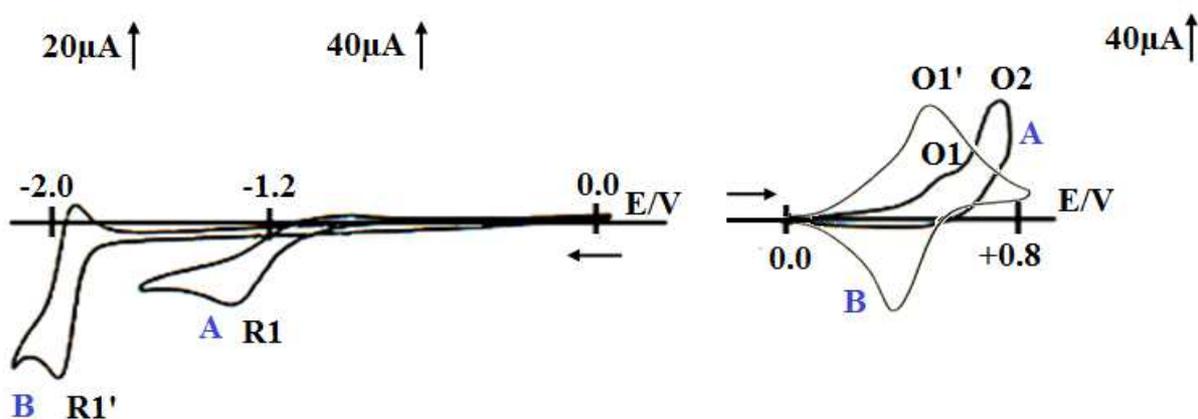


Figure VI-1: Courbes de voltammétrie cyclique tracées sur une électrode de carbone vitreux (diam=3mm) plongée dans une solution de CH₃CN / 0,1 M TBAP ($v = 100 \text{ mV/s}$)
 courbe A: solution de Ni(II)-L₁ et courbe B: Ni(II)-Salen.

II.1.2. Propriétés électrochimiques de Cu(II)-L₁

Nous avons étudié le comportement électrochimique du complexe de cuivre en solution électrolytique d'acétonitrile contenant du TBAP (0,1 M) sur électrode de carbone vitreux (diam= 3 mm). La **figure VI-2** montre la courbe de voltammétrie cyclique du complexe

Cu(II)-L₁ présentant dans le coté anodique un système monoélectronique du couple Cu(III)/Cu(II) à $E_{1/2} \approx 0,51\text{V}$ ($\Delta E_p = 120\text{ mV}$). On observe aussi un autre pic intense vers $+1,01\text{ V/ECS}$ que l'on attribue à l'oxydation irréversible du motif pyrrole. Ces résultats sont en bon accord avec les données de la littérature [12,13]. Au balayage retour, on peut clairement voir deux systèmes réversibles dans le coté cathodique de la courbe à $-0,92$ et $-1,16\text{ V/ECS}$ relatifs aux deux réductions monoélectroniques successives du cuivre [14] ($\Delta E_{p1} = 220\text{ mV}$ et $\Delta E_{p2} = 190\text{ mV}$).

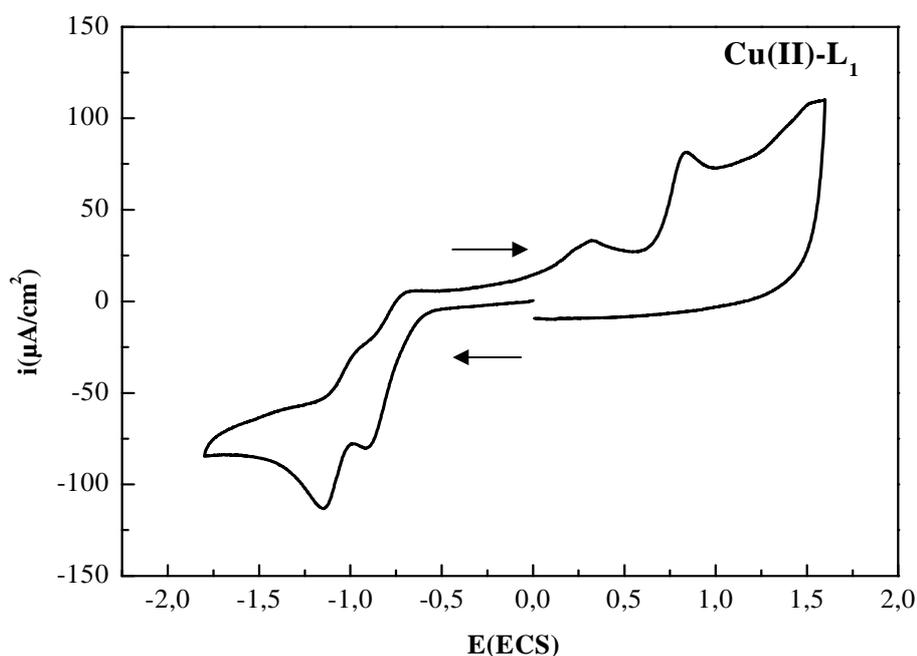


Figure VI-2: *Courbe de voltammétrie cyclique tracée sur une électrode de carbone vitreux (diam=3mm) d'une solution de Cu(II)-L₁ (10^{-3} M) dans $\text{CH}_3\text{CN} + 10^{-1}\text{ M TBAP}$ ($v = 100\text{ mV/s}$).*

II.1.3. Étude cinétique

Les propriétés rédox des couples Ni(II)/Ni(I) et Cu(III)/Cu(II) dans les deux complexes **Ni(II)-L₁** et **Cu(II)-L₁** ont été étudiées par voltammétrie cyclique dans l'acétonitrile ($0,1\text{M TBAP}$). Pour les deux expériences, les mesures ont été réalisées à des différentes vitesses de balayage. Après avoir cerné les systèmes rédox des centres métalliques, nous avons observé l'évolution des potentiels et des rapports des courants anodiques et cathodiques en fonction

des vitesses de balayage. La **figure VI-3** suivante montre l'évolution des voltammogrammes en fonction des vitesses de balayage de 10 à 100 mV/s sous atmosphère d'azote.

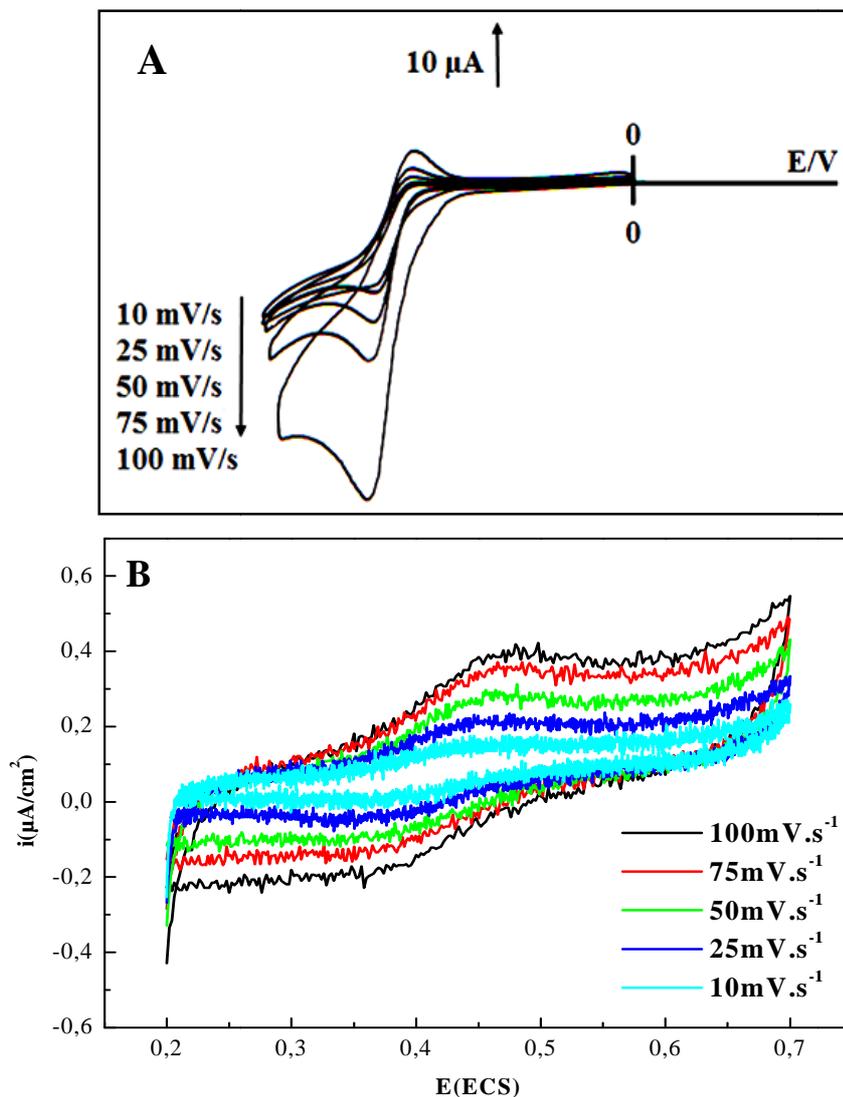
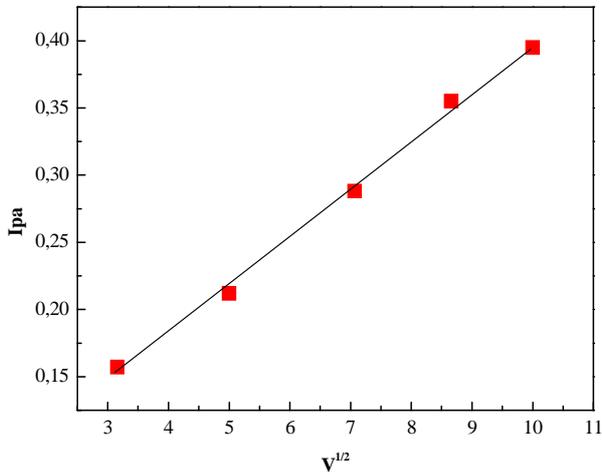


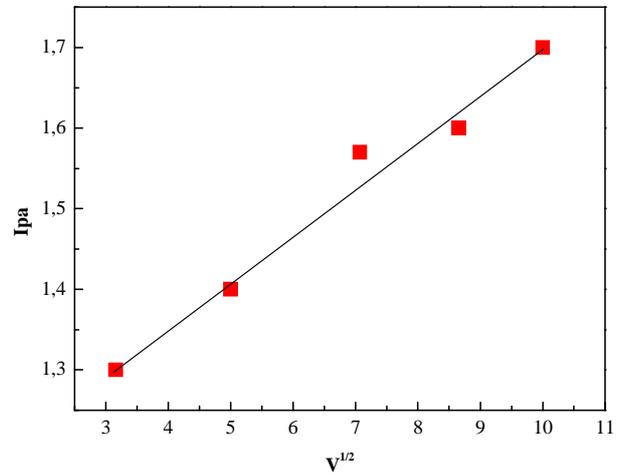
Figure VI-3: Evolution du voltammogrammes cycliques (A): du complexe Ni(II)-L₁ (10⁻³ M) enregistré entre +0.0 et -1.7 V/Ag/Ag⁺ et (B): du complexe Cu(II)-L₁ enregistré entre +0,2 et +0,7 V/ECS dans une solution d'acétonitrile contenant 0.1M TBAP en fonction de la vitesse de balayage $v = 10, 25, 50, 75, 100$ mV/s.

Pour les deux complexes, le courant de pic anodique évolue de façon linéaire en fonction des vitesses de balayage en passant par l'origine comme le montre la **figure VI-4** ci-dessous, cela implique que la réaction est un transfert de charge contrôlée par la diffusion. Dans ce cas, les potentiels de demi vague sont relativement stables en fonction de la

diminution de la vitesse de balayage (100 à 10 mV/s) en donnant $E_{1/2} = +405$ mV/ECS pour le système Cu(III)/Cu(II) et $= -1,24$ V/Ag/Ag⁺ pour le système Ni(II)/Ni(I) (**Figure VI-3**).



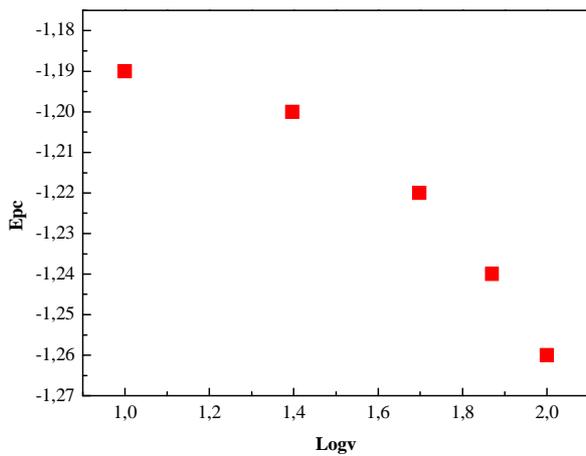
Ni(II)/Ni(I)



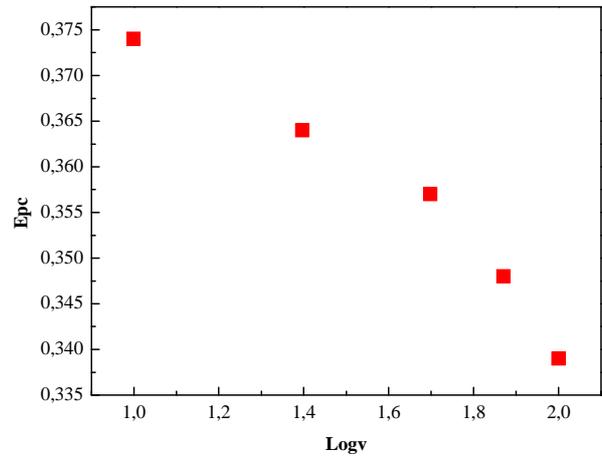
Cu(III)/Cu(II)

Figure VI-4: Evolution des courants anodiques I_{pa} en fonction de $v^{1/2}$.

Le tracé des potentiels des pics cathodiques en fonction du logarithme de la vitesse de balayage des deux complexes de nickel et de cuivre ($E_{pc}=f(\text{Log}v)$) est une courbe, on a affaire à un processus semi-rapide.



Ni(II)/Ni(I)



Cu(III)/Cu(II)

Figure VI-5: Evolution des potentiels des pics anodiques E_{pc} en fonction de $\text{Log}v$.

III. CROISSANCE DES FILMS DE POLYPYRROLE ET ÉLECTRODES MODIFIÉES

L'objectif est la réalisation d'électrodes modifiées portant les sites rédox [Ni-base de Schiff] et [Cu-base de Schiff], la voie choisie étant la polymérisation électrochimique du pyrrole auxquels le complexe métallique est lié. La base de Schiff est reliée au pyrrole (site N) par une chaîne aliphatique comprend trois carbone greffé sur l'atome d'oxygène. La longueur de cette chaîne aliphatique joue un rôle important dans l'obtention des dépôts. Les films obtenus par électropolymérisation ont été caractérisés par analyse électrochimique et microscopie électronique.

III.1. Electrodeposition de films de polypyrrole sur carbone vitreux (Choix des supports (substrats) d'électrode pour l'électrodeposition des films de polypyrrole)

Nous avons choisi de travailler sur deux supports le carbone vitreux et le platine, qui ne montrent pas d'interférences analytiques des systèmes étudiés et déposés à la surface du matériau d'électrode. De même, les électrodes OIE ont l'avantage d'être transparentes dans le domaine UV-Visible, ce qui permet de réaliser des mesures électrochimiques, spectroscopiques ou encore morphologiques.

III.2. Électropolymérisation du complexe Ni(II)-L₁

III.2.1. Formation des électrodes modifiées

L'électropolymérisation du Ni(II)-L₁ a été réalisée par balayage successive de potentiel entre -0,3 V et +0,8 V/Ag/Ag⁺. Cette gamme de potentiels permet d'une part de travailler aux faibles concentrations (+0,8V) en d'autre termes au pied de la vague d'oxydation du pyrrole afin d'éviter la suroxydation des films de polypyrrole formés et d'autres part de réduire (-0,3V) les protons résultant de la polymérisation. Ainsi, on observe un accroissement très important de l'intensité des pics correspondant à l'oxydation du polypyrrole. Ceci démontre la formation à la surface de l'électrode, d'un film de polypyrrole fonctionnalisé. En effet, la formation de ces films conduit à une augmentation de la concentration locale en espèce rédox d'où l'augmentation de l'intensité des pics. La formation du film est aussi confirmée par la

libération de protons au cours de la polymérisation dont la réduction intervient aux environs -0,3V. La polymérisation du pyrrole est observée à $E_{pa} = +0,7$ V.

La présence d'un film de polymère contenant le pyrrole est attesté par le tracé des voltammogrammes d'une électrode modifiée placée dans une solution exempt du monomère. Par exemple, la **figure VI-6** montre une surface d'électrode de carbone vitreux modifiée par 10 cycles successifs effectués à une vitesse de balayage de 10 mV/s sur les deux types d'électrode de travail. Le voltammogramme résultant affiche toujours les mêmes vagues rédox après avoir été rincé abondamment avec l'acétonitrile et transféré dans une solution d'électrolyte exempt de monomère.

