

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE FERHAT ABBAS SETIF -1
UFAS (ALGERIE)

THESE

Présentée à la **FACULTE DE TECHNOLOGIE**
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

Pour l'Obtention du Diplôme de
DOCTORAT EN SCIENCES

Option : **GENIE ELECTROCHIMIQUE**
Par

Mr : MELKI Tahar

THEME

DEVELOPPEMENT DE MATERIAUX D'ELECTRODES COMPOSITES
PAR INCORPORATION DE PARTICULES METALLIQUES DANS DES FILMS
DE POLYMERES COMPLEXANTS, APPLICATION EN ELECTROCATALYSE

Soutenu le : **03 /07/2013**

devant le Jury composé de :

T. DOUADI	Professeur à l'université SETIF 1	Président
A. ZOUAOUI	Professeur à l'université SETIF 1	Rapporteur
J. C. MOUTET	Professeur à l'université J. F. GRENOBLE	Co-Rapporteur
B. SAIDANI	Professeur à l'université A. M, BEJAIA	Examineur
R. FITAS	Professeur à l'université SETIF 1	Examineur
C. MOKRANI	Maitre de Conférences à l'université M. B. M'SILA	Examineur

REMERCIEMENTS

Ce travail à été réalisé essentiellement au Département de Chimie Moléculaire, Université Joseph Fourier de GRENOBLE, dirigé par le professeur Pascal DUMY, et au laboratoire Croissance et Caractérisation de Nouveaux Semi conducteurs, Université SETIF 1 dirigé par le Professeur Ameer ZEGADI. Je tiens à les remercier vivement pour m'avoir accueilli dans leurs laboratoires et m'avoir permis de travailler dans de très bonnes conditions.

Je tiens à remercier Monsieur T. DOUADI, Professeur à l'Université Sétif 1 de l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de ma thèse.

J'adresse mes vifs remerciements à Messieurs B.SAIDANI, Professeur à l'Université A. Mira, BEJAIA, R. FITAS, Professeur à l'Université SETIF 1 et C. MOKRANI, Maître de Conférences à l'Université de M'SILA qui ont accepté de faire partie du jury.

Mes vifs et sincères remerciements à Monsieur le Professeur Jean-Claude MOUTET, Professeur à l'Université J. Fourier de GRENOBLE, qui a dirigé mes travaux de recherche avec beaucoup de compétence et efficacité, et pour la grande disponibilité dont il a fait preuve au cours de mes séjours à Grenoble et lors de la rédaction de ma thèse.

Tous mes remerciements vont aussi à Ahmed ZOUAOU, Professeur à l'Université SETIF 1, qui à dirigé mes travaux de recherche avec un grand professionnalisme, et pour l'aide précieux qui m'a apporté durant la réalisation du présent travail.

Je remercie chaleureusement tout les membres du laboratoire de département de Chimie Moléculaire de Grenoble qui m'ont accepté parmi eux et en particulier Messieurs Christophe BUCHER et Bruno GALLAND pour l'aide apporté lors de la synthèse des produits et l'interprétation des résultats.

Mes remerciements vont aussi à tous les membres du laboratoire LCCNS-Sétif et à tous mes collègues de la faculté de Technologie.

Enfin, ma reconnaissance au Comité Mixte d'Evaluation et de Prospective de la Coopération Interuniversitaire Franco-Algérienne (CMEP : Projet 03 MDL 575) et au Ministère d'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique Algérien (bourse de formation PNE, 18 mois), qui m'ont permis de réaliser mon travail en finançant mes séjours à Grenoble.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I	
Electrodes Modifiées par des Films de Composite Poly(Pyrrole-Acide Carboxylique)-Ni(0).Application en Hydrogénation Electrocatalytique de Cétones et d'étones	
I- INTRODUCTION	4
II-Les Nanoparticules métalliques	5
II-1-Introduction.....	5
II-2- Généralités sur les nanoparticules métalliques.....	5
II-3- Synthèse des nanoparticules métalliques	10
II-3-1- <i>Synthèse par réduction chimique de sels métalliques</i>	10
II-3-2- <i>Synthèse par réduction électrochimique</i>	11
II-3-2- <i>Electrosynthèse de composites polymère-nanoparticules métalliques</i>	12
III- SYNTHÈSE DE MATERIAUX D'ELECTRODE PAR ELECTRO-POLYMERISATION DU PYRROLE ET DES PYRROLES SUBSTITUES	13
III-1- Polypyrroles contenant des sites complexants.....	16
III-2- Matériaux d'électrodes composites contenant des particules de métaux de transition comme catalyseurs	17
IV- HYDROGENATION ELECTROCATALYTIQUE	18
IV-1-Généralités	18
IV-2-Hydrogénation électrocatalytique et électronation-protonation.	19
IV-3-Films de polymères contenant des microparticules métalliques pour l'hydrogénation électrocatalytique	21

REFERENCES DU CHAPITRE I	26
CHAPITRE II	
Electrodes Modifiées par des Films de Composite Poly(Pyrrole-Acide Benzoïque)-Ni(0). Application en Hydrogénation Electrocatalytique de Cétones	32
I - INTRODUCTION	33
II- ELECTROPOLYMERISATION DU PYRROLE-ACIDE BENZOIQUE	33
III-ETUDE DE LA COMPLEXATION DU CUIVRE DANS LE FILM DE POLY1	36
IV- ETUDE DE L'INCORPORATION DE PARTICULES DE NICKEL DANS LES FILMS DE POLY1	37
IV-I- Comportement électrochimique du nickel à différent pH	37
IV-2- Etude sur électrode de carbone nu en milieu acide borique.....	39
IV-3- Incorporation par complexation des cations Ni ²⁺ dans des films de Poly1	40
IV-3-1- <i>Etude électrochimique</i>	40
IV-3-2- <i>Effet de l'épaisseur de films de Poly1 sur la quantité de nickel incorporée</i>	43
IV-3-3- <i>Effet du pH de la solution de complexation sur l'incorporation du nickel dans les films de Poly1</i>	44
IV-3-4- <i>Effet du nombre d'incorporations sur la quantité du nickel précipitée dans les films de Poly1</i>	45
V- ETUDE DE LA COMPLEXATION DU NICKEL PAR SPECTROSCOPIE INFRA ROUGE	47
VI- ESTIMATION DE LA QUANTITE DE NICKEL DANS DES FILMS DE POLYMERE PAR LA METHODE ICP.	48
a) Sur ITO :	48
b) Sur Feutre de carbone :	49
VII- INCORPORATION DU COMPLEXE NICKEL (II)-ETHYLENEDIAMINE DANS LES FILMS DE POLY1	50
VII-1- Etude électrochimique du complexe Nickel-éthylamine.....	50

VII-2- Dépôt du nickel sur carbone par réduction du complexe Ni(II)-éthylènediamine.....	51
VII-3- Dépôt de nickel dans un film de polu1 par électroréduction du complexe Ni-éthylènediamine.....	53
VIII-ELECTRODES POLY1-NICKEL EN HYDROGENATION ELECTROCATALYTIQUE	55
VIII-1- Préparations des électrodes modifiées de grandes surfaces.....	56
VIII-2- Hydrogénation de la cyclohexanone	56
VIII-3- Hydrogénation de l'acétophénone.	58
VIII-4- Hydrogénation de la cyclohexénone	60
IX- Conclusion.....	62
REFERENCES DU CHAPITRE II	63
CHAPITRE III	
Electrodes Modifiées par des Films de Composite Poly(Pyrrole-Acide Malonique)-Ni(0). Application en Hydrogénation Electrocatalytique de cyclohexénone	
I - INTRODUCTION.....	65
II- ETUDE ELECTROCHIMIQUE ET ELECTROPOLYMERISATION DU MONOMERE.....	65
III- COMPLEXATION DU NICKEL DANS LES FILMS DE POLY2	69
III-1- Etude électrochimique	69
III-1-1- <i>Complexation du nickel par l'acide malonique</i>	69
III-1-2- <i>Complexation et réduction du nickel dans le Poly2</i>	70
IV- ETUDE DE LA COMPLEXATION DU NICKEL DANS LE POLY2 PAR SPECTROSCOPIE INFRA ROUGE	74
V- HYDROGENATION ELECTROCATALYTIQUE AVEC LES CATHODES CARBONE/POLYMERE-NICKEL.....	75
VI- CONCLUSION.....	79

REFERENCES DU CHAPITRE III	80
CHAPITRE IV	
Electrodes Modifiées par des Films de Composite Poly(Pyrrole-Acide Succinique)-Ni(0). Application en Hydrogénation Electrocatalytique de cétones et d'énone	
I- INTRODUCTION	82
II- SYNTHESE DE L'ACIDE (3-PYRROL-1-YLPROPYL) SUCCINIQUE	82
III- ETUDE ELECTROCHIMIQUE ET ELECTROPOLYMERISATION DE L'ACIDE (3-PYRROL-1-YLPROPYL) SUCCINIQUE	82
IV- ETUDE ELECTROCHIMIQUE DE LA COMPLEXATION DU CUIVRE DANS LES FILMS DE POLY(PYRROLE-ACIDE SUCCINIQUE)	85
IV-1-Complexation de Cu²⁺ par l'acide succinique	86
IV-2- Complexation du cuivre dans les films de poly(pyrrole-acide succinique	87
V- COMPLEXATION DU NICKEL DANS DES FILMS DE POLY(PYRROLE-ACIDE SUCCINIQUE	90
V-1-Etude électrochimique de la complexation du nickel	90
V-1-1- Complexation du nickel par l'acide succinique	90
V-1-2- Complexation du nickel par des films de Poly3	92
VI- HYDROGENATION ELECTROCATALYTIQUE DE CETONES ET D'ENONE CONJUGUEE	94
VI-1- Hydrogénation de la cyclohexanone	94
VI-2- Hydrogénation de l'acétophénone	95
VI-3 Hydrogénation de cyclohexénone	96
VII- CONCLUSION	98
REFERENCES DU CHAPITRE IV	99

CONCLUSION GENERALE	100
PARTIE EXPERIMENTALE	103
I- APPAREILLAGE, INSTRUMENTATION, SOLVANTS ET REACTIFS	104
I-1- Electrochimie.....	104
I-1-1 <i>Solvants, électrolytes et réactifs</i>	104
I-1-1-a <i>-Solvants</i>	104
I-1-1-b- <i>Electrolytes supports</i>	104
I-1-1-c <i>-Réactifs</i>	104
I-2- Appareillage et instrumentation	104
I-3 Analyse, spectrométrie et chromatographie	106
I-3-1- <i>Spectromètres et spectrophotomètres</i>	106
I-3-2- <i>Analyses chromatographiques</i>	106
II- MONOMERES	107
II-1- Synthèse du monomère 1 (acide 4 - (pyrrol-1-yl) méthyl) benzoïque	107
II-2- Synthèse du complexe de nickel	107
II-3- Synthèse du monomère 2 (acide (3-pyrrol-yl-propyl) malonique)	107
II-3-1- <i>Synthèse du 2-(3-pyrrol-1-yl-propyl)diéthylmalonate</i>	107
II-3-2- <i>Synthèse de l'acide (3-pyrrol-1-ylpropyl) malonique</i>	108
II-4- Synthèse du monomère 3 (acide (3-pyrrol-1-yl propyl) l'acide succinique)	108
II-4-1- <i>Synthèse du 2 - [(pyrrole-1-yl) propyl] tert-butylsuccinate</i>	108
II-4-2- <i>Synthèse du (3-pyrrol-1-yl propyl) l'acide succinique</i>	109
REFERENCES DE LA PARTIE EXPERIMENTALE	110
ANNEXE	111

INTRODUCTION GENERALE

La modification de la surface d'électrodes par des architectures moléculaires possédant des propriétés électroniques catalytiques et analytiques, connaît un intérêt grandissant pour l'électronique moléculaire, les systèmes d'analyse et la catalyse. Plus généralement, le rôle électronique croissant des micro et nano-technologies passe en particulier par la mise au point de nouvelles méthodes de fonctionnalisation de surfaces par des films minces de matériaux nano structurés à propriétés spécifiques. Notre projet de recherche proposé concerne les études fondamentales dans le domaine de l'élaboration et la caractérisation de matériaux composites nanostructurés, plus précisément de films de polymères électrogénérés à propriétés complexant, ainsi que de matériaux polymères contenant une dispersion de nano particules de métaux de transition à propriétés catalytiques. Les applications seront développées dans le domaine de l'électrocatalyse (electrosynthèse).

Notre travail est consacré à la mise au point de nouveaux matériaux d'électrodes à propriétés electrocatalytique, développés en particulier par précipitation de particules métalliques (par électroréduction de cations métalliques complexés) dans des films de polymères.

Le premier chapitre de ce mémoire, est un rappel bibliographique sur les nanoparticules, les électrodes modifiées par des films de polymères contenant une dispersion métalliques de métaux de transition et de métaux nobles et a leur application dans le domaine de l'électrocatalyse.

Le deuxième chapitre décrira l'électropolymérisation du monomère pyrrole-acide benzoïque, l'inclusion des particules de nickel dans les films de polymère par complexation des cations de nickel (Ni^{2+}) ou par échange d'ions avec le complexe nickel(II)-éthylène diamine suivi d'une réduction électrochimique pour former le composite polymère-métal. Enfin, ce matériau composite a été testé en hydrogénation électrocatalytique de la cyclohexanone, l'acétophénone et la 2-cyclohexénone.

Dans le troisième chapitre, on présentera, l'inclusion de particules de nickel dans les films de poly[pyrrole-acide malonique] et l'évaluation de ses propriétés electrocatalytiques, en particulier pour l'hydrogénation électrocatalytique de composés organique en milieu hydro-organique.

Dans le quatrième chapitre, on décrira la synthèse originale du monomère pyrrole-acide succinique, son électropolymérisation ainsi que l'étude de l'incorporation des cations de Cu^{2+} et Ni^{2+} par complexation et réduction électrochimique du polymère complexé en composite polymère-métal. Enfin on présentera les tests d'hydrogénation électrocatalytique effectués sur des composés organiques.

CHAPITRE I

ELECTRODES MODIFIEES PAR DES FILMS DE COMPOSITE

POLY(PYRROLE-ACIDE CARBOXYLIQUE)-Ni(0).

***APPLICATION EN HYDROGENATION ELECTROCATALYTIQUE
DE CETONES ET D'ENONES***

I- INTRODUCTION

Le contrôle des propriétés physiques et chimiques de l'interface électrode/électrolyte permet de contrôler et d'orienter la réactivité et la sélectivité d'une réaction électrochimique. Ce contrôle est en particulier rendu possible par une modification de l'électrode de travail, en immobilisant irréversiblement à sa surface une espèce chimique aux propriétés spécifiques (groupe rédox, complexant, catalyseur, photosensibilisateur, ...). Le terme général d'électrode chimiquement modifiée (CME) désigne toute électrode à la surface de laquelle une espèce chimique a été délibérément fixée. Une électrode ainsi modifiée présente les propriétés chimiques et électrochimiques du système immobilisé (molécule organique ou inorganique simple, assemblage moléculaire, polymère, matériau hybride organique-inorganique, composite, etc...), ce qui explique le grand intérêt qui est porté à ces CME pour des applications dans des domaines tels que l'électronique moléculaire, l'analyse et la catalyse [1].

Lane et Hubbard [2] ont été les premiers à avoir montré l'influence de la modification de la surface d'une électrode de platine par adsorption de dérivés éthyléniques sur la cinétique de réactions électrochimiques. A la suite de ces premiers travaux, les méthodes qui ont d'abord été développées pour préparer les CME ont concerné essentiellement la modification de la surface d'électrodes par une monocouche de réactif, en particulier par formation de liaisons covalentes entre le réactif et les oxydes de surface [3]. Cependant, la technique de modification d'électrodes qui a été le plus développée depuis la fin des années 70 est celle basée sur le dépôt de multicouches d'un réactif. Cette opération est généralement réalisée par l'adsorption d'un film de polymère à la surface de l'électrode et permet d'obtenir de véritables matériaux moléculaires d'électrode de structure tridimensionnelle. Ce type de modification d'électrode peut être en particulier réalisé soit par adsorption d'un polymère préalablement synthétisé par voie chimique, soit par électropolymérisation d'un monomère conduisant à la précipitation et l'adsorption d'un film de polymère à la surface de l'électrode de travail. Toutes ces méthodes de modification ont fait l'objet d'excellentes revues exhaustives [1, 4-6].

C'est dans ce contexte qu'ont été réalisés des travaux consacrés à des matériaux d'électrode à propriétés catalytiques, obtenus par la dispersion de micro ou nanoparticules métalliques dans des films de polymères [7, 8]. La principale raison pour le développement de ces matériaux composites est leur excellente activité électrocatalytique qui dépasse celle des catalyseurs massifs, la dispersion d'un catalyseur sous forme de particules de petite taille dans

une matrice polymérique permettant d'augmenter de façon considérable sa surface active tout en tout en utilisant une faible quantité de catalyseur. De plus, l'inclusion de particules d'un catalyseur dans une matrice polymérique permet de stabiliser les agrégats métalliques.

Dans ce chapitre, nous présenterons dans un premier temps des généralités sur la synthèse, les propriétés et l'application en catalyse des nanoparticules métalliques. Puis nous ferons quels rappels bibliographiques sur les électrodes modifiées, en particulier par des films de polypyrroles fonctionnalisés, avant de présenter des généralités sur l'hydrogénation électrocatalytique (HEC) et de résumer l'état de l'art sur l'application des matériaux nanocomposites polymère-particules métalliques en HEC.

II-LES NANOPARTICULES METALLIQUES

II-1-Introduction

Les nanoparticules métalliques et semi-conductrices font l'objet d'un intérêt croissant dans divers domaines de sciences et de technologies. En raison de leur comportement quantique qui induit des propriétés optiques et électriques non-linéaires, ainsi que de leur très importante surface active, ces matériaux présentent de nombreuses applications dans des domaines aussi divers que la catalyse, l'analyse biologique, la photovoltaïque ou l'électronique du futur [9-14]. L'intérêt porté aux matériaux de taille nanométrique s'est particulièrement accru au cours des vingt dernières années dans les domaines tels que la chimie [12,15, 16] la physique et l'électronique [17, 18], l'optique [19], le magnétisme [20], ou encore la biologie [21]. Cependant, les particules nanométriques sont uniquement stables d'un point de vue cinétique et tendent à s'agglomérer vers la formation de métal massif. Afin d'éviter cette agrégation l'utilisation d'un agent stabilisant s'impose. Le choix de ces stabilisants, présents à la surface métallique, permet d'une part de contrôler la taille, la forme, la composition de surface et d'autre part de moduler la sélectivité chimique de ces nanoparticules dans les réactions catalytiques

II-2- Généralités sur les nanoparticules métalliques

Une nanoparticule de dimension nanométrique, dont le diamètre varie entre 1 et 100 nm, est constituée de plusieurs atomes métalliques. Pour désigner des assemblages, les termes de colloïdes et de clusters sont souvent reportés dans la littérature. Les nanoclusters présentent, à l'état solide, une étroite distribution de taille (1-10 nm) alors que les colloïdes en solution ont un diamètre moyen supérieur à 10 nm et une distribution de taille large [22, 23]. Les colloïdes

peuvent être associés à une grande diversité de composés à savoir les suspensions de polymères, les émulsions constituées de molécules amphiphiles dans l'eau ou en milieu organique et les dispersions de particules inorganiques [24]. Le terme de colloïde a été employé pour la première fois, en 1861, par Graham suite à l'observation de la lente sédimentation et de l'état non cristallin de ce qui s'apparentait à des solutions aqueuses de chlorures d'argent ou d'or insolubles dans l'eau [25]. Quelques années auparavant, en 1857, Faraday réalisa la première synthèse de colloïdes d'or par réduction d'une solution de tétrachloroaurate (AuCl_4^-) en milieu alcoolique [26] A cette époque, les colloïdes étaient principalement utilisés en tant que pigments pour les céramiques.

Depuis, la communauté scientifique s'est beaucoup intéressée à ces espèces nanométriques en raison de leurs propriétés physiques et chimiques situées à la frontière entre l'état moléculaire et l'état massif [12]. Schmid a démontré [17] que dans une particule métallique dont la taille est réduite à quelques douzaines ou même quelques centaines d'atomes, la densité électronique des états dans les bandes de valence et de conductivité diminue. De ce fait, ses propriétés électroniques sont considérablement modifiées et la séparation entre les bandes augmente quand la taille du matériel diminue [20]. La densité quasi-continue des états électroniques est remplacée par un niveau discret d'énergie au sein des nanoparticules.

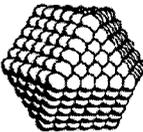
Clusters « Magic Number »					
Nombre de couches (v)	1	2	3	4	5
Nombre total d'atomes	13	55	147	309	561
Nombre d'atomes dans la couche ($10v^2 + 2$)	12	42	92	162	252
Pourcentage des atomes en surface	92%	76%	63%	52%	45%

Tableau 1 ; Représentation de clusters à structure cubo-octaédrique indiquant le pourcentage des atomes en surface en fonction de la taille des clusters [12].

D'un point de vue structural, les clusters métalliques présentent une géométrie régulière donnant lieu à des polyèdres, connus sous le nom de clusters à « magic number ». Ils sont

formés par un empilement compact de couches successives d'atomes métalliques autour d'un simple atome (Tableau 1) [12]. Ce tableau montre une représentation idéale de clusters possédant une géométrie cubo-octaédrique. Le nombre total d'atomes, par couche, est donnée par l'équation: $10v^2 + 2$ où v représente la v ème couche (>0). Il est intéressant de noter que plus le nombre d'atomes métalliques dans le cluster augmente et plus le pourcentage d'atomes à la surface diminue.

Concernant la formation des nanoparticules métalliques, il existe deux approches de synthèse (figure 1). D'une part, la méthode physique de dissociation dite « top-down » consiste à fragmenter un métal massif en espèces de taille nanométrique. D'autre part, la méthode chimique d'association dénommée « bottom-up » est une réduction chimique de précurseur moléculaire aboutissant à la formation d'atomes métalliques. Ces derniers subissent alors deux étapes successives de nucléation et de croissance donnant ainsi des agrégats de quelques nanomètres.

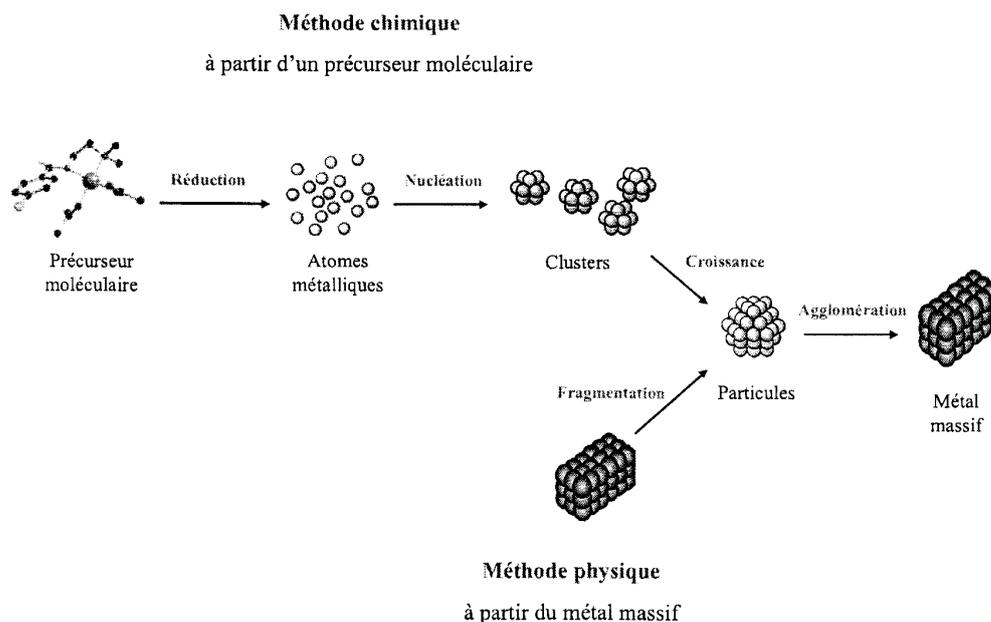


Figure 1 : Principales voies de préparation des nanoparticules métalliques

Les principaux inconvénients de l'approche physique pour des applications en catalyse sont (1) la distribution de taille relativement large et (2) l'absence de contrôle de la

composition chimique des clusters. Par contre, la préparation chimique permet un contrôle de la taille, de la composition et de la forme des particules métalliques [27, 28].

En ce qui concerne la méthode « bottom-up », différentes études ont été réalisées dans l'objectif de comprendre les mécanismes moléculaires impliqués dans la synthèse de ces matériaux de taille nanométrique. Les premiers résultats ont été reportés par le groupe de Turkevitch proposant un mode de formation reproductible de colloïdes métalliques par réduction de sels de tétrachloroaurate par le citrate de sodium [28-30]. Le mécanisme proposé pour l'obtention des particules comporte trois étapes, la nucléation, la croissance et enfin l'agglomération.

Par la suite, des études thermodynamiques et cinétiques ont permis de compléter cette première hypothèse [31, 32]. Le mécanisme est illustré dans le schéma 1. Le sel métallique est réduit pour donner des atomes métalliques de valence zéro qui entrent en collision en solution avec des ions, atomes ou clusters afin de former de façon irréversible un noyau stable. Le diamètre de ce noyau dépend de la force des liaisons métal-métal et de la différence entre les potentiels d'oxydo-réduction du sel métallique et de l'agent réducteur utilisé [33]. Au cours de cette étape de nucléation, aucun contrôle chimique n'est exercé. Il s'agit d'un phénomène purement cinétique. Par contre, l'étape de croissance est influencée par la présence d'agents stabilisants.

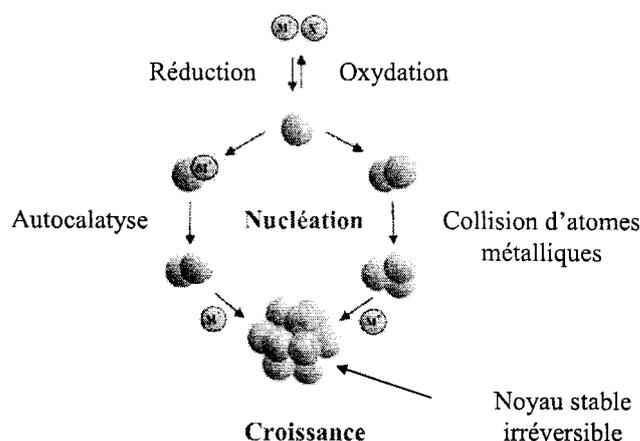


Schéma 1 : Mécanisme de formation des colloïdes par réduction d'un sel métallique.

Plus récemment, Finke a proposé une nouvelle approche mécanistique pour la formation de nanoclusters de métaux de transition, basée sur des expériences cinétiques. La méthode consiste à suivre l'activité catalytique de particules d'Ir(0) formées in situ pendant la réaction d'hydrogénation du cyclohexène; ces clusters sont stabilisés par le sel d'ammonium du polyoxoanion de tungstène et de nobium, $(\text{NBu}_4)_9(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Nb}_3\text{O}_{62})$ [34-37]. Cette

méthodologie a été ensuite exploitée pour d'autres métaux à état d'oxydation plus élevé tels que Pd(II), Pt(IV), Ru(III), Rh(III), Ag(I), Au(II), Cu(II) et Ir(II). Un mécanisme en trois étapes a été mis en évidence dans lequel la première étape de nucléation est lente et continue et la deuxième plus rapide correspond à une croissance autocatalytique de surface, suivie d'une agglomération moléculaire. La croissance autocatalytique de surface commence après la formation de noyaux d'Ir(0) de taille « critique ». Une fois que ces clusters possèdent la taille correspondante à la formation d'un cluster à « magic number », ils atteignent une stabilité thermodynamique associée à un maximum de liaisons métal-métal au niveau des atomes de la surface.

La stabilité des particules en solution résulte d'un équilibre entre les forces attractives de van der waals et les forces électrostatiques répulsives. En absence de ces forces répulsives opposées aux forces de van der waals, les colloïdes s'agrègent pour donner le métal massif. Parmi les modes de stabilisation des nanoparticules, on peut citer la stabilisation électrostatique par les anions et les cations adsorbés à la surface (figure 2) et la stabilisation stérique par de larges molécules encombré comme les polymères ou les ligands (figure 3) [16, 24].

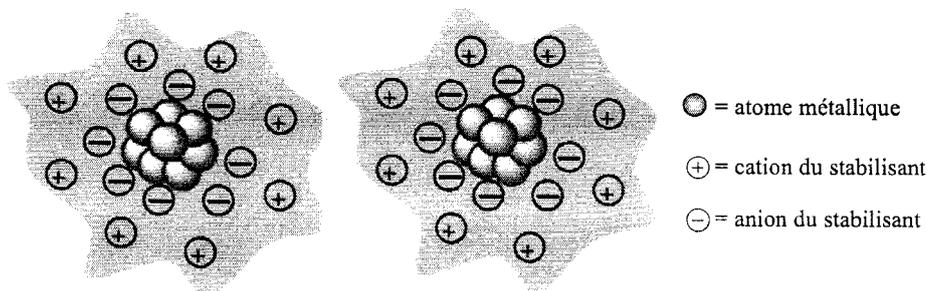


Figure 2 : Représentation schématique de la stabilisation électrostatique de nanoparticules

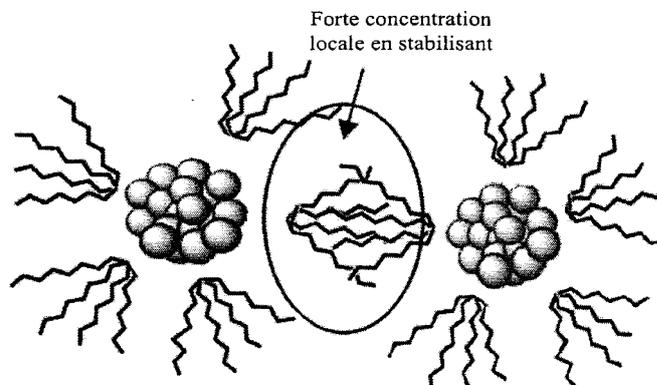


Figure 3 : Représentation schématique de la stabilisation stérique de nanoparticules.

II-3- Synthèse des nanoparticules métalliques

La synthèse des nanoparticules métalliques a connu un essor considérable depuis les années quatre vingt dix (1990). Elles peuvent être préparées par différentes voies. Dans ce qui suit, nous nous intéresserons uniquement à leur synthèse par réduction chimique et électrochimique. Cette technique permet un meilleur contrôle de la taille, de la forme et de la composition chimique de la surface des clusters par rapport à la voie physique. Les colloïdes synthétisés en phase liquide par la méthode chimique peuvent être dispersés en milieu liquide ou immobilisés sur un support solide.

II-3-1- Synthèse par réduction chimique de sels métalliques

Cette technique est la plus utilisée pour synthétiser des nanoparticules de métaux de transition. Les principaux agents réducteurs employés sont les hydrures, le borohydrure de sodium, les citrates, les alcools, l'hydrogène moléculaire et le monoxyde de carbone. Les agents stabilisants classiques sont les polymères (PVA, PVP ou PVE) [38] et plus récemment les dendrimères (PAMAM) [39].

Helmut Bonnemann et ses collaborateurs ont synthétisé et caractérisé des nanoclusters de métaux de transition (appartenant au groupe 6-11) par réduction de sels métalliques en milieu tetrahydrofuranne par le tetraalkylammonium hydrotriorgano-noborates. Leurs tailles sont comprises entre 10 et 100 Å [40, 41].

Par ailleurs des nanoparticules de platine colloïdale peuvent être obtenues par la réduction de l'acide H_2PtCl_6 soit par l'hydrazine ou par le borohydrure de sodium. Elles peuvent être également obtenues par réduction du sel de platine K_2PtCl_6 dans une solution de polyacrylates en utilisant l'hydrogène gazeux. La taille des nanoparticules préparées est pratiquement similaire, elle est de l'ordre 4 à 10 nanomètres. Elles sont efficaces pour la détection du peroxyde d'hydrogène et l'oxydation du méthanol par voie électrochimique [42].

Les nanoparticules d'or sont souvent préparées par réduction chimique. Pour réduire $HAuCl_4$, Raj et ses collaborateurs ont utilisé le $NaBH_4$ dans une solution de citrate de sodium dans le but de la détection de la dopamine. Les colloïdes d'or peuvent être utilisés pour modifier la surface d'électrode telle que le carbone vitreux afin de détecter les composés organiques et faciliter l'oxydation du méthanol [43].

Yu et ses collaborateurs ont développé une méthode en utilisant le diméthylamino pyridine pour stabiliser les nanoparticules d'or déposées sur une électrode d'ITO pour détecter l'oxyde nitrique [44].

L'addition de l'albumine permet une meilleure dispersion de particules d'or. Les électrodes de carbone contenant une dispersion des nanoparticules d'or peuvent être utilisées pour la détection du peroxyde d'hydrogène, la dopamine et l'hydroquinone [45]

II-3-2- Synthèse par réduction électrochimique

Manfred Reetz et ses collaborateurs [46, 47] ont été les premiers à développer une méthode de synthèse des nano clusters de métaux de transition en utilisant une anode sacrificielle et un électrolyte support du type halogénure d'alkylammonium comme agent stabilisant (figure 4). La synthèse s'effectue selon les étapes suivantes :

- dissolution de l'anode métallique sacrificielle par oxydation
- migration des ions métalliques vers la cathode suivie d'une réduction du métal à l'état zéro et formation de particules métalliques par nucléation
- stabilisation des particules par des agents protecteur colloïdal tel que les ions tetraalkylammonium et précipitation des colloïdes métalliques nanostructurés.

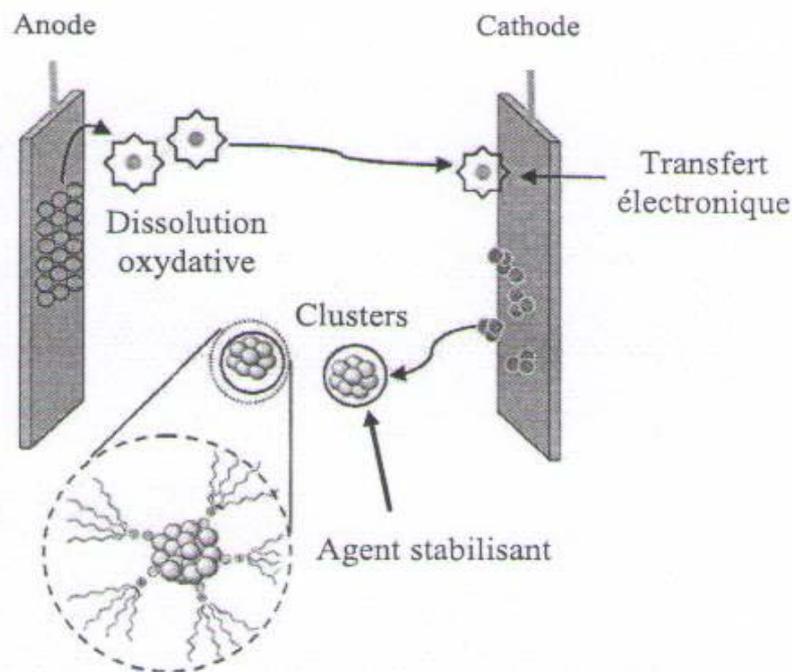


Figure 4 : Synthèse de nanoparticules métalliques par la voie électrochimique

Des nanoclusters de palladium de taille 1,4 - 4,8 nm A° stabilisé par $(C_8H_{17})_4N^+Br^-$ dans une solution de CH_3CN/THF ont été obtenus. Il est à noter que la taille des particules peut être contrôlée par la variation de la densité de courant [33]. L'utilisation de l'électrolyte NaCl dans l'éthanol comme agent stabilisant a permis de préparer des nanoclusters de palladium dans du carbonate de propylène de taille comprise entre 8 et 10 nm [33].

Les nanoparticules de platine ont été aussi produites par Z. He et ses collaborateurs, qui ont modifié une électrode de graphite par dépôt de nanotubes de carbone (dépôt chimique par vaporisation), suivi d'une électrodéposition à potentiel imposé (-0,25 V/ECS) de nanoparticules de platine à partir d'une solution d'acide hexachloroplatinique (H_2PtCl_6) [48]. Ce matériau présente une activité électrocatalytique vis-à-vis à l'oxydation du méthanol et du monoxyde de carbone.

Carralero Sanz et ses collaborateurs ont montré la possibilité de réaliser des électrodes de carbone modifiées par des nanoparticules d'or par réduction électrochimique à potentiel imposé d'une solution $HAuCl_4$, leur taille est estimée à 70 nm. Ce matériau d'électrode peut être utilisé pour détecter les composés phénoliques. [49].

II-3-2- Electrosynthèse de composites polymère-nanoparticules métalliques

Pour pouvoir pleinement utiliser les nanoparticules dans divers domaines d'application, en particulier en catalyse, il est indispensable de les assembler sous forme de matériaux dans lesquels les particules sont réparties de façon homogène. Ces matériaux peuvent être mis en forme et élaborés par encapsulation de nanoparticules dans des polymères [50-52]. L'utilisation comme matrice de polymères fonctionnalisés permet en particulier de contrôler la taille et la répartition des particules métalliques dans les matériaux composites, ainsi que de moduler leurs propriétés grâce à des interactions spécifiques entre les groupes fonctionnels et les particules.

Dans ce contexte, la synthèse électrochimique de composites par dispersion de micro et nanoparticules dans des films de polymères électrogénérés, en particulier des polymères conducteurs, a permis de développer des matériaux d'électrodes très intéressants pour des applications en catalyse [52-55]. La synthèse et l'application de ces matériaux, en particulier dans le domaine de l'hydrogénation électrocatalytique, sont développées dans la suite de ce chapitre, où nous décrirons essentiellement le cas des matériaux du type polypyrroles fonctionnalisés.

III- SYNTHÈSE DE MATERIAUX D'ÉLECTRODE PAR ELECTRO-POLYMERISATION DU PYRROLE ET DES PYRROLES SUBSTITUES

Le dépôt d'un film de polymère à la surface d'une électrode par électropolymérisation d'un monomère est actuellement l'une des méthodes les plus utilisées pour élaborer des électrodes modifiées. Elle consiste à polymériser un monomère par oxydation ou réduction électrochimique, le polymère insoluble ainsi formé précipitant et d'adsorbant irréversiblement à la surface de l'électrode sous forme d'un film multicouche. Cette méthode est utilisée pour le dépôt de nombreux films de polymères par oxydation ou réduction de monomères contenant des fonctions polymérisables, comme le groupement vinylique, des hétérocycles (pyrrole et thiophène en particulier), l'aniline, ou le phénol [1, 5, 6].

Parmi les différentes fonctions chimiques électropolymérisables, le pyrrole est particulièrement bien adapté pour permettre l'accumulation de films de polymères comportant des centres rédox ou catalytiques à la surface d'une électrode. Les films de polypyrrole sont aisément obtenus par électropolymérisation anodique en milieu organique ou aqueux du pyrrole et de ses dérivés au potentiel de 1 à 1,2 V/ECS. Il a été montré que cette polymérisation se fait selon le mécanisme décrit dans le schéma 2A [56].

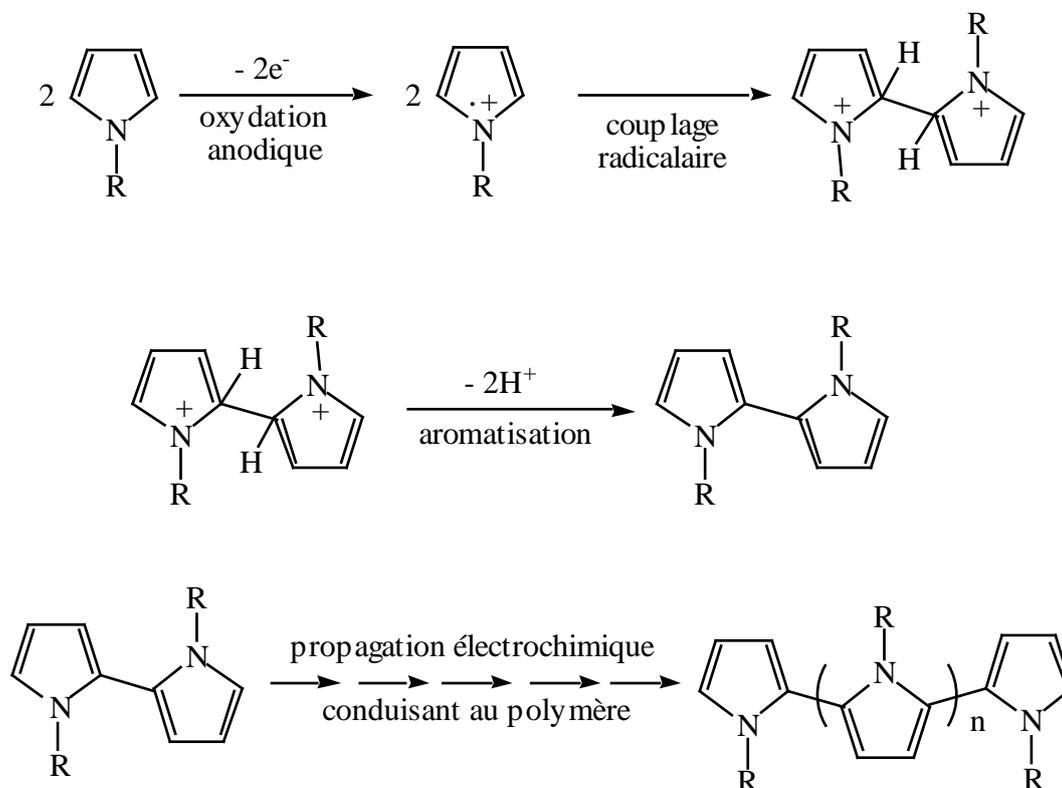


Schéma 2A: mécanisme d'électropolymérisation de pyrrole N-substitués.

L'oxydation du pyrrole est suivie de la dimérisation du radical cation, puis d'une aromatisation par perte de deux protons qui conduit au dimère. Ce dernier s'oxyde à son tour et la réaction électrochimique se poursuit jusqu'à la formation d'un polymère. Cette réaction de polycondensation permet de déposer des films de polymères uniformes, stables, d'épaisseur variable et contrôlable par la maîtrise de la charge passée pour l'électropolymérisation [56].

Le squelette polypyrrolique obtenu possède de plus sa propre électroactivité et s'oxyde réversiblement à un potentiel (0,3 - 0,4 V dans l'acétonitrile) inférieur à celui du monomère pyrrolique de départ (schéma 2B) [56]. Il est conducteur sous sa forme oxydée et isolant sous sa forme réduite.

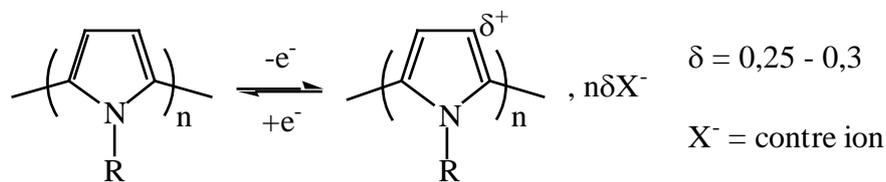


Schéma 2B : Mécanisme rédox du polypyrrole

L'électropolymérisation du pyrrole et de ses dérivés substitués peut être effectuée sur différentes surfaces telles que les métaux, les oxydes conducteurs ou le carbone. Cette technique permet de modifier des surfaces d'électrodes par une grande variété de films de polymères fonctionnalisés, tout en utilisant de faibles concentrations (mM) de monomères en solution [57-59].

Depuis la première modification d'une électrode par un film de polypyrrole obtenu par électropolymérisation du pyrrole [60], un grand nombre d'exemples d'électrodes modifiées par des films de polypyrroles fonctionnalisés par des fonctions organiques, organométalliques et des complexes métalliques, ont été obtenues par oxydation de pyrroles substitués en position 1 ou 3 par de tels groupes fonctionnels [57-59].

Il est important de noter que, bien que la substitution du pyrrole induise une importante diminution de la conductivité du film par rapport à celle du polypyrrole non substitué [61], la conductivité résiduelle reste suffisante pour permettre l'électropolymérisation du monomère au potentiel d'oxydation du pyrrole, indépendamment de la

valeur du potentiel rédox de l'espèce fonctionnalisant le polymère. Citons par exemple le cas d'un polypyrrole viologène représenté dans la figure 5 [62].

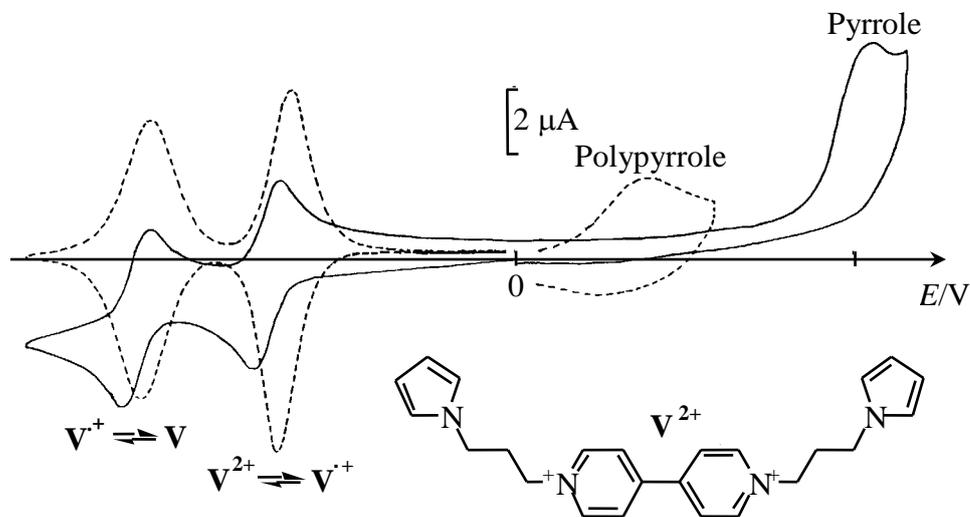


Figure 5 : Courbes de voltammétrie cyclique tracées sur une électrode de Pt (diam. 1 mm) dans CH_3CN 0,1 M en TBAP, $v = 0,1 \text{ Vs}^{-1}$; (A—) solution de pyrrole-viologène (V^{2+}) $5 \times 10^{-4} \text{ M}$; (B - - -) EM obtenue par électrolyse à 0,85 V du monomère [62].

Une deuxième approche pour la fonctionnalisation du polypyrrole consiste à utiliser ses propriétés d'échangeur d'anions dans son état oxydé. Des espèces électroactives anioniques peuvent être incorporées dans le film comme contre ions pendant l'électropolymérisation (l'espèce active étant l'anion de l'électrolyte support), ou après son électropolymérisation par une procédure d'échange d'anions. Cette technique de fonctionnalisation a permis, par exemple, l'incorporation d'ions ferri ou ferrocyanure [63, 65], de porphyrines anioniques de cobalt, de fer ou de manganèse [66, 67], de complexes ou sels anioniques du cobalt [68] et du platine [69] dans des films de polypyrrole. Cependant, ces électrodes modifiées présentent une stabilité inférieure à celle des électrodes modifiées dans lesquelles les sites électroactifs sont immobilisés par des liaisons covalentes. En effet, l'incorporation des anions est réversible car ils peuvent s'échanger avec ceux de l'électrolyte, conduisant à une fuite partielle des espèces immobilisées hors du film. De plus, le taux d'incorporation est faible dans la mesure où la capacité d'échange d'anions du polypyrrole est restreinte à environ une charge négative pour trois motifs pyrrole [70, 71]. Enfin, cette propriété d'échange d'anions disparaît lorsque le film est sous sa forme réduite [65, 66].

La fonctionnalisation du pyrrole par des substituants ioniques permet d'améliorer fortement les propriétés d'échange d'ions du polypyrrole, qui peut être rendu soit anionique comme dans le cas de films de poly(3-méthylpyrrole-4-acide carboxylique) [72] et de poly(4-(pyrrol-1-yl)méthyl benzoïque) [73], soit cationique comme dans le cas des films de poly(pyrrole alkylammonium ou pyridinium) [74-77]. De plus, les propriétés d'échange d'ions de ces films de polypyrroles fonctionnalisés sont permanentes, quelque soit le potentiel appliqué à l'électrode.

Enfin, la synthèse de polypyrroles fonctionnalisés peut être simplement réalisée par incorporation d'espèces actives au cours de la formation du polymère, par électropolymérisation du pyrrole dans un électrolyte contenant un composé en solution ou en suspension. Cette technique a en particulier été développée pour élaborer des électrodes modifiées par électropolymérisation du pyrrole dans un milieu contenant un catalyseur sous forme de poudre ou de colloïde. Des composites contenant des particules de divers métaux et oxydes métalliques ont été synthétisés par cette technique. A titre d'exemple, des particules de platine [78, 79], ainsi que de divers oxydes comme WO_3 [80], SiO_2 , CeO_2 , MnO_2 et ZnO [81] ont été incorporées dans des films de polypyrrole. Bien que très simple, cette technique permet d'immobiliser et de répartir de façon relativement homogène des particules dans une matrice polymérique. Cependant la quantité de catalyseur immobilisé est très difficile à déterminer et à contrôler.

Cette approche a aussi permis de synthétiser des "biofilms" pour réaliser biocapteurs, grâce à la modification d'électrodes par des enzymes et autres espèces biologiques par électropolymérisation du pyrrole dans une solution de ces biomolécules, comme l'on démontré Foulds et Lowe dès 1986 [82].

III-1- Polypyrroles contenant des sites complexants

Une méthode simple et directe pour obtenir des films de polypyrrole fonctionnalisés par des complexes métalliques liés de façon covalente à la matrice polymérique est l'électropolymérisation d'un ligand libre substitué par le pyrrole, suivie de la complexation du film polymérique de ligand par un cation métallique. La littérature contient quelques exemples de ce procédé. Il s'agit en particulier de la polymérisation de ligands du type 2,2'-bipyridine substitués par le pyrrole. Les films de ligands ainsi obtenus ont été appliqués à l'élaboration de films de complexes polypyridiniques du nickel [83], du manganèse, du rhodium et de l'iridium [84]. On peut également citer la complexation de cations de métaux de

transition comme Cu^{2+} dans un polypyrrole-dithiocarbamate [85], Cu^{2+} [86] et Pb^{2+} [87] dans des films de polypyrrole-acide malonique, ainsi que Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} et Hg^{2+} dans des films de polypyrrole fonctionnalisés par des complexants du type EDTA [88-90].

Une autre technique pour la préparation de films complexants consiste à incorporer des ligands anioniques dans le polypyrrole au cours de sa synthèse par électropolymérisation. De cette façon ont été préparés des films dopés par les ligands bathophénanthroline [91], dihydroxyanthraquinone sulfonate [92] ou calcichrome [93], qui ont été ensuite appliqués à la détection de cations métalliques. Cependant cette technique de préparation est moins performante que la polymérisation de pyrroles fonctionnalisés, dans la mesure où la concentration en sites complexants dans la polymère est plus faible et difficile à contrôler. D'autre part, elle nécessite l'utilisation d'une grande quantité de ligand, qui est utilisé comme électrolyte support au cours de l'électrosynthèse du polypyrrole.

III-2- Matériaux d'électrodes composites contenant des particules de métaux de transition comme catalyseurs

Comme nous l'avons déjà évoqué précédemment, la synthèse électrochimique de composites par dispersion de micro et nanoparticules dans des films de polymères électrogénérés, en particulier des polymères conducteurs, a permis de développer des matériaux d'électrodes très intéressants pour des applications en catalyse [7, 8, 52-55]. Cependant, il faut remarquer que la grande majorité de ces synthèses électrochimiques ont concerné les matériaux composites contenant des métaux nobles comme catalyseurs. En effet, les exemples d'électrodéposition dans des polymères de particules de métaux de transition comme le cuivre [94-99] ou le nickel [100-103] sont relativement rares, malgré l'intérêt que présentent ces métaux, en particulier pour l'électrosynthèse [104, 105], beaucoup plus abondants et économiques que les métaux nobles.

Au cours des recherches menées en collaboration entre les groupes de l'Université de Grenoble et de celle de Sétif, nous avons déjà démontré qu'il est possible de synthétiser de façon efficace des composites polymère-cuivre [106] et nickel [107] par électroréduction de complexes anioniques cuivre-oxalate et nickel-oxalate sur des électrodes modifiées par des films cationiques de polypyrrole-alkylammonium. Ces matériaux ont été utilisés avec succès en électrocatalyse de réduction de substrats organiques en milieu aqueux (voir le paragraphe suivant).

Plus récemment nous avons décrit une nouvelle approche pour l'électrosynthèse de films de poly(pyrrole-acide malonique) [86], matériau d'électrode qui présente d'importantes propriétés de complexation vis-à-vis de divers cations de métaux de transition [86, 87]. Nous avons également montré que des nanoparticules métalliques peuvent être dispersées dans ces films de polymère, suite à l'accumulation dans ces films de cations métalliques par complexation, suivie de l'électroréduction des cations complexés [86, 87]. Cette approche permet a priori d'obtenir une dispersion homogène de particules métalliques dans la matrice polymère. De plus un polymère complexant peut jouer le rôle de stabilisant vis-à-vis des particules métalliques et prévenir leur agrégation en clusters de plus grande taille [108 et les références citées dans cet article]. C'est dans la continuation de ces travaux préliminaires que s'inscrit le travail qui est décrit dans ce mémoire de thèse.

IV- HYDROGENATION ELECTROCATALYTIQUE

IV-1-Généralités

A la différence d'une réduction électrochimique classique, l'hydrogénation électrocatalytique est un procédé qui consiste à hydrogéner une molécule organique insaturée en utilisant de l'hydrogène produit par électrolyse de l'eau. Ce procédé comporte quatre principales étapes qui sont la production de l'hydrogène chimisorbé sur une électrode, l'adsorption de la molécule organique sur l'électrode, l'hydrogénation et la désorption de la molécule hydrogénée. Toutes ces étapes dépendent fortement de la nature des matériaux d'électrodes, en particulier, la production d'hydrogène chimisorbé est très dépendante de la nature du métal catalytique et l'adsorption et la désorption sont gouvernées par la nature de la matrice sur laquelle est déposée le métal. Ces dernières années, un grand intérêt a été accordé à la conception de matériaux d'électrode pour prendre en compte le phénomène d'adsorption et de désorption, et aussi à l'amélioration des conditions expérimentales d'hydrogénation. Ces nouveaux matériaux sont en général des électro-catalyseurs composites constitués de nanoparticules métalliques déposées sur des supports inorganiques (surtout des oxydes non conducteurs) ou dispersés dans des films de polymères.

L'hydrogénation électrocatalytique a été étudiée depuis 1897 [105]. Cependant, c'est surtout au début du XX^{ème} siècle [109-111] que ce procédé a pris forme et que le terme d'hydrogénation électrocatalytique a été introduit. Longtemps resté dans l'ombre au profit de l'hydrogénation catalytique à cause des limites dues à la faible activité catalytique des électrodes massives et aux difficultés d'élaboration de matériaux d'électrodes à base de

catalyseurs efficaces. Elle connaît depuis lors un développement considérable avec les possibilités qu'offrent les nouvelles technologies [104]. Parmi les critères recherchés pour un bon électrocatalyseur, on peut citer :

- la stabilité physique : le matériau d'électrode doit avoir une résistance mécanique adéquate et doit résister à l'érosion causé par l'électrolyte support, les réactants et les produits.
- La stabilité chimique : c'est une propriété essentielle d'un matériau d'électrode, la corrosion du matériau en régime de travail et/ ou en circuit ouvert reste un problème répandu. Le matériau doit également résister à la formation de produits indésirables (oxydes ou hydrures,...) ainsi qu'au dépôt de couches minces de films organiques inhibiteurs, dans toutes les conditions de travail (potentiel, température,...)
- Une grande efficacité et une bonne sélectivité : la vitesse de réaction est fondamentale en électrochimie, tout l'effort de cette science est d'accélérer la réaction qui est mise en jeu ; la sélectivité d'une réaction est l'obtention d'un produit préférentiellement à d'autres susceptibles de se former dans la même réaction. C'est un facteur de premier intérêt dans les applications industrielles.

L'hydrogénation électrocatalytique est un procédé dont les applications industrielles sont nombreuses dans tout les domaines de la vie, comme la santé, l'environnement (traitement des eaux usées, élimination des déchets,...). Dans toutes ces applications le résultat dépend en grande partie du matériau d'électrode. Il est impératif de poursuivre le développement de nouveaux matériaux d'électrodes, pouvant conduire à des hydrogénations électrocatalytique efficaces.

IV-2-Hydrogénation électrocatalytique et électronation-protonation.

A la différence de l'hydrogénation, l'électronation-protonation ne fait pas intervenir une source d'hydrogène. Elle implique un transfert direct d'électrons de la cathode vers la molécule organique, suivie de la protonation de l'espèce réduite. Elle est donc réalisée sur des cathodes possédant une surtension élevée pour le dégagement d'hydrogène, comme le mercure, le plomb et le carbone.

L'électronation-protonation nécessite des potentiels assez négatifs puisqu'il est nécessaire de réduire le substrat organique. Par exemple l'électronation-protonation des molécules comme le phénanthrène, l'anthracène et le naphthalène est réalisée à des potentiels allant de -1,9 à -2,5 V, ce qui requiert 96 à 170 kJ de plus que leur hydrogénation

électrocatalytique [112]. Le schéma réactionnel suivant (schéma 3) décrit le mécanisme d'électronation protonation.

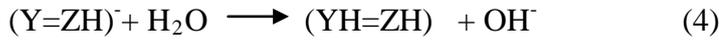
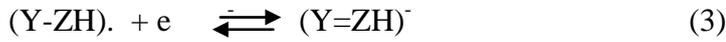
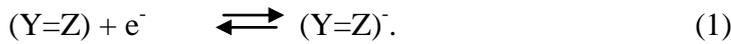


Schéma 3 : Mécanisme général du processus d'électronation-protonation

De son côté, le mécanisme de l'hydrogénation électrocatalytique (Schéma 4) comporte quatre étapes : la production de l'hydrogène chimisorbé (réactions 5 et 6), l'adsorption de la molécule organique insaturée (réaction 7), la réaction entre hydrogène et le composé insaturés chimisorbés (réaction 8), la désorption de la molécule d'hydrogène de la surface du catalyseur (réaction 9).

Le dégagement hydrogène (réactions 10, 11 et 12) est la réaction parasite du processus d'hydrogénation électrocatalytique.

Toutes ces étapes sont fortement dépendantes de la nature du matériau d'électrode, dont dépend l'efficacité du processus l'hydrogénation.

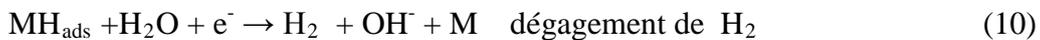
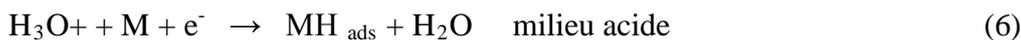


Schéma 4 : Mécanisme général du processus d'hydrogénation électrocatalytique

M : électrode ; *MH_{ads}* : hydrogène chimisorbé sur le métal ; *Y=Z* : molécule organique insaturée ; *(Y=Z)_{ads}* : molécule organique insaturée adsorbée sur l'électrode ; *YH-ZH* : molécule hydrogénée.

Dans le processus de la catalyse hétérogène, l'adsorption de la molécule à hydrogéner (réaction 7) est une étape très importante [113], étant donné que l'hydrogène chimisorbé est localisé à la surface de l'électrode, cette adsorption créera une proximité entre les deux réactants qui sera favorable à l'hydrogénation (réaction 8).

Par rapport à l'hydrogénation catalytique classique, l'avantage de l'hydrogénation électrocatalytique est qu'elle se déroule dans les conditions douces, à pression atmosphérique et à température ambiante. En effet sur le plan énergétique, elle évite la barrière de dissociation du dihydrogène. D'autre part, elle évite le transport et le stockage de l'hydrogène qui est un gaz à risque.