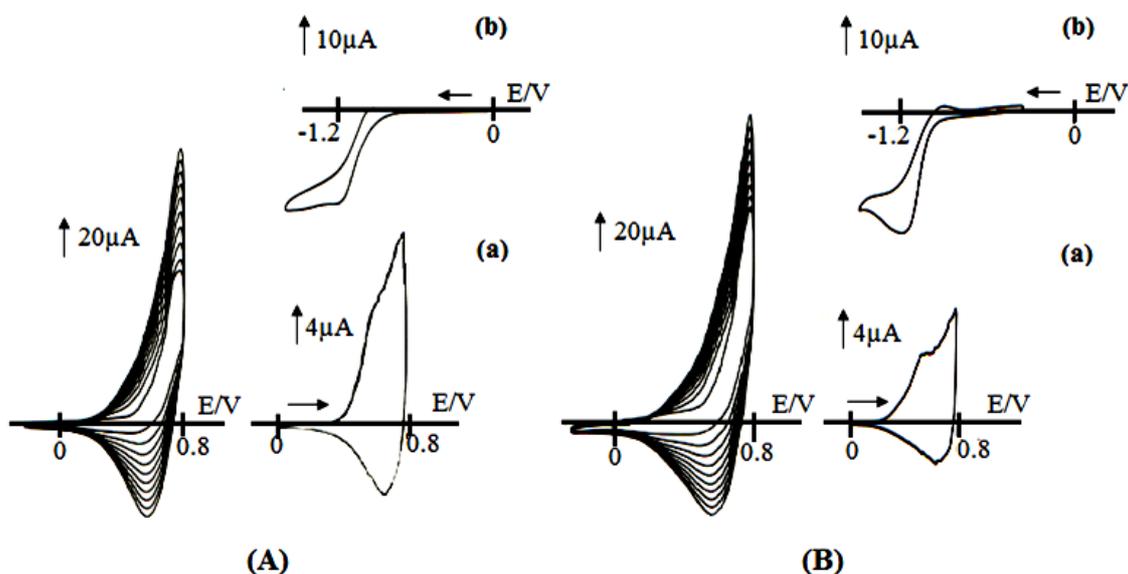


Figure VI-6: *Formation, par électropolymérisation, d'un film de pyrrole-[Ni(II)-L₁]. Electrode de carbone vitreux (A) et de platine (B), milieu: acétonitrile + TBAP 0,1M; ($v = 10$ mV/s); (a) et (b): les deux systèmes de pyrrole et de Ni(II)/Ni(I) respectivement tracés dans une solution électrolytique exempt du monomère.*

Comme déjà signalé, l'efficacité de la polymérisation a été investiguée sur deux types d'électrode de travail, le carbone vitreux et le platine et ce, en faisant varier un certain nombre de paramètres tels que les valeurs des potentiels des deux systèmes du polypyrrole et celui de nickel ainsi que le nombre de cycles et la vitesse de balayage utilisée.

Ainsi, plusieurs électrodes modifiées ont été élaborées par cyclage successifs entre -0,3 à +0,8 V/ (Ag/Ag^+) en faisant varier le nombre de cycle. Cependant, toutes les électrodes modifiées que nous avons préparé à partir 1, 5, 10, 25, 50, 75 cycles ont été obtenues dans les mêmes conditions expérimentales comme mentionné ci-dessus.

Figure VI-7 représente la variation de valeurs des potentiels pour le polypyrrole et le système rédox de nickel en fonction nombre de cycle. Les valeurs de séparation des pics (ΔE_p) sont pratiquement stables et reproductibles pour le système polypyrrole quelle que soit la nature du matériau utilisé (Pt ou CV). Néanmoins, une meilleure reproductibilité a été observée pour le système de nickel sur la surface de carbone vitreux. Les caractéristiques électrochimiques des électrodes modifiées en phase solide sont rassemblées dans le **tableau VI-1** suivant.

Tableau VI-1: Caractéristiques électrochimiques de Ni(II)-L₁ des électrodes modifiées en phase solide.

Les électrodes modifiées			Poly(Ni(II)-L ₁)/CV				Poly(Ni(II)-L ₁)/Pt			
			10 ^b	25 ^b	50 ^b	75 ^b	10 ^b	25 ^b	50 ^b	75 ^b
$E_{1/2}^a$ (mV)	10(mV/s)	PPy	660	700	670	630	680	660	670	660
		Ni ^{II} /Ni ^I	1140	1150	1170	1150	1250	1220	1090	1000
	100(mV/s)	PPy	670	680	700	690	690	690	680	670
		Ni ^{II} /Ni ^I	1150	1230	1250	1190	1210	1230	1180	1060

$$^a E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc})/2. \quad ^b \text{Nombre de cycles}$$

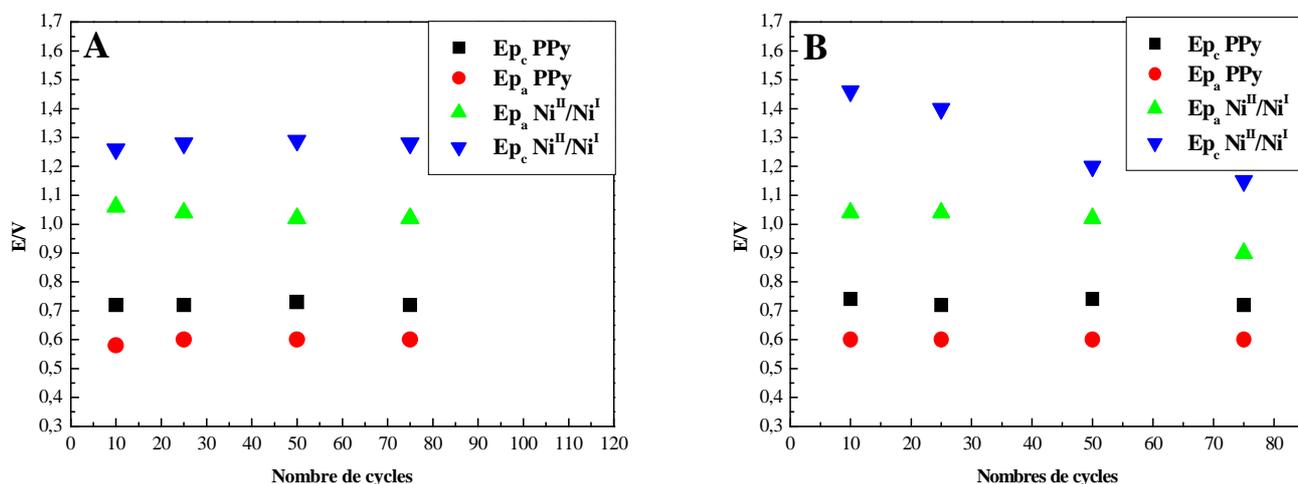


Figure VI-7: La variation des valeurs de E_p pour les deux systèmes le polypyrrole et le nickel en fonction du nombre de cycles, (A) carbone vitreux et (B) électrode de platine.

La **figure VI-8** représente le rendement faradique de l'électropolymérisation. Cela a été déterminé en divisant la charge enregistrée sous les vagues de l'oxydation du complexe Ni(II)

(Polypyrrole + Ni) par rapport à la charge passée lors de l'électrolyse à potentiel contrôlé et en multipliant par 5,66 [15]. En effet, le processus d'électropolymérisation nécessite 4,66 électrons par monomère de nickel (2,33 électrons par groupe de pyrrole plus un électron pour l'oxydation de Ni(II) en Ni(III)). Le rendement de polymérisation diminue rapidement lorsque le nombre de cycle augmente. Cela peut être dû à un transfert d'électrons moins efficace à travers le film de polymère qui devient de plus en plus épais quand le nombre de cycles augmente.

Ces résultats montrent que le rendement de la polymérisation du pyrrole diminue très rapidement de 73 % (1 cycle) à 15 % (10 cycles). Cela a été observé pour les deux types de matériaux d'électrodes employées (carbone vitreux et platine) comme il est présenté sur la **figure VI-8**. Ensuite, cette décroissance est plus lente jusqu'à atteindre des rendements inférieurs à 10 % pour un cyclage >50 cycles comme on peut le constater sur la même figure. Aussi, le rendement de polymérisation semble être légèrement plus élevé sur électrode de carbone vitreux que sur celle de platine.

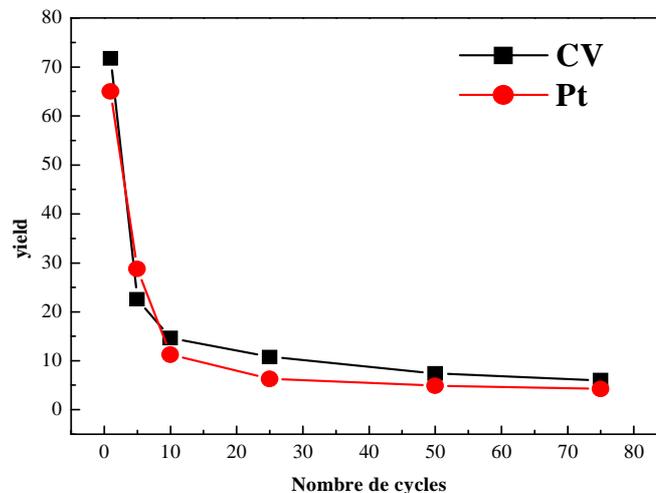


Figure VI-8: Représentation graphique du rendement en fonction de nombres de cycles:

(■) sur la surface de l'électrode CV, (●) sur la surface de l'électrode Pt.

En ce qui concerne la variation du recouvrement de l'électrode en polypyrrole Γ_{ppv} en fonction du nombre de cycles, une augmentation linéaire est observée mais avec une plus forte pente pour l'électrode de carbone vitreux par rapport à celui de platine, comme est illustré dans la **figure VI-9** alors qu'une augmentation non linéaire a été observé pour la quantité du nickel Γ_{Ni} électrodéposé sur les deux électrodes [16].

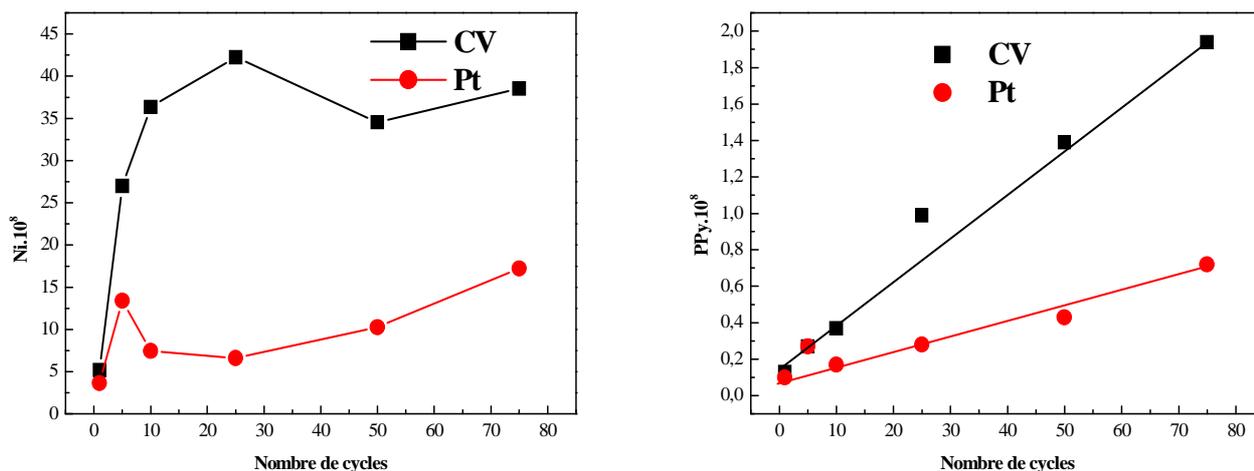


Figure VI-9: B) Evolution du Γ_{PPy} en fonction du nombre de cycles: (■) sur CV, (●) sur Pt; C) Evolution du Γ_{Ni} en fonction du nombre de cycles: (■) sur CV, (●) sur Pt

L'influence de la vitesse de balayage sur l'efficacité de polymérisation a été également étudiée. La **figure VI-10** représente la charge intégrée obtenue après 10, 25, 50 ou 75 cycles effectués à différentes vitesses de balayage. Comme prévu, la meilleure électro-polymérisation a été obtenue pour la vitesse de balayage la plus faible puisque la polymérisation a eu plus de temps pour se produire.

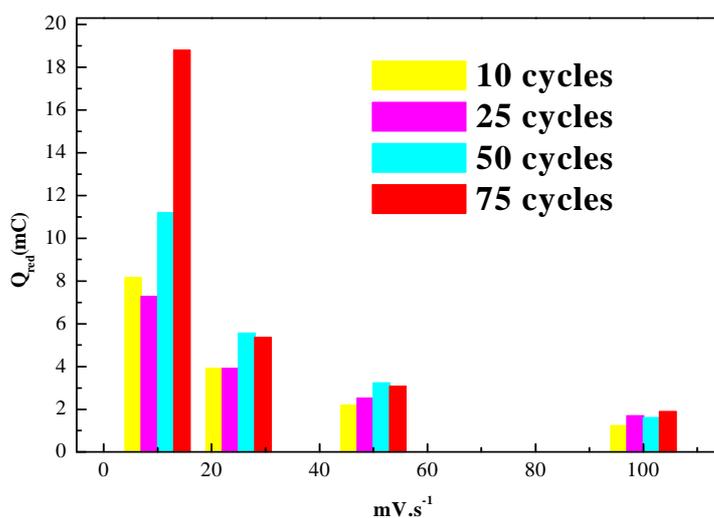


Figure VI-10: Evolution de la quantité de la charge en fonction de la vitesse de balayage pour différent nombre de cycle (Sur l'électrode de Pt).

III.2.2. Perméabilité des films poly-[Ni(II)-L₁]

Le groupe ferrocène a été choisi en raison de sa stabilité chimique et de ses caractéristiques rédox très sensibles aux contraintes stériques et électriques dans son environnement. De cet effet, la perméabilité du film de poly-[Ni(II)-L₁] vis-à-vis du ferrocène a été examinée dans l'acétonitrile. Pour cette étude, une électrode de carbone vitreux a été modifiée tout d'abord en effectuant 10 cycle entre -0,3 et + 0,8V. L'électrode modifiée était alors trempée pendant deux heures dans une solution contenant du ferrocène (10⁻³ M). Celle-ci a été ensuite transférée dans une autre cellule électrochimique ne contenant que la solution électrolytique support. Comme le montre la **figure VI-11** et comme déjà signalé pour un polymère similaire [17], la vague réversible du système Fc/ Fc⁺ peut être détectée en indiquant une diffusion importante du ferrocène à travers le film polymérique déposé à la surface de l'électrode. Toutefois, le taux de recouvrement du ferrocène incorporé sur cette électrode modifiée a été estimé à $\Gamma_{\text{ferrocène}} = 8,12 \times 10^{-8} \text{ mol/cm}^2$ à faible vitesse de balayage de 10 mV/s. Il a aussi été démontré que la présence du ferrocène au cœur de ce film induit des changements dans le voltammogramme de système d'oxydoréduction Ni(III)/Ni(II) par conséquent, une augmentation substantielle des courants des pics *ipa* et *ipc* de ce système d'oxydoréduction montrant probablement un effet électrocatalytique.

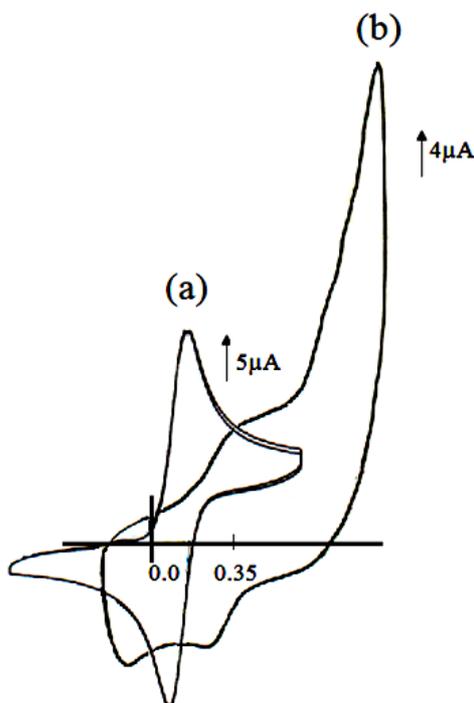


Figure VI-11: Voltammogrammes cycliques du ferrocène (10⁻³M) dans l'acétonitrile / TBAP (0,1 M) ($v = 100 \text{ mV/s}$) à: (a) une électrode de carbone vitreux nu et: à (b) un poly-[Ni(II)-L₁].

III.2.3. Stabilité électrochimique des électrodes modifiées

Essentiellement, la stabilité de ces électrodes modifiées a été étudiée afin de contrôler s'il y a une perte dans les intensités de courant du système rédox Ni(II)/Ni(I) ou non. Cette stabilité a été estimée à l'aide de voltammétrie cyclique par cyclage successifs sur la plage de potentiels entre -0,5 et -1,7 V Ag/Ag⁺ contenant le couple Ni(II)/Ni(I). Cette expérience a été réalisée dans une solution d'acétonitrile 0,1 M TBAP avec une électrode modifiée préparée par 75 cycles (Pt électrodes). En effet, la perte de signal a été réellement observée. Par exemple, après 40 cycles, la perte du signal a été estimée à 10 %. Dans ce cas, ce processus est ensuite stabilisé à atteindre rapidement un régime stationnaire, quel que soit le nombre de cycle accompli les 250 cycles. (Figure VI-12)

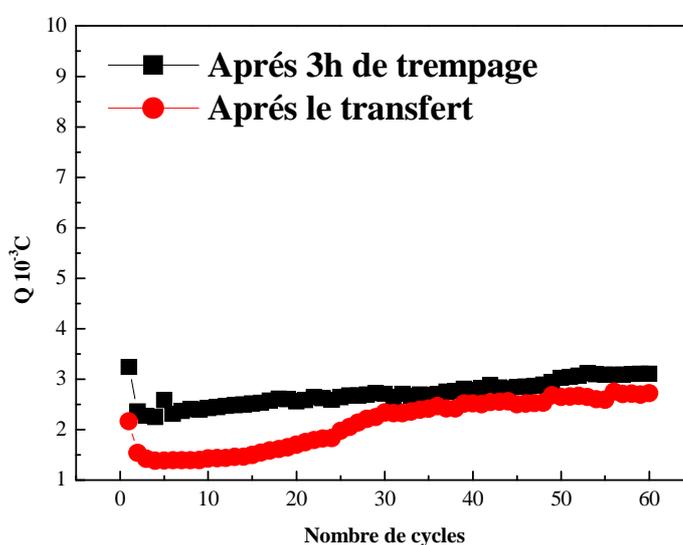


Figure VI-12: $Q \cdot 10^{-3} \text{ C}$ en fonction du nombre de cycles pour le monomère Ni(II)-L₁.