Par rapport à l'électronation-protonation, l'avantage de l'hydrogénation électrocatalytique est qu'elle est réalisée à des potentiels beaucoup moins négatifs [114]. Compte tenu des conditions douces dans lesquelles se réalise l'hydrogénation électrocatalytique, on évite les réactions secondaires telles que la décomposition thermique, l'isomérisation ou la polymérisation de certains composés organiques, problèmes rencontrés en hydrogénation catalytique à cause des conditions sévères de travail, c'est à dire des pressions et températures sont souvent supérieures à 500 bars et à 400 °C [115-117].

De plus, le fait qu'un potentiel cathodique soit appliqué à l'électrode de travail dans l'hydrogénation électrocatalytique empêche ou réduit largement dans certains cas l'adsorption des poisons sur le catalyseur et augmente donc sa durée de vie [118, 119].

Un autre avantage de l'hydrogénation électrocatalytique est que la quantité d'hydrogène chimisorbé peut être contrôlée en ajustant la densité de courant ou le potentiel d'électrode [120, 121].

IV-3-Films de polymères contenant des microparticules métalliques pour l'hydrogénation électrocatalytique

Les premières électrodes modifiées par des films de polymères contenant des particules de métaux nobles pour l'hydrogénation électrocatalytique des composés organiques ont été mise au point à la fin des années 80 dans le laboratoire d'Electrochimie Organique et de Photochimie Rédox (LEOPR) à Grenoble [122, 123]. Il a été dans un premier temps montré que l'incorporation de particules de métaux nobles tels que le platine, le palladium et le rhodium dans des films d'un polymère cationique et rédox, le poly(pyrrole-viologène), permet de fabriquer des électrodes modifiées efficaces pour l'hydrogénation électrocatalytique d'un certains nombre de fonctions organiques en milieu hydroorganique

(eau-alcool) [104, 122, 123]. Le mode de fonctionnement de ces électrodes est représenté dans le schéma 5.

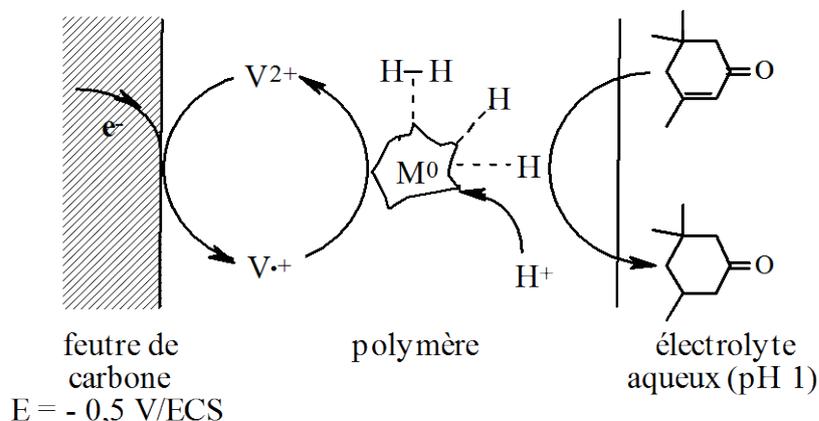


Schéma 5 : Hydrogénation électrocatalytique d'une oléfine sur une électrode C/poly(pyrrole-viologène)-M(0) ; M est Pd, Pt ou Rh. $V^{2+}/V^{\bullet+}$ est le couple redox dication/radical cation des groupes 4,4'-bipyridinium attachés à la matrice polypyrroliques [104].

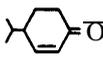
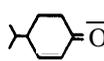
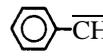
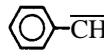
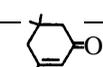
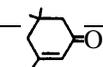
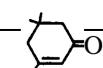
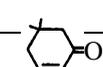
Quelques exemples d'hydrogénation électrocatalytique sur ces cathodes sont regroupés dans le tableau 2. Il est à noter que malgré les très faibles quantités de métal utilisées, des doubles et triples liaisons carbone-carbone conjuguées avec un système aromatique ou un groupe carbonyle, ainsi des fonctions nitro et nitriles, sont hydrogénés avec des rendements en produits et en courant souvent élevés.

En revanche, le groupe viologène qui assure le relais des électrons entre le support d'électrode et les sites métalliques inclus dans le film de polymère présente des inconvénients liés à sa sensibilité à l'oxygène et l'impossibilité de travailler à des potentiels inférieurs à - 0.5 V/ECS en milieu acide (pH 1).

A la suite de ce travail, d'autres électrodes modifiées ont été développées dans le même laboratoire, par incorporation de particules de métaux nobles dans des films de poly(pyrrole-alkylammonium) ou poly(pyrrole-pyridinium) qui ne contiennent pas de relais redox [124]. Des énones conjuguées comme la cryptone et l'isophorone ont été hydrogénées sur ces matériaux. Il a été montré que la quantité et la nature du métal incorporé ont une influence importante sur l'activité électrocatalytique de ces électrodes modifiées [124].

Ces électrodes modifiées ont été utilisées, par exemple, pour l'hydrogénation électrocatalytique sélective en milieu hydroorganique des azides organiques en amines correspondantes [125].

Tableau 2 : Hydrogénation électrocatalytique^a sur une électrode C/poly(pyrrrole-viologène)-
métal noble [104].

Entrée	Substrat	Quantité / mmole	Métal catal. (µmole)	Courant consommé/ électron molécule ⁻¹	Produit	Rendement/% (Rdt électrique/%)
1	$C_6H_5CH=CHCO_2H$	7	Pd (33)	2	$C_6H_5CH_2-CH_2CO_2H$	95 (95)
2		15	Pd (33)	2		100 (100)
3	$C_6H_5C\equiv CC_6H_5$	3	Pd (33)	4	$C_6H_5CH_2-CH_2C_6H_5$	98 (98)
4		4	Pd (33)	2		100 (100)
5	$C_6H_5NO_2$	8	Pd (42)	6	$C_6H_5NH_2$	86 (86)
6		15	Pd (33)	2		13 (13)
7		15	Rh (9)	2		37 (37)
8		15	Rh (31)	2		63 (63)
9		15	Rh (48)	2		73 (73)
10	$C_6H_5CH=CH_2$	10	Pd (42)	2	$C_6H_5CH_2CH_3$	65 (65)
11	$C_6H_5CH=CH_2$	10	Pt (45)	2	$C_6H_5CH_2CH_3$	58 (58)
12	$C_6H_5CH=CH_2$	10	Rh (43)	2	$C_6H_5CH_2CH_3$	56 (56)
13	$C_6H_5C\equiv N$	10	Pd (17)	4	$C_6H_5CH_2NH_2$	68 (68)

^aen milieu eau/éthanol, pH 1, sur des électrodes de feutre de carbone (20x20x10 mm) modifiées par des films de polypyrrole contenant 2 à 5×10^{-5} mole de viologène et des quantités variées du catalyseur métallique ; courants de 100 et 300 mA obtenus entre - 0,4 et - 0,5 V par rapport à ECS.

D'autres électrodes modifiées ont été élaborées par inclusion des particules bimétalliques, telles qu'un mélange platine - palladium ou palladium - rhodium dans des films de poly(pyrrole-alkylammonium) [126]. La nature et les proportions relatives des métaux dans le catalyseur bimétallique influent sur l'orientation de la réaction d'hydrogénation électrocatalytique de la carvone (schéma 6). A titre d'exemple, l'utilisation du catalyseur bimétallique rhodium (2/3) – palladium(1/3) conduit sélectivement à la carvomenthone.

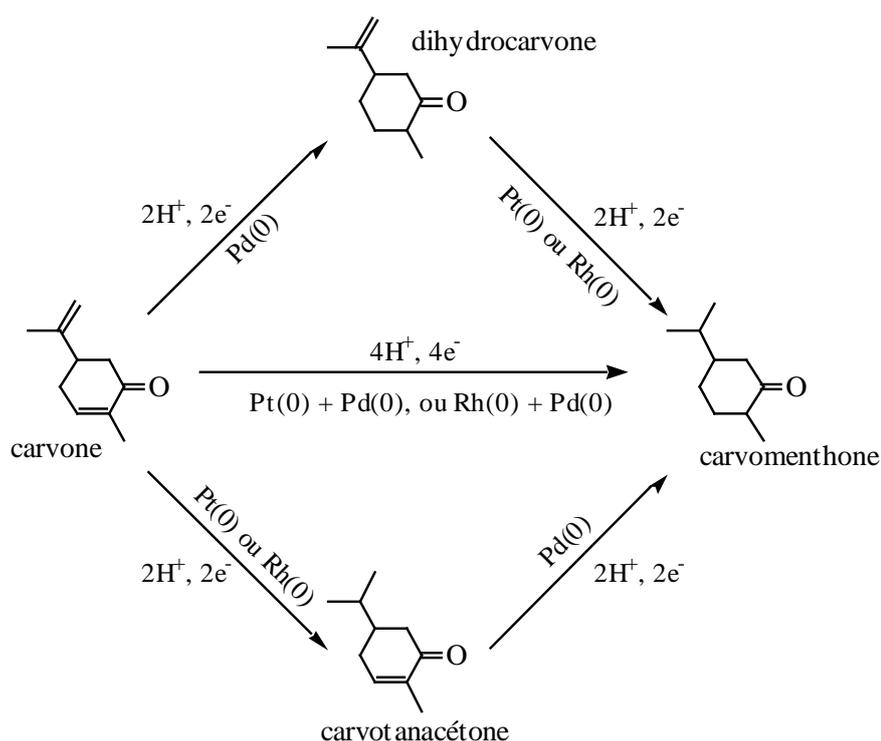


Schéma 6 : Hydrogénation de la carvone en carvomenthone sur des catalyseurs bimétalliques [126].

Par ailleurs, les premiers travaux relatifs à l'hydrogénation électrocatalytique sur des polymères contenant du nickel comme catalyseur ont été effectués par Osa et ses collaborateurs [127]. Ces matériaux d'électrode, élaborés par déposition de particules de nickel métallique dans des films de Nafion par réduction électrochimique en milieu sulfate de nickel, ont été appliqués à l'hydrogénation électrocatalytique de la 2-cyclohexénone.

D'autre part, au cours des recherches menées en collaboration entre les groupes de l'Université de Grenoble et de celle de Sétif, nous avons élaboré des électrodes modifiées par inclusion de particules de nickel métalliques dans des films de polypyrrole-alkylammonium.

Ces cathodes ont montré une bonne activité électrocatalytique pour l'hydrogénation d'énones conjuguées en milieu hydroorganique (Tableau 3) [107].

Tableau 3 : Hydrogénation de la 2-cyclohexénone et de l'isophorone^a [107]

Entrée	Substrat	Cathode	Conditions de dépôt du nickel (charge passée/C)	Electrons consommés par molécule	Rendement chimique ^b /%		Rendement électrique global/%
					cétone	alcool	
1		C/poly2(27 μmole)-Ni	A (20)	2	33	9	51
				4	54	24	51
2		C/poly2(27 μmole)-Ni	B (20)	2	42	17	76
				4	40	53	73
3		C/poly2(27 μmole)-Ni	B^c (20+20)	2	30	32	94
				4	30	64	79
4		C/poly2(22 μmole)-Ni	C (20)	2	38	6	50
				4	60	14	44
5		C/poly2(27 μmole)-Ni	B (20)	2	27	6	39
				4	56	24	52
6		C/poly2(27 μmole)-Ni	B^c (20+20)	2	38	13	64
				4	52	34	60

^ahydrogénation de 1 mmole de substrat dans 50 ml d'un mélange eau-méthanol (50:50) 0,1 M en NaCl et 0,1 M en H₃BO₃ (pH initial 5,3), au courant contrôlé de 20 mA (E = - 1 à 1,2 V), sur feutre de carbone (20x25x4 mm) modifié par un film de poly2 contenant des particules de nickel ; ^bdéterminé par CPG ; ^cutilisée et réactivée par dépôt de nickel (charge passée 20 C) ; **A** nickel déposé par électroréduction directe à - 1,4 V dans NiSO₄ + Na₂C₂O₄ + H₃BO₃ ; **B** nickel déposé après échange d'ion pendant une heure dans NiSO₄ + Na₂C₂O₄, puis réduction à - 1,4 V dans NiSO₄ + Na₂C₂O₄ en présence de H₃BO₃ ; **C** nickel déposé par électroréduction directe à - 1,4 V dans NiSO₄ + H₃BO₃ (sans oxalate).

C'est dans la continuité de ces travaux préliminaires que nous avons apporté notre contribution à l'élaboration de nouveaux matériaux d'électrodes, par incorporation des particules de nickel dans des films de polypyrrole fonctionnalisé par des groupements complexants carboxyliques, à savoir le groupement benzoïque, malonique et succinique. Ces nouveaux matériaux ont ensuite été appliqués à l'hydrogénation électrocatalytique de la cyclohexanone, l'acétophénone et la 2-cyclohexénone.

REFERENCES DU CHAPITRE I

- [1] A. Merz, dans *Electrochemistry, IV, Topics in Current Chemistry*, Vol.152, Editeur E. Steckhan, Springer Verlag, Berlin (1990) p. 90.
- [2] R. F. Lane et A. J. Hubbard, *J. Phys. Chem.* 77 (1973) 1401.
- [3] P. R. Moses, L. Wier et R. W. Murray, *Anal. Chem.* 47 (1975) 1882.
- [4] R. W. Murray, *Electroanal. Chem.* 13 (1984) 191.
- [5] M. Kaneko et D. Wörhle, dans *Electrochemistry IV, Advances in Polymer Sciences*. Vol. 84, Springer, Berlin (1988) p. 141.
- [6] H. D. Abruna, *Coord. Chem. Rev.* 86 (1988) 135.
- [7] A. Malinauskas, *Synt. Met*, 107 (1999) 75.
- [8] C. Lamy C et J.-M. Léger J-M, dans, Editeurs A. Wieckowski, E. R. Savinova et C. G. Vayenas, Marcel Dekker, New York (2003).
- [9] H. Bönemann, R. M. Richards, *Eur. J. Inorg Chem.* (2001) 2455.
- [10] C. N. R. Rao, A. K. Cheetham, *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 2887.
- [11] M.-C. Daniel, D. Astruc, *Chem. Rev.* 104 (2004) 293.
- [12] Aiken III, J. D., R. G. Finke, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 145 (1999) 1.
- [13] F. Raimondi, G. Scherer, G. Kötzt, R. Wokaun, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 44 (2005) 2190.
- [14] C. Welsh, M. Compton, R. A. *Anal. Bioanal. Chem.* 384 (2006) 601.
- [15] J. A. Widegren, R. G. Finke, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 198 (2003) 317.
- [16] L. Durán Pachón, G. Rothenberg, *Appl. Organometal. Chem.* 22 (2008) 288.
- [17] G. Schmid, *Chem. Rev.* 92 (1992) 1709.
- [18] L. Schmid, F. Chi, *Adv. Mater.* 10 (1998) 515.
- [19] W. Caseri *Macromol, Rapid Commun.* 21 (2000) 705.
- [20] M. A. El-Sayed, *Acc. Chem. Res.* 34 (2001) 705.
- [21] J. H. Kim, S. Lee, K. Kim, H. Jeon, R. W. Park, I. S. Kim, K. Choi, I. C. Kwon, *Chem. Commun.* (2007) 1346.

- [22] L. Starkey Ott, R. G. Finke, *Coord. Chem. Rev.* 251 (2007) 1075.
- [23] R. G. Finke, dans *Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Applications* (Eds D. L. Feldheim, C. A. Foss Jr.), Marcel Dekker, New York Chapitre 2 (2002) 17.
- [24] A. Roucoux, J. Schulz, H. Patin, *Chem. Rev.* 102 (2002) 3757.
- [25] T. Graham, *Phil. Trans. Roy. Soc.* 151 (1861) 183.
- [26] M. Faraday, *Phil. Trans. Roy. Soc.* 147 (1857) 145.
- [27] N. Toshima, T. Yonezawa, *New J. Chem.* 22 (1998) 1179.
- [28] J. Turkevitch, P. C. Stevenson, J. Hillier, *Discussions of the Faraday Society* (1951) 55.
- [29] J. Turkevitch, G. Kim, *Science* 169 (1970) 873.
- [30] B. V. Enüstün, J. Turkevitch, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 3317.
- [31] M. Michaelis, A. Henglein, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 4719.
- [32] J. Rothe, J. Hormes, H. Bönnehan, W. Brijoux, K. Siepen, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 6019.
- [33] H. Bönnehan, R. M. Richards, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2001)2455.
- [34] M. A. Watzky, R. G. Finke, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 10382.
- [35] J. A. Widegren, J. D. Aiken III, S. Ozkar, R. G. Finke, *Chem. Mater.*13 (2001) 312.
- [36] B. J. Hornstein, R. G. Finke, *Chem. Mater.* 16 (2004) 139.
- [37] B. J. Hornstein, R. G. Finke, *Chem. Mater.* 16 (2004) 3972.
- [38] R. M. C, M. Zhoa, L. Sun, *Acc. Chem. Res.* 34 (2001) 181.
- [39] Y.Niu, L. K. Yeung, R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.* 23 (2001) 6840.
- [40] H. Bönnehan, G. A. Braun, *Chem. Eur. J.* 3 (1997) 1200.
- [41] J. U. Köhler, J. S. Bradley, *Catal. Lett.* 45 (1997) 203.
- [42] F.J. Vidal-Iglesais, J. Solla-Gullon, P. Rodriguez, E. Herrero, V. Montiel, J. M. Feliu, A. Aldaz, *Electrochem. Commun.* 6 (2004) 1080.
- [43] C. R. Raj, T. Okajima, T. Obsaca, *J. Electroanal. Chem.* 543 (2003) 127.
- [44] A. Yu, Z. Liang, J. Cho, F. Caruso, *Nano. Lett.* 3 (2003) 1203.

- [45] SA. Miscoria , GD. Barrera, GA. Rivas, *Electroanalysis* 17 (2005) 1578.
- [46] M. T. Reetz, W. Helbig, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 7401.
- [47] M. T. Reetz, S. A. Quaiser, *Angew. Chem. Int. Ed.* 34 (1995) 2240.
- [48] Z. He, J. Chel, T. liu, H. Tang, W. Deng, Y. Kuang; *Mater. Chem. Phys.* 85 (2004) 396.
- [49] V. Sanz. Carralero, ML. Mena, A. Gonzalez-Cortes, P. Yanez-Sedeno, J. M. Pingarron, *Anal. Chim. Acta.* 528 (2005) 1.
- [50] G. B. Sergeev; M. A. Petrukhina, *Prog. Solid St. Chem.* 24 (1996) 183.
- [51] M. Králik, A. Biffis, *J. Mol. Cat. A. Chemical*, 177 (2001) 113.
- [52] R. Shenar, T. B. Norsten, M. V. Rotello, *Adv. Mater.* 17 (2005) 657.
- [53] B. C. Sih, M. O. Wolf, *Chem. Commun.* (2005) 3375.
- [54] M. Hepel, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 124.
- [55] R. De. Gangopadhyay, *A. Chem. Mater.* 12 (2000) 608.
- [56] J. Heinze, dans *Topics in Current Chemistry*, Vol.152, Editeur E. Steckhan, Springer Verlag, Berlin (1990) p.1.
- [57] A. Deronzier, J.-C. Moutet, *Acc. Chem. Res.* 22 (1989) 249.
- [58] A. Deronzier, J.-C. Moutet, *Current Topics in Electrochemistry* 3 (1994) 159.
- [59] A. Deronzier, J.-C. Moutet, *Coord. Chem. Rev.* 147 (1996) 339.
- [60] A. F. Diaz, K. K. Kanazawa et G. P. Gardini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1979) 635.
- [61] J. G. Eaves, H. S. Munro et D. Parker, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 644.
- [62] L. Coche, J.-C.Moutet, *J. Electroanal. Chem.* 224 (1987) 112.
- [63] B. Zinger et L. L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6861.
- [64] L. L. Miller, B. Zinger et Q. N. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 2267.
- [65] R. Noufi, D. Tench, L. F. Warren, *J. Electrochem. Soc.* 128 (1981) 2596.
- [66] F. Bedioui, C. Bongras, J. Devynck, C. Bied Charreton et C. Hinnen, *J. Electroanal. Chem.* 207 (1986) 87.
- [67] O. Ikeda, K. Okabayashi, N. Yoshida et H. Tamura, *J. Electroanal. Chem.* 191 (1985) 157.

- [68] O. Ikeda, K. Okabayashi et H. Tamura, Chem. Lett. (1983) 1821.
- [69] S. Holdcroft, B. L. Funt, J. Electroanal. Chem. 240 (1988) 89.
- [70] K. K. Kanazawa, A. F. Diaz, W. D. Gill, P. Grant, G. B. Street, G. P. Gardini et J. F. Kwak, Synth. Met. 1 (1979/80) 329.
- [71] G. K. Chandler, D. Pletcher, Electrochemistry 10 (1985) 117.
- [72] P. G. Pickup, J. Electroanal. Chem. 225 (1987) 273.
- [73] O. Stephan, M. Carrier, M. Lebail, A. Deronzier, J.-C. Moutet, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 91 (1995) 1241.
- [74] S. Cosnier, A. Deronzier, J.-C. Moutet, J. F. Roland, J. Electroanal. Chem. 271 (1989) 69.
- [75] J. -C. Moutet, C. J. Pickett, J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1989) 188.
- [76] B. Keita, D. Bouazig, L. Nadjo, A. Deronzier, J. Electroanal. Chem. 279 (1990) 187.
- [77] I. De Gregori, M. Carrier, A. Deronzier, J.-C. Moutet, F. Bedioui et J. Devynck, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 88 (1992) 1567.
- [78] F. T. A. Vork, L. J. J. Janssen, E. Barendrecht, Electrochim. Acta 31 (1986) 1569.
- [79] C. S. C. Bose, K. Rajeshwar, J. Electroanal. Chem. 333 (1992) 235.
- [80] F. Beck, M. Dahlhaus, J. Appl. Electrochem. 23 (1993) 781.
- [81] H. Yoneyama, Y. Shoji et K. Kawai, Chem. Lett. (1989) 1067].
- [82] N. C. Foulds, C. R. Lowe, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 82 (1986) 1259.
- [83] E. Labbe, F. Bedioui, S. Devynck, J. Electroanal. Chem. 274 (1989) 279.
- [84] M. -N. Collomb Dunand-Sauthier, A. Deronzier, J. -C. Moutet et S. Tingry, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1996) 2503.
- [85] D. M. T. O'Riodran, G. G. Wallace, Anal. Chem. 58 (1986) 128.
- [86] J.-C. Moutet, A. Zouaoui, Electrochim. Acta 46 (2001) 4035.
- [87] M. Heitzmann, F. Brovelli, L. Basaez, C. Bucher, D. Limosin, E. Pereira, B. L. Rivas, G. Royal, E. Saint-Aman, J.-C. Moutet, Electroanalysis 17 (2005) 1970.
- [88] M. Heitzmann, C. Bucher, J.-C. Moutet, E. Pereira, B. L. Rivas, G. Royal et E. Saint

- Aman, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 3082.
- [89] G. O. Buica, C. Bucher, J.-C. Moutet, G. Royal, E. Saint-Aman, E. M. Ungureanu, *Electroanalysis* 21 (2009) 77.
- [90] M. A. Rahman, M.-S. Won, Y.-B. Shim, *Anal. Chem.* 75 (2003) 1123.
- [91] K. K. Shiu, S. K. Pang, H. K. Cheung, *J. Electroanal. Chem.* 367 (1994) 115.
- [92] K. K. Shiu, O. Y. Chan, *J. Electroanal. Chem.* 388 (1995) 45.
- [93] J. Migdalski, T. Blaz, A. Lewenstam, *Anal. Chim. Acta* 395 (1999) 65.
- [94] G. Tourillon, E. Dartyge, H. Dexpert, A. Fontaine, A. Jucha, P. Lagarde, D. E. Sayers, *J. Electroanal. Chem.* 178 (1984) 357.
- [95] J. Y. Lee, T.-C. Tan. *J. Electrochem. Soc.* 137(1990) 1402.
- [96] R. J. Nichols, D. Shröer, H. Meyer, *Electrochim. Acta* 40 (1995) 1479.
- [97] L. M. Abrantes, J. P. Correia, *Electrochim. Acta* 41(1996) 1747.
- [98] M. R. Guascito, P. Boffi, C. Malitesta, L. Sabbatini, P. G. Zambonin, *Mater. Chem. Phys.* 44 (1996) 17.
- [99] N. Cioffi, L. Torsi, I. Losito, C. Di Franco, I. De Bari, L. Chiavarone, G. Scamarcio, V. Tsakova, L. Sabbatini, P. G. Zambonin, *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 1434.
- [100] L. M. Abrantes, J. P. Correia, *Surf. Coat. Tech.* 107 (1998) 142.
- [101] L. M. Abrantes, J. P. Correia, *Electrochim. Acta*, 45 (2000) 4179.
- [102] E. Navarro-Flores, S. Omanovic, *J. Mol. Cat. A: Chemical* 242 (2005) 182.
- [103] Y. Haseko, N. K. Shrestha, S. Teruyama, T. Saji, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 4179.
- [104] J.-C. Moutet, *Org. Prep. Proc. Int.* 24 (1992) 309.
- [105] J. M. Chapuzet, A. Lasia, J. Lessard, *Electrocatalysis*, séries éditée par J. Lipkowski, P. N. Ross, eds. Wiley-VCH: New York, (1998) p155.
- [106] A. Zouaoui, O. Stephan, M. Carrier, J.-C. Moutet, *J. Electroanal. Chem.* 474 (1999) 113.
- [107] A. Zouaoui, O. Stephan, A. Ourari, J.-C. Moutet, *Electrochim. Acta* 46 (2000) 49.
- [108] Y. Shiraishi, M. Nakayama, E. Takagi, T. Tominago, N. Toshima, *Inorg. Chim. Acta.* 924 (2000) 300 et les références citées dans cet article.

- [109] N. I. Nobosev, L. L. Klyachko-Gurwidh, *Acta Physicochim. U.R.S.S.* 10 (1939) 1.
- [110] M. P. Breteau, *Bull. Soc. Chim. Fr, série 4* (1911) 764.
- [111] F. Fichter, R. Stocker, *Chim. Ber.* 47 (1914) 2015.
- [112] D. Robin, M. Comtois, Martel, R. Lemieux, A. K. Cheong, G. Belot et J. Lessard, *Can. J. Chem.* 68 (1990) 1218.
- [113] R. M. Skomoroski, A. Schriesheim, *J. Phys. Chem.* 78 (1974) 875.
- [114] A. K. Cheong, A. Lasia, J. Lessard, *J. Electrochem. Soc.* 160 (1993) 2721.
- [115] L. Miller, Lief Christensen, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 2059.
- [116] A. Cyr, F. Chhiltz, P. Jeanson, A. Martel, J. Brossard, J. Lessard et H. Ménard, *Can. J. Chem.* 78 (2000) 307.
- [117] P. Dubé, F. Kerdouss, F. Laplante, P. Proux, L. Brossard, H. Ménard, *J. Appl. Electrochem.* 33 (2003) 541.
- [118] A. Vélin-Prinkidànovics, J. Lessard, *J. Appl. Electrochem.* 20 (1990) 527.
- [119] J. N. Pattison, Ed. F. Degering, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 611.
- [120] P. Chambrion, L. Roger, J. Lessard, V. Beraud, J. Mailhot, M. Thomalla, *Can. J. Chem.* 19 (1995) 804.
- [121] M. A. Casadei, D. Pletcher, *Electrochimica Acta* 33 (1988) 117.
- [122] L. Coche, J.-C. Moutet, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 6887.
- [123] L. Coche, B. Ehui, D. Limosin et J.-C. Moutet, *J. Org. Chem.* 55 (1990) 5905.
- [124] I. M. F. Oliveira, J.-C. Moutet et S. Hamar-Thibault, *J. Mater. Chem.* 2 (1992) 167.
- [125] J.-C. Moutet, A. Ourari, A. Zouaoui, *Electrochim. Acta* 37 (1992) 1261.
- [126] J.-C. Moutet, Y. Ouenoughi, A. Ourari, *Electrochim. Acta* 40 (1995) 1827.
- [127] T. Yamada, T. Osa, T. Matsue, *Chem. Lett.* (1987) 1611.

CHAPITRE II

***ELECTRODES MODIFIEES PAR DES FILMS DE COMPOSITE
POLY(PYRROLE-ACIDE BENZOÏQUE)- Ni(0). APPLICATION EN
HYDROGENATION ELECTROCATALYTIQUE DE CETONES***

I - INTRODUCTION

L'hydrogénation électrocatalytique est une des applications importantes des cathodes à base de nickel de Raney [1] ou de nickel déposé sur carbone [2]. D'autre part, contrairement au cas des nanocomposites du type polymère-métal noble, on ne trouve dans la littérature que très peu d'exemples de synthèse électrochimique de composites polymère-nickel [3-8]. Il faut aussi noter que le nombre d'exemples relatifs à l'hydrogénation électrocatalytique de composés organiques à l'aide de ces matériaux d'électrodes est encore plus réduit [7, 8].

Dans ce contexte, ce chapitre est consacré à la synthèse électrochimique d'un composite réalisé par dispersion de nickel dans des films de poly(pyrrole-acide benzoïque) et à l'application de ce nouveau matériau en hydrogénation électrocatalytique en milieu aqueux de cétones.

Dans ce chapitre, ainsi que dans tout le manuscrit, pour les études électrochimiques dans l'acétonitrile les potentiels sont mesurés par rapport au système $\text{Ag}/\text{Ag}^+ 10^{-2} \text{ M}$. Dans les électrolytes aqueux, le système de référence est une électrode Ag/AgCl (voir la partie expérimentale).

II- ELECTROPOLYMERISATION DU PYRROLE-ACIDE BENZOÏQUE

Le 4-(pyrrol-1-yl) méthyl) acide benzoïque (monomère **1**) à été préparé selon une méthode de la littérature [9]. Le comportement électrochimique de ce monomère [10] a été étudié par voltammétrie cyclique sur électrode de platine et sur une électrode de carbone vitreux en milieu CH_3CN 0,1 M en TBAP. Le balayage dans la région des potentiels positifs montre l'apparition d'un pic d'oxydation irréversible vers 1,1 V, caractéristique de l'oxydation du pyrrole N-substitué (figure 1, courbes a et b). Cette oxydation conduit à la formation d'un polypyrrole. Au balayage retour une vague cathodique est observée vers 0,25 V correspondant à la réduction du polymère formé.