III.3. Électropolymérisation du complexe Cu(II)-L₁

Figure VI-13 montre l'évolution de la voltammogrammes cycliques du complexe Cu(II)-L₁ dans une solution d'acétonitrile. Pendant le cyclage successive entre -0,1 et +1,1 V, l'oxydation anodique du monomère est observée seulement durant les premiers balayages puisque les analyses suivantes montrent une diminution évidente des intensités des pics et cela est du, probablement, à un effet électrocatalytique de cuivre conduisant à une suroxydation des films polypyrrole. Sur la même figure, l'électropolymérisation du Cu(II)-L₁ a été réalisée par cyclage répétitif du potentiel entre +0,6 et -1,7 V à 100 mV/s. L'accumulation du film poly-[Cu(II)-L₁] peut être suivie par une augmentation des courants des pics au fur et à

mesure que le nombre de cycle augmente produisant un film électroactif à la surface de l'électrode. Ainsi, les épaisseurs des différents films peuvent être obtenues en contrôlant le nombre de cycle. Ces expériences ont été effectuées dans la solution d'acétonitrile 10^{-1} M TBAP et 10^{-3} M de **Cu(II)-L₁** sur une électrode de carbone vitreux afin de préparer les films de poly-[**Cu(II)-L₁**] (**Figure VI-13**).

En outre, des films de poly-[**Cu(II)-L₁**] ont été réalisés aussi de la même manière sur ITO, ces électrodes ont été rincées abondamment avec de l'eau bi-distillée, puis avec de l'acétonitrile et immédiatement transféré à une autre solution électrolytique fraîche de CH₃CN ne contenant pas le monomère. Ainsi, le poly-[**Cu(II)-L₁**]/OIE obtenu a été identifié par voltammétrie cyclique donnant le système caractéristique poly-[**Cu(II)-L₁**]/OIE attestant la présence de films de poly-[**Cu(II)-L₁**] électrodéposés. Ainsi, la quantité de charge a été aussi estimée à l'aide de l'équation de Faraday, $Q_{\text{poly-Cu(II)-L}_1} = 1,747\text{mC}$.

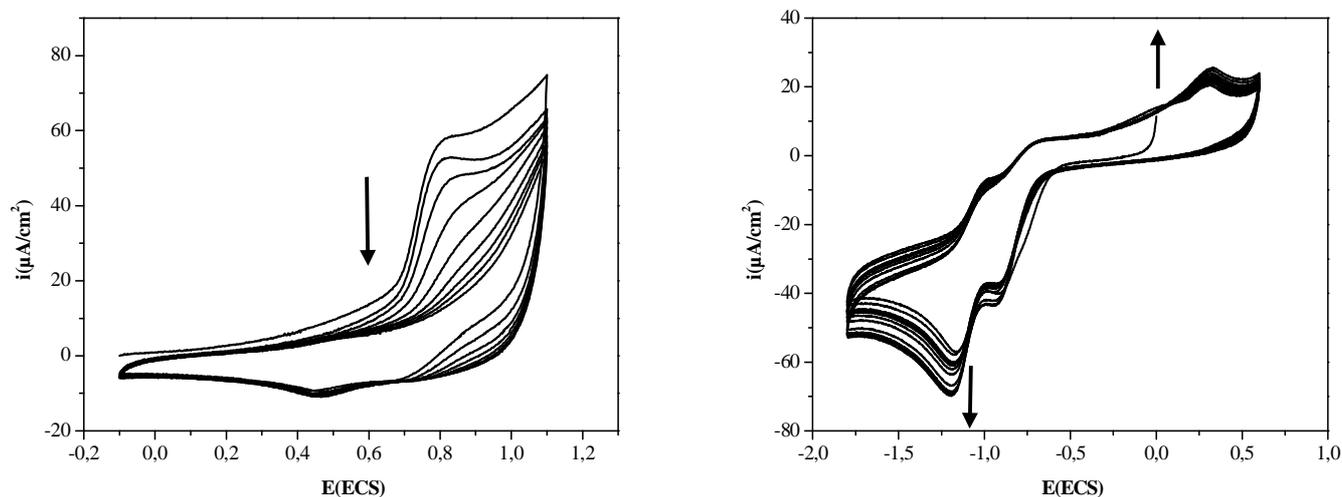


Figure VI-13: Formation, par électropolymérisation, d'un film de poly-[Cu(II)-L₁].
Electrode de carbone vitreux: (a) entre -0,1V et 1,1V (b) entre +0,6V et -1,7V.

IV. APPLICATIONS DES ÉLECTRODES MODIFIÉES

IV.1. La réduction du CO₂ électrocatalysée par des complexes poly-pyrroliques de métaux de transition

Nous avons évoqué dans la première partie de cette thèse le fait que les complexes métalliques contenant des unités pyrroliques pouvaient constituer d'excellents catalyseurs moléculaires, par exemple dans la réduction électrocatalytique du CO₂, en particulier lorsque ces complexes sont englobés dans des EM. Ainsi, dans cette étude nous nous sommes

intéressés aux propriétés électrocatalytiques vis-à-vis de la réduction du CO₂ des EM contenant les complexes de Ni et de Cu.

IV.1.1. Application des EM à la réduction électrocatalytique du CO₂

L'électroréduction directe du dioxyde de carbone requiert une consommation d'énergie considérable en raison de sa forte surtension sur la majorité des matériaux d'électrode. Cette surtension a motivé ces dernières années la recherche de médiateurs moléculaires capables de catalyser la réduction du CO₂ à des potentiels moins négatifs [18]. C. L. Bailey et coll. ont montré que les électrodes modifiées par les films polymères issus de l'oxydation du complexe de Nickel permettaient la réduction électrocatalytique du CO₂ [19] à un potentiel inférieur (-1,85 V/ECS) à celui nécessaire avec une électrode de carbone vitreux (<-2,0 V/ECS). Cette électrocatalyse a été réalisée dans l'acetonitrile. Il a été montré que le CO₂ était dans ces conditions réduit en ion formiate HCO₂⁻. Cependant ces auteurs ne donnent aucune information concernant le rendement (électrique et chimique) de la réaction ou la stabilité du catalyseur. Quant au mécanisme impliqué, ils ont suggéré que le complexe était capable de coordonner la molécule de CO₂ et d'agir comme transporteur d'électrons. Il est intéressant de connaître l'activité catalytique des complexes mononucléaires seuls ou en mélanges vis-à-vis de l'électrocatalyse de réduction du CO₂.

a. Ni(II)-L₁

La **figure VI-14** suivante présente les courbes de voltammétrie cyclique en région cathodique d'une EM CV/poly-[Ni(II)-L₁] dans une solution de CH₃CN 0,1 M en TBAP saturée en azote et saturée en dioxyde de carbone. En présence de CO₂, on observe une forte augmentation du courant cathodique au potentiel du couple Ni(II)/Ni(I), ainsi que la suppression du pic anodique correspondant et un déplacement vers les potentiels positifs du pic cathodique (0,012V). Ce comportement indique que le film de poly-[Ni(II)-L₁] a une activité électrocatalytique au potentiel du système Ni(II)/Ni(I) vis-à-vis de la réduction du CO₂. Il est à noter que lorsque l'EM est à nouveau balayée en absence de CO₂, la courbe de voltammétrie cyclique est alors identique à celle enregistrée initialement, démontrant que le système Ni(II)/Ni(I) n'est pas altéré par la réduction du CO₂. Les films de Ni(II)-L₁ ont été efficaces pour la réduction électrocatalytique de dioxyde de carbone. La grande amélioration dans le courant observé sous une atmosphère de CO₂ est compatible avec un procédé catalytique avec $ipc(CO_2)/ipc(N_2) = 2,41$.

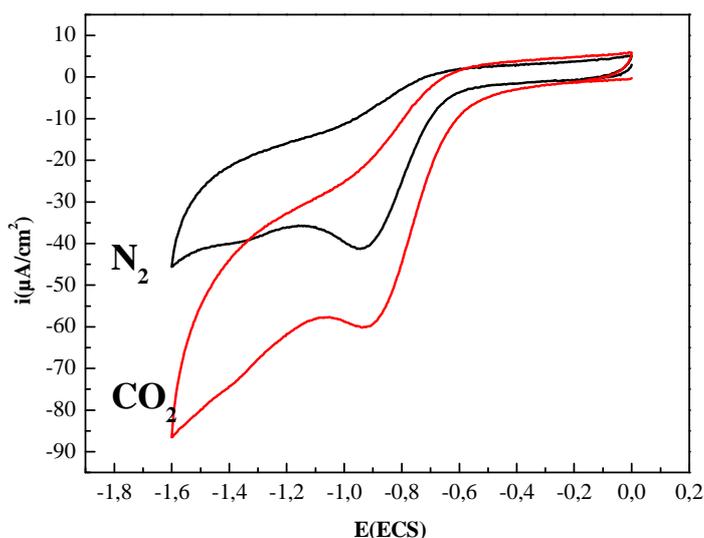


Figure VI-14: Courbes de voltammétrie cyclique d'une EM de Ni(II)-L₁ dans CH₃CN 0,1M en TBAP saturée en azote (—) et après saturée en CO₂ (—) ($v=0,1$ V/s).

En conclusion, il apparaît que d'autres expérimentations sont nécessaires pour confirmer que l'on a bien une électrocatalyse de la réduction du CO₂ avec en particulier l'identification des produits finaux de réduction.

b. Cu(II)-L₁

Les voltammogrammes cycliques de CV-électrode modifiée par électrodéposition de films de poly-[Cu(II)-L₁] dans des solutions d'acétonitrile (CH₃CN) sont présentés en **figure VI-15** en présence et en absence du CO₂. Le voltammogramme enregistré sous atmosphère de N₂ montre seulement un pic à -1,1V, qui semble être quasi réversible et par conséquent, il est attribuable au système rédox Cu(II)/Cu(I). En revanche, des changements drastiques sont observés lorsque N₂ est remplacé par l'atmosphère de CO₂.

Sous atmosphère de CO₂, le Epc du système rédox Cu(II)/Cu(I) s'affiche à -0,940 V au lieu -1,100 V/ECS sous atmosphère de d'azote. Le déplacement du potentiel de la vague de réduction de dioxyde de carbone aux potentiels moins cathodiques est compatible avec la présence d'un processus électrocatalytique, induisant 160 mV comme gain du potentiel associé à un effet électrocatalytique actuel figuré par le rapport $i_{pc}(\text{CO}_2)/i_{pc}(\text{N}_2)$ qui est égal à 3,28. L'importance de ce rapport permet de juger l'efficacité de la réaction électrocatalytique étudiée.

Cette famille de complexes présente aussi sous atmosphère de CO_2 au lieu d'un seul pic catalytique, il y a deux pics (**figure VI-15**), un pic du potentiel très proche de Cu(II)/Cu(I) tandis que le deuxième n'apparaît qu'à des valeurs du potentiel plus négatives. Ainsi, nous avons attribué ce processus à la réduction du CO_2 par les centres de Cu^{2+} du complexe. Une réduction supplémentaire régénère le catalyseur et produit le monoxyde de carbone CO et/ou d'acide formique. Ces résultats peuvent être expliqués et résumés par le mécanisme suivant, illustré par la **figure VI-16** [20].

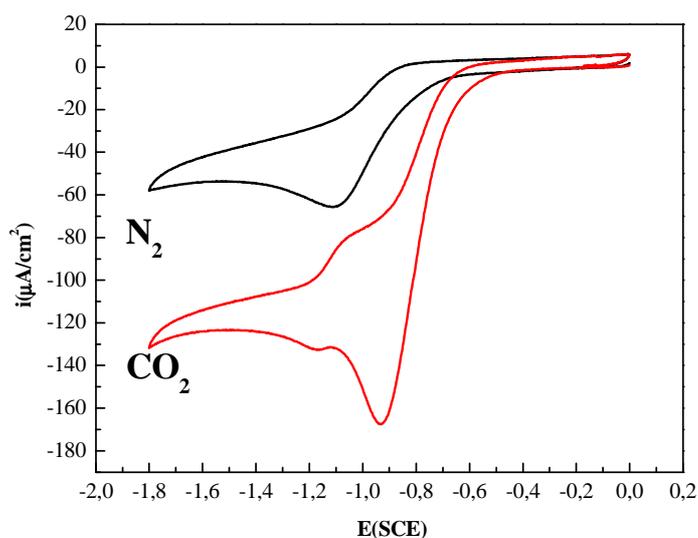


Figure VI-15: Courbes de voltammétrie cyclique; $\nu=0,1$ V/s; d'une EM de Cu(II)-L_1 dans CH_3CN 0,1M en TBAP saturée en azote et saturée en CO_2 .

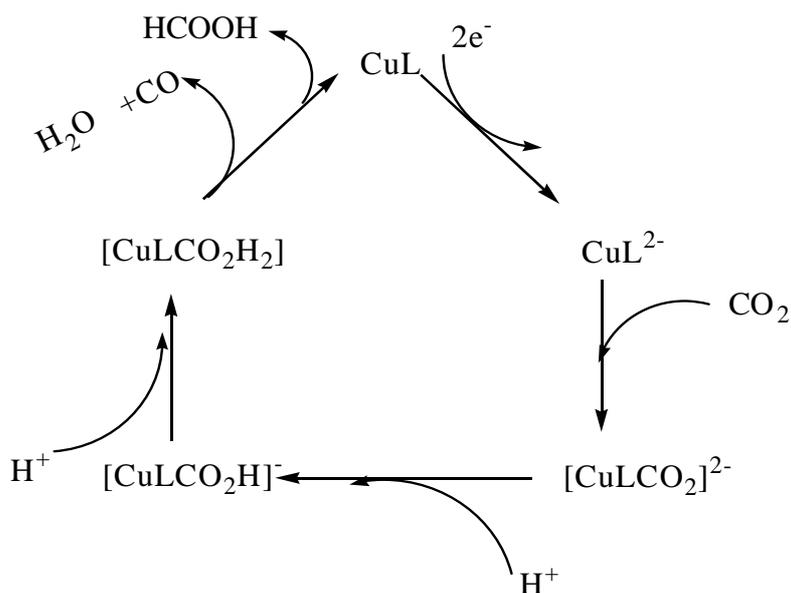


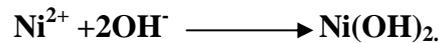
Figure VI-16: Cycle électrocatalytique proposé.

IV.2. L'oxydation des alcools

Notre objectif est de réaliser l'oxydation électrochimique des alcools pour les deux complexes de cuivre et de nickel dans un milieu alcalin.

IV.2.1. L'oxydation électrocatalytique du méthanol pour le complexe de nickel Ni(II)-L₁

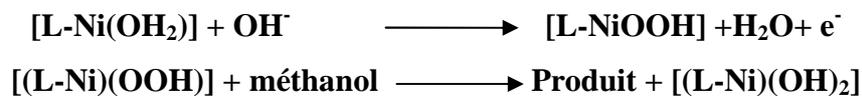
Le méthanol, l'éthanol, et l'isopropanol sont des alcools aliphatiques de chaîne courte qui peuvent s'oxyder sur des électrodes modifiées ou non contenant des ions de nickel dans un milieu alcalin. Ce milieu favorise la formation de l'hydroxyde de nickel qui amorce la réaction d'oxydation des alcools suivant l'équation suivante



On a examinée la réponse électrochimique de l'oxydation du méthanol par le complexe de nickel. La **figure VI-17** montre les voltammogrammes cycliques d'une électrode de carbone vitreux modifiée vitreux avec poly-Ni(II)-L₁ en présence et en absence de méthanol.

Dans ce cas, nous avons préalablement suroxydé le polypyrrole en vue d'éviter l'interférence des signaux du système rédox du nickel Ni(III)/Ni(II) et celui du polypyrrole. Ensuite, nous avons testé la mise en évidence de l'effet électrocatalytique de la réaction d'oxydation du méthanol sur cette EM. Il est clairement montré sur la figure ci-dessous l'exaltation du courant catalytique par rapport à celui du nickel de l'EM.

On peut dire donc que l'agent modificateur (Ni(II)-L₁) se trouvant à la surface de l'électrode joue le rôle d'un catalyseur vis-à-vis de l'oxydation du méthanol et ce, selon un mécanisme EC dont les réactions sont données ci-après :



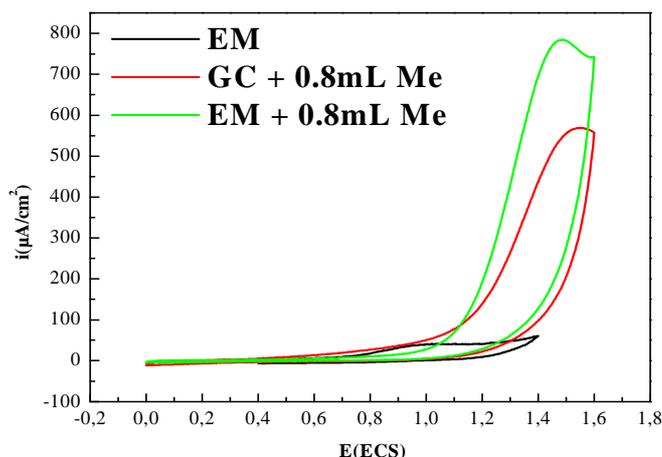


Figure VI-17: L'oxydation du méthanol avec le complexe de Ni(II)-L₁.