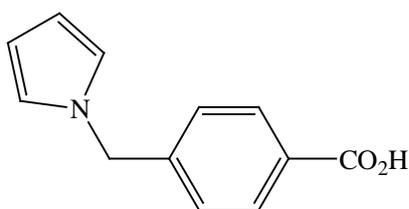


Schéma 1 : Structure du 4-(pyrrol-1-yl) méthyl) acide benzoïque (monomère **1**)

La courbe de voltammétrie cyclique tracée vers les potentiels négatifs sur platine présente un pic de réduction à - 1,2 V attribué à la réduction des protons de l'acide benzoïque (figure 1, courbe c).

Le dépôt de films de polymères (Poly1) à la surface des électrodes peut être effectué soit par des balayages répétitifs de potentiels, soit par oxydation électrochimique à potentiel contrôlé [10]. Des balayages successifs entre -0,4 V et 1 V entraînent la croissance d'un système de pics à 0,4-0,6V correspondant à l'oxydation réversible du polypyrrole substitué (Poly1) qui s'accumule à la surface de l'électrode (figure 2).

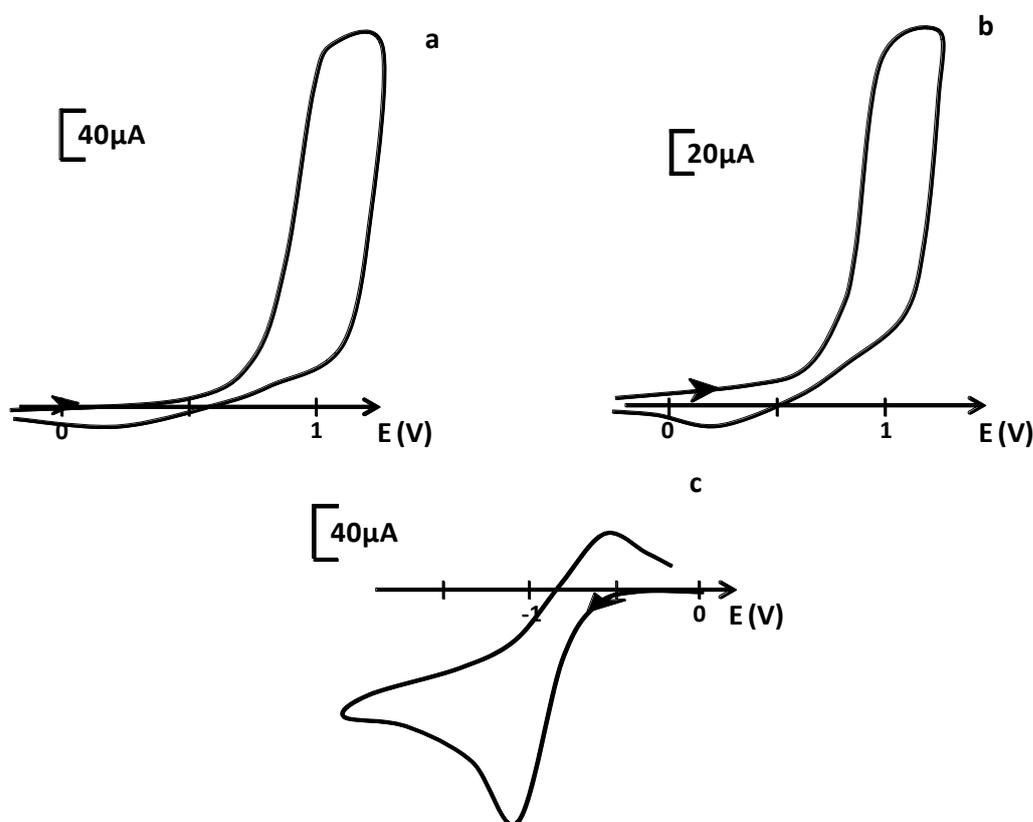


Figure 1 : Courbes de voltammétrie cyclique du monomère $1 \ 4 \times 10^{-3} \text{ M}$ dans $\text{CH}_3\text{CN} \ 0,1 \text{ M}$ en TEAP ; $\nu = 100 \text{ mVs}^{-1}$ (a et c) : sur électrode de platine (diam. 5 mm), (b) sur électrode de carbone vitreux (diam. 3 mm).

L'oxydation à potentiel contrôlé (entre 0,8 et 0,85 V) permet également de déposer un film de polymère à la surface de l'électrode. En augmentant la charge passée pour l'électropolymérisation, la quantité de polymère déposé augmente. L'épaisseur du film est caractérisée par une grandeur Γ_{N^+} qui est la concentration apparente en sites ammonium par unité de surface. Cette grandeur est calculée en utilisant la formule $\Gamma = Q/nFA$, à l'aide de l'intégration de la charge Q sous le pic anodique ou le pic cathodique et en considérant que le

polypyrrole s'oxyde à raison de un électron pour trois cycles pyrrole ($n = 0,3$) [11]. A est la surface de l'électrode et F le nombre de Faraday. En augmentant la charge passée pour l'électropolymérisation, la quantité de polymère déposé augmente.

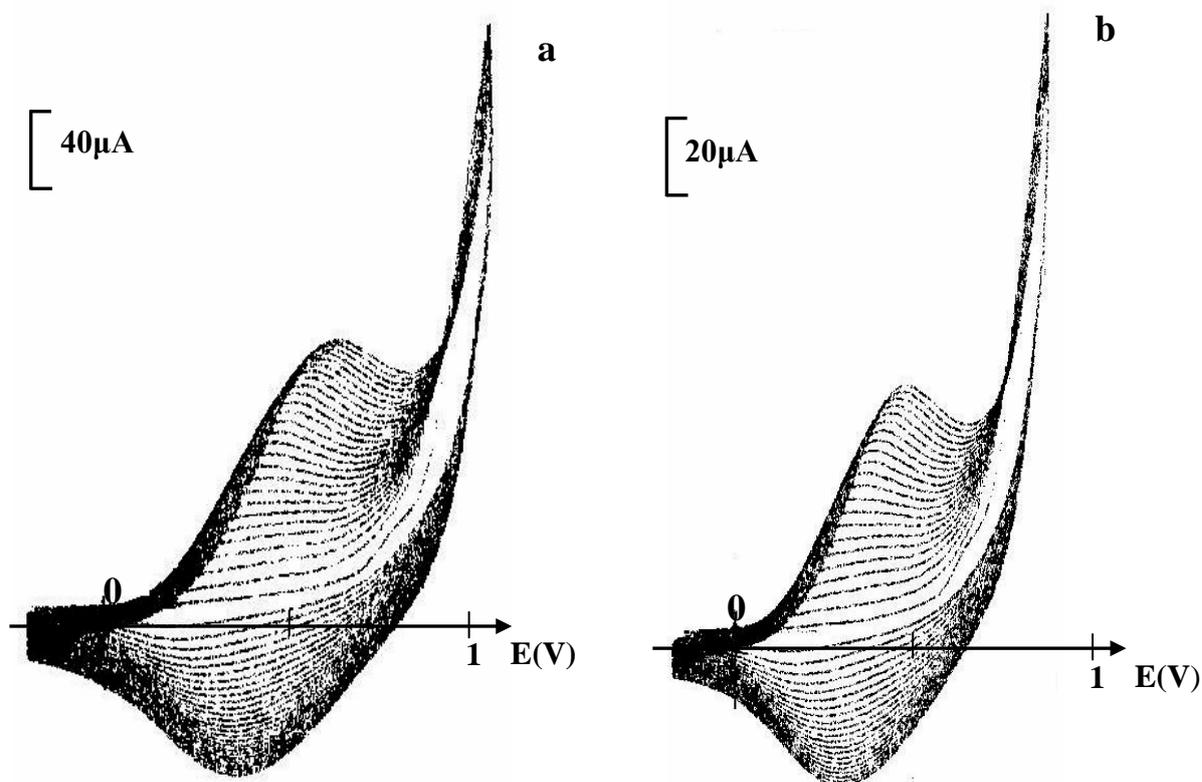


Figure 2 : Electropolymérisation par des balayages répétitifs sur électrode (A) de platine (diam. 5 mm) et (B) sur électrode de carbone vitreux (diam. 3 mm) du monomère **1**, 4×10^{-3} M dans CH_3CN 0,1 M en TBAP ; $\nu = 100 \text{ mVs}^{-1}$.

A titre d'exemple, la courbe de voltammétrie cyclique d'une électrode modifiée par un film de polymère (charge passée pour l'électropolymérisation de 6 mC), transférée dans un électrolyte exempt de monomère, présente une vague d'oxydation réversible ($E_{1/2} = 0,4$ V) (figure 3) caractéristique d'un dépôt irréversible d'un film de polypyrrole fonctionnalisé à sa surface. La charge mesurée par intégration du courant sous le pic anodique est évaluée à 0,35 mC soit ($\Gamma = 1,6 \times 10^{-7} \text{ mole cm}^{-2}$) correspondant à un rendement de polymérisation de l'ordre de 40 %.

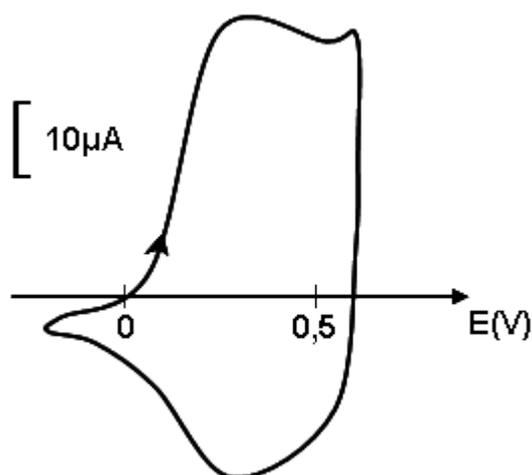


Figure 3 : Courbe de voltammétrie cyclique d'une l'électrode de carbone vitreux (diamètre 3mm) modifiée par un film de Poly1 ($\Gamma = 1,7 \times 10^{-7}$ moles cm^{-2}), par électropolymérisation à potentiel contrôlé ($E_{app} = 0,85$ V) dans une solution de monomère 1 4×10^{-3} M dans CH_3CN 0,1 M en TBAP, tracée après transfert dans un électrolyte ne contenant pas de monomère; $\nu = 10$ mVs^{-1} .

III- ETUDE DE LA COMPLEXATION DU CUIVRE DANS LE FILM DE POLY1

Dans le but de voir la possibilité d'incorporer des particules métalliques dans le Poly1, des électrodes de carbone vitreux modifiées par le dépôt de films de Poly1 d'épaisseur (a) $\Gamma_1 = 8,5 \times 10^{-8}$ mole cm^{-2} et (b) $\Gamma_2 = 15,7 \times 10^{-8}$ mole cm^{-2}) en groupes acide benzoïque ont été plongées pendant 30 minutes dans une solution 10^{-2} M en $CuSO_4$ (pH 5,2) pour permettre l'incorporation du cuivre dans le film par complexation, puis réduites à -0,8 V dans une solution 0,1 M en Na_2SO_4 exempte du cuivre, pour décomposer les complexes de cuivre formés in situ et, ainsi, précipiter du cuivre métallique dans le polymère. La dissolution anodique du cuivre dispersé dans le polymère a été ensuite étudiée par voltammétrie cyclique (figure 4).

L'intégration de la charge anodique a permis de mesurer la quantité de cuivre incorporé. Comme on pouvait s'y attendre, la quantité de cuivre incorporé augmente avec l'épaisseur du film de polymère. En effet, 3×10^{-9} mole et 5×10^{-9} mole de cuivre ont été respectivement incorporées dans 6×10^{-9} mole et 11×10^{-9} mole de polymère (figure 4, courbes a et b). Le taux d'incorporation du cuivre est donc très élevé (100% et 90% respectivement) dans ces conditions expérimentales.

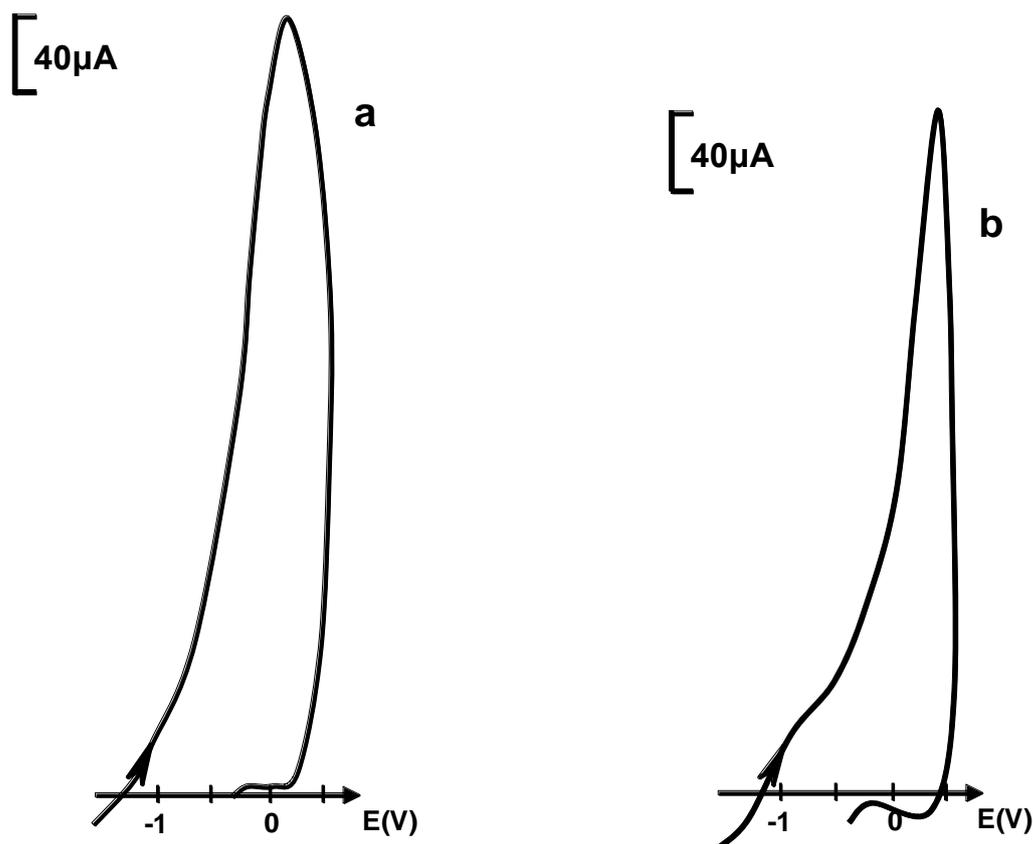


Figure 4 : Courbes de dissolution anodique dans Na_2SO_4 0,1 M du cuivre déposé dans des films de Poly1, par réduction à - 0,8 V dans Na_2SO_4 0,1 M (pH 3) après immersion des électrodes modifiées pendant 30 minutes dans CuSO_4 10^{-2} M (pH 5,2) ; (a) ($\Gamma_1 = 8,5 \times 10^{-8}$ mole cm^{-2}); (b) $\Gamma_2 = 15,7 \times 10^{-8}$ mole cm^{-2} ; $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$.

IV- ETUDE DE L'INCORPORATION DE PARTICULES DE NICKEL DANS LES FILMS DE POLY1

La présente étude décrit l'électrosynthèse et les propriétés électrocatalytiques du composite acide polycarboxylique-nickel(0) synthétisé en suivant deux stratégies différentes :

1) l'accumulation des cations Ni^{2+} dans des films de polypyrrole complexant Poly1, suivi d'une réduction électrochimique du complexe formé in situ.

2) l'incorporation par un processus d'échange d'ions d'un complexe cationique nickel (II)-éthylènediamine dans le Poly1, suivi d'une réduction électrochimiques du complexe inclus dans le film de polymère.

L'activité catalytique et la stabilité des différents matériaux d'électrode ont été ensuite évaluées dans le cadre de l'hydrogénation l'électrocatalytique des cétones et des énones en milieu aqueux.

IV-I- Comportement électrochimique du nickel à différent pH

Le comportement électrochimique du nickel a été étudié par voltammétrie cyclique sur une électrode de carbone vitreux de 3 mm de diamètre dans une solution de sulfate de nickel 2×10^{-3} M et 0,1M en Na_2SO_4 à différents pH (par addition d'acide sulfurique).

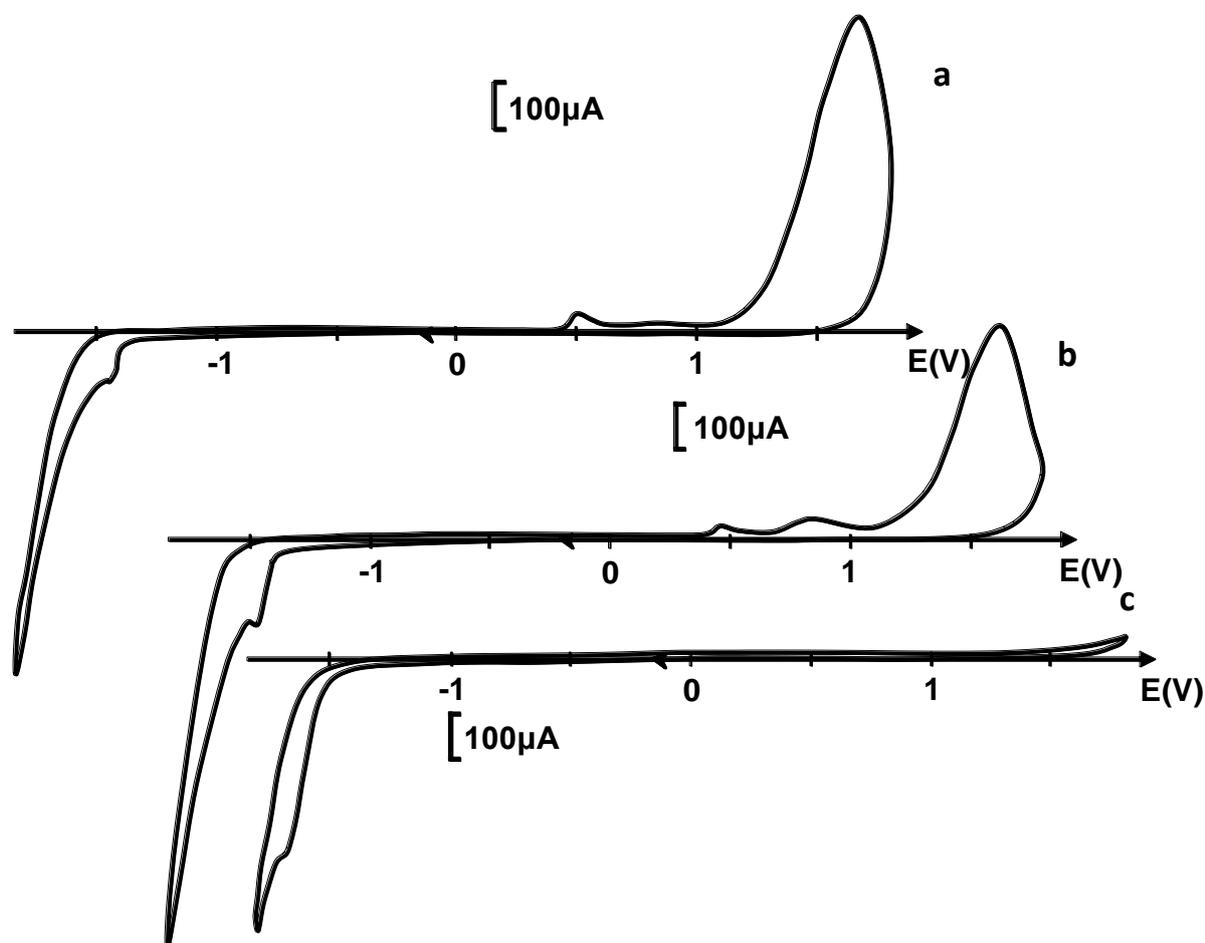


Figure 5 : Courbes de voltammétrie cyclique sur électrode de carbone vitreux (diam. 3 mm), tracées dans une solution de Na_2SO_4 0,1M NiSO_4 2×10^{-3} M, à 100 mVs^{-1} . a) pH= 5,7 ; b) pH= 4,3 ; c) pH= 2,5.

La courbe de voltammétrie cyclique obtenue à pH 5,7 montre la présence d'un pic de réduction au voisinage de -1,4V attribuée à la réduction du nickel et un pic d'oxydation vers 1,6 V correspondant à l'oxydation du nickel déposé au cours de la réduction (figure 5, courbe a). A pH 4,3 (figure 5, courbe b), la courbe obtenue est similaire à celle de pH= 5,7 (figure 5, courbe c), avec une légère diminution du pic de dissolution du nickel. En revanche, le pic de dissolution de nickel apparaissant à 1,6 V (pH=5,7) disparaît en milieu acide (pH = 2,5). Ceci est dû à la réduction de l'eau très favorisée en milieu acide au détriment de la réduction du nickel.

IV-2- Etude de la réduction de Ni^{2+} sur électrode de carbone nu en milieu acide borique

La courbe de voltammétrie cyclique tracée sur une électrode de carbone vitreux nue dans une solution 10^{-3} M en NiSO_4 et 10^{-1} M en H_3BO_3 est représentée dans la figure 6.

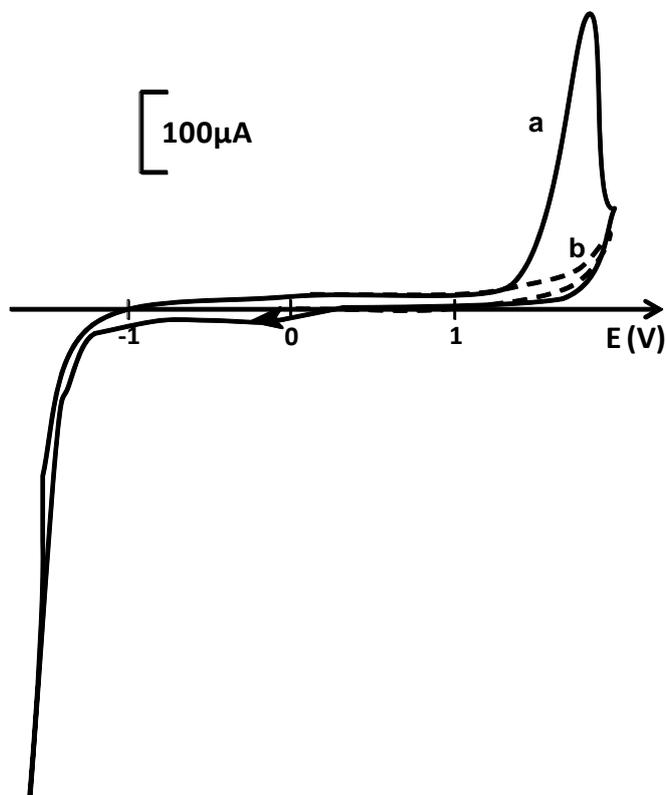


Figure 6 : Courbe de voltammétrie cyclique tracées sur électrode de carbone vitreux (diam. 2,5 mm) dans une solution aqueuse 10^{-1} M en H_3BO_3 , à $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$ a) en présence de NiSO_4 10^{-3} M b) en absence de NiSO_4 (balayage limité aux potentiels positifs).

Il est bien connu que l'acide borique favorise le dépôt de nickel par réduction des ions Ni^{2+} [12]. Cette courbe (figure 6, courbe a) présente une vague de réduction à - 1,4 V attribuée à la réduction des ions Ni^{2+} en nickel métallique qui se dépose à la surface de l'électrode. Cette réduction est en compétition avec la réduction des protons qui évolue avec le dépôt de nickel.

Au balayage retour, le pic anodique intense à +1,75 V correspond à la redissolution du nickel déposé au cours de la réduction. La valeur très élevée du potentiel de cette dissolution montre qu'elle s'effectue dans la région transpassive [13]. Notons qu'en absence de nickel, aucun pic d'oxydation n'est observé dans la zone des potentiels positifs (figure 6, courbe b), ce qui confirme que le pic d'oxydation observé à +1,75 V correspond bien à la dissolution de nickel déposé par électroréduction à la surface de l'électrode de carbone.

IV-3- Incorporation par complexation des cations Ni²⁺ dans des films de Poly1

IV-3-1-Etude électrochimique

Afin d'étudier le comportement électrochimique du nickel sur une électrode de carbone vitreux modifiée par un film de polymère, nous avons d'abord déposé sur l'électrode un film de Poly1 d'épaisseur $\Gamma = 2,4 \times 10^{-8}$ mole cm^{-2} . Ensuite, une suroxydation du film [14] a été effectuée à 1,5 V pendant quelques minutes dans CH_3CN 0,1 M en TEAP. En effet, dans le paragraphe précédent nous avons vu que la dissolution du nickel s'effectue dans la région transpassive ($E = 1,6$ V). Il a donc été nécessaire de suroxyder le polymère pour éliminer son activité rédox et obtenir des voltammogrammes ne présentant que l'électroactivité du nickel.

La courbe de voltammétrie cyclique de l'électrode modifiée dans une solution de sulfate de nickel montre la présence d'un pic intense vers 1,6 V attribué à l'oxydation du nickel déposé au cours de la réduction (figure 7, courbe a). Puisque, au cours du deuxième balayage dans la zone anodique uniquement, la courbe obtenue ne présente que l'activité de l'électrolyte (figure 7, courbe b).

Pour nous permettre d'évaluer la quantité du nickel incorporé dans un film de Poly1, nous avons plongé une électrode de carbone vitreux modifiée par un film d'épaisseur $\Gamma = 9,2 \times 10^{-8}$ mole cm^{-2} dans une solution de sulfate de nickel 0,1 M pendant 30 minutes pour permettre la complexation des ions de nickel par le film de Poly1. L'électrode est ensuite rincée à l'eau distillée pour éliminer les ions de nickel non retenus par le film. Après réduction de l'électrode modifiée à -1,5 V pendant quelques minutes dans une solution de sulfate de sodium pour précipiter le nickel sous forme métallique, une dissolution du nickel incorporée a été effectuée par oxydation, à l'aide d'un balayage de voltammétrie cyclique dans la zone des potentiels positifs. L'intégration du pic anodique a donné une quantité de nickel estimée à $1,7 \times 10^{-8}$ mole pour $6,4 \times 10^{-9}$ mole de Poly1 (figure 8, courbe a) correspondant à un taux d'incorporation de 530%. Sachant que la dissolution est complète au cours du premier balayage, le second cycle ne présente pas le pic caractéristique de la dissolution du nickel (figure 8, courbe b).

Le taux d'incorporation de nickel (530%) est calculé en admettant que le complexe formé dans le film est du type NiL_2 , d'où il faut deux moles de polymère pour complexer une mole de nickel. Or, il se peut que le complexe formé soit du type ML (une mole de polymère pour une mole de nickel), ce qui donnerait la moitié du taux mesuré. Aussi, la quantité de sites pyrroliques a pu être sous-estimée, car elle est évaluée à partir de l'intégration du courant

d'oxydation du polypyrrole et en tenant compte que cette oxydation correspond à un électron pour trois motifs pyrrole [11].

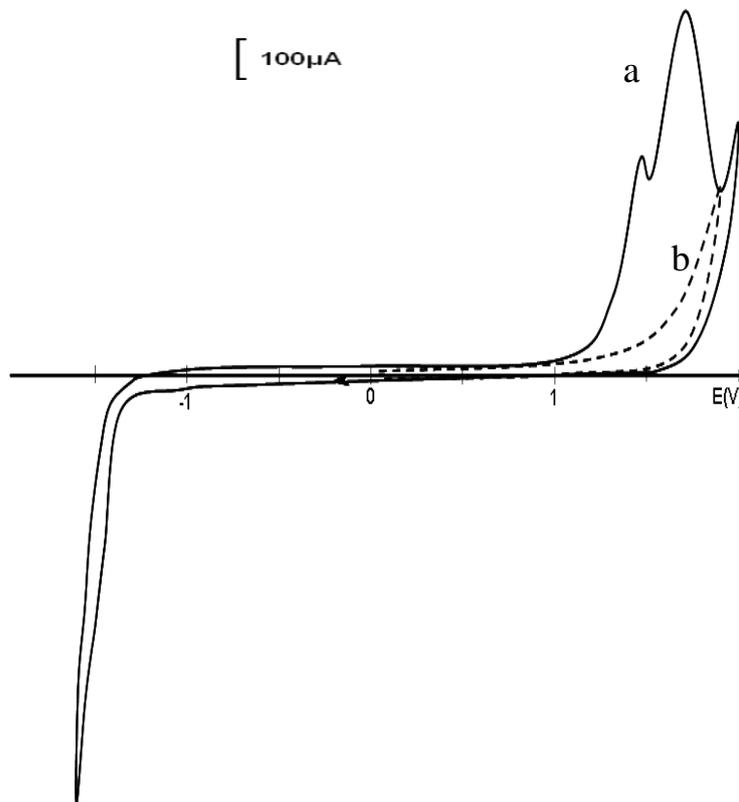


Figure 7 : Courbe de voltammétrie cyclique de l'électrode modifiée par un film suroxydé de Poly1 d'épaisseur $\Gamma = 2,4 \times 10^{-8} \text{ mole cm}^{-2}$ dans une solution de $\text{NiSO}_4 10^{-3} \text{ M}$, pH 6 à $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$ a) premier cycle ; b) deuxième cycle limité à la zone anodique.

Ce taux très élevé peut s'expliquer également par l'existence d'interactions hydrophobes fortes en milieu aqueux entre le polymère et les ions de nickel II qui s'ajoutent aux interactions électrostatiques et les fortes liaisons entre les cations du nickel et l'azote du squelette pyrrolique qui peuvent formés des complexes moléculaires.

Les interactions entre les cations métalliques et les atomes d'azote dans le cas des copolymères présentant des fonctions acide carboxyliques et contenant des groupements d'azote sont bien connues [15]. Les interactions π -cationiques entre le nickel et la matrice pyrrolique connus par leurs caractères non covalent [16], peuvent aussi être responsable du taux élevé de l'incorporation du nickel.

Enfin, la charge intégrée sous le pic anodique comprend probablement en plus de la dissolution du nickel, une oxydation partielle du solvant et l'électrolyte, ainsi que l'oxydation des groupes carboxylates du Poly1.