IV.2.2. L'oxydation électrocatalytique des alcools pour le complexe de cuivre Cu(II)-L₁

L'oxydation de l'alcool benzylique, isopropanol, éthanol et le méthanol a été réalisée à l'aide de complexes de cuivre(II) comme catalyseur. Les expériences électrochimiques ont confirmé la présence du comportement électrocatalytique pour les différents alcools indiqués ci-dessus comme on peut l'observer sur la **figure VI-18**.

Leur réaction d'électrooxydation a été réalisée à l'aide du **Cu(II)-L₁** comme sites catalytiques, dispersée uniformément sur la surface de l'électrode modifiée. À cette limite, des volumes allant de 10 μ l à 40 μ L s'ajoutèrent progressivement afin d'évaluer l'effet de la concentration en fonction de l'efficacité de la réaction d'électrooxydation. L'efficacité de cette réaction a été estimée à partir des valeurs de Q_{ox} (charge intégrée sous la vague d'oxydation), enregistrés à chaque concentration appliquée pour tous les alcools étudiés. Ainsi, cette **figure VI-18** représente les différentes efficacités obtenues en traçant les valeurs Q_{ox} en fonction des différents volumes d'alcools ajoutés [21].

Ce résultat nous a permis de conclure que la charge d'oxydation anodique augmente au fur et à mesure que la concentration d'alcool augmente. Ainsi, à des faibles concentrations de substrat, le processus d'oxydation électrocatalytique est principalement contrôlé par diffusion, dans ce cas, les molécules d'alcool diffusent facilement dans la totalité de l'électrode modifiée et, à des concentrations plus élevées, une augmentation significative du courant de pic (i_{pa}), exprimant une augmentation de l'activité électrocatalytique due à une interaction efficace entre la molécule d'alcool et les sites catalytiques disponibles de l'électrode modifiée. Ici, on a

observé que la densité de courant obtenue pour l'oxydation de l'alcool isopropylique s'est avérée pour être plus élevés que ceux de tous les autres alcools. Ce résultat peut s'expliquer par une augmentation significative de la densité électronique sur le carbone hydroxylé en raison de l'effet électrodonneur des deux groupes méthyles.

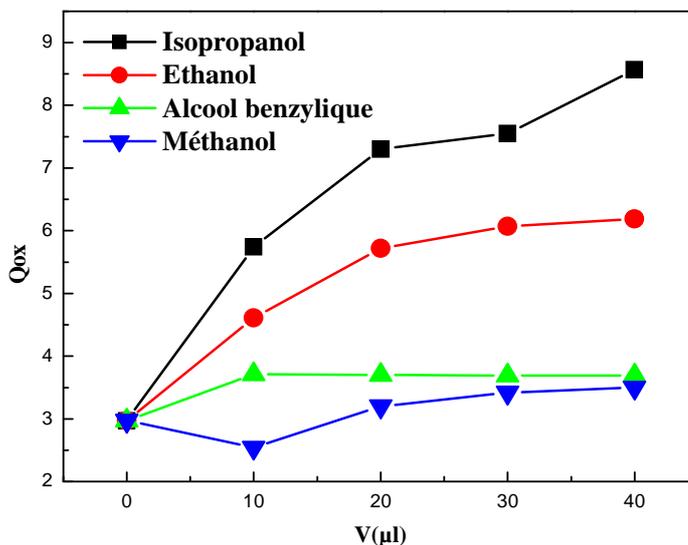


Figure VI-18: *L'oxydation des alcools de courtes chaînes (méthanol, éthanol, isopropanol et alcool benzylique) avec le complexe de Cu(II)-L₁ (effet de la concentration).*

IV.3. La réduction des halogénures d'alkyle

La réduction électrochimique des halogénoalcanes est irréversible et cinétiquement lente. Leurs réductions ont été l'objet de nombreuses études où les auteurs décrivent la possibilité de catalyser ces réactions par un réactif rédox. La réaction de transfert d'électrons en phase homogène entre des radicaux anions aromatiques et les halogénoalcanes a été lentement étudiée durant ces dernières années. Ces radicaux anions sont générés cathodiquement par réduction d'hydrocarbures aromatiques dans un système électrochimique approprié. Les films de poly-[Ni(II)-L₁] trouvés efficaces pour la réduction électrocatalytique d'iodobenzène. Les voltammogrammes cyclique d'une électrode de carbone vitreux, recouverte d'un film de poly-[Ni(II)-L₁] dans l'acétonitrile en présence et en absence d'iodobenzène sont indiquées dans la **figure VI-19**. La haute amélioration dans la réduction actuelle du centre métallique nickel en présence de l'iodobenzène est associable avec un procédé catalytique. En effet, cette augmentation de courant de pic ne peut pas être en raison

de la réduction directe de l'halogénure d'aryle qui a eu lieu à une valeur du potentielle plus négative dans ces conditions (-1,8 V/ECS).

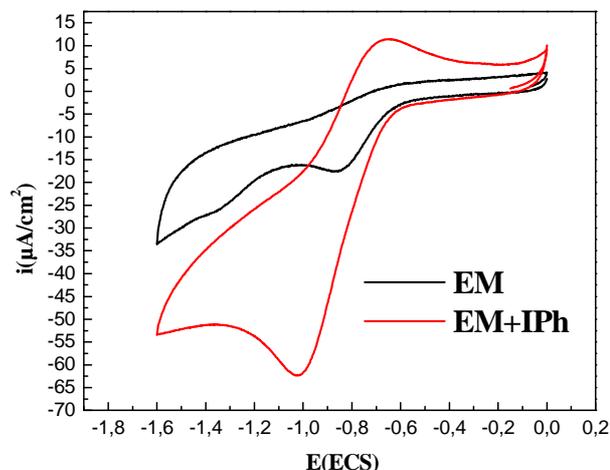


Figure VI-19: Les voltammogrammes cycliques d'une électrode modifiée de carbone vitreux avec un film de poly-[Ni(II)-L₁] dans l'acétonitrile + 0,1 M TBAP ($v = 100$ mV/s), en l'absence et la présence d'iodobenzène.

Selon le voltammogramme, on observe que ipc est fortement exalté par rapport à ipa d'où le rapport qui est évalué à $ipc/ipa=3,33$. L'importance d'un tel rapport serait plutôt en faveur d'un courant catalytique indiquant la présence des espèces Ni(I) qui n'ont pas eu encore le temps de réagir avec le composé iodé. Ainsi, à notre sens si ce voltammogramme avait été enregistré à faible vitesse de balayage, on aurait peut-être remarqué la disparition totale d' ipa indiquant la consommation totale des espèces Ni(I).

V. CARACTERISATION MORPHOLOGIQUE PAR MICROSCOPIE A FORCE ATOMIQUE (AFM)

V.1. Formation et caractérisation du polymère en microscopie à force atomique (AFM)

V.1.1. Préparations des plaques d'analyse pour la microscopie

Pour l'analyse des échantillons des complexes en AFM, il est nécessaire d'utiliser un support. Il y a deux raisons qui rendent le choix du support important. D'une part, la surface du support doit pouvoir fixer le polymère de pyrroles fonctionnalisés et d'autre part elle doit être assez plane pour pouvoir mesurer la topographie du polymère. Des plaques d'indium tin oxide ont été utilisées comme support pour déposer les échantillons. Les plaques de verre ont

sur leurs surfaces des petites aspérités de l'ordre du nanomètre, qui peuvent gêner l'interprétation des résultats. Pour éviter ce phénomène, il a été nécessaire de préparer ces plaques. Dans un premier temps, les plaques sont lavées dans l'eau distillée. Ensuite, les plaques sont rincées avec de l'acétone et l'acétonitrile pendant 5min. Des images en AFM ont été réalisées pour vérifier que le protocole de préparations des plaques mis en place donne une surface assez plane pour la suite des expériences. Les images sont représentées en dégradé de couleurs (foncé = bas et clair = haut).

V.2. Étude morphologique des nanostructures de Cu(II)-L₁

La microscopie à force atomique est un outil pertinent pour fournir des informations sur la topographie du substrat et la distribution des particules greffées sur le support. Les figures présentent différentes images (mode topographique) des nanoparticules de polypyrrole greffées sur des substrats de verre OIE. La microscopie à force atomique a alors été utilisée uniquement pour la réalisation de mesures quantitatives (distance inter-particules, tailles,...). La microscopie AFM a été employée pour étudier quantitativement la morphologie des surfaces du film de polypyrrole et la formation des nanostructures en 3D. Les images a), b), c) et d) de la **figure VI-20** ont été obtenues avec 1, 10, 30 et 50 cycles pour le complexe de cuivre. Après calcul, l'échantillon correspondant à l'image a) présente une rugosité Rms de 4,08 nm. Par contre les films observés après 30 cycles présentent des trous et crevasses avec des profondeurs comprises entre 60-120 nm (épaisseur des films généralement de l'ordre de 125 nm). De ce fait, la rugosité Rms pour 10 cycles atteint en moyenne la valeur de 9.91nm. Pour 50 cycles, l'image présente clairement des clusters de polypyrrole et il devient plus délicat de calculer une rugosité moyenne Ra et Rms. Néanmoins, la rugosité Rms pour 50 cycles est estimée à 98,95 nm. Sur la figure nous avons reporté la rugosité arithmétique moyenne (Ra) et la rugosité quadratique moyenne (Rms) mesurées sur des surfaces d'OIE ayant subi différents nombres de cycles. Cette rugosité moyenne est déterminée après calcul du plan moyen de la surface, opération qui est réalisée à partir du logiciel de pilotage et de traitement du microscope AFM.

Tableau VI-2: *La rugosité RMS et la rugosité arithmétique moyenne (Ra) pour différentes électrodes modifiées.*

Cu(II)-L ₁	1cycle	10cycle	30cycle	50cycle
Rugosité arithmétique (Ra)	1,9180	6,4787	58,6395	75,1424
Rugosité Rms (Rms)	4,0852	9,9197	94,3046	98,9501

Sur ces images, on peut clairement observer qu'il y a une augmentation significative des valeurs de rugosité et film épaisseur au fur et à mesure que le nombre d'analyses voltammétriques augmente. Une image typique d'AFM 3D est illustrée à la **figure VI-20**. De l'observation de l'image de l'AFM, il devient évident que les noyaux sont fabriqués avec différentes formes et tailles à la surface du substrat.

V.3. Étude morphologique des nanostructures de Ni(II)-L₁

La figure présente l'image AFM de la surface de l'électrode, obtenue après différents nombres de cyclages (1, 10, 30, 50 cycles) (**Figure VI-21**). Les résultats, présentés sur la figure, révèlent une évolution de la topographie de la surface selon le nombre de cyclage. La rugosité de surface diminue considérablement (le facteur Rms varie de 300 à 41). En effet, la rugosité du film augmente lorsque le nombre de cycles augmente. Cette étude montre clairement une modification de la surface par le polymère. Néanmoins, l'enrobage de l'électrode est apparu assez hétérogène. Aucune relation ne pourrait être trouvée entre la morphologie de la surface et le nombre d'analyses voltammétriques à l'exception de l'élargissement normal du noyau initial avec des scans supplémentaires.

Tableau VI-3: La rugosité RMS et la rugosité arithmétique moyenne (Ra) pour différentes électrodes modifiées.

Ni(II)-L ₁	1cycle	10cycle	30cycle	50cycle
Rugosité arithmétique (Ra)	32,6018	42,4537	134,5906	234,4684
Rugosité Rms (Rms)	41,4104	53,1978	169,7359	300,6093

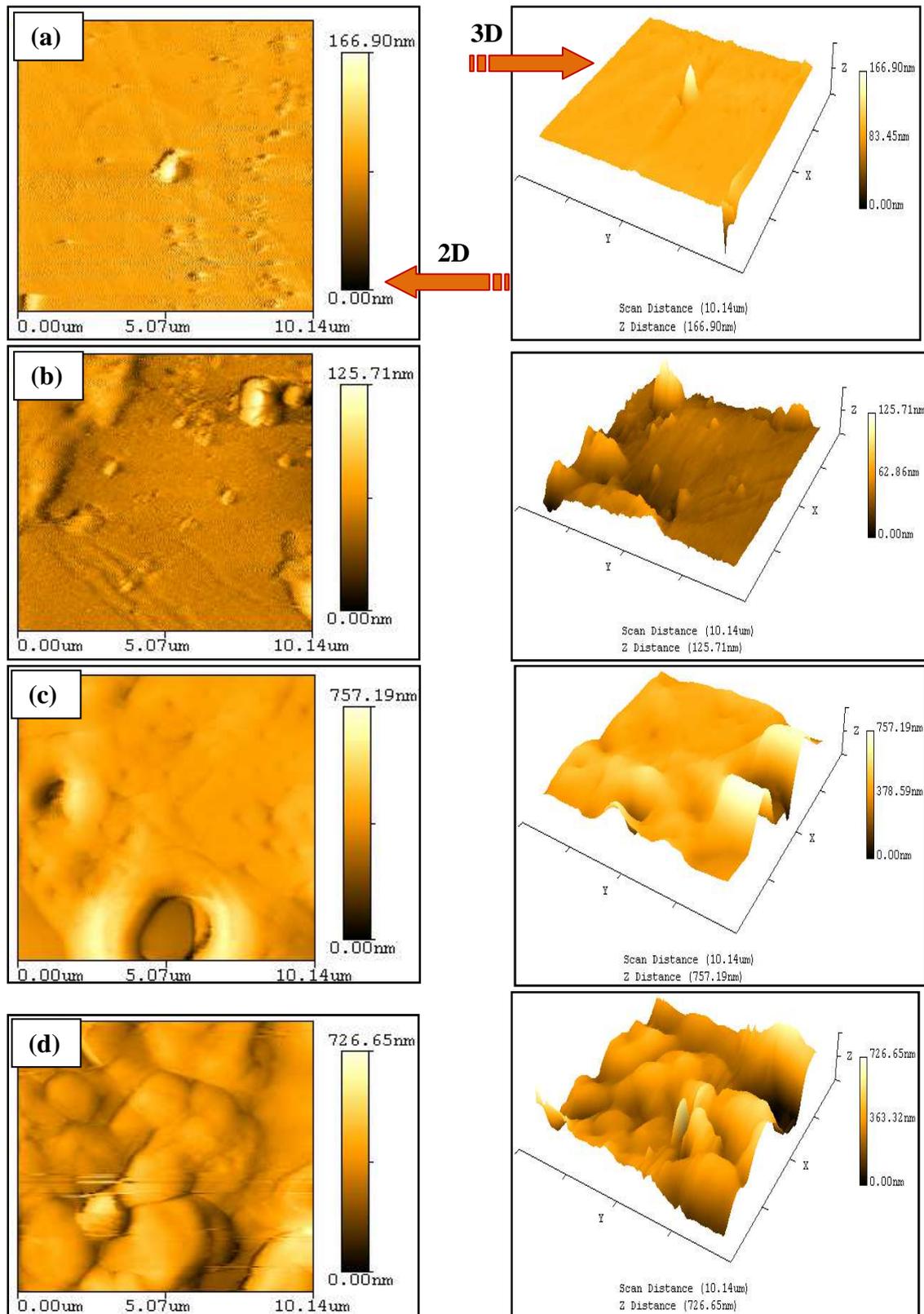


Figure VI-20: Images de substrats rugueux d'OIE-Poly-[Cu(II)-L₁] selon le nombre de cycles de polymérisation (a) 1 cycle, (b) 10 cycles (c) 30 cycles (d) 50 cycles.

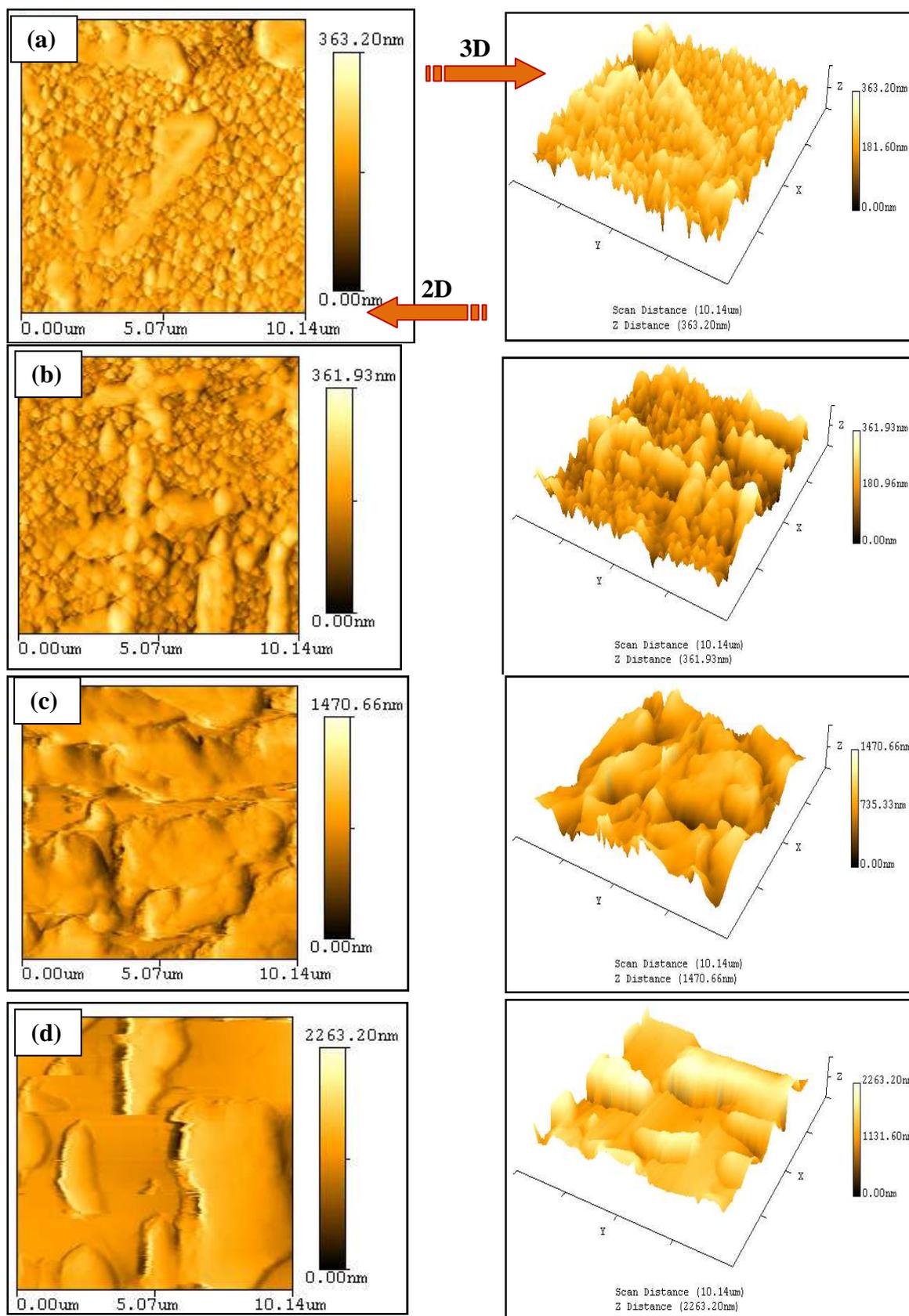


Figure VI-21: Images de substrats rugueux d'OIE-Poly-[Ni(II)-L₁] selon le nombre de cycles de polymérisation (a) 1 cycle, (b) 10 cycles (c) 30 cycles (d) 50 cycles.

VI. LA DIFFRACTION DES RAYONS-X (DRX)

VI.1. Diagramme de diffraction du film de polymère Ni(II)-L₁

Nous avons effectué la mesure de diffraction des rayons-X sur un seul échantillon. La **figure VI-20**, montre qualitativement l'état de surface de couches de polymère. Nous avons suivi l'évolution structurale des films de polymère (Ni-10cycles). Le spectre DRX sur poudres a été obtenu à température ambiante sur un Diffractomètre XPERTPRO X-ray (Siemens D5000). Le diffractomètre utilise un tube à anode de cuivre (CuK α radiation, $\lambda=1,54056\text{\AA}$). Nous avons enregistré le diagramme pour un intervalle de 2θ allant de $3,5^\circ$ à $71,55^\circ$ en utilisant une taille de pas de 0.05° . Le spectre obtenu est présentée sur la **figure VI-22**.

Les diffractogrammes de poudre sont enregistrés grâce à un programme qui donne un spectre $I = f(2\theta)$. Ceci permet d'obtenir les valeurs de $2\theta_{hkl}$ liées aux valeurs de d_{hkl} selon la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad \text{Avec:}$$

- **n**: l'ordre de diffraction ($n = 1$ pour le premier ordre),
- **λ** : la longueur d'onde du rayonnement X incident ($1,54056\text{\AA}$),
- **d_{hkl}** : la distance interréticulaire,
- **θ** : l'angle entre le rayonnement X incident et la perpendiculaire au plan de diffraction, soit l'angle de Bragg.

La **figure VI-22** montre la diffractogramme correspondante à un échantillon d'électrode OIE modifiés par un film de polymère (Ni(II)-L_{10cycles}) aux petits angles. Ce matériau affiche un pic large entre $2\theta = 18^\circ$ et $2\theta = 37^\circ$ indiquant la présence d'une phase solide du polypyrrole comme déjà rapportée dans la littérature pour des polymères conducteurs analogues [22,23]. En revanche, la diffraction des lignes à $2\theta = 8,49^\circ$; $30,55^\circ$ et $60,90^\circ$ indique la présence des particules du nickel. Les intensités élevées de ces pics par rapport aux bandes de polypyrrole peuvent être expliqués par la plus grande intensité de diffusion du centre métallique. Le pic caractéristique du substrat OIE a été observé clairement à un angle d'environ $50,94^\circ$.

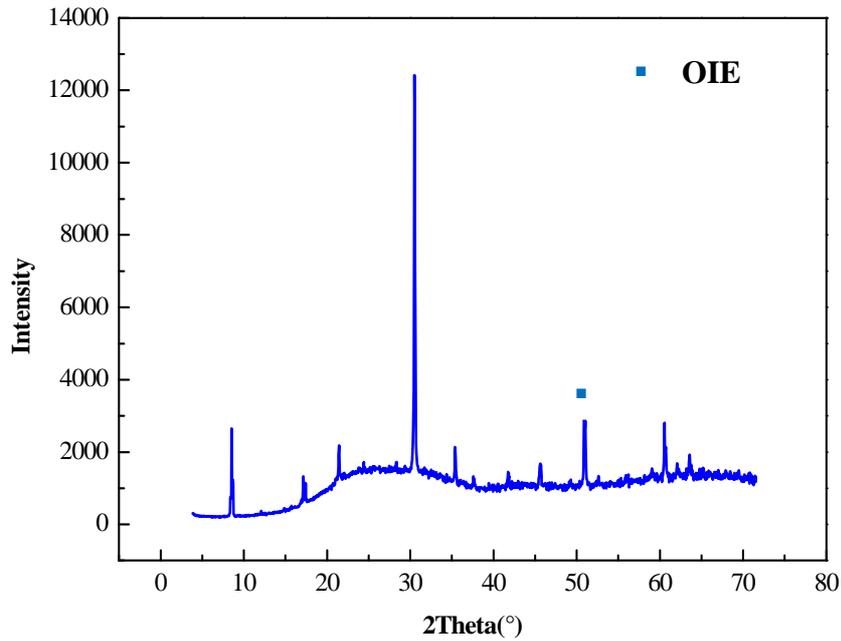


Figure VI-22: *Diagramme de diffraction des rayons-X du polymère Ni(II)-L₁/OIE.*

Conclusion

Nous avons remarqué, dans ce chapitre, que l'électropolymérisation du pyrrole fonctionnalisé par des complexes bases de Schiff tétradentates sur la surface d'électrode est une étape importante permettant de modifier les propriétés physiques et chimiques de la surface de l'électrode. Par conséquent, Il est important de prendre connaissance de ces effets en vue de normaliser l'élaboration d'électrodes modifiées permettant d'assurer une bonne reproductibilité et mieux comprendre les phénomènes de transport de charge et de matière dans les films électrodéposés sur de telles surfaces. Pour caractériser complètement ces films, il nous paraît nécessaire d'employer une multitude de techniques complémentaires car, les résultats récoltés par ces diverses techniques contribuent à l'établissement de relations entre les structures et les propriétés des matériaux élaborés.

Références bibliographiques du chapitre VI

- [1]: F. Bedioui, J. Devynck, C. Bied. Charreton, J. Mol. Catal. A: Chemical, **113** (1996) 3-11.
- [2]: G. Marchand, J. C. Pilard, J. Simonet, Tetrahedron Letters, **41** (2000) 883-885.
- [3]: J. Tarabek, E. Jahne, P. Rapta, D. Ferse, H. J. Adler, L. Dunsch, Russian. J. Electrochem., **42** (2006) 1169-1176.
- [4]: C. P. Horwitz, R. W. Murray, Mol. Cryst. Liq. Cryst., **160** (1988) 389-404.
- [5]: J. Heinze, Topics. Current. Chem., **152** (1990) 1-47.
- [6]: A. Merz, Topics. Current. Chem., **152** (1990) 49-90.
- [7]: D. R. Rolisson, Chem. Rev., **90** (1990) 867.
- [8]: L.V. Interrante, J. C. Bailar, J. Inorg. Chem., **3** (1964) 1339-1344.
- [9]: E. Cristopher, G. Dahm, D. Peters, Anal. Chem., **66** (1994) 3117-3123.
- [10]: A. R. Silva, C. Freire, B. de Castro, M. M. A. Freitas, J. L. Figueiredo, Micropor. Mesopor. Mat., **46** (2001) 211-221.
- [11]: A. Deronzier, J. C. Moutet, Accounts of Chem. Res., **22** (1989) 249-255.
- [12]: S. Naskar, S. Naskar, H. Mayer-Figge, W. S. Sheldrick, S. K. Chattopadhyay, Polyhedron, **30** (2011) 529-534.
- [13]: A. Deronzier, J. C. Moutet, Coord. Chem. Rev., **147** (1996) 339-371.
- [14]: S. Sreedaran, K. Shanmuga Bharathi, A. Kalilur Rahiman, L. Jagadish, V. Kaviyarasan, V. Narayanan, Polyhedron, **27** (2008) 2931-2938.
- [15]: Jean-François Roland, thèse de doctorat, U.J.F. Grenoble (1990).
- [16]: J. Losada, I. D. Peso, L. Beyer, Transit. Met. Chem., **25** (2000) 112-117.
- [17]: J. Losada, I. Del Peso, L. Beyer, Inorg. Chim. Acta., **321** (2001) 107-115.
- [18]: J-P. Collin, J-P. Sauvage, Coord. Chem. Rev., **93** (1989) 245-268.
- [19]: C. L. Bailey, R. D. Bereman, D. P. Rillema, R. Nowak. Inorg. Chim. Acta., **116** (1986) L45-L47
- [20]: M. Isaacs, J. C. Canales, M. J. Aguirre, G. Estiu, F. Caruso, G. Ferraudi, J. Costamagna, Inorg. Chim. Acta., **339** (2002) 224-232.
- [21]: K. L. Nagashree, M. F. Ahmed, J. Solid. State. Electrochem., **14** (2010) 2307-2320
- [22]: M. M. Ayad, J. Mater. Sci., **44** (2009) 6392-6397.
- [23]: D. Hodko, M. Gamboa-Aldeco, O. J. Murphy, J. Solid. State. Electrochem., **13** (2009) 1077-1089.

Conclusion générale

Schiff base complexes

CONCLUSION GÉNÉRALE

Le travail de recherche réalisé au cours de l'accomplissement de cette thèse est essentiellement focalisé sur la synthèse de nouveaux ligands bases de Schiff sur lesquelles sont fixés des résidus pyrroliques en vue d'élaborer des électrodes modifiées pour d'éventuelles applications en électrocatalyse supportée. Les conclusions que l'on peut tirer à partir des résultats obtenus peuvent être résumées comme suit:

De nouvelles structures de ligands bases de Schiff et les complexes de métaux de transition correspondants comme le Ni(II) et le Cu(II) ont pu être synthétisées et caractérisées au moyen de méthodes d'analyse physico-chimiques habituelles telles l'UV-Vis, IR-TF, RMN¹H et ¹³C ainsi que la spectrométrie de masse.

De tels ligands et complexes ont été étudiés par voltammétrie cyclique en vue d'investiguer leurs propriétés rédox et électrocatalytiques.

Ces matériaux moléculaires ont été exploités comme monomères renfermant des entités pyrroliques électropolymérisables. Ces ont pu être aisément polymérisés par oxydation anodique en générant des films de polypyrrole.

De tels matériaux à base de pyrrole et de complexes de métaux de transition ont permis d'accéder à des films de polypyrrole sur lesquels des fonctions pendantes (complexe de métaux de transition '3d') sont fixées par un greffage covalent pour des applications en électrocatalyse de réduction ou d'oxydation.

Des cristallisations de certains de nos composés ont pu être réalisées et analysées par diffraction de rayons-X. En effet, la structure du 6-[3'-(N-pyrrol)propoxy]-2-hydroxyacétophénone (**1b**) a été élucidée par une étude cristallographique.

Les monomères pyrroliques synthétisés ont été électrodéposés sur deux types de substrats le carbone vitreux et l'OIE.

Des études à caractère catalytique ont pu être aussi réalisées en utilisant les films de polypyrrole comme électrodes modifiées en catalyse hétérogène. Ainsi, la réduction électrocatalytique de l'oxygène moléculaire et du dioxyde de carbone ont été tentées.

Ces électrodes modifiées ont également montré une activité électrocatalytique intéressante vis-à-vis des alcools aliphatiques de courte chaîne.

Ces électrodes modifiées, électro-formées comme phase solides, ont bénéficiées d'un certain nombre de techniques d'analyse de surfaces telles que la microscopie à balayage électronique (MEB), l'EDX et la microscopie à force atomiques (AFM) et enfin la voltammétrie cyclique.

Les matrices polypyrrole porteuses de fonctions chélatantes comme celles des bases de Schiff et leurs complexes de métaux de transition constituent l'originalité de ce travail.

Perspectives

Les perspectives de développement pour ces matériaux demeurent relativement diverses et variées comme, par exemple, varier les conditions expérimentales de synthèse comme le montre le schéma suivant:

- Etendre l'étude à d'autres types de ligands base de Schiff tétradentes NNNN et NNSS et également aux bidentates ainsi qu'aux pentadentes. Ceci permettrait d'espérer l'élucidation de comportements électrocatalytiques de ce genre de complexes en vue de mieux comprendre le fonctionnement des processus biologiques en particulier ceux du cytochrome P-450.
- Aussi, utiliser ces électrodes modifiées contenant du Fer(III), Mn(III) ou Co(III) dans l'oxydation des hydrocarbures et l'époxydation des oléfines par l'action de l'oxygène moléculaire (Conception de mini-pilotes pour la fabrication de résines époxy 'colles').
- Des tests préliminaires ont pu démontrer des efficacités catalytiques de ces complexes vis-à-vis de la réduction des halogénures d'alkyles ainsi que pour l'oxydation des alcools (les deux types aliphatiques et aromatiques).
- Possibilité d'envisager des applications dans le domaine de cellules photovoltaïques ou bien l'utilisation de ces polymères comme inhibiteurs de corrosion.

Partie expérimentale

Schiff base complexes

PARTIE EXPÉRIMENTALE: Généralités- Méthodes d'analyse- Appareillages

I. Généralités

Toutes les réactions ont été effectuées sous atmosphère d'azote. Les réactifs et les produits de départ ont été achetés et utilisés tels que reçus du manufacturier ou avec purification selon des procédures standards. Les solvants ont été éliminés sous pression réduite avec un évaporateur rotatif, une trompe à eau créant le vide partiel. La température du bain d'eau était généralement entre 30°C et 70°C, à l'exception des cas où une température plus élevée était requise. Les solvants résiduels ont été éliminés sous pression réduite avec une pompe mécanique (<1.0 mmHg). Toutes les synthèses ont été effectuées sous atmosphère inerte d'azote.

I.2. Solvants et gaz

Les solvants pour les chromatographies ainsi que pour les extractions sont de qualité technique et sont distillés sur un agent desséchant avant emploi. Pour toutes les réactions sous atmosphère gazeuse, des solvants secs sont utilisés (qualité absolue). Les solvants utilisés pour les synthèses et les chromatographies ont uniquement été dégazés et saturés en azote avant utilisation, sauf indication contraire.

I.3. Produits de départ

Produits chimiques	Masse molaire (g/mol)	provenance
2.6-Dihydroxyacétophénone	152 ,15	Aldrich
2.5-Dihydroxyacétophénone	152 ,15	Aldrich
2.4-Dihydroxyacétophénone	152 ,15	Aldrich
Ethylènediamine	60	Sigma-Aldrich
Acétate de cuivre	199.65	Fluka
Acétate de nickel	248,86	Fluka

I.4. Solvants standards

Solvant	Abréviation	Provenance & qualité
Acétonitrile	CH ₃ CN	Fluka puriss; absolu
Dichlorométhane	CH ₂ Cl ₂	Fluka puriss; absolu
Diéthyléther	(CH ₃ CH ₂) ₂ O	Fluka puriss.
Diméthylformamide	DMF	Fluka puriss; absolu
Méthanol	CH ₃ OH	SDS purex p.a.
Ethanol	CH ₃ CH ₂ OH	Fluka puriss; absolu

II. Méthodes d'analyse et Appareillages

II.1. Chromatographie

Méthodes de choix pour la séparation des mélanges, la chromatographie prend une place de plus en plus importante dans la pratique en laboratoire [1]. Elle est une technique très puissante mais aussi considérablement complexe. Les séparations par chromatographie mettent en œuvre des techniques basées sur des propriétés physiques générales des molécules. La séparation des composants entraînés par la phase mobile résulte soit de leur adsorption successives sur la phase stationnaire; soit de leur solubilité différente dans chaque phase, soit de leurs volatilité.

i. Chromatographie sur couche mince (CCM)

Cette technique est régie par le phénomène d'adsorption, la phase stationnaire constitue d'une substance finement pulvérisé est étalé sur des supports plats, généralement en verre, avec une épaisseur de 0,1-2mm. Le mélange à fractionner est dessous dans un solvant convenable puis appliqué en un point (2-3 mm de diamètre) sur la couche mince à environ 1cm du bord. On prend en considération la vitesse relative de migration d'une substance donnée pour qui, on mesure la distance parcourue par cette substance par rapport à la vitesse de migration de l'éluant utilisé. Ainsi, on aura la valeur du facteur de rétention noté R_f qui est défini par la relation suivante:

$$R_f = \text{distance parcourue par la substance} / \text{distance parcourue par le front}$$

Les CCM sont effectuées au moyen de couches minces (0.2 mm d'épaisseur) avec gel de silice (indicateur de fluorescence) sur aluminium. Après élution dans le solvant donné, les plaques sont révélées par une lampe UV (254 nm).

ii. Colonnes flash chromatographiques

Cette technique a comme objectif de séparer des quantités de composés purs en termes de plusieurs gammes. La séparation des différents solutés, résulte dans un système approprié de la migration différentielle de « bandes » dans une colonne de phase stationnaire. Les séparations par chromatographie d'adsorption sur colonne dépendent des interactions entre la surface de l'adsorbant, les solutés et le solvant.

Les purifications par chromatographie sur colonne ont été effectuées sur gel de silice de type Kieselgel 60 (230-400).