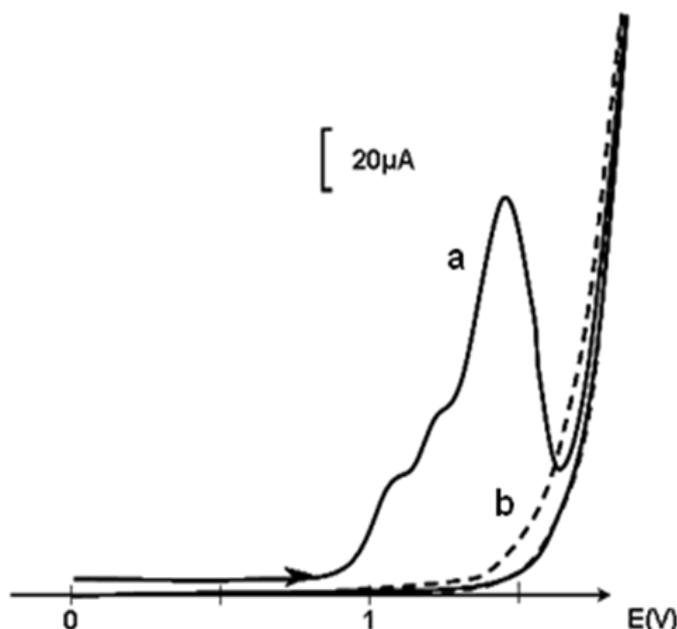


Figure 8 : Courbe de dissolution anodique du nickel déposé dans des films de Poly1 d'épaisseur $\Gamma = 9,1 \times 10^{-8} \text{ mole cm}^{-2}$ après immersion des électrodes modifiées pendant 30 minutes dans une solution de NiSO_4 0,1M et réduction à potentiel contrôlé de -1,5V, $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$ a) premier cycle b) deuxième cycle limité à la zone anodique.

Pour voir si le nickel incorporé reste retenu dans le film de polymère ou passe en solution) après sa dissolution par voltammétrie cyclique en milieu sulfate de sodium, une électrode de carbone vitreux (diamètre 3mm) modifiée par un film de poly1 d'épaisseur $2 \times 10^{-7} \text{ mole.cm}^{-2}$ a été trempée dans une solution de NiSO_4 10^{-1} M pH = (5,7) pendant 30 minutes, transférée dans une solution de Na_2SO_4 10^{-1} M exempte de nickel, puis réduite à -1,5 V. La dissolution a été effectuée dans la même solution. La courbe de dissolution obtenue montre bien l'incorporation du nickel dans le film par complexation. La quantité déposée est évaluée à $3,3 \times 10^{-8} \text{ mole}$ pour $1,4 \times 10^{-8} \text{ mole}$ de film de polymère, soit un taux de (470%) (figure 9, courbe a). La dissolution est complète au cours du premier cycle puisque le deuxième cycle tracé dans la zone anodique (figure 9, courbe b) ne présente que le domaine de stabilité du solvant et de l'électrolyte.

L'électrode modifiée a ensuite été réduite dans une solution aqueuse ne contenant que l'électrolyte Na_2SO_4 0,1M à -1,5V pendant quelques minutes. La courbe de voltammétrie cyclique tracée dans la même solution (figure 10) présente également un pic caractéristique de la dissolution de nickel moins intense que celui obtenu lors de la complexation du nickel (figure 9. courbe a). Ce résultat permet de conclure que, après sa dissolution par oxydation, le

nickel ne passe pas totalement en solution, une partie des ions Ni^{2+} étant retenus par complexation dans le film de polymère.

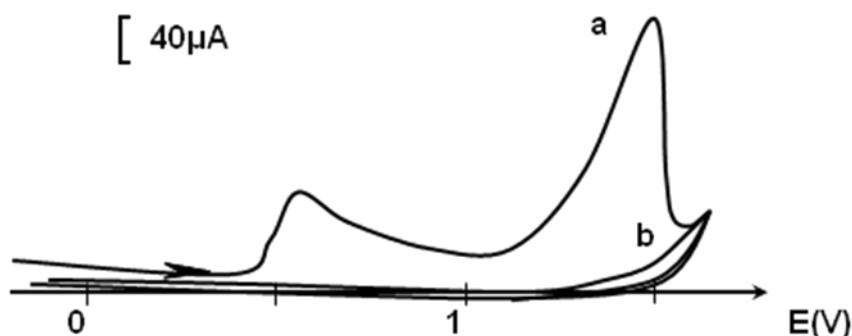


Figure 9 : Courbes de dissolution anodique du nickel déposé dans des films de PolyI d'épaisseur $\Gamma = 1,4 \times 10^{-8}$ mole cm^{-2} après immersion de l'électrode modifiée pendant 30 minutes dans une solution de $NiSO_4$ 0,1M, et réduction à -1,5V dans une solution de Na_2SO_4 0,1M, $v = 10$ mVs^{-1} (a)- premier cycle ; (b)- deuxième cycle.

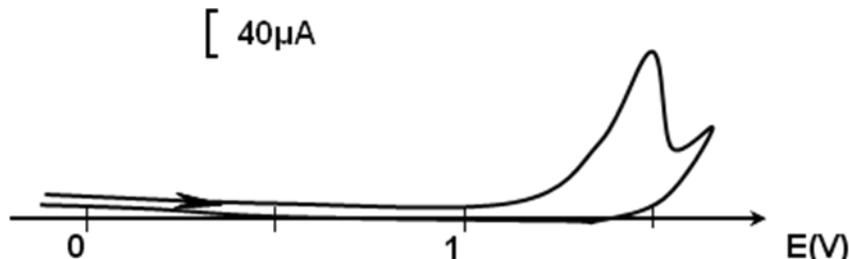


Figure 10 : Courbe de dissolution anodique du nickel déposé dans des films de PolyI d'épaisseur $\Gamma = 1,4 \times 10^{-8}$ mole cm^{-2} après une incorporation (Figure 9), dissolution et réduction à -1,5V dans une solution de Na_2SO_4 0,1M ; $v = 10$ mVs^{-1} .

IV-3-2-Effet de l'épaisseur de films de PolyI sur la quantité de nickel incorporée

Du nickel a été incorporé par complexation-réduction électrochimique dans des films de polyI de différentes épaisseurs déposés sur des électrodes de carbone vitreux, puis la quantité de nickel incorporée a été déterminée par l'intégration des pics de redissolution anodique. Les résultats sont présentés dans la figure 11.

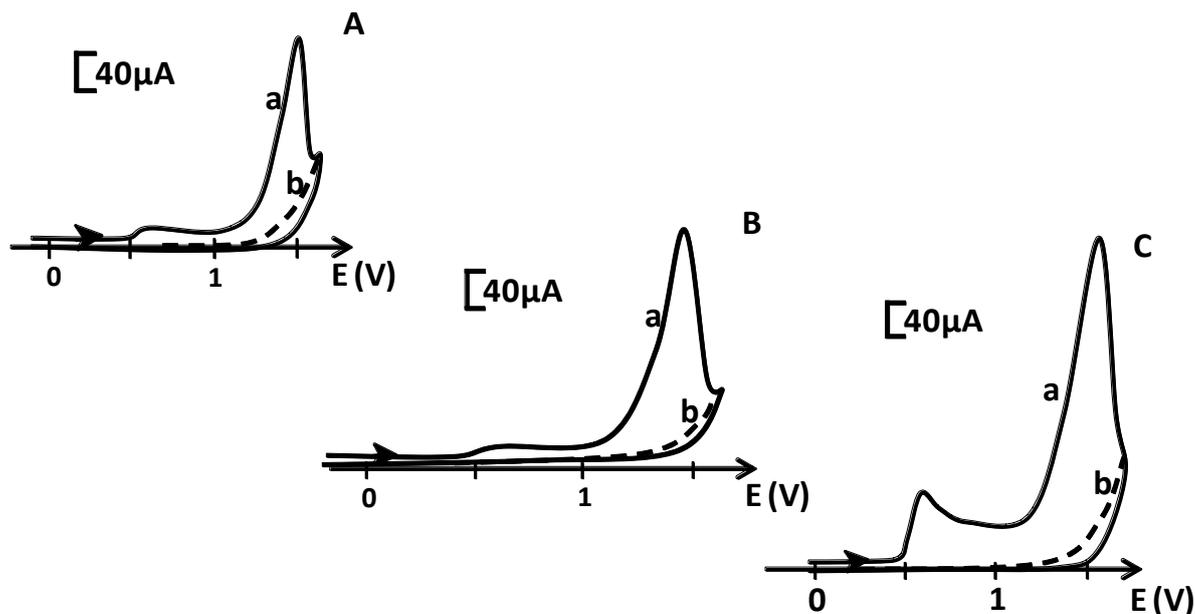


Figure 11 : Courbes de dissolution anodique dans Na_2SO_4 0,1M du nickel déposé dans des films de PolyI par réduction à potentiel -1,4V; $v = 10 \text{ mV/s}$ après immersion des électrodes modifiées pendant 30 minutes dans une solution de NiSO_4 0,1M ; $v = 10 \text{ mV/s}$ (A) $\Gamma = 1,2 \times 10^{-8}$ mole de PolyI (B) $\Gamma = 1,5 \times 10^{-8}$ mole de PolyI (C) $\Gamma = 2 \times 10^{-8}$ mole de PolyI Courbes (a) premier cycle ; courbes (b) deuxième cycle ¹

La dissolution du nickel incorporée est totale au cours du premier cycle d'oxydation, le deuxième cycle ne présentant que la réponse électrochimique de l'électrolyte (figure 11A, 11B et 11C, courbes b). A partir de ces courbes de dissolution anodique nous avons pu déterminer que $2,8 \times 10^{-8}$, $3,3 \times 10^{-8}$ et 5×10^{-8} mole de nickel ont été incorporées dans respectivement $1,2 \times 10^{-8}$, $1,5 \times 10^{-8}$ et 2×10^{-8} mole de PolyI (figure 8A, 8B et 8C, courbes a). Le taux d'incorporation du métal a été estimé respectivement à 460%, 440% et 500%. Ces résultats montrent que la quantité de nickel incorporée augmente avec l'épaisseur du film.

IV-3-3- Effet du pH de la solution de complexation sur l'incorporation du nickel dans les films de PolyI

Afin de voir l'influence du pH du milieu sur la complexation des cations de nickel par le film de PolyI, nous avons tracé les courbes de dissolution anodique du nickel par voltammétrie cyclique d'une électrode modifiée d'épaisseur $\Gamma = 2,6 \times 10^{-8} \text{ mole cm}^{-2}$, après immersion de l'électrode dans des solutions de sulfate de nickel 0,1 M pendant 30 minutes à différents pH (pH 1,9, pH 6,7 et pH 7,4), suivie d'une réduction à -1,4 V en milieu sulfate de sodium 0,1 M. Les résultats sont présentés dans la figure 12.

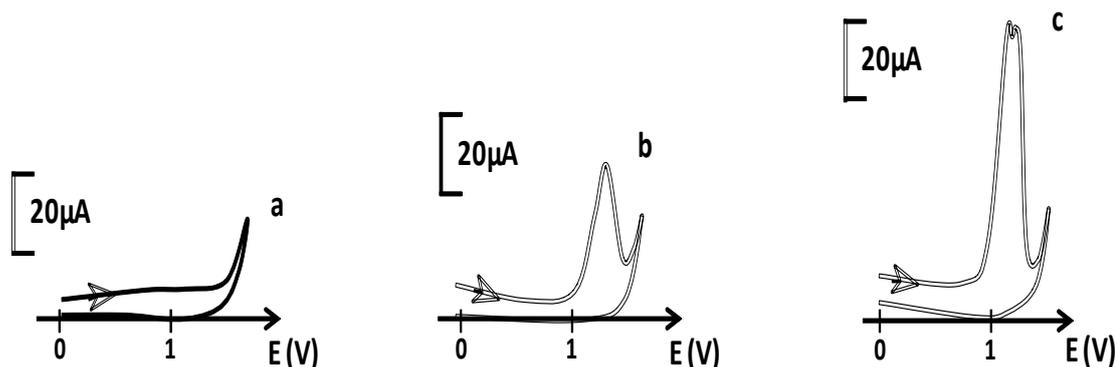


Figure 12 : Courbes de dissolution anodique dans Na_2SO_4 0,1M du nickel déposé dans des films de Poly1 d'épaisseur $\Gamma = 2,6 \times 10^{-8}$ mole cm^{-2} par réduction à -1,4V dans Na_2SO_4 0,1M, après immersion des électrodes modifiées pendant 30 minutes dans une solution de NiSO_4 0,1M (a) pH = 1,9 ; (b) pH = 6,7 ; (c) pH = 7,4 ; $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$.

A pH 1,9 (figure 12, courbe a), la courbe obtenue ne présente aucun pic de dissolution du nickel. Il apparaît que dans ce milieu acide il n'y a pas encore de déprotonation de l'acide benzoïque et par conséquent la complexation des ions ne peut avoir lieu.

En augmentant le pH de la solution de complexation, les courbes de voltammétrie cyclique obtenues sont caractérisées par un pic intense au voisinage de 1,5 V, dû à la dissolution du nickel incorporé par complexation et électroréduction (figures 12, courbes b et c), le pic le plus intense étant obtenu lorsque la complexation est réalisée à pH 7,4. Ce résultat s'explique bien par le fait qu'à ce pH la déprotonation des groupes acide carboxylique contenus dans le film de Poly1 est complète, ce qui conduit à une meilleure complexation et incorporation du nickel (figure 12, courbe c).

IV-3-4-Effet du nombre d'incorporations sur la quantité du nickel précipitée dans les films de Poly1

Dans le but d'étudier l'influence du nombre d'incorporation sur la quantité du nickel incorporée, des films de Poly1 de même épaisseur ($2,1 \times 10^{-7}$ mole cm^{-2}) ont été déposés sur trois électrodes de carbone vitreux. Les électrodes modifiées ainsi obtenues sont immergées dans une solution de NiSO_4 0,1 M pendant 30 minutes, puis réduites dans une solution de Na_2SO_4 0,1 M. Le processus d'incorporation a été effectué deux fois pour la deuxième électrode et trois fois pour la troisième électrode. Les courbes de dissolution anodique du

nickel pour les différentes électrodes, en fonction du nombre d'incorporations de métal, sont représentées sur la figure 13.

L'intégration des pics de dissolution du nickel nous a permis d'évaluer les quantités du nickel incorporé dans les films de polymère par complexation et électroreduction. Ainsi, les quantités de nickel trouvées sont $1,2 \times 10^{-8}$, $2,8 \times 10^{-8}$ et $4,3 \times 10^{-8}$ mole pour une, deux et trois incorporations. D'où on peut conclure que la quantité de nickel incorporée augmente avec le nombre d'incorporations. En effet, la quantité du nickel incorporé passe de $1,2 \times 10^{-8}$ moles pour la première incorporation à $4,3 \times 10^{-8}$ mole de nickel après trois incorporations correspondantes à des taux d'incorporations de 166% et de 575% respectivement

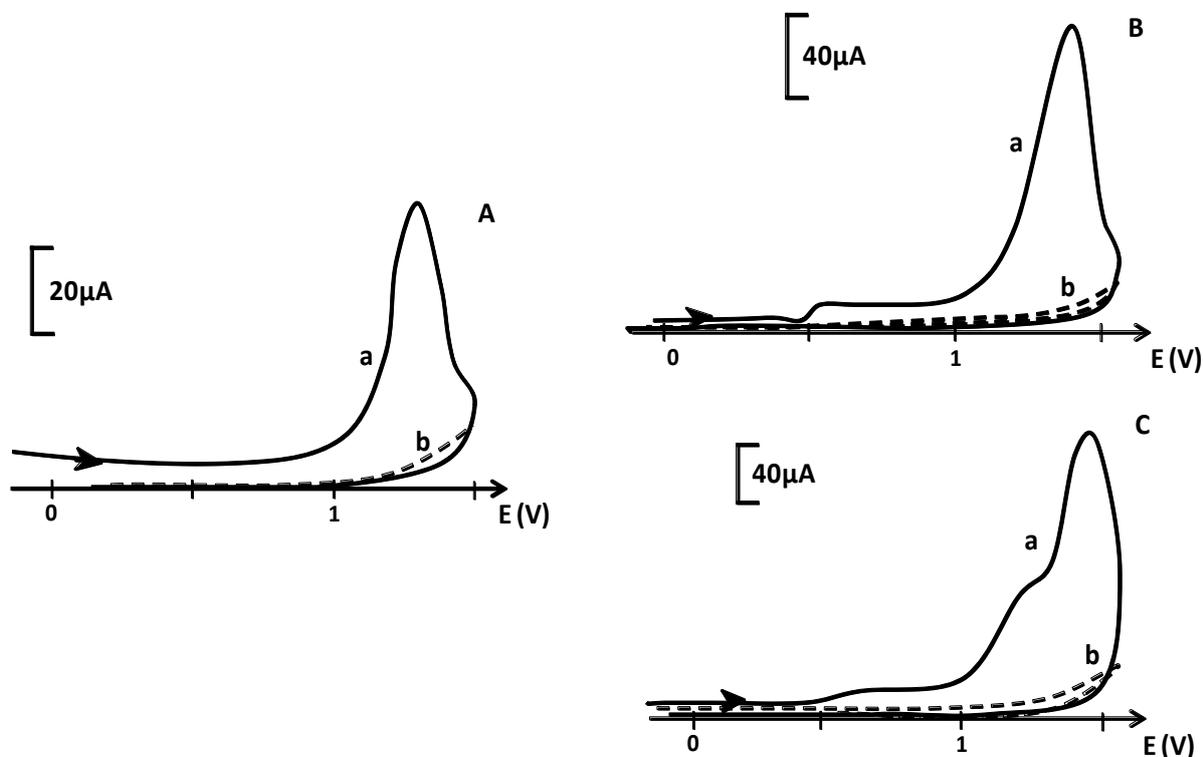


Figure 13 : Courbes de dissolution anodique dans Na_2SO_4 0,1M du nickel déposé dans des films de PolyI d'épaisseur $\Gamma = 1,5 \times 10^{-8}$ mole cm^{-2} par réduction à -1,4V dans Na_2SO_4 0,1M, après immersion de l'électrode modifiée dans une solution de NiSO_4 0,1M ; $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$; (A) après une incorporation ; (B) après deux incorporations ; (C) après trois incorporations ; courbes a : premier cycle, courbes b : deuxième cycle.

V- ETUDE DE LA COMPLEXATION DU NICKEL PAR SPECTROSCOPIE INFRA ROUGE

Une étude complémentaire de la complexation de Ni^{2+} dans des films de Poly1 a été effectuée par spectroscopie d'absorption infra rouge. D'une manière générale, la complexation des cations métalliques par des ligands contenant des groupements acide carboxylique entraîne un déplacement significatif vers les nombres d'onde plus faibles de la bande correspondant à la vibration d'élongation caractéristique du groupement carbonyle de l'acide [17].

Une électrode de platine (6x10 mm) modifiée par un film de Poly1 (charge passée pour le dépôt 50 mC) a été plongée pendant 10 minutes dans une solution aqueuse de $NiSO_4$ 0,1 M à pH=7 pour complexer les ions Ni^{2+} , puis étudiée par spectroscopie infra rouge. L'échantillon a ensuite été placé dans un accessoire de réflexion spéculaire à angle variable, ce qui a permis d'obtenir des spectres du type transmission-réflexion (schéma1).

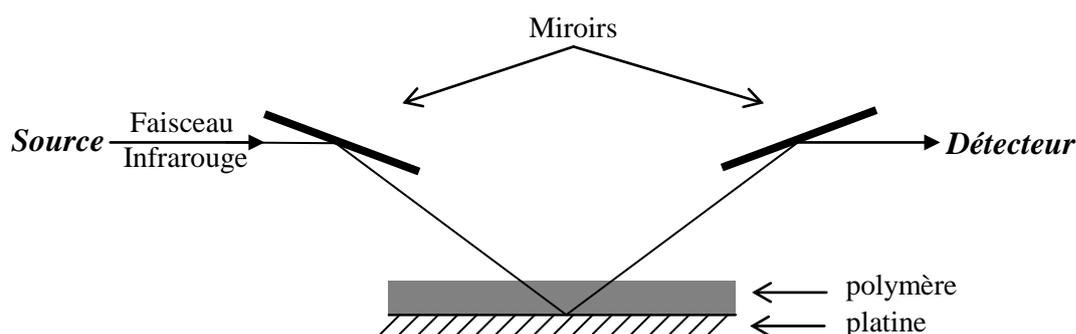


Schéma 2 : Enregistrement des spectres IR du Poly1 déposé sur platine, par transmission-réflexion

Le spectre infrarouge d'un film de Poly1 est caractérisé par une bande à 1713 cm^{-1} (figure 14, spectre a) attribué à la vibration C = O caractéristique du groupement carbonyle de la fonction acide carboxylique présente dans le film de Poly1.

Après l'immersion de l'électrode modifiée par le film poly1 dans une solution de $NiSO_4$ 0,1 M, pH 7, Le spectre IR montre deux nouvelles bandes d'absorptions à 1592 et 1540 cm^{-1} attribuée aux groupements carbonyles dans le complexe nickel-polymère (figure 14, spectre b) et la disparition de la bande initiale observé à 1713 cm^{-1} dans le cas du film de polymère. Ce résultat est en accord avec la littérature. En effet, dans le cas d'un film de

poly(diacide carboxylique) complexé par Ni^{2+} , la bande correspondante au groupe carboxylique complexé par les ions Ni^{2+} apparaît à 1578 cm^{-1} [18].

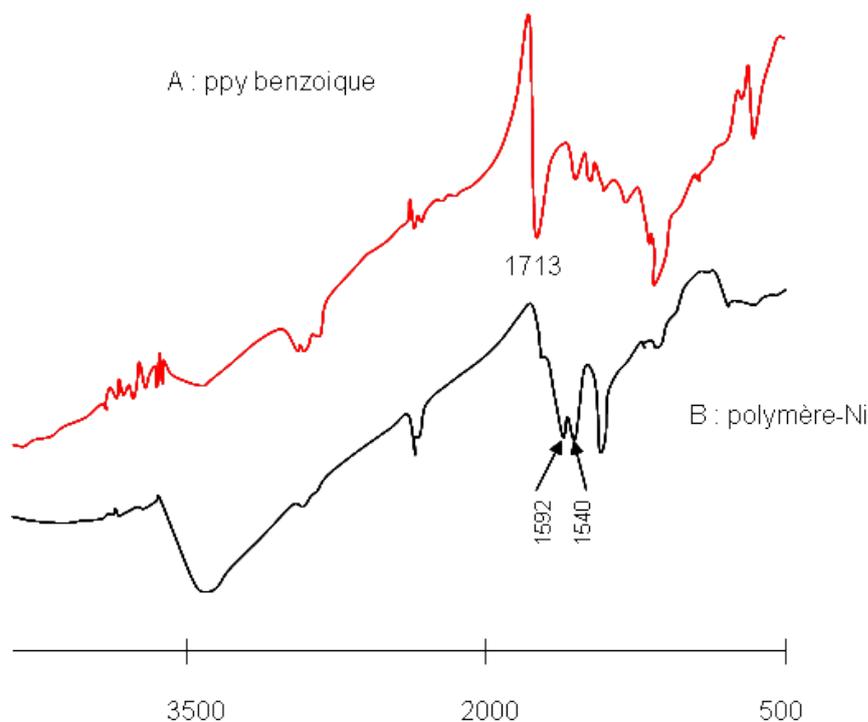


Figure14 : Spectres d'absorption infra rouge d'un film de poly1 déposé à la surface d'une électrode de carbone vitreux avant et après complexation de nickel par trempage du film pendant 10 minutes dans une solution $NiSO_4$ 0,1M pH=7; (A) avant complexation ; (B) après complexation.

VI- ESTIMATION DE LA QUANTITE DE NICKEL DANS DES FILMS DE POLYMERE PAR LA METHODE ICP.

Pour mieux évaluer la quantité du nickel incorporée dans les films de poly(pyrrrole-acide benzoïque) , nous avons fait appel à la technique ICP. Deux supports ont été utilisés pour déposer les films de composite, à savoir l'ITO et le feutre de carbone.

A : Sur ITO :

Trois films de Poly1 ont été déposés par oxydation électrochimique à 0,85 V (charge passée 60 mC) sur une plaque d'ITO de surface 1cm^2 à partir d'une solution d'acétonitrile 8×10^{-3} M en monomère et 0,1 M en perchlorate de tetrabutylammonium. La quantité de Poly1 déposée était comprise entre 0,22 et 0,26 mole, correspondant à un rendement

d'électropolymérisation compris entre 85 et 95%. Les particules de nickel ont été incorporées par immersion de l'électrode modifiée dans une solution de NiSO₄ 0,1 M (pH 5,7) pendant une heure, puis réduction dans une solution de Na₂SO₄ 0,1 M et H₃BO₃ 0,1 M à -1,4 V.

Après rinçage de l'électrode modifiée à l'eau, cette dernière a été trempée dans 5 ml d'une solution d'eau régale (H₂SO₄ et HNO₃ 40/60) à 160 °C, pour dissoudre totalement le film de composite contenant le nickel métallique incorporé. Les solutions obtenues ont été analysés par la technique ICP.

Les quantités du nickel incorporées dans les films de Poly1, déterminée par ces mesures ICP sont comprise entre 9 et 23 mg, soit 0,15 à 0,39 micromole pour des films d'épaisseurs comprises entre 0,22 et 0,26 micromole.cm⁻². Ces résultats montrent que le taux d'incorporation du nickel est très élevé et atteint 300% pour le film fin et 150% pour le film épais. Ces taux d'incorporation élevés de nickel ont été expliqués dans le paragraphe V-3-1.

B : Sur Feutre de carbone

Des expériences similaires effectuées dans les mêmes conditions expérimentales que sur ITO, ont été menées en utilisant une série d'électrode nickel-Poly1 sur des disques de feutre ce carbone de diamètre 11 mm et d'épaisseur 4 mm. Les quantités de Poly1 déposé étaient de 4,9 et 9,4 micromoles, pour respectivement des charges de polymérisation de 1 C et 2 C pour le dépôt du polymère.

Après dissolution des électrodes modifiées (feutre de carbone/Poly1-nickel) dans l'eau régale bouillante, les quantités de nickel incorporées dans le film de Poly1, déterminée par les mesures ICP sont comprise entre 0,08 et 0,22 mg, soit 1,4 à 3,8 micromoles. Ces résultats confirment que le taux d'incorporation du nickel est très élevé, compris entre 280 à 760%.

VII- INCORPORATION DU COMPLEXE NICKEL(II)TRIS(ETHYLENEDIAMINE) DANS LES FILMS DE POLY1

VII-1- Etude électrochimique du complexe Ni(II)tris(éthylènediamine)

Le complexe Ni(II)tris(éthylènediamine) a été préparé par réaction de sulfate de nickel avec le 1,2-diaminoéthane dans l'eau (voir la partie expérimentale). Le comportement électrochimique d'une solution de ce complexe 10^{-3} M dans Na_2SO_4 0,1 M (pH = 9,35) a été étudié par voltammétrie cyclique, sur une électrode de carbone vitreux.

La courbe obtenue montre l'apparition d'un pic de réduction à partir de -1,5 V (front du solvant), en compétition avec la réduction de l'eau, ainsi que d'un pic d'oxydation vers +1,45 V attribué à la dissolution du nickel déposé au cours de sa réduction (figure 10).

En présence d'acide borique H_3BO_3 0,1 M, le pH de la solution est égal à 7. On constate que les pics de réduction et d'oxydation sont plus intenses. En effet, l'acide borique favorise la réduction du nickel (figure 11) [12].

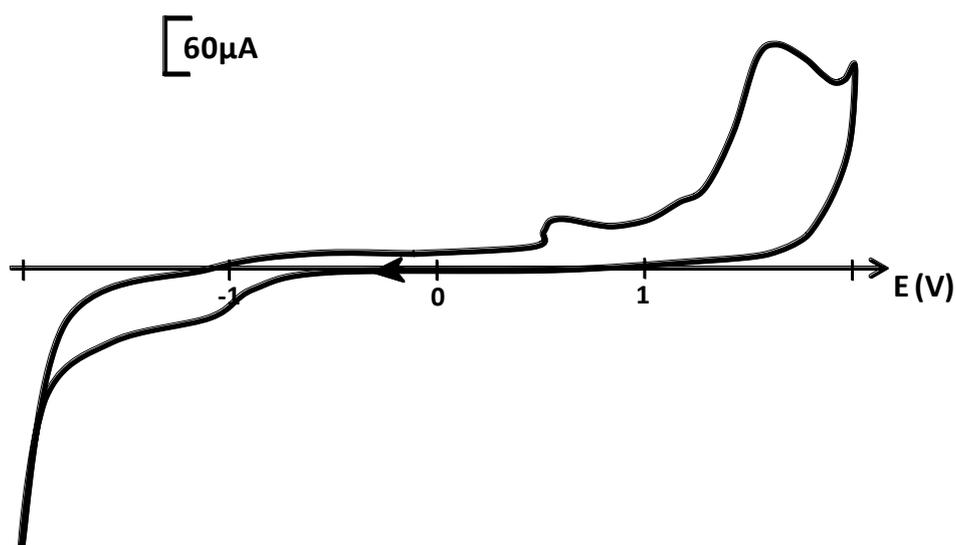


Figure 15 : Courbe de voltammétrie cyclique dans une solution de nickel(II) tris(éthylènediamine) 10^{-3} M et 0,1 M en Na_2SO_4 (pH = 9,35) sur électrode de carbone vitreux; $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$.