II.2. Analyse physicochimiques

iii. Spectroscopie UV-Visible

L'adsorption de radiation UV par une molécule entraîne des transitions électroniques par le passage d'un électron d'une orbitale de basse énergie à une orbitale d'énergie plus élevée [2]. Le retour de cet état existe à l'état fondamental à lieu par la restitution de l'énergie totale absorbée. La raie correspondant à l'absorption maximale d'énergie est déterminée à partir du spectre UV-Vis et elle correspond également à la raie la plus large, et qui représente le maximum du signal en tant que surface de la raie.

Les spectres d'absorption UV-Visible ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre UNICAM UV 300 dans des cellules de précision en Quartz (10 mm), puis ont été exploités avec Excel à l'institut de génie des procédés de l'université Ferhat Abbas de Sétif-1.

iv. Spectroscopie infrarouge (IR-TF)

C'est une technique analytique simple et rapide permettant de déterminer la présence d'une grande diversité des groupes fonctionnels, elle exprime une multitude

d'interactions des radiations électromagnétiques avec les différentes parties de la molécule [3].

Les spectres infrarouges ont été enregistrés à l'aide d'un appareil PERKIN ELMER type SECTROM série IR-TF à transformée de Fourier en utilisant un mince film de produit sur une pastille de KBr et les liquides purs sous forme de film (sandwich) entre deux plaques de KBr. Les composés synthétisés sont analysés dans des pastilles. Les bandes d'absorption sont données en longueur d'onde entre 4000 et 400 cm^{-1} .

v. Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN)

En RMN, les environnements d'un noyau tel que le proton peuvent être considérées comme des petits aimants qui doivent s'aligner lorsqu'ils sont soumis un champ magnétique extérieur [4]. On peut dire que l'RMN est une méthode puissante pour résoudre les structures inconnues.

Les mesures RMN pour les spectres ^1H à 200 MHz, ^{13}C à 50 MHz sont effectuées avec un spectromètre BRUCKER (300 MHz) et les spectres ^1H à 400 MHz, ^{13}C à 100 MHz sont effectuées avec un spectromètre BRUCKER (300 MHz). La fréquence de mesure, le solvant ainsi que la température sont précisés entre parenthèses dans chaque cas. Les solvants deutérés proviennent des Cambridge Isotope Laboratoires. Le standard interne pour les spectres du proton (^1H): TMS ($\delta\text{H} = 0.00$ ppm) ou CHCl_3 ($\delta\text{H} = 7.26$ ppm); pour les spectres du carbone (^{13}C): CDCl_3 ($\delta\text{H} = 77.0$ ppm). Les spectres ^{13}C sont mesurés avec découplage large bande en proton. Les déplacements chimiques sont donnés en ppm. Pour permettre l'interprétation des spectres DEPT135, ils ont été mesurés lorsque cela s'avérait nécessaire.

vi. Spectroscopie de masse (MS)

La spectrométrie de masse est une technique d'analyse chimique permettant de détecter et d'identifier des molécules d'intérêt par mesure de leur masse mono isotopique. Son principe réside dans la séparation en phase gazeuse de molécules chargées (ions) en fonction de leur rapport masse/charge (m/z) [5].

Les mesures de spectroscopie de masse sont effectuées dans le laboratoire de spectrométrie de masse (école nationale supérieure de chimie de paris) sur un spectromètre Nermag RC 30-10 pour l'ionisation à impact électronique (EI) avec une énergie de 70 eV et ionisation chimique (DCI) avec l'ammoniac. Les pics sont donnés en m/e et leur intensité en pour-cent du pic de base. Les mesures par ionisation électro-spray (ESI) sont effectuées sur un appareil Finnigan LCQ. La valeur donnée correspond à la masse moyenne de l'ion mesuré précisé entre crochets.

vii. Analyse élémentaire (AE)

Analyse élémentaire, celle dans laquelle on ne s'occupe que du poids et de la nature des éléments chimiques ou corps simples.

Les analyses élémentaires ont été effectuées au Laboratoire de Chimie (OUAHEB LAHCENE Institut des Sciences Chimiques de Rennes, UMR 6226 CNRS, Université de Rennes 1, France).

II.3. La microscopie

La microscopie est un outil de choix pour étudier l'infiniment petit. Ainsi, le développement des nanotechnologies s'appuie sur le développement d'instruments de mesure. Ces nouvelles technologies permettent d'observer et de manipuler la matière à une échelle nanoscopique. La caractérisation des nouvelles structures a été faite en utilisant deux méthodes de microscopie: l'AFM et le MEB (ou SEM).

viii. La microscopie à force atomique (AFM)

Le microscope à balayage par effet tunnel, développé par G. Binnig et H. Rohrer au début des années 80, est le précurseur de l'AFM [6]. La microscopie à force atomique est un type de microscope à très haute résolution avec une sonde à balayage. La résolution de l'AFM est de l'ordre du nanomètre, c'est-à-dire 1000 fois plus petit que la limite de diffraction optique. Ainsi, l'AFM est l'un des principaux outils utilisés pour imager, mesurer et manipuler les matériaux au niveau nanoscopique.

L'état de surface des électrodes modifiées ont été étudiés avec microscopie à Force atomique en utilisant un Nanoscope AFM VEECO IIIa (Laser de 670 nm, Pacific Nanotechnology, AFM de Nano-RTM) à température ambiante.

ix. La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM: « Scanning Electronic Microscopy »)

Le MEB est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière capable de produire des images à haute résolution.

Les analyses ont été effectuées sur un ESCALAB 200R-VG Scientific Spectrometer, utilisant une source raie Al $KL_{2,3}$ (1486,6 eV). Centre de microscopie électronique à balayage et microanalyse CMEBA (OUAHEB LAHCENE Institut des Sciences Chimiques de Rennes, UMR 6226 CNRS, Université de Rennes 1, France).

II.4. Voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique permet de connaître le comportement rédox d'un système, en particulier dans le cas des composés de coordination. Cette technique consiste à mesurer le courant d'une électrode de travail en fonction d'une différence de potentiel variable imposée entre cette électrode et une électrode de référence [7].

les synthèses électrochimiques ont été réalisées à la température ambiante dans une cellule d'un compartiment en utilisant qu'un Voltalab de PGZ-301 couplée à un ordinateur équipé d'un logiciel (voltamaster 4) qui rend possible de choisir la technique électrochimique et de fixer les paramètres souhaités. L'électrode de travail est carbone vitreux ($\varnothing = 3$ mm), un disc de platine ($\varnothing = 6$ mm), ou un substrat translucide d'OIE (SOLEMS) ayant une résistance de 50 Ω et une épaisseur de 100 nm. L'électrode de référence est une électrode au calomel saturé avec KCl (ECS) et l'électrode auxiliaire est une plaque de platine.

II.5. Diffraction aux rayons-X (DRX)

La diffractométrie de rayons-X est une technique d'analyse fondée sur la diffraction des rayons-X sur la matière. Cette technique repose sur le fait que la longueur d'onde des rayons-X est du même ordre de grandeur que les distances interatomiques dans les

solides. C'est une condition nécessaire pour qu'une onde électromagnétique diffractée par les entités chimiques placées aux noeuds d'un cristal forme une figure de diffraction. Un atome soumis à un rayonnement X diffuse ce rayonnement dans toutes les directions. L'utilisation des propriétés de diffraction permet alors d'établir «la carte d'identité» d'un cristal. En effet, la mesure des angles de diffraction constructive et celle des intensités du rayonnement diffracté permettent de localiser la position des entités de la maille ainsi que les distances interatomiques [8].

Les mesures de DRX ont été réalisées en partie au service des Rayons-X de l'Université de Rennes. Les données sont récupérées à l'aide d'un diffractomètre quatre cercles Bruker-Nonius Kappa CCD, équipé d'un détecteur bi-dimensionnel CCD, utilisant la radiation monochromatique Mo-K α ($\lambda=0,71073\text{\AA}$). La structure est résolue par la méthode directe et affinée par le logiciel Open Mole N [NON97]. L'affinement de la structure s'effectue à l'aide du programme SHELXL97.

Références bibliographiques de la partie expérimentale

- [1]: J. M. Bobbitt, A. E. Sohwarling, R. J. Grittyter, Introduction à la chromatographie, Gauthier-villar Editeur (1972).
- [2]: W. G. Solomos, C. B. Frhyhle, Chim. Org., Dunod (2000).
- [3]: L. Allinger, M. P. Cava, D. C. Dejonch, Chim. Org, Edition MC-Graw-Hill paris (1975).
- [4]: K. Randerath, chromatographie sur couche mince, Gauthier-Villars, Editeurs (1971).
- [5]: D. R. Browning, Méthodes Spectroscopiques, Masson, Paris (1974).
- [6]: D. Tabor, R. H. S. Winterton, Proc. Roy. Soc., **A 312** (1969) 451-466; J. N. Israelachvili, G. Adam, J. Chem. Soc. Faraday Trans., **I 74** (1978) 975-1001; J. N. Israelachvili, D. Tabor, Progress in surface and membrane Science, **7** (1973) 1-55.
- [7]: A. J. Bard, L. R. Faulkner, électrochimie, principe méthode et application, édition Masson, Paris (1983).
- [8]: B. D-Cullity, Elements of X-Ray Diffraction, 2nd Edition, Addition Wesley, Reading, MA (1978).

Annexe

Schiff base complexes

ANNEXE V-1 (1b)

- Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2) top.

	<i>X</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
C1	0.22766 (19)	0.41969 (15)	0.52869 (14)	0.0461 (3)
C2	0.13789 (18)	0.35148 (15)	0.66752 (14)	0.0462 (3)
C3	0.1027 (2)	0.19569 (17)	0.70372 (16)	0.0543 (4)
C4	0.1559 (2)	0.11311 (18)	0.60838 (19)	0.0641 (4)
H4	0.1327	0.0104	0.6342	0.077*
C5	0.2426 (2)	0.18421 (18)	0.47626 (18)	0.0653 (5)
H5	0.278	0.1286	0.4126	0.078*
C6	0.2790 (2)	0.33656 (17)	0.43500 (16)	0.0571 (4)
H6	0.3378	0.3828	0.3445	0.069*
C7	0.0815 (2)	0.43219 (18)	0.77474 (15)	0.0523 (4)
C8	0.1265 (2)	0.59134 (19)	0.75300 (18)	0.0631 (4)
H8A	0.0639	0.6615	0.6879	0.095*
H8B	0.2531	0.5999	0.7177	0.095*
H8C	0.0914	0.6152	0.8393	0.095*
C9	0.3468 (2)	0.64362 (16)	0.35422 (14)	0.0503 (4)
H9A	0.2802	0.633	0.2911	0.06*
H9B	0.4663	0.5963	0.3328	0.06*
C10	0.3574 (2)	0.81022 (16)	0.33794 (15)	0.0503 (4)
H10A	0.4256	0.8209	0.4001	0.06*
H10B	0.2381	0.8572	0.3608	0.06*
C11	0.4473 (2)	0.88841 (17)	0.19002 (16)	0.0605 (4)
H11A	0.5719	0.851	0.1736	0.073*
H11B	0.3915	0.8598	0.1291	0.073*
C12	0.2945 (2)	1.14975 (17)	0.12267 (16)	0.0559 (4)
H12	0.1838	1.1193	0.1252	0.067*
C13	0.3403 (2)	1.29658 (18)	0.08711 (17)	0.0612 (4)
H13	0.2669	1.3843	0.0614	0.073*
C14	0.5179 (3)	1.29123 (19)	0.09628 (18)	0.0657 (5)
H14	0.5847	1.3749	0.0775	0.079*
C15	0.5757 (2)	1.14127 (19)	0.13775 (17)	0.0621 (4)
H15	0.6892	1.1045	0.1524	0.074*
N1	0.43895 (17)	1.05482 (13)	0.15398 (12)	0.0517 (3)
O1	0.25933 (15)	0.57023 (11)	0.49358 (10)	0.0550 (3)
O2	-0.00716 (18)	0.36498 (15)	0.89029 (12)	0.0776 (4)
O3	0.01756 (18)	0.11918 (14)	0.83236 (13)	0.0736 (4)
H3	-0.005 (3)	0.197 (2)	0.882 (2)	0.088*

- Atomic displacement parameters (\AA^2) top

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
C1	0.0511 (8)	0.0426 (7)	0.0465 (8)	-0.0031 (6)	-0.0141 (6)	-0.0132 (6)

C2	0.0462 (8)	0.0477 (8)	0.0460 (8)	-0.0038 (6)	-0.0141 (6)	-0.0121 (6)
C3	0.0558 (9)	0.0518 (8)	0.0538 (9)	-0.0111 (6)	-0.0175 (6)	-0.0059 (7)
C4	0.0801 (12)	0.0467 (8)	0.0701 (11)	-0.0104 (7)	-0.0237 (9)	-0.0155 (8)
C5	0.0868 (13)	0.0530 (9)	0.0645 (10)	-0.0031 (8)	-0.0200 (9)	-0.0269 (8)
C6	0.0730 (11)	0.0512 (8)	0.0489 (9)	-0.0053 (7)	-0.0107 (7)	-0.0188 (7)
C7	0.0480 (8)	0.0637 (9)	0.0467 (8)	-0.0041 (6)	-0.0105 (6)	-0.0180 (7)
C8	0.0653 (10)	0.0705 (11)	0.0600 (10)	-0.0061 (8)	-0.0056 (7)	-0.0340 (8)
C9	0.0562 (9)	0.0495 (8)	0.0430 (8)	-0.0050 (6)	-0.0084 (6)	-0.0118 (6)
C10	0.0575 (9)	0.0465 (8)	0.0455 (8)	-0.0052 (6)	-0.0110 (6)	-0.0111 (6)
C11	0.0778 (11)	0.0459 (8)	0.0492 (9)	-0.0042 (7)	-0.0038 (7)	-0.0103 (7)
C12	0.0514 (9)	0.0570 (9)	0.0536 (9)	-0.0068 (7)	-0.0066 (6)	-0.0108 (7)
C13	0.0689 (11)	0.0508 (9)	0.0560 (9)	-0.0013 (7)	-0.0079 (7)	-0.0105 (7)
C14	0.0820 (12)	0.0549 (9)	0.0598 (10)	-0.0214 (8)	-0.0160 (8)	-0.0093 (8)
C15	0.0612 (10)	0.0631 (10)	0.0592 (10)	-0.0127 (7)	-0.0178 (7)	-0.0068 (8)
N1	0.0588 (8)	0.0448 (7)	0.0453 (7)	-0.0061 (5)	-0.0065 (5)	-0.0076 (5)
O1	0.0754 (7)	0.0439 (6)	0.0426 (6)	-0.0116 (5)	-0.0041 (5)	-0.0123 (4)
O2	0.0910 (9)	0.0849 (9)	0.0502 (7)	-0.0214 (7)	0.0058 (6)	-0.0209 (6)
O3	0.0885 (9)	0.0633 (8)	0.0604 (8)	-0.0263 (6)	-0.0079 (6)	-0.0040 (6)

• Geometric parameters (Å, °) top

C1—O1	1.3609 (17)	C9—H9A	0.97
C1—C6	1.378 (2)	C9—H9B	0.97
C1—C2	1.421 (2)	C10—C11	1.512 (2)
C2—C3	1.413 (2)	C10—H10A	0.97
C2—C7	1.480 (2)	C10—H10B	0.97
C3—O3	1.3496 (19)	C11—N1	1.4579 (18)
C3—C4	1.389 (2)	C11—H11A	0.97
C4—C5	1.367 (2)	C11—H11B	0.97
C4—H4	0.93	C12—C13	1.359 (2)
C5—C6	1.381 (2)	C12—N1	1.364 (2)
C5—H5	0.93	C12—H12	0.93
C6—H6	0.93	C13—C14	1.396 (2)
C7—O2	1.2406 (18)	C13—H13	0.93
C7—C8	1.490 (2)	C14—C15	1.362 (2)
C8—H8A	0.96	C14—H14	0.93
C8—H8B	0.96	C15—N1	1.357 (2)
C8—H8C	0.96	C15—H15	0.93
C9—O1	1.4297 (17)	O3—H3	0.98 (2)
C9—C10	1.5042 (19)		
O1—C1—C6	122.13 (13)	C10—C9—H9B	109.9
O1—C1—C2	116.67 (12)	H9A—C9—H9B	108.3
C6—C1—C2	121.19 (13)	C9—C10—C11	108.84 (12)
C3—C2—C1	116.77 (13)	C9—C10—H10A	109.9
C3—C2—C7	118.82 (13)	C11—C10—H10A	109.9
C1—C2—C7	124.41 (13)	C9—C10—H10B	109.9