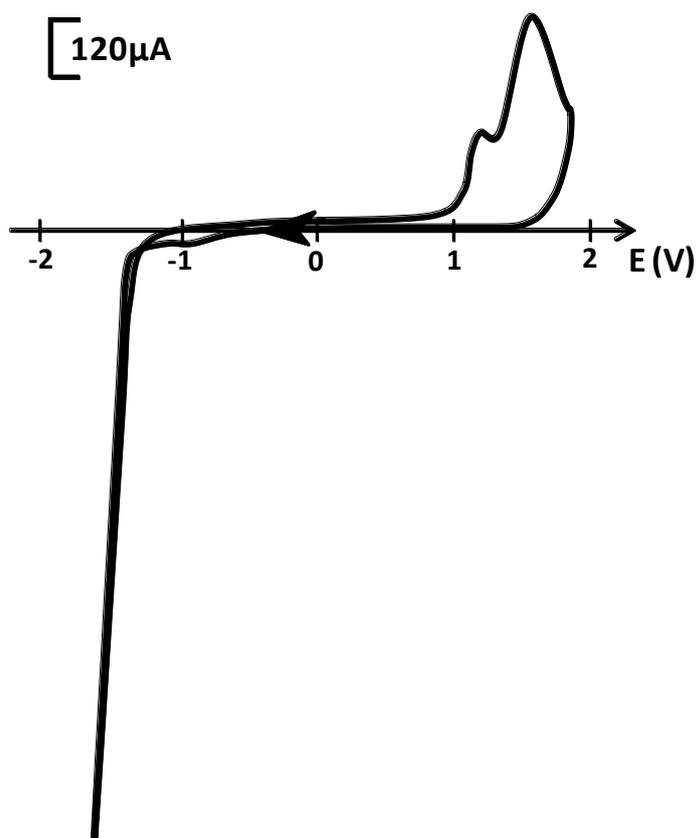


Figure 16 : Courbe de voltammétrie cyclique d'une solution de nickel(II) tris(éthylènediamine) 10^{-3} M, Na_2SO_4 0,1 M et 0,1 M H_3BO_3 (pH =7) sur une électrode de carbone vitreux ; $v = 100 mVs^{-1}$.

VII-2- Dépôt du nickel sur carbone par réduction du complexe Ni(II) tris(éthylènediamine)

Pour démontrer la possibilité de déposer du nickel métallique par réduction et décomposition du complexe nickel(II)tris(éthylènediamine), sa réduction a d'abord été étudiée sur une électrode de carbone nue. Des dépôts ont été réalisés à potentiel imposé -1,5 V. Les électrodes ont été ensuite transférées dans une solution exempte de nickel et étudiées dans la zone d'oxydation du nickel.

A partir d'une solution de complexe 10^{-3} M dans Na_2SO_4 0,1 M (pH = 9,35), les quantités de nickel déposées (obtenues par intégration du pic anodique) sont respectivement $1,8 \times 10^{-8}$ et $2,3 \times 10^{-8}$ mole pour des charges passées en réduction de 3 et 6 mC (figure 17), ce qui correspond à des rendements de déposition de nickel de respectivement 121 et 76%.

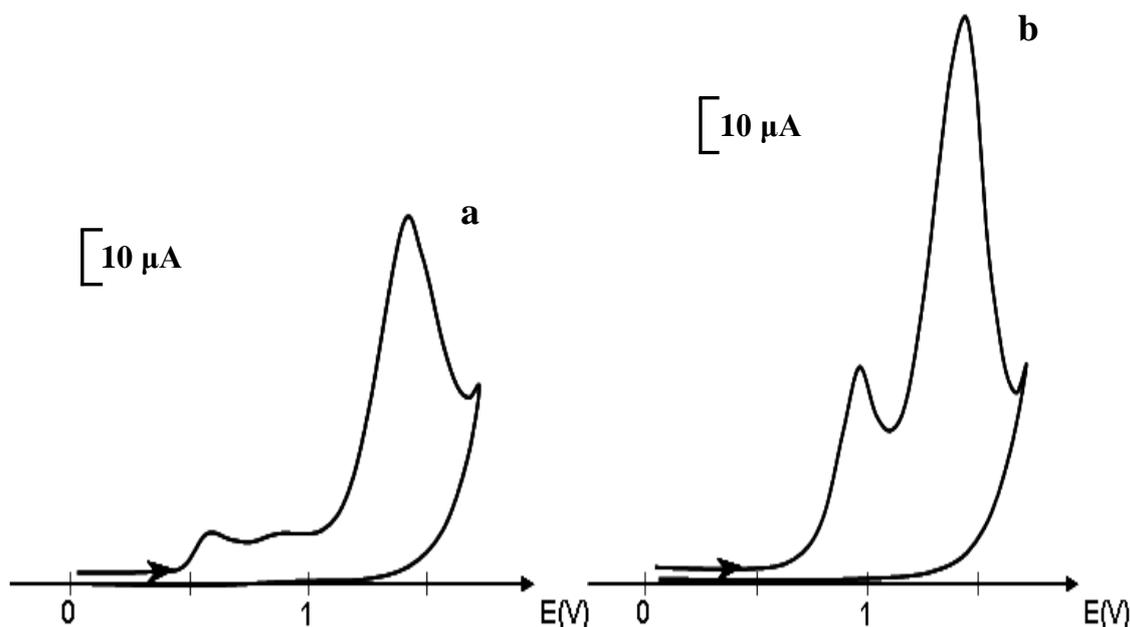


Figure 17 : Courbes de dissolution anodique dans Na_2SO_4 0,1 M du nickel déposé par réduction d'une solution de nickel(II) tris(éthylènediamine) 10^{-3} M à $E = -1,5\text{V}$ (pH 9,35) sur carbone nu ; $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$, charge passée en réduction : (a) 3 mC ; (b) 6 mC.

Pour le dépôt de nickel à partir d'une solution de complexe nickel(II) tris(éthylènediamine) 10^{-3} M dans Na_2SO_4 0,1 M et en présence de H_3BO_3 0,1 M (pH = 7), les quantités de nickel déposées (obtenues par intégration du pic de dissolution anodique du nickel) sont $1,5 \times 10^{-8}$, $2,5 \times 10^{-8}$ et 3×10^{-8} mole pour des charges passées en réduction de respectivement 3, 6 et 12 mC (figure 18), correspondant à des rendements de dépôt de 104, 83 et 50%.

Les résultats obtenus montrent que ces rendements de dépôt sont élevés pour les faibles charges passées (3mc) en réduction, par contre, en augmentant cette charge, on remarque une diminution sensible du rendement de l'électrodéposition du nickel. Cela est probablement dû à la réaction secondaire de la réduction de l'eau qui devient compétitive avec le dépôt du nickel.

Notons aussi que la présence de l'acide borique n'a pas d'effet remarquable sur les rendements de dépôt du nickel.

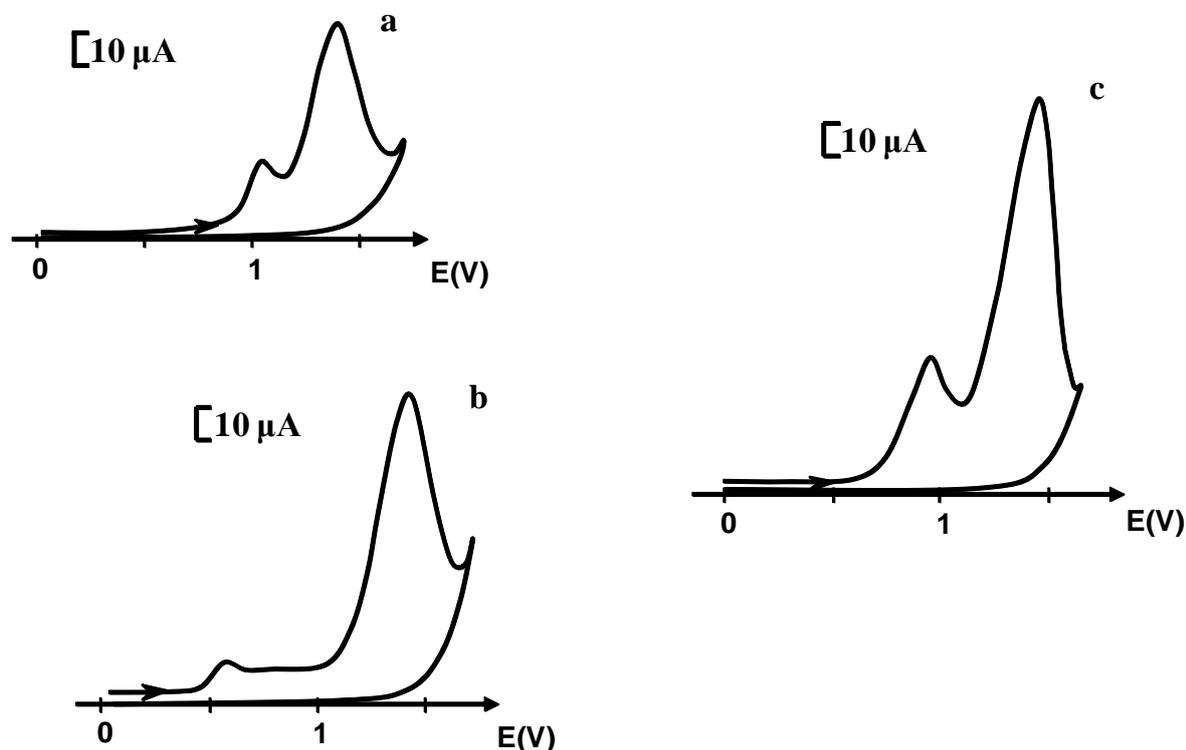


Figure 18 : Courbes de dissolution anodique dans Na_2SO_4 0,1 M du nickel déposé par réduction d'une solution de nickel(II) tris(éthylènediamine) 10^{-3} M en présence de l'acide borique 0,1 M (pH 7) à $E=-1,5\text{V}$ sur carbone nu ; $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$, charge passée en réduction : (a) 3 mC ; (b) 6 mC ; (c) 12 mC.

VII-3-Déposition de nickel dans un film de Poly1 par électroréduction du complexe Ni(II)tris(éthylènediamine)

Des électrodes de carbone ont été modifiées par des films de poly1, par oxydation à 0,9 V dans une solution 4×10^{-3} M de monomère 1, suivie d'une suroxydation du polymère à 1,5 V. Le dépôt de nickel dans les films de polymère a été ensuite effectué par trempage des électrodes modifiées dans une solution du complexe nickel(II)tris(éthylènediamine) 10^{-2} M à pH=9.4 pendant 30 minutes, de façon à incorporer par échange d'ion ce complexe cationique dans le poly(prrole-acide benzoïque), suivie d'une réduction à $-1,4$ V dans une solution aqueuse exempte de nickel. La quantité de métal ainsi précipité dans le polymère a été évaluée à partir de la charge mesurée lors de la dissolution anodique du nickel (figure 19).

Pour un film contenant $2,8 \times 10^{-9}$ mole de sites acide benzoïque (figure 19A), la quantité de complexe dicationique Ni(II)tris(éthylènediamine) qui peut être a priori incorporée par échange d'ion, donc la quantité de nickel métallique pouvant être précipité par réduction, pouvait être estimée à $1,4 \times 10^{-9}$ mole, soit deux fois moins que de sites carboxylate dans le Poly1. Or dans notre cas, la quantité incorporée a été évaluée à 3×10^{-8} mole, ce qui correspond à un taux d'incorporation dix fois plus élevé que ce qui était attendu.

De même pour un film contenant $5,3 \times 10^{-9}$ mole de sites carboxylate (figure 19B), la quantité incorporée a été évaluée à 3×10^{-8} mole, ce qui correspond également à un taux d'incorporation dix fois plus élevé que ce qui était attendu. Ces observations ont été confirmées par les résultats obtenus avec un film contenant 9×10^{-9} mole de sites acide benzoïque (figure 19C), la quantité du nickel incorporée étant alors de $3,8 \times 10^{-8}$ mole, soit un taux d'incorporation de nickel de 800%.

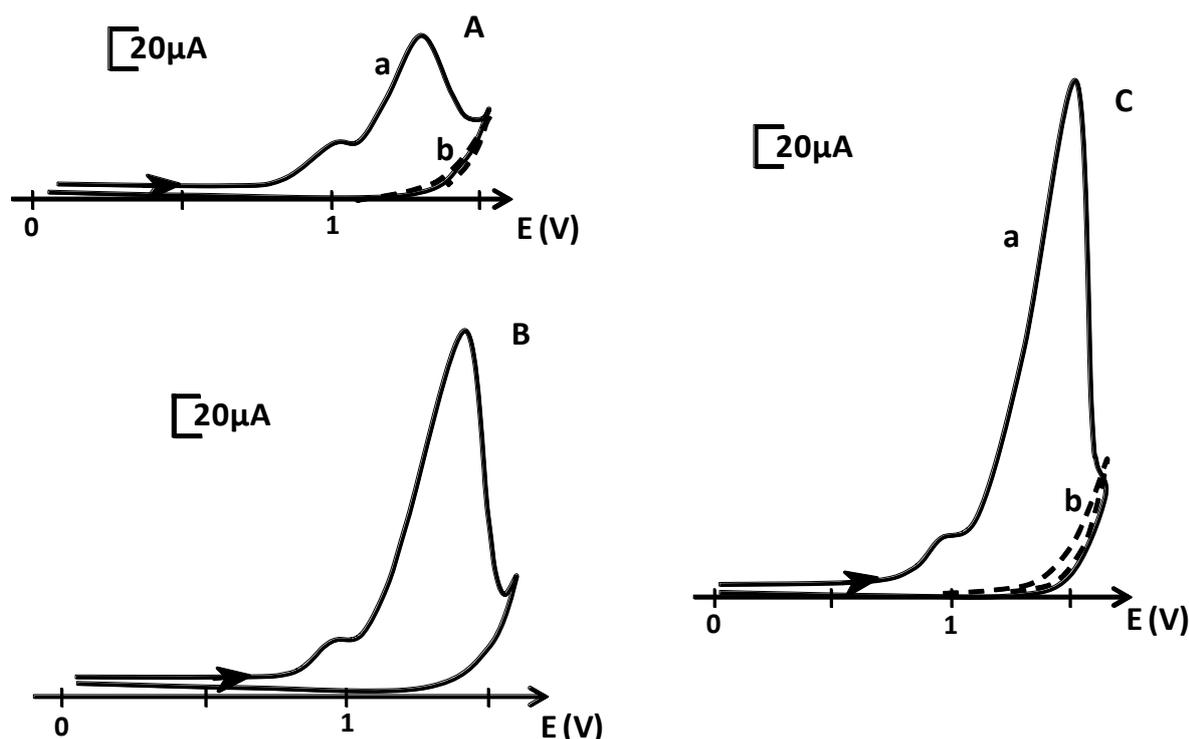


Figure 19 : Courbes de dissolution dans Na_2SO_4 0,1 M et H_3BO_3 0,1 M (pH 5,3) du nickel déposé dans un film de polyI après trempage de l'électrode modifiée pendant 30 minutes dans une solution de nickel(II)tris(éthylènediamine) 0,01 M (pH 9.4), suivi d'une réduction à -1,4 V dans une solution de Na_2SO_4 0,1 M et H_3BO_3 0,1 M (pH 5,3); courbe A: ($2,8 \times 10^{-9}$ mole de sites acide benzoïque); courbe B : ($5,3 \times 10^{-9}$ mole de sites acide benzoïque); courbe C : (9×10^{-9} mole de sites acide benzoïque); $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$. a : premier balayage ; b : second balayage.

Comme dans le cas de l'incorporation de nickel dans les films de Poly1 par complexation des ions Ni^{+2} (voir le paragraphe IV-3-1), ces taux d'incorporation de nickel très élevés peuvent s'expliquer par l'existence d'interactions hydrophobes fortes en milieu aqueux entre le polymère et le complexe de nickel(II). De plus, la charge intégrée sous le pic anodique comprend probablement en plus de la dissolution du nickel, une oxydation partielle du solvant, ainsi que celle des groupes carboxylates du Poly1.

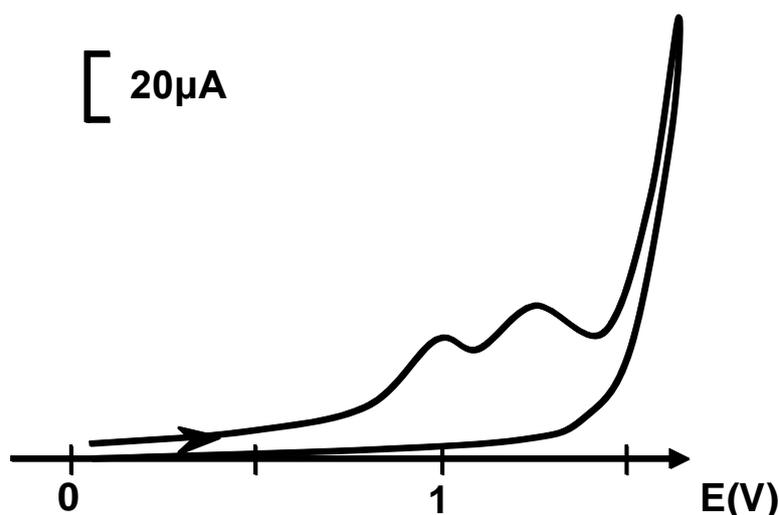


Figure 20 : Courbe de dissolution dans Na_2SO_4 0,1 M et H_3BO_3 0,1 M (pH 5,3) du nickel déposé dans un film de Poly1 9×10^{-9} mole de sites acide benzoïque, après 1^{ère} incorporation et dissolution (figure 14, courbe c) suivie d'un autre trempage pendant 90 minutes dans une solution de complexe de nickel 10^{-2} M et réduction à -1,4 V; $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$.

Après la première incorporation du nickel et sa dissolution, nous avons testé une seconde incorporation. La courbe de dissolution obtenue (figure 20) montre que la quantité du nickel déposé est faible par rapport à celle obtenue au cours de la première incorporation. En effet, la dissolution du nickel est probablement accompagnée d'une oxydation et décomposition des fonctions carboxylates de l'acide benzoïque, affectant ainsi les propriétés complexantes du Poly1.

VIII- ELECTRODES POLY1-NICKEL EN HYDROGENATION ELECTROCATALYTIQUE

Ce paragraphe est consacré à l'application des électrodes modifiées par des films de Poly1 contenant des microparticules de nickel métallique à l'hydrogénation électrocatalytique de la cyclohexanone, l'acétophénone et la 2-cyclohexénone.

Nous avons testé deux types d'électrodes modifiées par des films de Poly1 et contenant du nickel métallique. Dans le premier type d'électrode, le nickel est incorporé à

partir d'une solution de sulfate de nickel. Par contre, dans le second type, le nickel est incorporé à partir d'une solution de nickel(II) tris(éthylènediamine). Nous avons en particulier étudié l'influence de la méthode d'incorporation du nickel, de l'épaisseur du polymère et de la quantité de métal déposé, sur l'activité de ces cathodes ainsi que leur stabilité en fonctionnement.

VIII-1- Préparations des électrodes modifiées de grandes surfaces

La préparation des cathodes a été réalisée selon la procédure générale suivante : une électrode de feutre de carbone modifiée par un film de Poly1 a été plongée pendant 30 minutes dans une solution de NiSO_4 10^{-2} M (pH 3) ou de complexe nickel(II) tris(éthylènediamine) pour permettre l'incorporation du nickel dans le film de polymère par complexation dans le cas des ions métalliques de nickel, ou par échange dans le cas du complexe de nickel. La précipitation de nickel métallique dans le polymère a été réalisé par réduction à -1,4 V dans une solution aqueuse 0,1 M en Na_2SO_4 et 0,1 M en H_3BO_3 ajustée à pH 3 avec de l'acide sulfurique.

Les réactions d'hydrogénation électrocatalytique des composés organiques (cétones et énone) insaturés ont été réalisées dans une cellule à trois compartiments de forme de H. Des électrodes de feutre de carbone (20x25x4 mm) modifiées avec des films composites nickel-polymère ont été placés dans le compartiment cathodique remplie avec 50 ml d'une solution eau-méthanol (V/V) contenant 0,1 M en NaCl et 0,1 M en H_3BO_3 (pH initial :5,3 (selon les conditions expérimentales de Lessard) [20]. Le potentiel a été maintenu à -1,2 V pendant quelques minutes.

Après introduction du substrat (1 mmole), le courant a ensuite été fixé à 20 mA. Le potentiel de travail s'est stabilisé à environ -1 V dans ces conditions expérimentales.

La progression de la réaction a été suivie par des prélèvements périodiques. Les échantillons ont été extraits avec du diéthyléther et analysé par chromatographie en phase gazeuse. L'identification des produits a été réalisée par comparaison avec des échantillons authentiques.

VIII-2- Hydrogénation de la cyclohexanone

La cyclohexanone a été le premier substrat choisi pour tester l'activité électrocatalytique des cathodes de feutre de carbone/polymère-nickel préparées dans différentes conditions expérimentales. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 1.

Tableau 1 : Hydrogénation de la cyclohexanone^a sur les cathodes C/Poly1-Ni(0)

Entrée	Cathode	Produit	Rendement chimique/% ^d			
			1F	2F	3F	4F
1	^b C/Poly1-Ni 2 incorporations de Ni 1 ^{ère} électrolyse	cyclohexanol	29	56	74	86
2	^c C/Poly1-Ni 2 incorporations de Ni 1 ^{ère} électrolyse	cyclohexanol	6,8	14	17,5	
3	^c C/Poly1-Ni 2 incorporations de Ni 2 ^{ème} électrolyse	cyclohexanol	2	6	9	

^ahydrogénation de 1 mmole de cyclohexanone dans 50 ml d'un mélange eau-méthanol (50:50) 0,1 M en NaCl et 0,1 M en H₃BO₃ (pH initial 5,3), au courant contrôlé de 20 mA (E = -0,9 à -1 V), feutre de carbone (20x25x4 mm) modifié par : ^b 3,2x10⁻⁵ mole de poly1 ; Ni incorporé par trempage de l'électrode pendant 30 minutes dans : NiSO₄ 10⁻² M, pH 3 et réduction à -1,4 V dans Na₂SO₄ 0,1 M + H₃BO₃ 0,1 M, pH 3, ^c 2,2x10⁻⁵ mole de poly1 ; Ni incorporé par trempage de l'électrode pendant 30 minutes dans nickel(II) tris(éthylènediamine) 10⁻² M, pH 7 et réduction à -1,4 V dans Na₂SO₄ 0,1 M + H₃BO₃ 0,1 M, pH 3. ^d déterminé par CPG.

L'hydrogénation électrocatalytique de la cyclohexanone sur l'électrode de feutre de carbone modifiée par un film de Poly1 (3,2x10⁻⁵ mole de groupement benzoïque) contenant du nickel incorporé par complexation des ions Ni⁺² à partir d'une solution de sulfate de nickel et électroreduction conduit au cyclohexanol (entrée 1). Le rendement électrique et chimique est de 56%, après passage de deux électrons par molécules de substrat. Le rendement chimique atteint 86% après passage de quatre électrons par molécules de substrat soit un rendement électrique de 43%.

Ce résultat est presque similaire à celui obtenu avec des cathodes préparées en utilisant des films de poly (pyrrrole-alkylammonium) et contenant des particules de nickel incorporé par échange d'ions dans une solution de complexe (nickel-oxalate) [8]. Les rendements chimiques sont compris entre 64 et 53% selon la méthode de préparation.

On peut constater aussi que l'hydrogénation avec la cathode préparée par des films poly1-Ni(0) (entrée 2) synthétisés par échange d'ions et électroréduction du complexe de nickel(II) tris(éthylènediamine) a donné de faibles rendements. En effet, après consommation de deux Faradays par mole de substrat, le taux maximal de l'alcool trouvé et de l'ordre de 14% et il ne dépasse pas 17,5% après passage de trois Faradays par mole (entrée 2). Ce rendement chute sensiblement (6% après passage de deux électrons) lors de la réutilisation de cette cathode pour une deuxième électrolyse (entrée 3).

Cette dernière observation démontre la très faible efficacité catalytique de la cathode élaborée à partir d'une solution du complexe de nickel (nickel(II) tris(éthylènediamine) par rapport à celle préparée à partir d'une solution de sulfate de nickel.

VIII-3- Hydrogénation de l'acétophénone.

Dans le tableau 2 sont regroupés les résultats relatifs à l'hydrogénation électrocatalytique de l'acétophénone sur des électrodes de feutre de carbone modifiée par des films de poly1 et contenant des particules métalliques de nickel obtenus soit par complexation et électroreduction à partir d'une solution de sulfate de nickel ou par échange ionique et électroréduction à partir d'une solution de nickel(II) tris(éthylènediamine).

L'hydrogénation électrocatalytique de l'acétophénone sur la cathode de feutre de carbone modifiée par un film de Poly1 ($1,7 \times 10^{-5}$ mole de groupement benzoïque) contenant du nickel incorporé par complexation des ions Ni^{+2} à partir d'une solution de sulfate de nickel et électroreduction conduit au 1-phényléthanol correspondant. Le rendement chimique mesuré après passage de deux électrons par molécule de substrat est de 30% lors de la première utilisation de l'électrode (entrée 1).

On constate que lors de la réutilisation de la cathode, une augmentation très importante du rendement chimique. En effet, ce rendement passe de 30% (entrée 1) à 60% (entrée 2).

L'amélioration du rendement peut être dû à une certaine réorganisation de matériau d'électrode au cours de la première expérience, comme un changement de la taille et de la dispersion des particules de nickel dans le film dans ces conditions réductrices, ou à une amélioration de la perméabilité du polymère.

Après passage de quatre électrons par mole de substrat, le rendement chimique atteint 89% (entrée 2). Lors de troisième utilisation de la même électrode, on remarque une légère diminution du rendement chimique (entrée 3).

Après deux (2) et quatre (4) incorporations supplémentaires de nickel, on constate augmentation sensible du rendement chimique de la réaction d'hydrogénation, il atteint 67% après passage de deux électrons par mole (entrées 4 et 6).

Tableau 2: Hydrogénation de l'acétophénone^a sur les cathodes C/Poly1-Ni(0)

Entrée	Cathode	Manip	Produit	Rendement chimique/% ^d			
				1F	2F	3F	4F
1	^b C/Poly1-Ni 2 incorporations de Ni	01	1-phényléthanol	10	30		
2	^b C/Poly1-Ni 2 incorporations de Ni	02	1-phényléthanol	29	60	81	89
3	^b C/Poly1-Ni 2 incorporations de Ni	03	1-phényléthanol	26	51		
4	^b C/Poly1-Ni 4 incorporations de Ni	04 1 ^{er} essai	1-phényléthanol	32	67		
5	^b C/Poly1-Ni 4 incorporations de Ni	05 2 ^{ème} essai	1-phényléthanol	40	62		
6	^b C/Poly1-Ni 6 incorporations de Ni	06 1 ^{er} essai	1-phényléthanol	28	65		
7	^b C/Poly1-Ni 6 incorporations de Ni	06 2 ^{ème} essai	1-phényléthanol	30	67		
8	^c C/Poly1-Ni- 2 incorporations de Ni	01	1-phényléthanol	5	14		

^aHydrogénation de 1 mmole de acétophénone dans 50 ml d'un mélange eau-méthanol (50:50) 0,1 M en NaCl et 0,1 M en H₃BO₃ (pH initial 5,3), au courant contrôlé de 20 mA (E = -0,9 à -1 V), feutre de carbone (20x25x4 mm) modifié par : ^b 1,7x10⁻⁵ mole de Poly1 ; Ni incorporé par trempage de l'électrode pendant 30 minutes dans : NiSO₄ 10⁻² M, pH 5 et réduction à -1,4 V dans Na₂SO₄ 0,1 M + H₃BO₃ 0,1 M, pH 3, ^c 1,4x10⁻⁵ mole de poly1 ; Ni incorporé par trempage de l'électrode pendant 30 minutes dans nickel(II) tris(éthylènediamine) 10⁻² M, pH 7 et réduction à -1,4 V dans Na₂SO₄ 0,1 M + H₃BO₃ 0,1 M, pH 3 ; ^d déterminé par CPG.

Comme dans le cas de l'hydrogénation de la cyclohexanone, les rendements chimiques d'hydrogénation de l'acétophénone en 1-phényléthanol sont presque similaires à ceux obtenus avec une cathode préparée en utilisant des films de poly(pyrrole-alkylammonium) et contenant des particules de nickel incorporé par échange d'ions dans une solution de complexe (nickel-oxalate) [8], le rendement chimique étant alors de l'ordre de 64%.

Ce résultat est meilleur que celui obtenu avec une cathode de carbone modifiée par du nickel, malgré l'utilisation d'une concentration très élevée d'acétophénone (7×10^{-1} M) et la présence d'ions Ni^{2+} dans la solution d'électrolyse (61%) [2].

L'hydrogénation de l'acétophénone sur la cathode contenant du nickel incorporé à partir du complexe nickel(II) tris(éthylènediamine) donne un rendement chimique ne dépassant pas 14% (entrée 8) après passage de deux faraday par mole d'acétophénone. Ce résultat est similaire à celui obtenu lors de l'hydrogénation de la cyclohexanone. Ce qui confirme la faible activité électrocatalytique de ces cathodes.

VIII-4- Hydrogénation de la cyclohexénone

Dans le but de compléter l'étude de l'activité électrocatalytique de ces électrodes modifiées, nous avons préparé une électrode de feutre de carbone modifiée par un film de polypyrrole benzoïque et contenant des particules métalliques de nickel obtenus par complexation et électroreduction à partir d'une solution de sulfate de nickel et choisi comme substrat test la 2-cyclohexénone qui possède une double liaison éthylénique et une fonction carbonyle. Les résultats les plus significatifs sont rassemblés dans le tableau 3.

L'hydrogénation électrocatalytique de la 2-cyclohexénone conduit à la cyclohexanone, puis au cyclohexanol. Le 2-cyclohexénol n'a jamais été détecté au cours des électrolyses. Le meilleur rendement électrique global (82%), mesuré après passage de 4 électrons par molécule de substrat, a été obtenu au cours de la deuxième utilisation d'une électrode modifiée préparée avec 2 incorporations de nickel (entrée 2).

La double liaison carbone-carbone est plus facile à hydrogéner que le groupement carbonyle, l'énergie d'activation pour l'adsorption de la double liaison C-C sur nickel étant nettement inférieure à celle du groupement C=O [20]. En effet après passage de deux (2) électrons par molécule de substrat le rendement chimique de la cyclohexanone formée était 81% alors que celui du cyclohexanol ne dépassait pas 15% (entrée 2).

Tableau 3: Hydrogénation de cyclohexénone ^a sur les cathodes C/Poly1-Ni(0)

	Electrode	Manip	Produits	Rdts chimique/% ^d (Rdt électrique global)/%			
				1F	2F	3F	4F
1	^b C/Poly1-Ni, 2 incorporations de Ni	01	cyclohexanone cyclohexanol	34 (98) 8	53 (98) 23	52 (86) 38	42 (76) 55
2	^b C/Poly1-Ni 2 incorporations de Ni	02	cyclohexanone cyclohexanol	57 (128) 4	81 (111) 15	56 (96) 44	36 (82) 64
3	^b C/Poly1-Ni 2 incorporations de Ni	03	cyclohexanone cyclohexanol	41 (88) 1	76 (84) 4	86 (72) 11	77 (58) 20

^ahydrogénation de 1 mmole de cyclohexanone dans 50 ml d'un mélange eau-méthanol (50:50) 0,1 M en NaCl et 0,1 M en H₃BO₃ (pH initial 5,3), au courant contrôlé de 20 mA (E = -0,9 à -1 V), feutre de carbone (20x25x4 mm) modifié par ^b 2x10⁻⁵ mole de Poly1 ; Ni incorporé par trempage de l'électrode pendant 30 minutes dans : NiSO₄ 10⁻² M, pH 3 et réduction à -1,4 V dans Na₂SO₄ 0,1 M + H₃BO₃ 0,1 M, pH 3; ^d déterminé par CPG.

Pour vérifier la stabilité de ces cathodes, plusieurs expériences ont été réalisées avec la même électrode, sans aucune précaution de conservation particulière de l'électrode entre chaque expérience. Comme dans le cas de l'hydrogénation de l'acétophénone, on constate une amélioration des résultats entre la première (entrée 1) et la deuxième électrolyse (entrée 2). Ensuite, dès la troisième électrolyse (entrée 3) l'activité catalytique chute sensiblement, comme le montre la diminution du rendement électrique global (d'environ 58% à 4 électrons par molécule) et, surtout, la formation d'une proportion nettement plus faible d'alcool saturé.

la comparaison de résultats d'hydrogénation de la cyclohexénone à ceux obtenus avec des cathodes préparées en utilisant des films de poly (pyrrole-alkylammonium) et contenant des particules de nickel incorporé par échange d'ions dans une solution de complexe (nickel-oxalate) [8], a montré que les rendements chimiques et électriques sont meilleurs. En effet, le rendement chimique en cyclohexanol, après passage de quatre électrons par mole de substrat, était de l'ordre de 76% (1^{ère} utilisation de l'électrode, entrée 1) et 82% (2^{ème} utilisation de

l'électrode, entrée 2). Alors que avec les cathodes préparées en utilisant les films de poly[pyrrole-alkylammonium], les rendements chimiques ne dépassant pas 64%. Ce qui démontre une meilleure activité électrocatalytique de nos cathodes. Ces dernières sont aussi plus efficaces que celles du type particules de nickel dispersées dans un film de Nafion [21], nickel de Raney [22], borure de nickel et nickel fractal [22]

IX- Conclusion

Les électrodes de feutre de carbone modifiées par des films de poly[4 - (pyrrol-1-yl) méthyl) benzoïque] (Poly1) et contenant des particules métalliques de nickel incorporés par complexation des ions Ni^{2+} dans les films de poly1 et électroreduction constituent des cathodes efficaces pour l'hydrogénation électrocatalytique en milieu hydroorganique de substrats organiques cétoniques et énonique.

L'hydrogénation à l'échelle préparatives de la cyclohexanone, l'acétophénone et la cyclohexénone à conduit aux alcools correspondants avec des rendements chimiques élevés, en utilisant de faibles quantités de nickel (quelques micromoles).

Ces cathodes permettent d'hydrogéner plus facilement la double liaison éthylénique que la fonction carbonyle.

Cette étude nous à permis de constater que nous électrodes sont stables après plusieurs électrolyses sans aucune condition particulière de conservation après chaque utilisation

Enfin, la cathode préparée par des films poly1-Ni(0) synthétisés par échange d'ions et électroréduction du complexe de nickel(II)tris(éthylènediamine) à une très faible activité électrocatalytique vis-à-vis de l'hydrogénation de la fonction carbonyle.

REFERENCE DU CHAPITRE II

- [1] J. M. Chapuzet, A. Lasia, J. Lessard, J. Lipkowski, P. N. Ross (Eds.) *Electrocatalysis*, Wiley-VCH, New York, (1998) 155-196.
- [2] M. J. Lain, D. Pletcher, *Electrochim. Acta* 32 (1987) 99 et 109.
- [3] L. M. Abrantes, J. P. Correira, *Surf. Coat. Tech.* 107 (1998) 142.
- [4] L. M. Abrantes, P. Correira, *Electrochim. Acta* 45(2000) 4179.
- [5] E. Navarro-Flores, S. Omanovic, *J. Mol. Cat. A: Chemical* 242(2005) 182.
- [6] Y. Haseko, N. K. Shrestha, S. Teruyama, T. Saji, *Electrochim. Acta* 45(2000) 4179.
- [7] Y. Yamada, T. Osa, T. Matsue, *Chem. Lett.* (1987) 1611.
- [8] A. Zouaoui, O. Stephan, A. Ourari, J. -C. Moutet, *Electrochim. Acta* 46 (2000) 49.
- [9] A. Deronzier, M. J. Marques, *J. Electroanal. Chem.* 265 (1989) 341
- [10] O. Stephan, M. Carrier, M. Le Bail, A. Deronzier, J.-C. Moutet, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 91 (1995) 1241.
- [11] G. K. Chandler et D. Pletcher, *Electrochemistry* 10 (1985) 117.
- [12] J. P. Hoare, *J. Electrochem. Soc.* 134 (1987) 3102.
- [13] C. A. Melendes , B. S. Tani, *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 1060.
- [14] F. Beck, P. Braun et M. Oberst, *Ber. Bunsenges, Phys. Chem.* 91 (1987) 967.
- [15] G. D. C. Pizarro, O. G. Marambio, M. Jeria-Orell, M. R. Huerta, O. Rodríguez, B. L. Rivas, K. E. Geckeler; *J. Appl. Polym. Sci.* 105 (2007) 2893.
- [16] J. C. Ma, D. A. Dougherty, *Chem. Rev.* 97 (1997)1303.
- [17] M. J. Schmelz, I. Nakagawa, S.-I. Mizushima, J. V. Quagliano, *J. Am. Chem. Soc.* 81 (1959) 287.
- [18] G. Schwarzenbacher, R. Saf, R. Schitter, K. Hummel, *Synth. Met.* (1999)101.
- [19] B. Mahdavi, P. Chambrion, J. Binette, E. Martell et J. Lessard, *Can. J. Chem.* 73 (1995) 846.
- [20] N. Prusky-Sotty, *Thèse*, Université Claude Bernand, Lyon I (1993).
- [21] T. Yamada, T. Osa, T. Matsue, *Chem. Lett.* (1611)1987.
- [22] J. M. Chapuzet, A. Lasia, J. Lessard, *Can. J. Chem.* 68 (1990) 1219

CHAPITRE III

***ELECTRODES MODIFIEES PAR DES FILMS DE COMPOSITE
POLY(PYRROLE-ACIDE MALONIQUE)- Ni(0). APPLICATION EN
HYDROGENATION ELECTROCATALYTIQUE DE CYCLOHEXENONE***

I - INTRODUCTION

Ce chapitre est consacré à la synthèse électrochimique d'un composite réalisé par dispersion de nickel dans des films de polypyrrole fonctionnalisé par des groupes acide malonique, synthétisés par électropolymérisation d'un monomère pyrrole-acide malonique (monomère **2**), ainsi qu'à l'application de ce nouveau composite en hydrogénation électrocatalytique en milieu aqueux de la 1-cyclohexénone.

Par rapport au composite décrit dans le paragraphe précédent, élaboré à partir d'un polymère dérivé de l'acide benzoïque (Poly**1**), on peut attendre du Poly**2** une amélioration de l'activité et de la stabilité du composite. En effet des meilleures propriétés de complexation du diacide malonique vis-à-vis des métaux de transition, par comparaison au monoacide benzoïque, devraient permettre une meilleure incorporation des cations Ni²⁺ dans le polymère et meilleure dispersion plus homogène des particules métalliques déposées par électroréduction, ainsi qu'une stabilisation de l'activité catalytique grâce à la limitation de la perte de catalyseur et de l'agglomération des particules métalliques en agrégats de plus grande taille.

II- ETUDE ELECTROCHIMIQUE ET ELECTROPOLYMERISATION DU MONOMERE PYRROLE-ACIDE MALONIQUE

Le composé pyrrole-acide malonique (monomère **2**) a été préparé selon la méthode développée au Département de Chimie Moléculaire de l'Université Joseph Fourier à Grenoble [1].

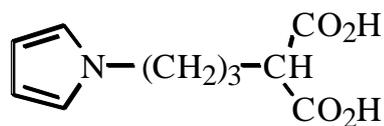


Schéma 1 : Structure du monomère pyrrole-acide malonique (monomère **2**).

Le comportement électrochimique de ce monomère a été étudié par voltammétrie cyclique sur électrode de platine et de carbone vitreux en milieu CH₃CN 0,1 M en TEAP et sous atmosphère d'argon. Les courbes de voltammétrie cyclique sont représentées dans les figures 1, 2 et 3. Notons dès à présent que, comme dans le chapitre précédent, dans l'acétonitrile les potentiels sont mesurés par rapport au système Ag/Ag⁺ 10⁻² M. Dans les électrolytes aqueux, le système de référence est une électrode Ag/AgCl.

Un balayage dans la région des potentiels positifs montre la présence d'un pic d'oxydation irréversible vers 1 V, caractéristique de l'oxydation d'un pyrrole N-substitué (figure 1A et 1B). Cette oxydation conduit à la formation d'un polypyrrole, comme l'indique déjà l'apparition au balayage retour d'une vague cathodique vers 0,25 V, correspondant à la réduction du polymère obtenu sous sa forme oxydée au cours du balayage aller.

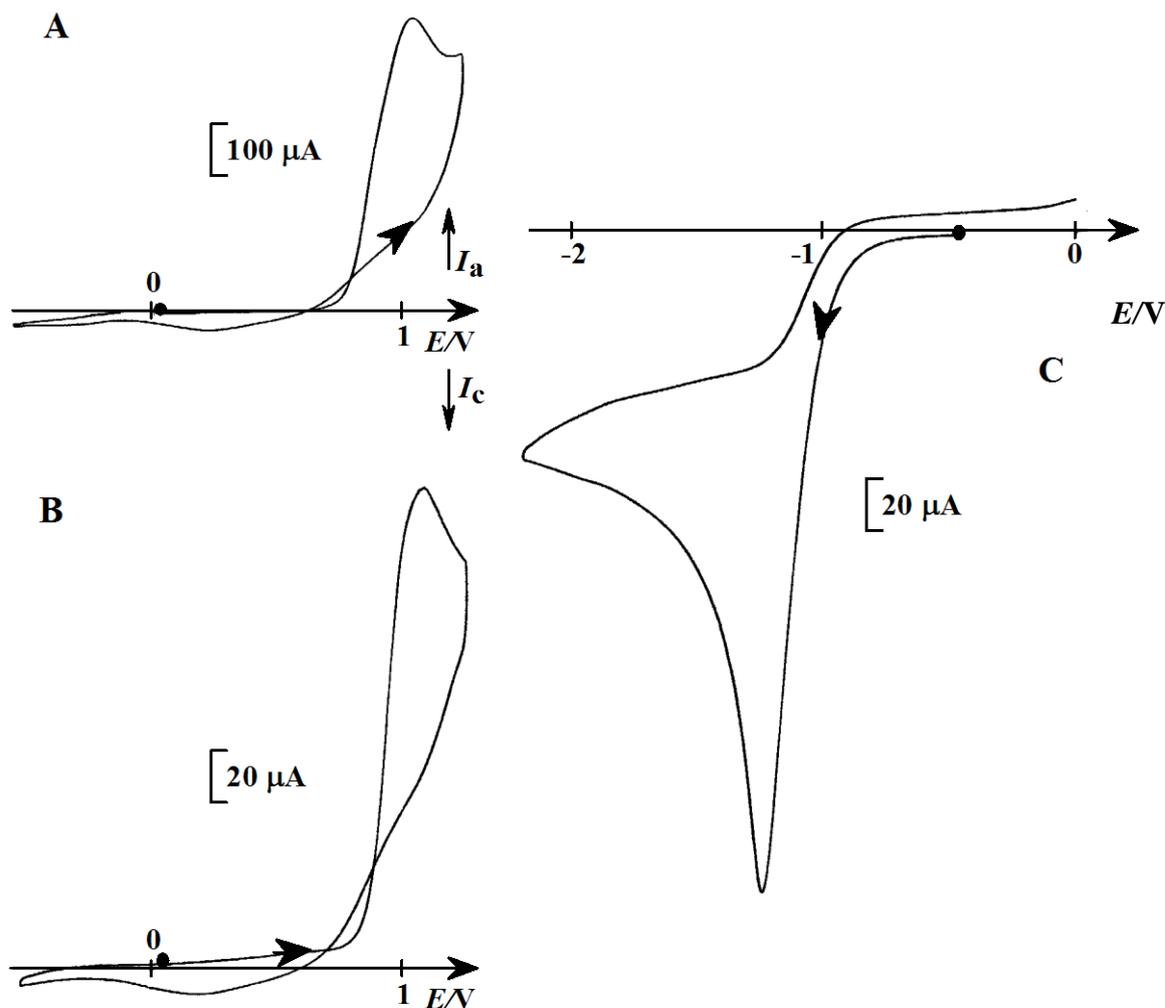


Figure 1 : Courbes de voltammétrie cyclique du monomère $3 \cdot 10^{-2}$ M dans CH_3CN 0,1 M en TEAP ; $\nu = 100$ mVs⁻¹ ; premier balayage vers les potentiels positifs sur (A) électrode de platine (diam. 5 mm) et (B) carbone vitreux (diam. 2,5 mm) ; (C) balayage vers les potentiels négatifs sur électrode de platine.

La courbe de voltammétrie cyclique tracée vers les potentiels négatifs sur platine présente un pic de réduction à -1,2 V attribué à la réduction des protons de l'acide malonique (figure 1C). Notons que ce pic n'est pas observé avec le dérivé estérifié du composé **2**.

Le dépôt de films de polymères à la surface des électrodes peut être obtenu soit par des balayages répétitifs de potentiels, soit par oxydation électrochimique à potentiel contrôlé. Des balayages successifs entre -0,4 V et 0,9 V entraînent la croissance d'un système de pics à 0,32 V correspondant à l'oxydation réversible du polypyrrole substitué qui s'accumule à la surface de l'électrode (figure 2A et 2B).

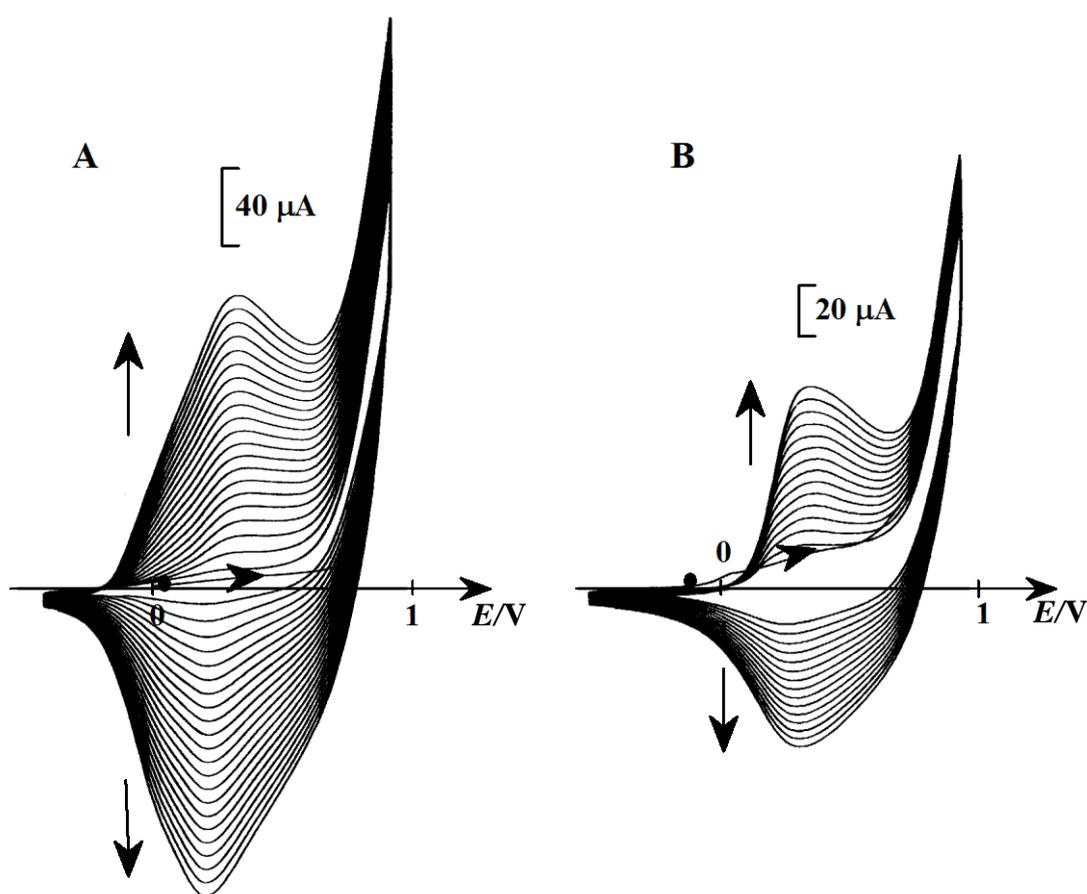


Figure 2 : Electropolymérisation par des balayages répétitifs sur électrode (A) de platine (diam. 5 mm) et (B) sur électrode de carbone vitreux (diam. 2,5 mm) du monomère $2 \cdot 10^{-2} M$ dans CH_3CN 0,1 M en TEAP ; $\nu = 100 mVs^{-1}$.

La modification irréversible de la surface de l'électrode par un film de polymère est confirmée par la réponse électrochimique obtenue après son transfert dans un électrolyte

exempt de monomère, qui est caractérisée par la même vague d'oxydation réversible de la matrice polypyrrole (figure 3A).

L'oxydation à potentiel contrôlé, entre 0,8 et 0,85 V, permet également de déposer un film de polymère à la surface de l'électrode. L'électrode ainsi modifiée, transférée dans un électrolyte exempt de monomère, présente une vague d'oxydation réversible ($E_{1/2} = 0,3$ V) (figure 3B) caractéristique d'un dépôt irréversible d'un film de polypyrrole fonctionnalisé à sa surface. La charge mesurée par intégration du courant sous le pic anodique ou cathodique, à faible vitesse de balayage, permet de déterminer la quantité de polymère déposé.

Le rendement d'électropolymérisation dépend de l'épaisseur du film de polymère déposé. Le rendement de polymérisation diminue lorsque la charge passée pour la polymérisation augmente, A titre d'exemple, pour des charges passées en oxydation de 1 mC, 3 mC, 6 mC et 10 mC sur une électrode de carbone vitreux (diamètre 3 mm), les rendements d'électropolymérisation étaient respectivement de 96%, 83%, 73% et 69%.

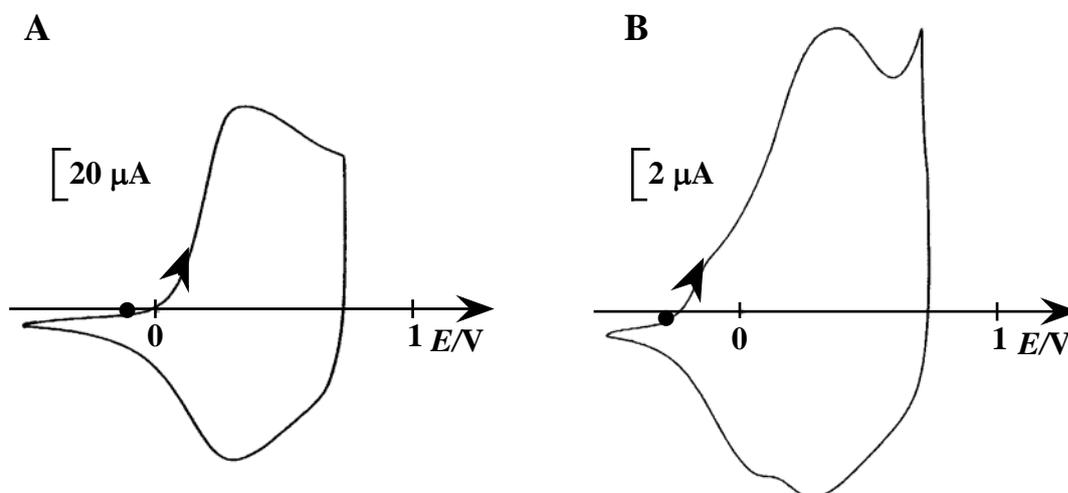


Figure 3 : Courbes de voltammétrie cyclique pour des films de Poly2 déposés sur électrode de carbone vitreux (diam. 3 mm), tracées après transfert des électrodes modifiées dans un électrolyte ne contenant pas le monomère ; $v = 100$ mVs⁻¹ ; (A) électrodes modifiées par des balayages successifs (15 cycles ; figure 2B), $\Gamma_{N^+} = 6,8 \times 10^{-8}$ mole cm⁻² ; (B) électrode modifiée par oxydation à 0,85 V (charge passée 6 mC), $\Gamma_{N^+} = 9 \times 10^{-8}$ mole cm⁻².

III- COMPLEXATION DU NICKEL DANS LES FILMS DE POLY2

III-1- Etude électrochimique

III-1-1- Complexation du nickel par l'acide malonique

Il est bien connu que les cations Ni^{2+} forment des complexes avec l'acide malonique et ses dérivés alkylés [2]. L'acide malonique forme avec Ni^{2+} deux complexes NiL ($\log \beta_1 = 3,2$) et $(\text{NiL}_2)^{2-}$ ($\log \beta_2 = 4,9$). Dans le cas des dérivés alkylés de l'acide malonique, la littérature ne donne que des valeurs des $\log \beta_1$ pour des complexes NiL . Par exemple, $\log \beta_1 = 2$, pour le complexe formé par Ni^{2+} avec l'acide butylmalonique [2].

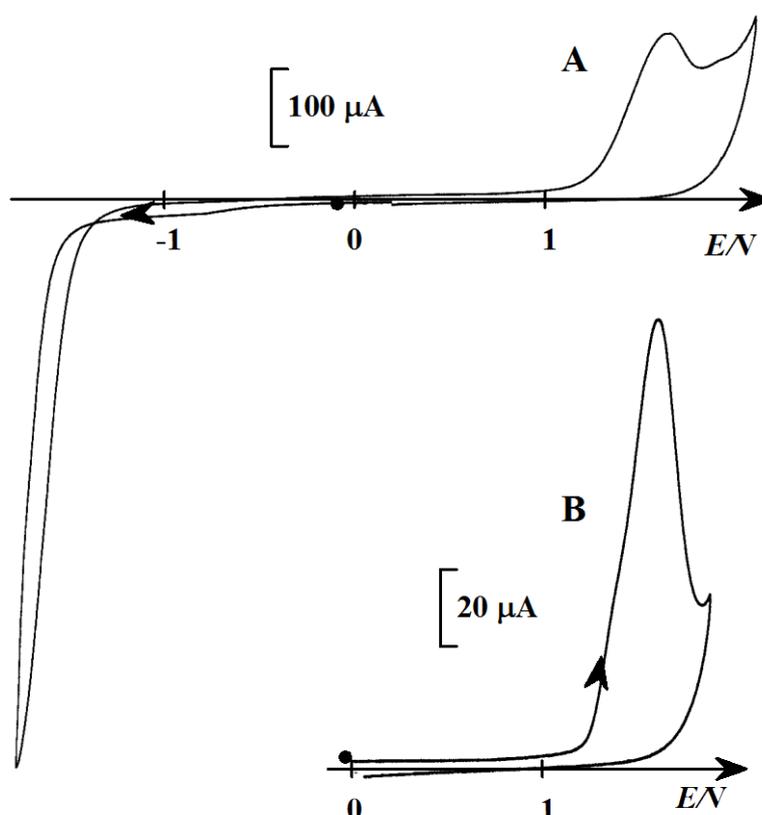


Figure 4 : Courbes de voltammétrie cyclique sur une électrode de carbone vitreux (diam. 3 mm) dans une solution 10^{-3} M en NiSO_4 , 5×10^{-2} M en $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ et 0,1 M en H_3BO_3 à pH 5,5 ; (A) cycle tracé en partant de 0 V vers les potentiels négatifs, $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$; (B) dissolution du nickel déposé à -1,6 V (charge passée 10 mC), $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$.

La courbe de voltammétrie cyclique tracée sur une électrode de carbone vitreux dans une solution 10^{-3} M en NiSO_4 , 5×10^{-2} M en $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ et 0,1 M en H_3BO_3 à pH 5,5 présente une vague de réduction à -1,6 V attribuée à la réduction du nickel complexé, en

compétition avec la réduction des protons. La vague d'oxydation observée à 1,6 V correspond à la dissolution du nickel déposé sur l'électrode au cours de la réduction (figure 4A).

Ce résultat est en parfait accord avec celui déjà obtenu dans le cas des complexes nickel-oxalate [3]. Le dépôt de nickel dans ces conditions à la surface de l'électrode a été confirmé par la courbe de voltammétrie cyclique tracée après réduction à -1,6 V, qui présente une vague d'oxydation intense à 1,6 V correspondant à la dissolution du nickel (figure 4B).

La quantité de nickel déposé a été évaluée à partir de l'intégration de la vague de dissolution. Pour une charge passée en réduction de 10 mC (soit environ 10^{-7} mole d'électrons), $2,5 \times 10^{-8}$ mole de nickel a été déposé. Le rendement de dépôt du nickel dans ces conditions est donc de 50%.

III-1-2- Complexation et réduction du nickel dans le poly(pyrrole-acide malonique)

Dans le paragraphe précédent, nous avons vu que la dissolution du nickel s'effectue dans la région transpassive ($E = 1,6$ V). Il a donc été nécessaire de suroxyder le polymère à 1,1 V pendant quelques minutes dans CH_3CN 0,1 M en TEAP pour éliminer son activité rédox et obtenir des voltammogrammes ne présentant que l'électroactivité du nickel. La courbe de voltammétrie cyclique d'une électrode de carbone vitreux modifiée par un film de Poly2 suroxydé ($\Gamma_{\text{N}^+} = 2,5 \times 10^{-7}$ mole cm^{-2}), tracée dans Na_2SO_4 0,1 M à pH 5,5, montre que ce polymère est électroinactif dans le domaine de potentiel exploré (figure 5A). En présence de NiSO_4 10^{-3} M, le voltammogramme (figure 5B), montre les vagues correspondant à la réduction ($E = -1,6$ V) et à la dissolution ($E = 1,6$ V) du nickel. Les potentiels et les courants des pics de réduction et d'oxydation n'évoluent pas au cours des balayages successifs (figure 5B, courbe a). Cette observation montre qu'il n'y a pas d'accumulation de nickel dans le polymère dans ces conditions expérimentales, le métal déposé en réduction étant entièrement dissous par oxydation à chaque cycle. Ce dernier point est confirmé par un balayage restreint aux potentiels positifs après un cycle de réduction-oxydation, qui ne présente plus de pic de dissolution anodique (figure 5B, courbe b).

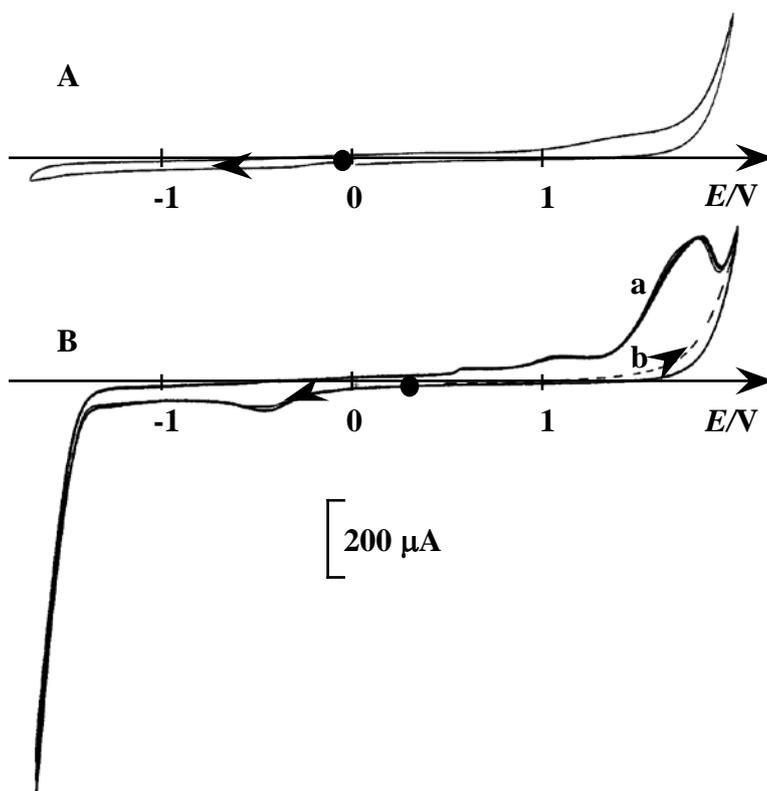


Figure 5 : Courbes de voltammétrie cyclique dans 0,1 M Na_2SO_4 (pH 5,5) sur une électrode de carbone vitreux (disque de diamètre 3 mm) modifiée par un film de Poly2 ($\Gamma_{\text{Ni}^+} = 2,5 \times 10^{-7}$ mole cm^{-2}) suroxydé ; (A) en absence et (B, courbe a) en présence de NiSO_4 10^{-3} M ; (B, courbe b) 2^{ème} cycle en oxydation, sans passer par la réduction ; $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$.

Dans la figure 6 sont présentées les courbes de voltammétrie cyclique, tracées dans une solution 0,1 M en Na_2SO_4 (pH 5,5), d'une électrode modifiée par un film de Poly2 ($\Gamma_{\text{Ni}^+} = 2,5 \times 10^{-7}$ mole cm^{-2}) après trempage pendant 15 minutes dans une solution 0,1 M en NiSO_4 . La complexation des ions Ni^{2+} dans le Poly2 et la réduction des complexes ainsi formés en nickel métallique est prouvée par la présence d'un pic d'oxydation attribué à la dissolution du nickel (figure 6A et 6B, courbes a). Notons aussi que le pic de dissolution du nickel est plus intense en présence d'acide borique (figure 6B, courbe a), cet acide favorisant la réduction des complexes et la déposition du nickel [4]. Enfin, la dissolution du nickel est complète en un cycle, puisque le second cycle tracé uniquement en oxydation ne présente plus de pic anodique (figure 6A et 6B, courbes b).