O3—C3—C4	116.60 (14)	C11—C10—H10B	109.9
O3—C3—C2	121.99 (15)	H10A—C10—H10B	108.3
C4—C3—C2	121.41 (14)	N1—C11—C10	114.44 (13)
C5—C4—C3	119.40 (14)	N1—C11—H11A	108.7
C5—C4—H4	120.3	C10—C11—H11A	108.7
C3—C4—H4	120.3	N1—C11—H11B	108.7
C4—C5—C6	121.59 (15)	C10—C11—H11B	108.7
C4—C5—H5	119.2	H11A—C11—H11B	107.6
C6—C5—H5	119.2	C13—C12—N1	108.26 (14)
C1—C6—C5	119.62 (15)	C13—C12—H12	125.9
C1—C6—H6	120.2	N1—C12—H12	125.9
C5—C6—H6	120.2	C12—C13—C14	107.29 (15)
O2—C7—C2	119.14 (14)	C12—C13—H13	126.4
O2—C7—C8	117.11 (14)	C14—C13—H13	126.4
C2—C7—C8	123.74 (13)	C15—C14—C13	107.58 (15)
C7—C8—H8A	109.5	C15—C14—H14	126.2
C7—C8—H8B	109.5	C13—C14—H14	126.2
H8A—C8—H8B	109.5	N1—C15—C14	108.19 (15)
C7—C8—H8C	109.5	N1—C15—H15	125.9
H8A—C8—H8C	109.5	C14—C15—H15	125.9
H8B—C8—H8C	109.5	C15—N1—C12	108.68 (13)
O1—C9—C10	108.82 (11)	C15—N1—C11	125.99 (14)
O1—C9—H9A	109.9	C12—N1—C11	125.22 (13)
C10—C9—H9A	109.9	C1—O1—C9	118.35 (11)
O1—C9—H9B	109.9	C3—O3—H3	102.9 (12)
O1—C1—C2—C3	179.16 (12)	C3—C2—C7—C8	173.87 (14)
C6—C1—C2—C3	-0.6 (2)	C1—C2—C7—C8	-5.6 (2)
O1—C1—C2—C7	-1.4 (2)	O1—C9—C10—C11	-179.11 (12)
C6—C1—C2—C7	178.83 (13)	C9—C10—C11—N1	170.05 (13)
C1—C2—C3—O3	-179.70 (13)	N1—C12—C13—C14	0.30 (18)
C7—C2—C3—O3	0.8 (2)	C12—C13—C14—C15	-0.2 (2)
C1—C2—C3—C4	0.9 (2)	C13—C14—C15—N1	0.10 (19)
C7—C2—C3—C4	-178.57 (13)	C14—C15—N1—C12	0.08 (18)
O3—C3—C4—C5	179.94 (16)	C14—C15—N1—C11	176.39 (15)
C2—C3—C4—C5	-0.7 (3)	C13—C12—N1—C15	-0.24 (18)
C3—C4—C5—C6	0.1 (3)	C13—C12—N1—C11	-176.59 (14)
O1—C1—C6—C5	-179.71 (14)	C10—C11—N1—C15	104.65 (18)
C2—C1—C6—C5	0.1 (2)	C10—C11—N1—C12	-79.63 (19)
C4—C5—C6—C1	0.2 (3)	C6—C1—O1—C9	0.8 (2)
C3—C2—C7—O2	-5.5 (2)	C2—C1—O1—C9	-179.01 (12)
C1—C2—C7—O2	174.99 (14)	C10—C9—O1—C1	176.69(12)

ANNEXE V-2 (Cu(II)-L₁)

- Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (Å²)

	x	Y	z	Uiso*/Ueq
Cu	0.75468 (6)	0.06376 (4)	0.48788 (3)	0.04497 (18)
O3	0.7594 (3)	0.2268 (2)	0.17544 (18)	0.0489 (7)
O1	0.7405 (4)	0.2128 (2)	0.50180 (19)	0.0549 (7)
O2	0.8801 (4)	0.0841 (2)	0.60270 (19)	0.0531 (7)
O4	0.7341 (4)	-0.2591 (2)	0.6730 (2)	0.0590 (8)
N3	0.5244 (4)	0.1941 (3)	-0.0445 (2)	0.0497 (8)
N1	0.6628 (4)	0.0371 (2)	0.3601 (2)	0.0428 (7)
C21	0.8838 (5)	0.0146 (3)	0.6574 (3)	0.0443 (9)
C15	0.5396 (5)	0.0713 (3)	0.2179 (3)	0.0466 (9)
H15A	0.4973	-0.003	0.2098	0.07*
H15B	0.6063	0.0817	0.1652	0.07*
H15C	0.4466	0.1135	0.222	0.07*
C22	0.9548 (5)	0.0527 (3)	0.7498 (3)	0.0504 (10)
H22	0.9984	0.1244	0.7684	0.061*
N4	0.7400 (5)	-0.5543 (3)	0.7771 (3)	0.0591 (9)
C16	0.5785 (5)	-0.0731 (3)	0.3320 (3)	0.0524 (10)
H16A	0.5762	-0.0965	0.2639	0.063*
H16B	0.4631	-0.0762	0.3528	0.063*
N2	0.7209 (4)	-0.0910 (2)	0.4757 (2)	0.0437 (7)
C7	0.8021 (5)	0.2855 (3)	0.1041 (3)	0.0527 (10)
H7A	0.9075	0.3313	0.1212	0.063*
H7B	0.7144	0.3302	0.0968	0.063*
C6	0.8193 (5)	0.2057 (4)	0.0136 (3)	0.0560 (11)
H6A	0.9056	0.161	0.0233	0.067*
H6B	0.8584	0.2446	-0.0342	0.067*
C5	0.6599 (5)	0.1340 (3)	-0.0236 (3)	0.0535 (10)
H5A	0.6845	0.0841	-0.0805	0.064*
H5B	0.6222	0.0927	0.0227	0.064*
C32	0.8309 (7)	-0.6321 (4)	0.7288 (3)	0.0691 (13)
H32	0.804	-0.6733	0.6688	0.083*
C20	0.8268 (4)	-0.0963 (3)	0.6292 (3)	0.0417 (8)
C1	0.5341 (6)	0.2645 (4)	-0.1017 (4)	0.0700 (14)
H1	0.6287	0.2835	-0.1343	0.084*
C13	0.7250 (4)	0.2162 (3)	0.3361 (3)	0.0400 (8)
C17	0.6757 (5)	-0.1445 (3)	0.3769 (3)	0.0505 (10)
H17A	0.6074	-0.2123	0.375	0.061*
H17B	0.7773	-0.1588	0.3425	0.061*
C8	0.7663 (5)	0.2807 (3)	0.2682 (3)	0.0439 (9)
C24	0.8910 (5)	-0.1195 (3)	0.7886 (3)	0.0507 (10)
H24	0.8903	-0.163	0.8325	0.061*
C27	0.6312 (6)	-0.4337 (4)	0.6819 (4)	0.0624 (12)

H27A	0.6994	-0.4631	0.6299	0.075*
H27B	0.5265	-0.4188	0.6554	0.075*
C19	0.8082 (6)	-0.2615 (3)	0.4923 (3)	0.0610 (12)
H19A	0.7685	-0.2817	0.4278	0.091*
H19B	0.7486	-0.3077	0.5282	0.091*
H19C	0.927	-0.2677	0.4958	0.091*
C25	0.8226 (5)	-0.1592 (3)	0.6991 (3)	0.0458 (9)
C18	0.7780 (5)	-0.1477 (3)	0.5318 (3)	0.0442 (9)
C14	0.6465 (4)	0.1052 (3)	0.3065 (3)	0.0392 (8)
C9	0.8196 (5)	0.3886 (3)	0.2948 (3)	0.0518 (10)
H9	0.8435	0.4297	0.2498	0.062*
C23	0.9609 (5)	-0.0131 (4)	0.8121 (3)	0.0542 (10)
H23	1.0128	0.0137	0.8712	0.065*
C26	0.7232 (5)	-0.3305 (3)	0.7359 (3)	0.0543 (10)
H26A	0.6617	-0.302	0.7911	0.065*
H26B	0.8351	-0.3415	0.756	0.065*
C28	0.5907 (6)	-0.5175 (4)	0.7411 (4)	0.0758 (15)
H28A	0.5246	-0.4876	0.7939	0.091*
H28B	0.5219	-0.5787	0.7031	0.091*
C12	0.7558 (5)	0.2644 (3)	0.4330 (3)	0.0448 (9)
C11	0.8063 (5)	0.3762 (3)	0.4571 (3)	0.0543 (10)
H11	0.8187	0.4101	0.5204	0.065*
C4	0.3658 (6)	0.1855 (4)	-0.0117 (4)	0.0691 (13)
H4	0.3254	0.1419	0.0288	0.083*
C3	0.2755 (6)	0.2528 (5)	-0.0489 (4)	0.0817 (16)
H3	0.1627	0.2625	-0.0387	0.098*
C10	0.8368 (5)	0.4348 (3)	0.3907 (3)	0.0558 (11)
H10	0.8701	0.508	0.4094	0.067*
C29	0.8210 (7)	-0.5130 (4)	0.8612 (3)	0.0653 (12)
H29	0.7869	-0.4585	0.9076	0.078*
C30	0.9593 (7)	-0.5637 (4)	0.8670 (4)	0.0705 (13)
H30	1.036	-0.5508	0.9179	0.085*
C31	0.9665 (7)	-0.6386 (4)	0.7835 (4)	0.0741 (14)
H31	1.049	-0.6846	0.7679	0.089*
C2	0.3820 (7)	0.3033 (5)	-0.1040 (4)	0.0806 (15)
H2	0.3551	0.3545	-0.1368	0.097*

• Atomic displacement parameters (\AA^2)

	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Cu	0.0553 (3)	0.0390 (3)	0.0388 (3)	0.0018 (2)	0.0007 (2)	0.0060 (2)
O3	0.0638 (17)	0.0422 (15)	0.0393 (15)	-0.0025 (12)	0.0024 (12)	0.0100 (12)
O1	0.085 (2)	0.0414 (16)	0.0364 (15)	0.0091 (14)	0.0007 (13)	0.0039 (13)
O2	0.0706 (19)	0.0406 (16)	0.0470 (16)	-0.0053 (13)	-0.0032 (13)	0.0127 (13)
O4	0.077 (2)	0.0447 (17)	0.0588 (19)	-0.0008 (14)	-0.0106 (15)	0.0222 (14)
N3	0.0466 (18)	0.057 (2)	0.0443 (19)	-0.0037 (15)	0.0005 (14)	0.0126 (16)

N1	0.0478 (18)	0.0353 (17)	0.0417 (18)	-0.0016 (13)	0.0018 (13)	0.0034 (14)
C21	0.047 (2)	0.041 (2)	0.044 (2)	0.0040 (16)	0.0059 (16)	0.0090 (18)
C15	0.041 (2)	0.051 (2)	0.045 (2)	-0.0004 (17)	-0.0033 (16)	0.0095 (18)
C22	0.057 (2)	0.046 (2)	0.046 (2)	0.0013 (18)	0.0015 (18)	0.0058 (19)
N4	0.078 (3)	0.043 (2)	0.058 (2)	0.0004 (17)	-0.0019 (19)	0.0181 (18)
C16	0.063 (3)	0.044 (2)	0.047 (2)	-0.0088 (19)	-0.0074 (19)	0.0089 (19)
N2	0.0467 (18)	0.0419 (18)	0.0399 (17)	0.0013 (14)	0.0011 (13)	0.0045 (14)
C7	0.054 (2)	0.053 (3)	0.051 (2)	-0.0063 (19)	-0.0058 (18)	0.018 (2)
C6	0.046 (2)	0.075 (3)	0.047 (2)	0.000 (2)	-0.0009 (17)	0.016 (2)
C5	0.057 (2)	0.055 (3)	0.047 (2)	0.0061 (19)	0.0042 (18)	0.007 (2)
C32	0.106 (4)	0.050 (3)	0.052 (3)	0.005 (3)	0.006 (3)	0.013 (2)
C20	0.042 (2)	0.043 (2)	0.043 (2)	0.0069 (16)	0.0023 (15)	0.0123 (17)
C1	0.054 (3)	0.089 (4)	0.073 (3)	-0.008 (2)	-0.002 (2)	0.036 (3)
C13	0.042 (2)	0.0328 (19)	0.044 (2)	0.0067 (15)	0.0010 (15)	0.0049 (16)
C17	0.065 (3)	0.037 (2)	0.046 (2)	-0.0014 (18)	0.0002 (18)	0.0043 (18)
C8	0.045 (2)	0.040 (2)	0.046 (2)	0.0042 (16)	-0.0047 (16)	0.0073 (17)
C24	0.052 (2)	0.055 (3)	0.050 (3)	0.0181 (19)	0.0023 (18)	0.016 (2)
C27	0.066 (3)	0.054 (3)	0.072 (3)	0.007 (2)	-0.006 (2)	0.025 (2)
C19	0.079 (3)	0.048 (3)	0.054 (3)	0.020 (2)	-0.003 (2)	0.002 (2)
C25	0.044 (2)	0.043 (2)	0.052 (2)	0.0091 (16)	0.0010 (17)	0.0103 (18)
C18	0.043 (2)	0.046 (2)	0.044 (2)	0.0063 (16)	0.0023 (16)	0.0098 (18)
C14	0.0374 (19)	0.040 (2)	0.038 (2)	0.0050 (15)	0.0036 (14)	0.0025 (16)
C9	0.060 (2)	0.040 (2)	0.056 (3)	0.0038 (18)	-0.0045 (19)	0.013 (2)
C23	0.054 (2)	0.065 (3)	0.044 (2)	0.010 (2)	0.0000 (18)	0.010 (2)
C26	0.059 (3)	0.050 (2)	0.060 (3)	0.0082 (19)	0.004 (2)	0.026 (2)
C28	0.072 (3)	0.062 (3)	0.099 (4)	-0.005 (2)	-0.008 (3)	0.036 (3)
C12	0.050 (2)	0.042 (2)	0.041 (2)	0.0082 (16)	-0.0009 (16)	0.0029 (17)
C11	0.072 (3)	0.035 (2)	0.051 (2)	0.0063 (19)	-0.009 (2)	-0.0013 (19)
C4	0.054 (3)	0.077 (3)	0.076 (3)	-0.005 (2)	0.018 (2)	0.020 (3)
C3	0.049 (3)	0.081 (4)	0.116 (5)	0.008 (3)	0.011 (3)	0.024 (3)
C10	0.067 (3)	0.033 (2)	0.065 (3)	0.0056 (18)	-0.014 (2)	0.006 (2)
C29	0.093 (4)	0.044 (3)	0.056 (3)	0.001 (2)	0.006 (2)	0.006 (2)
C30	0.089 (4)	0.058 (3)	0.065 (3)	0.000 (3)	-0.008 (3)	0.020 (3)
C31	0.097 (4)	0.052 (3)	0.079 (4)	0.016 (3)	0.008 (3)	0.022 (3)
C2	0.065 (3)	0.083 (4)	0.100 (4)	0.008 (3)	-0.009 (3)	0.034 (3)

• Geometric parameters (Å, °)

Cu—O2	1.892 (3)	N2—C17	1.477 (5)
Cu—O1	1.899 (3)	C7—C6	1.505 (6)
Cu—N1	1.937 (3)	C6—C5	1.509 (6)
Cu—N2	1.947 (3)	C32—C31	1.355 (7)
O3—C8	1.378 (5)	C20—C25	1.422 (5)
O3—C7	1.426 (5)	C20—C18	1.460 (5)
O1—C12	1.309 (5)	C1—C2	1.362 (7)

O2—C21	1.317 (5)	C13—C12	1.421 (5)
O4—C25	1.372 (5)	C13—C8	1.433 (5)
O4—C26	1.419 (5)	C13—C14	1.467 (5)
N3—C1	1.348 (6)	C8—C9	1.376 (5)
N3—C4	1.356 (5)	C24—C25	1.376 (5)
N3—C5	1.458 (5)	C24—C23	1.389 (6)
N1—C14	1.303 (5)	C27—C26	1.501 (6)
N1—C16	1.472 (5)	C27—C28	1.522 (6)
C21—C22	1.418 (5)	C19—C18	1.500 (5)
C21—C20	1.419 (5)	C9—C10	1.394 (6)
C15—C14	1.494 (5)	C12—C11	1.416 (5)
C22—C23	1.365 (6)	C11—C10	1.351 (6)
N4—C29	1.353 (6)	C4—C3	1.372 (7)
N4—C32	1.374 (6)	C3—C2	1.374 (8)
N4—C28	1.459 (6)	C29—C30	1.351 (7)
C16—C17	1.504 (6)	C30—C31	1.387 (7)
N2—C18	1.309 (5)		
O2—Cu—O1	92.54 (12)	N3—C1—C2	108.5 (4)
O2—Cu—N1	170.02 (13)	C12—C13—C8	117.9 (3)
O1—Cu—N1	90.67 (12)	C12—C13—C14	121.1 (3)
O2—Cu—N2	92.37 (12)	C8—C13—C14	120.9 (3)
O1—Cu—N2	168.64 (13)	N2—C17—C16	109.2 (3)
N1—Cu—N2	86.22 (13)	C9—C8—O3	122.2 (4)
C8—O3—C7	118.9 (3)	C9—C8—C13	121.9 (4)
C12—O1—Cu	124.5 (2)	O3—C8—C13	115.8 (3)
C21—O2—Cu	126.4 (2)	C25—C24—C23	118.6 (4)
C25—O4—C26	120.4 (3)	C26—C27—C28	113.8 (4)
C1—N3—C4	108.7 (4)	O4—C25—C24	122.6 (4)
C1—N3—C5	125.8 (4)	O4—C25—C20	114.9 (3)
C4—N3—C5	125.5 (4)	C24—C25—C20	122.3 (4)
C14—N1—C16	119.7 (3)	N2—C18—C20	119.5 (3)
C14—N1—Cu	128.8 (3)	N2—C18—C19	119.2 (4)
C16—N1—Cu	110.6 (2)	C20—C18—C19	120.9 (3)
O2—C21—C22	117.5 (3)	N1—C14—C13	119.8 (3)
O2—C21—C20	124.5 (3)	N1—C14—C15	119.6 (3)
C22—C21—C20	118.0 (3)	C13—C14—C15	120.5 (3)
C23—C22—C21	121.6 (4)	C8—C9—C10	118.4 (4)
C29—N4—C32	107.6 (4)	C22—C23—C24	121.1 (4)
C29—N4—C28	126.3 (4)	O4—C26—C27	106.0 (3)
C32—N4—C28	126.0 (4)	N4—C28—C27	113.7 (4)
N1—C16—C17	108.0 (3)	O1—C12—C11	117.5 (3)
C18—N2—C17	118.4 (3)	O1—C12—C13	124.6 (4)
C18—N2—Cu	128.0 (3)	C11—C12—C13	117.9 (4)
C17—N2—Cu	110.2 (2)	C10—C11—C12	121.8 (4)
O3—C7—C6	107.7 (3)	N3—C4—C3	107.7 (4)
C7—C6—C5	115.2 (4)	C4—C3—C2	107.6 (5)
N3—C5—C6	112.6 (4)	C11—C10—C9	121.7 (4)

C31—C32—N4	108.5 (5)	C30—C29—N4	109.0 (4)
C21—C20—C25	117.8 (3)	C29—C30—C31	107.7 (5)
C21—C20—C18	122.6 (3)	C32—C31—C30	107.2 (5)
C25—C20—C18	119.5 (3)	C1—C2—C3	107.4 (5)

ANNEXE V-3 (HL')

- **Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2)**

	X	y	z	Uiso*/Ueq
O1	0.63544 (18)	0.33576 (10)	-0.34744 (11)	0.0581 (4)
H1	0.5111	0.3477	-0.3624	0.087*
C2	0.6516 (2)	0.28334 (12)	-0.24467 (14)	0.0450 (4)
C3	0.8415 (2)	0.24494 (13)	-0.21637 (15)	0.0496 (4)
H3	0.9543	0.2554	-0.2684	0.06*
C4	0.8672 (2)	0.19180 (12)	-0.11346 (15)	0.0472 (4)
H4	0.9987	0.1669	-0.0944	0.057*
C5	0.7037 (2)	0.17380 (11)	-0.03662 (14)	0.0426 (4)
C6	0.5137 (2)	0.21338 (12)	-0.06457 (15)	0.0467 (4)
H6	0.4008	0.203	-0.0126	0.056*
C7	0.4884 (2)	0.26767 (12)	-0.16737 (15)	0.0483 (4)
H7	0.3584	0.2944	-0.1852	0.058*
N8	0.7449 (2)	0.11855 (9)	0.06840 (12)	0.0453 (4)
C9	0.6020 (3)	0.07192 (11)	0.11521 (16)	0.0469 (4)
H9	0.4684	0.0752	0.0782	0.056*
C10	0.6324 (3)	0.01373 (11)	0.22261 (16)	0.0470 (4)
C11	0.8263 (3)	-0.00798 (14)	0.2707 (2)	0.0662 (6)
H11	0.9455	0.0155	0.2336	0.079*
C12	0.8464 (3)	-0.06346 (16)	0.3721 (2)	0.0777 (7)
H12	0.9795	-0.0776	0.4045	0.093*
C13	0.6762 (4)	-0.09841 (13)	0.4267 (2)	0.0683 (6)
H13	0.6913	-0.136	0.4971	0.082*
C14	0.4842 (3)	-0.07887 (14)	0.3793 (2)	0.0665 (5)
H14	0.3661	-0.1035	0.4166	0.08*
C15	0.4615 (3)	-0.02367 (13)	0.27778 (18)	0.0573 (5)
H15	0.3277	-0.011	0.2451	0.069*

- **Atomic displacement parameters (\AA^2)**

	U11	U22	U33	U12	U13	U23
O1	0.0407 (6)	0.0865 (10)	0.0470 (7)	0.0026 (6)	-0.0003 (5)	0.0122 (7)
C2	0.0396 (9)	0.0584 (10)	0.0368 (8)	-0.0015 (7)	-0.0025 (6)	-0.0036 (7)
C3	0.0359 (8)	0.0697 (12)	0.0435 (9)	-0.0022 (8)	0.0037 (7)	-0.0008 (8)
C4	0.0338 (8)	0.0621 (11)	0.0457 (9)	0.0027 (7)	-0.0026 (7)	-0.0058 (8)

C5	0.0387 (8)	0.0520 (10)	0.0369 (8)	-0.0014 (7)	-0.0021 (6)	-0.0071 (7)
C6	0.0354 (8)	0.0617 (11)	0.0431 (9)	-0.0008 (7)	0.0055 (7)	-0.0031 (8)
C7	0.0345 (8)	0.0654 (11)	0.0447 (9)	0.0032 (8)	-0.0022 (7)	-0.0013 (8)
N8	0.0402 (7)	0.0531 (8)	0.0426 (7)	0.0012 (6)	-0.0009 (6)	-0.0038 (6)
C9	0.0426 (9)	0.0495 (10)	0.0484 (9)	0.0016 (8)	-0.0032 (7)	-0.0069 (8)
C10	0.0464 (9)	0.0436 (9)	0.0509 (10)	0.0006 (7)	-0.0004 (7)	-0.0050 (7)
C11	0.0477 (11)	0.0689 (13)	0.0821 (14)	0.0051 (9)	0.0024 (10)	0.0173 (11)
C12	0.0628 (13)	0.0796 (15)	0.0899 (16)	0.0119 (11)	-0.0126 (11)	0.0225 (13)
C13	0.0839 (16)	0.0549 (12)	0.0660 (13)	0.0080 (11)	0.0019 (11)	0.0106 (10)
C14	0.0708 (14)	0.0586 (12)	0.0706 (13)	-0.0043 (10)	0.0123 (10)	0.0075 (10)
C15	0.0492 (10)	0.0568 (11)	0.0659 (12)	-0.0022 (8)	0.0004 (9)	0.0011 (9)

• Geometric parameters (Å, °)

O1—C2	1.363 (2)	C9—C10	1.461 (2)
O1—H1	0.84	C9—H9	0.95
C2—C3	1.388 (2)	C10—C11	1.391 (2)
C2—C7	1.389 (2)	C10—C15	1.392 (2)
C3—C4	1.375 (2)	C11—C12	1.379 (3)
C3—H3	0.95	C11—H11	0.95
C4—C5	1.394 (2)	C12—C13	1.371 (3)
C4—H4	0.95	C12—H12	0.95
C5—C6	1.396 (2)	C13—C14	1.370 (3)
C5—N8	1.425 (2)	C13—H13	0.95
C6—C7	1.384 (2)	C14—C15	1.379 (3)
C6—H6	0.95	C14—H14	0.95
C7—H7	0.95	C15—H15	0.95
N8—C9	1.275 (2)		
C2—O1—H1	109.5	N8—C9—H9	118.1
O1—C2—C3	117.81 (14)	C10—C9—H9	118.1
O1—C2—C7	123.08 (15)	C11—C10—C15	118.17 (17)
C3—C2—C7	119.11 (16)	C11—C10—C9	122.69 (17)
C4—C3—C2	120.40 (16)	C15—C10—C9	119.13 (16)
C4—C3—H3	119.8	C12—C11—C10	120.37 (19)
C2—C3—H3	119.8	C12—C11—H11	119.8
C3—C4—C5	121.13 (15)	C10—C11—H11	119.8
C3—C4—H4	119.4	C13—C12—C11	120.7 (2)
C5—C4—H4	119.4	C13—C12—H12	119.7
C4—C5—C6	118.29 (15)	C11—C12—H12	119.7
C4—C5—N8	117.28 (14)	C14—C13—C12	119.7 (2)
C6—C5—N8	124.39 (14)	C14—C13—H13	120.1
C7—C6—C5	120.55 (15)	C12—C13—H13	120.1
C7—C6—H6	119.7	C13—C14—C15	120.3 (2)
C5—C6—H6	119.7	C13—C14—H14	119.8
C6—C7—C2	120.50 (15)	C15—C14—H14	119.8

C6—C7—H7	119.7	C14—C15—C10	120.74 (18)
C2—C7—H7	119.7	C14—C15—H15	119.6
C9—N8—C5	120.55 (14)	C10—C15—H15	119.6
N8—C9—C10	123.71 (15)		
O1—C2—C3—C4	179.65 (16)	C5—N8—C9—C10	179.95 (15)
C7—C2—C3—C4	0.3 (3)	N8—C9—C10—C11	-11.3 (3)
C2—C3—C4—C5	1.2 (3)	N8—C9—C10—C15	170.38 (17)
C3—C4—C5—C6	-1.9 (2)	C15—C10—C11—C12	-1.5 (3)
C3—C4—C5—N8	-179.59 (15)	C9—C10—C11—C12	-179.81 (19)
C4—C5—C6—C7	1.2 (2)	C10—C11—C12—C13	0.3 (3)
N8—C5—C6—C7	178.67 (15)	C11—C12—C13—C14	0.7 (3)
C5—C6—C7—C2	0.3 (3)	C12—C13—C14—C15	-0.6 (3)
O1—C2—C7—C6	179.65 (16)	C13—C14—C15—C10	-0.6 (3)
C3—C2—C7—C6	-1.0 (3)	C11—C10—C15—C14	1.6 (3)
C4—C5—N8—C9	-153.39 (15)	C9—C10—C15—C14	-179.97 (17)
C6—C5—N8—C9	29.1 (2)		

ANNEXE V-4 (L'amine)

- Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2)

	x	y	z	Uiso*/Ueq
C1	0.50218 (17)	0.19276 (13)	0.13039 (16)	0.0318 (3)
C2	0.39112 (17)	0.08382 (13)	0.10295 (15)	0.0311 (3)
C3	0.44445 (18)	-0.01736 (14)	0.21978 (17)	0.0362 (3)
H3	0.3716	-0.0898	0.2012	0.043*
C4	0.60487 (19)	-0.01104 (13)	0.36319 (17)	0.0366 (3)
H4	0.6408	-0.0787	0.4411	0.044*
C5	0.71050 (17)	0.09762 (13)	0.38839 (15)	0.0320 (3)
C6	0.66309 (16)	0.20023 (12)	0.27424 (16)	0.0324 (3)
H6	0.7373	0.272	0.2937	0.039*
O7	0.44104 (14)	0.28899 (11)	0.01193 (13)	0.0443 (3)
H7A	0.531 (3)	0.3333 (18)	0.008 (2)	0.05*
N8	0.22356 (15)	0.08256 (13)	-0.03642 (15)	0.038
H8A	0.183 (2)	0.0076 (18)	-0.072 (2)	0.05*
H8B	0.220 (2)	0.1311 (19)	-0.122 (2)	0.05*
N9	0.87620 (16)	0.10530 (12)	0.54287 (14)	0.039
O10	0.91122 (16)	0.01653 (12)	0.64712 (14)	0.057
O11	0.97545 (15)	0.19917 (11)	0.56400 (16)	0.055

- Atomic displacement parameters (\AA^2)

	U11	U22	U33	U12	U13	U23
C1	0.0286 (6)	0.0346 (6)	0.0304 (6)	0.0022 (5)	0.0096 (5)	0.0007 (5)

C2	0.0255 (6)	0.0384 (7)	0.0282 (6)	0.0005 (5)	0.0091 (5)	-0.0063 (5)
C3	0.0343 (7)	0.0342 (7)	0.0381 (6)	-0.0064 (5)	0.0121 (5)	-0.0051 (5)
C4	0.0390 (7)	0.0338 (7)	0.0335 (6)	0.0012 (5)	0.0104 (5)	0.0022 (5)
C5	0.0284 (6)	0.0360 (7)	0.0270 (6)	0.0026 (5)	0.0059 (5)	-0.0040 (5)
C6	0.0275 (6)	0.0323 (6)	0.0343 (6)	-0.0016 (5)	0.0086 (5)	-0.0025 (5)
O7	0.0322 (5)	0.0471 (6)	0.0454 (6)	0.0001 (4)	0.0061 (4)	0.0148 (5)
N8	0.029	0.046	0.034	-0.003	0.005	-0.008
N9	0.033	0.04	0.035	0.004	0.004	-0.006
O10	0.053	0.059	0.039	0.003	-0.003	0.01
O11	0.041	0.047	0.056	-0.006	-0.004	-0.009

• Geometric parameters (Å, °)

C1—O7	1.3659 (16)	C5—C6	1.3903 (19)
C1—C6	1.3882 (17)	C5—N9	1.4578 (16)
C1—C2	1.4056 (18)	C6—H6	0.93
C2—C3	1.3930 (19)	O7—H7A	0.87 (2)
C2—N8	1.4001 (16)	N8—H8A	0.854 (19)
C3—C4	1.3833 (18)	N8—H8B	0.874 (19)
C3—H3	0.93	N9—O11	1.2298 (17)
C4—C5	1.3803 (19)	N9—O10	1.2320 (16)
C4—H4	0.93		
O7—C1—C6	123.12 (12)	C4—C5—N9	118.29 (12)
O7—C1—C2	116.66 (11)	C6—C5—N9	119.11 (12)
C6—C1—C2	120.21 (12)	C1—C6—C5	118.29 (12)
C3—C2—N8	121.20 (13)	C1—C6—H6	120.9
C3—C2—C1	119.65 (11)	C5—C6—H6	120.9
N8—C2—C1	119.05 (12)	C1—O7—H7A	110.7 (12)
C4—C3—C2	120.58 (12)	C2—N8—H8A	114.4 (13)
C4—C3—H3	119.7	C2—N8—H8B	113.6 (12)
C2—C3—H3	119.7	H8A—N8—H8B	110.9 (17)
C5—C4—C3	118.68 (12)	O11—N9—O10	122.63 (12)
C5—C4—H4	120.7	O11—N9—C5	119.12 (11)
C3—C4—H4	120.7	O10—N9—C5	118.25 (12)
C4—C5—C6	122.58 (12)		
O7—C1—C2—C3	-179.35 (11)	O7—C1—C6—C5	178.70 (12)
C6—C1—C2—C3	-0.80 (19)	C2—C1—C6—C5	0.24 (19)
O7—C1—C2—N8	-3.06 (18)	C4—C5—C6—C1	0.6 (2)
C6—C1—C2—N8	175.49 (12)	N9—C5—C6—C1	-178.16 (11)
N8—C2—C3—C4	-175.64 (12)	C4—C5—N9—O11	177.18 (13)
C1—C2—C3—C4	0.6 (2)	C6—C5—N9—O11	-4.03 (19)
C2—C3—C4—C5	0.2 (2)	C4—C5—N9—O10	-2.59 (19)
C3—C4—C5—C6	-0.8 (2)	C6—C5—N9—O10	176.20 (12)
C3—C4—C5—N9	177.93 (12)		

Résumé:

Trois dérivés de dihydroxyacétophénone 2,6-(**1a**), 2,5-(**2a**) et 2,4-dihydroxyacétophénone (**3a**) sont O-monoalkylés à l'aide de 3-bromopropyl-N-pyrrole. Ainsi, ces monomères 6-[3'-N-pyrrolpropoxy]-2-hydroxyacétophénone (**1b**), 5-(3'-N-pyrrolpropoxy)-2-hydroxyacétophénone (**2b**) et 4-(3'-N-pyrrolpropoxy)-2-hydroxy acétophénone (**3b**) ont été caractérisés avec UV, FT-IR, NMR¹H, ¹³C, Dept135 et analyse élémentaire. Ces monomères ont été électrodéposés sur des matériaux d'électrodes comme le carbone vitreux (CV) et l'oxyde d'indium et d'étain (OIE) par oxydation anodique pour obtenir leurs films de poly(pyrrole). Ainsi, ces nouveaux matériaux d'électrodes ont été caractérisés par voltampérométrie cyclique alors que la morphologie de ces films a été étudiée par spectroscopie FT-IR, spectroscopie électronique à balayage (SEM), énergie dispersive de rayons-X (EDX) et microscopie à force atomique (AFM). Ces composés ont été choisis comme unités électropolymérisables pour élaborer des films de poly(pyrrole) contenant des centres métalliques. Dans ce cas, des nouveaux complexes pyrroles-Ni(II)- et Cu(II)- base de Schiff dérivé de 2,6-(**1b**) et 1,2-diaminoéthane ont été synthétisés et électropolymérisés sur des électrodes de CV et d'OIE. L'efficacité de la polymérisation électrochimique a été étudiée en fonction de plusieurs paramètres tels que la nature de la surface de l'électrode, la variété d'investigations par voltampérométrie cyclique. Les polymères électrodéposés sur l'OIE ont été caractérisés par diffraction des rayons-X (DRX) et par l'AFM. Des propriétés catalytiques intéressantes vis-à-vis de la réaction d'oxydation des alcools, de la réduction de l'iodobenzène et du CO₂ ont été également testées.

Mots-clés: Dihydroxyacétophénone, Complexes bases de Schiff, Poly(pyrrole), Propriétés catalytiques ox et red.

Summary:

Three dihydroxylatedacetophenone derivatives 2,6-(**1a**), 2,5-(**2a**), and 2,4-dihydroxyacetophenone (**3a**) were O-monoalkylated using 3-bromopropyl-N-pyrrole. Thus, these monomers 6-[3'-N-pyrrolpropoxy]-2-hydroxyacetophenone (**1b**), 5-(3'-N-pyrrolpropoxy)-2-hydroxyacetophenone (**2b**) and 4-(3'-N-pyrrolpropoxy)-2-hydroxyacetophenone (**3b**) were characterized with UV-Vis, FT-IR, NMR¹H, ¹³C, Dept135 and elemental analysis. These monomers were electrodeposited on glassy carbon (GC) and Indium tin oxide (ITO) conductive electrodes by anodic oxidation to yield their poly(pyrrole) films. So, these new materials of electrode were characterized by cyclic voltammetry while the morphology of these films was studied by FT-IR spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), dispersive energy X-ray spectroscopy (EDX) and atomic force microscopy (AFM). These pyrrolic compounds were chosen as electropolymerizable units to elaborate poly(pyrrole) films containing metallic centres. In this case, a new pyrrole-Ni(II)- and Cu(II)-Schiff base complexes, derived from 2,6- (**1b**) and 1,2-diaminoethane, were synthesized and electropolymerized onto GC and ITO electrode surfaces. The efficiency of the electrochemical polymerization was investigated as a function of several parameters such as the nature of the electrode surface, the number of voltammetric scans, electrochemical processes produced on the electrode surfaces and the scan rate applied. The polymers, which were electrodeposited onto ITO substrates, were characterized by X-ray diffraction (XRD) and by AFM. Interesting catalytic properties towards oxidation of alcohols, reduction of iodobenzene and CO₂ have been also investigated.

Keywords: Dihydroxyacetophenone, Schiff base complexes, Poly(pyrrole), Catalytic properties ox and red.