Après un premier cycle, des balayages successifs montrent une diminution progressive des pics de réduction et de dissolution du nickel (figure 6C). Ce comportement s'explique bien si on considère qu'à chaque cycle une partie des cations Ni^{2+} libérés au cours de la dissolution

anodique sont expulsés en solution, leur re-complexation dans le Poly2 étant lente par rapport à l'expérience de voltammétrie cyclique.

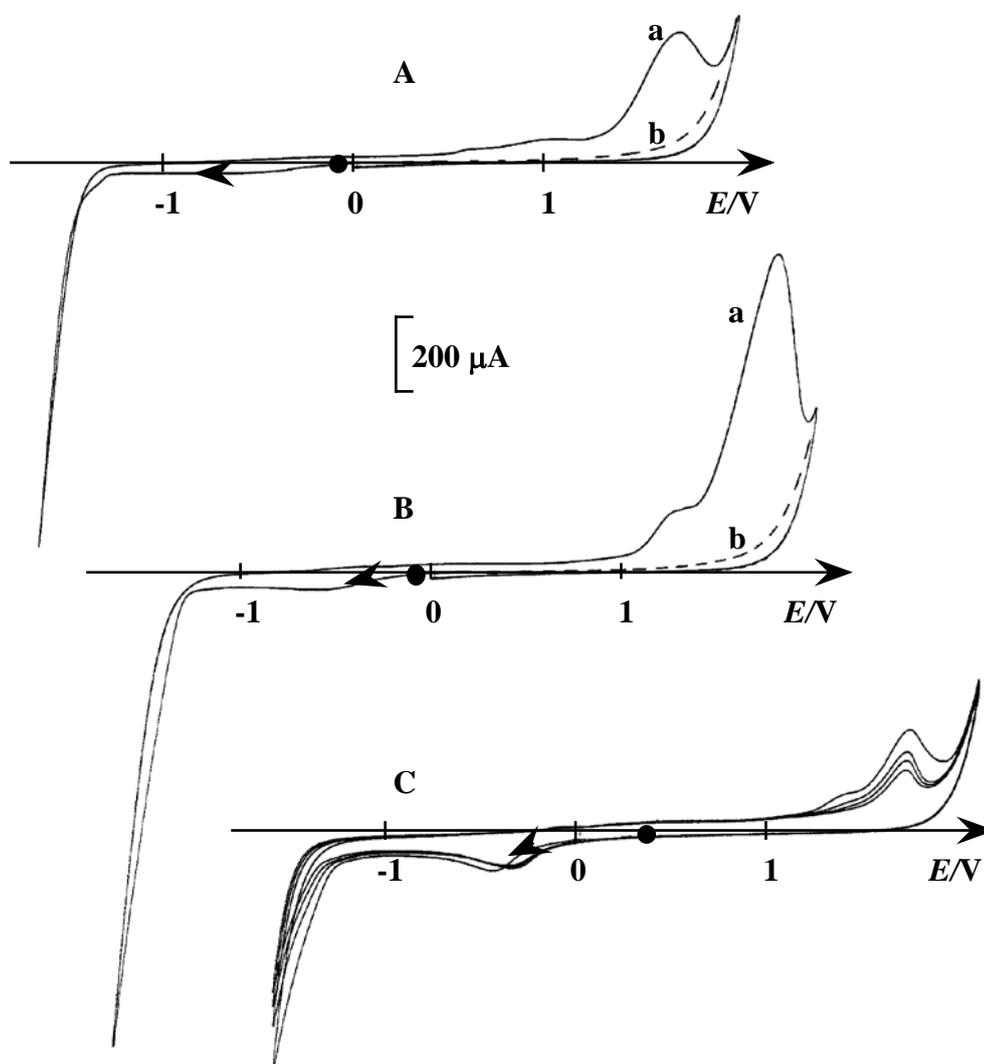


Figure 6 : Courbes de voltammétrie cyclique dans Na_2SO_4 0,1 M (pH 5,5) sur une électrode de carbone vitreux (disque de diamètre 3 mm) modifiée par un film de Poly2 ($\Gamma_{\text{Ni}^+} = 2,5 \times 10^{-7}$ mole cm^{-2}) suroxydé, puis complexé par trempage pendant 15 minutes dans une solution de NiSO_4 10^{-1} M (pH 5,5) ; courbes a : 1er cycle en partant de 0 V vers les potentiels négatifs ; courbes b : 2ème cycle limité aux potentiels positifs ; (A) en absence de H_3BO_3 ; (B) en présence de H_3BO_3 0,1 M ; (C) balayages successifs après (B) ; $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$.

En conclusion, ces expériences montrent clairement l'incorporation des cations Ni^{2+} dans le film de Poly2 par complexation avec les groupements maloniques, ainsi que la possibilité de précipiter du nickel dans le polymère grâce à l'électroréduction de ces

complexes. De plus, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, la présence d'acide borique favorise ce dernier processus.

Pour évaluer le taux d'incorporation du nickel dans le Poly2, une électrode modifiée ($9,5 \times 10^{-7}$ mole de polymère déposé) a été plongée pendant 15 minutes dans une solution 0,1 M en NiSO_4 (pH 5,5), puis réduite à -1,4 V dans une solution 0,1 M en Na_2SO_4 et 0,1 M en H_3BO_3 . La dissolution anodique du nickel a été ensuite étudiée par voltammétrie cyclique (figure 7). Probablement en raison d'une épaisseur plus importante du film de polymère dans cette expérience, dans ces conditions expérimentales la dissolution du nickel a nécessité deux cycles consécutifs dans la région des potentiels positifs (figure 7, courbes a et b), le pic de dissolution de nickel n'étant plus observé au cours du 3^{ème} cycle (figure 7, courbe c).

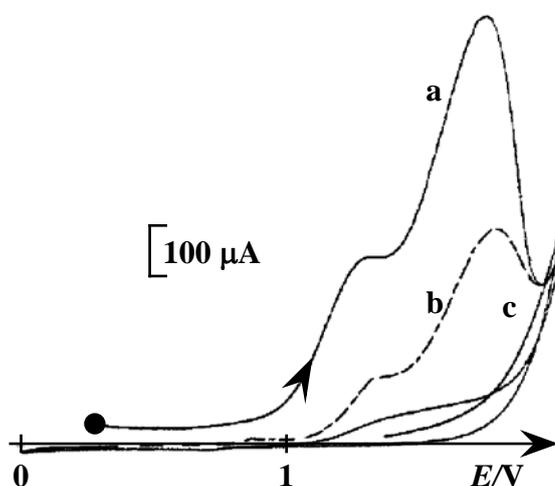


Figure 7 : Courbes de dissolution dans Na_2SO_4 0,1 M et H_3BO_3 0,1 M (pH 5,3) du nickel déposé dans un film de Poly2 ($9,5 \times 10^{-7}$ mole de sites acide malonique) par réduction à -1,4 V après trempage de l'électrode modifiée pendant 15 minutes dans NiSO_4 0,1 M (pH 5,5) ; courbe a : 1^{er} cycle ; courbe b : 2^{ème} cycle ; courbe c : 3^{ème} cycle ; $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$.

L'intégration des pics de dissolution anodique du nickel a permis d'estimer que la quantité de métal incorporé était égale à $1,2 \times 10^{-8}$ mole. Si le complexe formé dans le film est du type NiL , une mole de polymère complexe au maximum une mole de nickel et le taux d'incorporation du nickel dans le Poly2 peut être estimé à 46%. Par contre, si le complexe est du type NiL_2 , le taux d'incorporation est de 92%. En absence de données quantitatives suffisantes sur la complexation de Ni^{2+} dans le Poly2 (pK_A et constantes de complexation), il n'est pas actuellement possible de trancher entre ces deux possibilités.

IV- ETUDE DE LA COMPLEXATION DU NICKEL DANS LE POLY2 PAR SPECTROSCOPIE INFRA ROUGE

Pour déterminer les meilleures conditions expérimentales pour la complexation de Ni^{2+} par le poly(pyrrole-acide malonique), comme le pH du milieu, la durée de trempage et la concentration en cations Ni^{2+} , des électrodes de platine (6x10 mm) modifiées par des films de Poly2 (charge passée 50 mC pour le dépôt) ont été plongées dans des solutions 10^{-2} M ou 10^{-1} M en NiSO_4 , de pH 3 ou 5, puis étudiées par spectroscopie infra rouge. Les résultats les plus significatifs sont présentés dans la figure 8.

Après trempage d'une électrode modifiée dans une solution de NiSO_4 10^{-2} M, à pH 3, le spectre du film obtenu présente uniquement les caractéristiques d'un film de polymère non complexé (une bande intense à 1730 et 1719 cm^{-1}), malgré une durée de trempage très longue (une nuit). Ce résultat montre qu'il n'y a pas de complexation du film par Ni^{2+} dans ces conditions de pH.

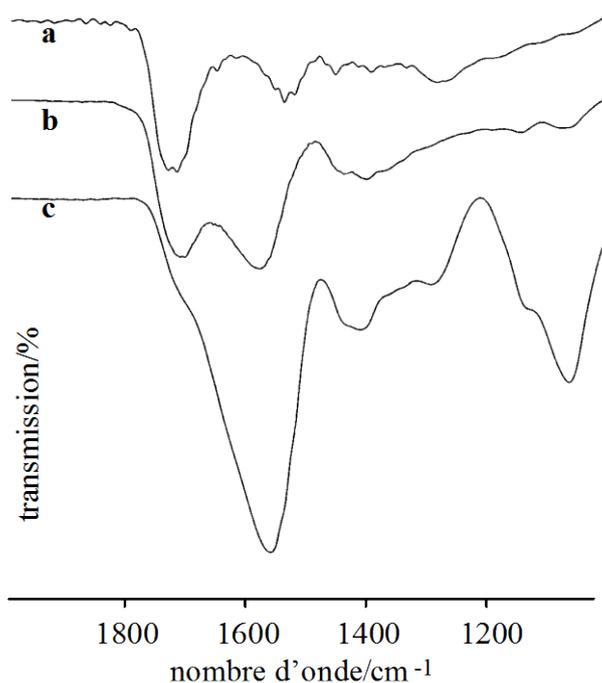


Figure 8 : Spectres d'absorption infra rouge d'un film de Poly2 (charge passée pour le dépôt 50 mC) déposé à la surface d'une électrode de platine (6x10 mm) avant et après complexation par trempage du film pendant 10 minutes dans une solution NiSO_4 (pH 5,5) ; (A) avant complexation ; (B) après complexation dans NiSO_4 10^{-2} M ; (C) après complexation dans NiSO_4 10^{-1} M.

Par contre, si le pH de la solution de complexation est augmenté jusqu'à 5,5, 10 minutes de trempage sont suffisantes pour complexer le film de Poly2. Le spectre IR montre une nouvelle bande d'absorption à 1585 cm^{-1} attribuée aux groupements carbonyle dans le complexe nickel-polymère (figure 8, spectre b). Cette bande apparait à 1578 cm^{-1} dans un film de poly(diacide carboxylique) complexé par Ni^{2+} [5], par exemple. Donc, en raison d'une complexation relativement faible du poly(pyrrole-acide malonique) par les ions Ni^{2+} , il est nécessaire que le polymère soit déprotoné pour rendre possible cette complexation. La complexation est partielle, car le spectre présente encore une bande à 1710 cm^{-1} caractéristique du polymère non complexé.

Enfin, dans une solution de nickel plus concentrée (10^{-1} M) et à pH 5,5, la complexation est plus rapide et totale. Après 10 minutes de trempage, la bande d'absorption caractéristique du polymère non complexé a totalement disparu au profit de la nouvelle bande d'absorption à 1570 cm^{-1} caractéristique du complexe nickel-polymère (figure 25 spectre c).

Ces expériences ont permis de montrer qu'une complexation efficace du nickel dans des films de Poly2 nécessite une concentration relativement élevée en Ni^{2+} (10^{-1} M), un milieu faiblement acide (pH 5-6) et une durée de trempage d'une dizaine de minutes.

V- HYDROGENATION ELECTROCATALYTIQUE AVEC LES CATHODES CARBONE/POLY(PYRROLE-ACIDE MALONIQUE-NICKEL)

Ce paragraphe est consacré à une application des électrodes modifiées par des films de Poly2 contenant des particules de nickel à l'hydrogénation électrocatalytique de la cyclohexénone. Nous avons en particulier étudié la stabilité de ces cathodes, ainsi que l'influence des conditions de leur préparation (pH de la solution de complexation et quantité de métal incorporé) sur leur activité électrocatalytique. Les hydrogénations ont été conduites dans les mêmes conditions que celles utilisées avec les électrodes C/poly1 -nickel, en milieu eau - méthanol (en proportions égales) 0,1 M en NaCl et 0,1 M en H_3BO_3

La préparation des cathodes a été réalisée selon la procédure générale utilisée dans les cas des cathodes de feutre de carbone/poly[pyrrole acide benzoïque]-nickel (détaillée au chapitre II). Dans un premier temps, les cathodes C/Poly2-nickel ont été préparées en réalisant la complexation de Ni^{2+} (à la concentration 10^{-2} M) et la précipitation du nickel par électroréduction dans des milieux de pH 3. Les résultats les plus significatifs sont rassemblés dans le tableau 1.

Tableau 1 : Hydrogénation de la 2-cyclohexénone^a sur des cathodes C/ Poly2 - Ni(0)

Entrée	Cathode ^b	Produits	Rendement chimique/% (rendement électrique/%) ^c			
			1F	2F	3F	4F
1	A 2 incorporations de Ni	cyclohexanone	8 (24)	24 (32)	36 (32)	55 (35)
		cyclohexanol	2	4	6	8
2	B 4 incorporations de Ni (1 ^{ère} électrolyse)	cyclohexanone	21 (90)	26 (74)	34 (71)	35 (63)
		cyclohexanol	12	24	36	45
3	B (2 ^{ème} électrolyse)	cyclohexanone	20 (92)	27 (85)	29 (75)	29 (66)
		cyclohexanol	13	29	42	53
4	B (4 ^{ème} électrolyse)	cyclohexanone	18 (64)	29 (63)	35 (61)	37 (56)
		cyclohexanol	7	17	28	37
5	B (5 ^{ème} électrolyse)	cyclohexanone	17 (66)	28 (66)	34 (61)	36 (57)
		cyclohexanol	8	19	29	39
6	B (6 ^{ème} électrolyse)	cyclohexanone	18 (68)	29 (69)	36 (65)	37 (57)
		cyclohexanol	8	20	31	39
7	B (7 ^{ème} électrolyse) ^d	cyclohexanone	18 (48)	38 (54)	44 (45)	64 (48)
		cyclohexanol	3	8	12	16

^ahydrogénation de 1 mmole de substrat dans 50 ml d'un mélange eau-méthanol (50:50) 0,1 M en NaCl et 0,1 M en H₃BO₃ (pH initial 5,3), au courant contrôlé de 20 mA (E = -0,9 à -1 V),

^bfeutre de carbone (20x25x4 mm) modifié par 2,35x10⁻⁵ mole de Poly2 ; l'incorporation de Ni²⁺ a été effectuée par trempage pendant 30 minutes dans NiSO₄ 10⁻² M, pH 3, puis réduction à -1,4 V dans Na₂SO₄ 0,1 M + H₃BO₃ 0,1 M, pH 3 ; électrode **A** : 2 incorporations de nickel ; électrode **B** : électrode **A** dans laquelle 2 incorporations supplémentaires de nickel ont été effectuées ; ^cmesurés par CPG ; ^d7^{ème} électrolyse avec **B**, effectuée 1 mois après la 6^{ème} expérience.

Pour vérifier la stabilité de ces cathodes, plusieurs expériences ont été réalisées avec la même électrode, sans aucune précaution de conservation particulière de l'électrode entre chaque expérience (tableau 1, entrées 2 à 7). On constate une légère amélioration des résultats entre la première (entrée 2) et la deuxième électrolyse (entrée 3). Ce résultat surprenant peut être dû à une certaine réorganisation de matériau d'électrode au cours de la première expérience, comme un changement de la taille et de la dispersion des particules de nickel dans le film dans ces conditions réductrices, ou à une amélioration de la perméabilité du polymère. Ensuite, dès la troisième électrolyse (entrée 4) l'activité catalytique chute sensiblement, comme le montre la diminution du rendement électrique global (de environ 10% à 4 électrons par molécule) et, surtout, la formation d'une proportion nettement plus faible d'alcool saturé. Par la suite, cette activité catalytique demeure constante au cours des électrolyses (entrées 4 à 6). Cependant, nous avons observé une chute sensible de l'activité quand l'électrode a été stockée pendant un mois dans de l'eau, sans prendre de précautions particulières vis à vis d'une oxydation à l'air (entrée 7). Enfin, d'une façon générale on observe une diminution progressive du rendement électrique au cours de l'électrolyse, en raison de la diminution de la concentration en produit à hydrogéner.

Les résultats des études par spectroscopie infra rouge ayant démontré que la complexation du nickel par le Poly2 est plus efficace à pH 5 et en utilisant une concentration en cations Ni^{2+} de 10^{-1} M, une électrode modifiée a été préparée dans ces conditions. Elle a été ensuite appliquée à l'hydrogénation de la 2-cyclohexénone. Les résultats sont regroupés dans le tableau 2.

Le meilleur dépôt du nickel dans ces conditions est démontré par le fait que deux incorporations sont suffisantes pour obtenir une cathode aussi efficace (entrée 1 et 2) que celle préparée avec quatre incorporations dans des conditions de pH et de concentration moins appropriées (entrées 2 et 3 du tableau 1).

Comme dans le cas précédent, une augmentation sensible du rendement électrique global a été observée après la première expérience (70% entrée 2). En revanche, après deux incorporations supplémentaires de nickel dans le même film de Poly2, aucune augmentation des rendements chimique et électrique n'a été observée (entrée 3). Il apparaît donc qu'une pleine utilisation du catalyseur ne soit pas obtenue lorsqu'on augmente sa quantité, la catalyse étant limitée soit par le transport des électrons, soit par la diffusion des protons ou du substrat dans le film de polymère.

Tableau 2 : Hydrogénation électrocatalytique de la 2-cyclohexénone^a sur des cathodes C/poly3-Ni(0) synthétisées dans des conditions optimales

Entrée	Cathode ^b	Produits	Rendement chimique/% (rendement électrique/%) ^c			
			1F	2F	3F	4F
1	A 2 incorporations de nickel (1 ^{ère} électrolyse)	cyclohexanone	17 (78)	26 (74)	30 (69)	30 (61)
		cyclohexanol	11	24	37	46
2	A (2 ^{ème} électrolyse)	cyclohexanone	24 (108)	33 (93)	35 (78)	33 (70)
		cyclohexanol	15	30	1	53
3	B 4 incorporations de nickel (1 ^{ère} électrolyse)	cyclohexanone	25 (106)	34 (88)	36 (79)	34 (70)
		cyclohexanol	14	27	41	53

^amêmes conditions que dans le tableau 1 ; ^bfeutre de carbone (20x25x4 mm) modifié par $2,5 \times 10^{-5}$ mole de poly3 ; l'incorporation de Ni²⁺ a été effectuée par trempage de 30 minutes dans NiSO₄ 10⁻¹ M, pH 5, puis réduction à -1,4 V dans Na₂SO₄ 0,1 M + H₃BO₃ 0,1 M, pH 5 ; électrode **A** : 2 incorporations de nickel ; électrode **B** : électrode **A** dans laquelle 2 incorporations supplémentaires de nickel ont été effectuée ; ^cmesurés par CPG.

VI- CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons montré qu'il est possible d'incorporer des particules de nickel dans des films de polymère par complexation de cations Ni^{2+} dans du poly(pyrrole-acide malonique), suivie d'une électroréduction.

Les résultats d'hydrogénations de la cyclohexénone ont montré que les cathodes carbone/poly[pyrrole-acide malonique]-Ni(0) présente une activité électrocatalytique importante et dépend des conditions de préparations (pH, Concentration). Leur activité catalytique est un peu moins élevée que celles préparées à partir des films de poly[pyrrole-acide benzoïque]. A titre d'exemple, le rendement électrique est de 82% et le rendement chimique en alcool formé est 64% avec la cathode préparée à base du poly[pyrrole-acide benzoïque]. Alors qu'avec la cathode préparée dans les mêmes conditions à base du poly[pyrrole-acide malonique], le rendements électriques et chimiques sont respectivement 70% et 53%.

En revanche il est important de noter que les cathodes à base de poly(pyrrole-acide malonique) présentent une stabilité nettement plus importante que celle préparées par inclusion de nickel dans du poly(pyrrole-acide benzoïque). En effet l'activité catalytique de ces cathodes reste pratiquement la même au cours de plusieurs utilisations, sans prendre de précautions particulières pour leur conservation. La stabilité des ces cathodes Poly2 -Ni peut s'expliquer par un effet protecteur du polymère complexant sur les particules métalliques. Il est en effet bien établi que les clusters métalliques peuvent être stabilisés par des ligands organiques [7], des polymères [8], ou des polymères contenant des ligands [9].

REFERENCES DU CHAPITRE III

- [1] J.-C. Moutet, A. Zouaoui, *Electrochim. Acta* 46 (2001) 4035.
- [2] A. E. Martell et R. M. Smith, *Critical Stability, Constants*, Volume 1-3, Plenum Press, New York (1997).
- [3] (a) A. Zouaoui, Thèse, Université Ferhat Abbas Sétif, Algerie (2001).
(b) A. Zouaoui, O. Stephan, A. Ourari, J. -C. Moutet, *Electrochim. Acta* 46(2000) 49.
- [4] J. P. Hoare, *J. Electrochem. Soc.* 134 (1987) 3102.
- [5] G. Schwarzenbacher, R. Saf, R. Schitter et K. Hummel, *Synth. Met.*, 101 (1999) 143.
- [6] N. Prusky-Sotty, *Thèse, Université Claude, Bernard, Lyon I* (1993).
- [7] G. Schmid, B. Morun et J. -O-. Malm, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 778.
- [8] W. Yu, H. Liu et X. An, *J. Mol. Catal. A*, 129 (1998) 9.
- [9] Y. Wang, H. Liu et Y. Jiang, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1989) 1878.

CHAPITRE IV

ELECTRODES MODIFIEES PAR DES FILMS DE COMPOSITE

POLY(PYRROLE-ACIDE SUCCINIQUE)- Ni(0).

***APPLICATION EN HYDROGENATION ELECTROCATALYTIQUE DE
CETONES ET D'ENONE***

I- INTRODUCTION

Comme nous l'avons vu dans les deux chapitres précédents, les électrodes préparées par l'inclusion des particules de nickel dans des films de poly[pyrrole-acide benzoïque] (chapitre II) et poly[pyrrole-acide malonique] (chapitre III) présentent une activité électrocatalytique importante vis-à-vis de l'hydrogénation des cétones et d'énone. Ceci nous a conduit dans un premier temps à la synthèse originale du monomère acide (3-pyrrol-1-yl propyl) succinique, dans un deuxième temps, à l'élaboration et la caractérisation du nouveau matériau composite polymère-métal nanostructurés. Enfin, à son application en hydrogénation électrocatalytique de la cyclohexanone, acétophénone et 2- cyclohexénone

II- SYNTHESE DE L'ACIDE (3-PYRROL-1-YLPROPYL) SUCCINIQUE

La synthèse pyrrole-acide succinique (monomère **3**) est décrite dans le schéma 1. Cette synthèse s'effectue en deux étapes. La condensation du 1-(3-bromopropyl)pyrrole [1] sur l'anion du diéthylsuccinate [2] suivie de l'hydrolyse par KOH de l'ester ainsi obtenu. Après neutralisation du mélange réactionnel par HCl, on obtient le monomère **3**.

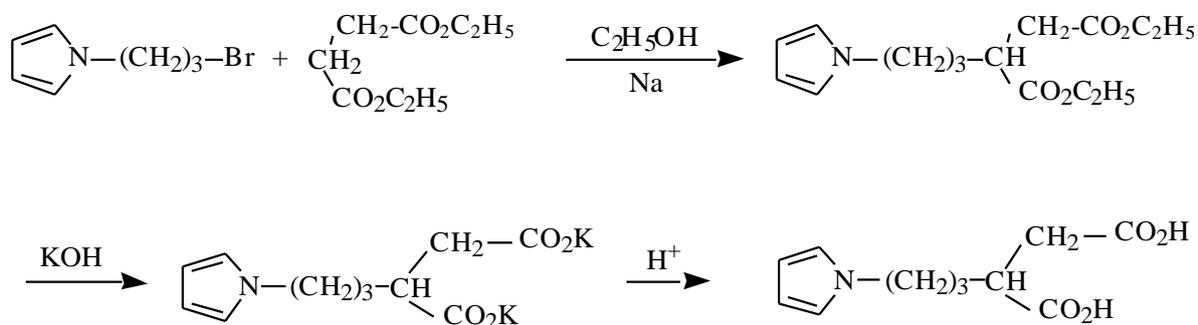


Schéma 1 : Synthèse du monomère pyrrole-acide succinique.

III- ETUDE ELECTROCHIMIQUE ET ELECTROPOLYMERISATION DE L'ACIDE (3-PYRROL-1-YLPROPYL) SUCCINIQUE

Le comportement électrochimique du monomère **3** 4×10^{-3} M en milieu CH_3CN 0,1 M en TBAP a été étudié par voltammétrie cyclique sur une électrode de carbone vitreux. Le balayage entre 0 et 1,2 V montre l'apparition d'un pic irréversible vers 1,1 V attribué à l'oxydation du groupe pyrrole (figure 1, courbe a). Comme dans les chapitres précédents,

dans l'acétonitrile les potentiels sont mesurés par rapport au système $\text{Ag}/\text{Ag}^+ 10^{-2} \text{ M}$. Dans les électrolytes aqueux, le système de référence est une électrode Ag/AgCl .

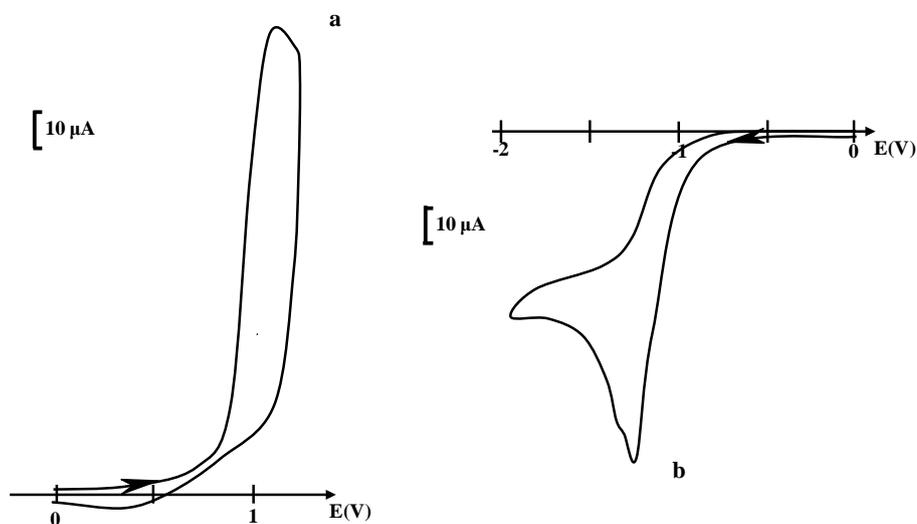


Figure 1 : Courbe de voltammétrie cyclique sur une électrode de carbone vitreux (diam. 3 mm) du monomère $4 \times 10^{-3} \text{ M}$ dans CH_3CN 0,1 M en TBAP ; $\nu = 100 \text{ mVs}^{-1}$. a) Balayage en oxydation ; b) balayage en réduction.

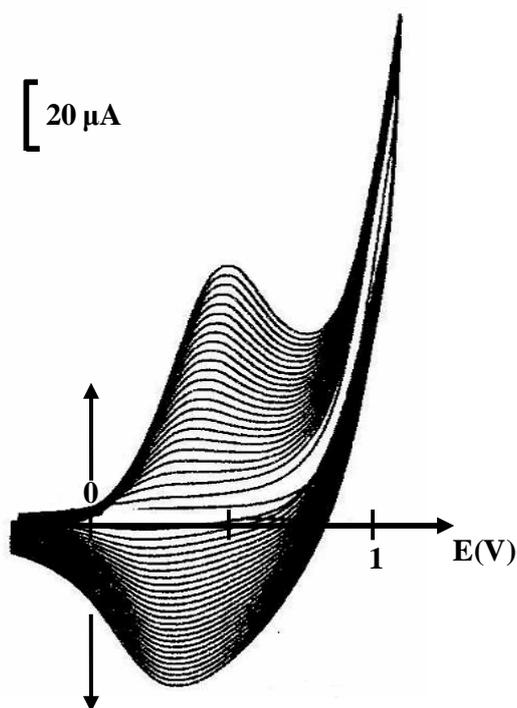


Figure 2 : Electropolymérisation par des balayages répétitifs sur une électrode de carbone vitreux (diam. 3 mm) du monomère 3, $4 \times 10^{-3} \text{ M}$ dans CH_3CN 0,1 M en TBAP ; $\nu = 100 \text{ mVs}^{-1}$.

La présence du groupement acide carboxylique dans le monomère est montrée par la courbe de voltammétrie cyclique tracée entre 0 et -2 V., qui présente un pic à -1,25 V correspondant à la réduction du proton de ce groupe acide (figure 1 courbe b).

Des balayages successifs entre effectués entre -0,2 et 1 V dans cette solution de monomère (figure 2) montre l'apparition d'une vague réversible vers 0,5 V, dont l'intensité augmente régulièrement avec le nombre de cycles. Cette vague réversible est caractéristique d'un film de polypyrrole qui se dépose progressivement à la surface de l'électrode.

Le dépôt d'un film de poly(pyrrole-acide succinique) peut être aussi réalisé en imposant un potentiel compris entre 0,85 et 0,90 V. La figure 3 présente les courbes de voltammétrie cyclique tracée dans un électrolyte ne contenant pas de monomère, pour des électrodes modifiées par des films de Poly3 par électrolymérisation au potentiel appliqué de 0,86 V. La charge mesurée par intégration à faible vitesse de balayage du courant sous la vague d'oxydation réversible du polypyrrole à ($E \approx 0,4$ V), permet de déterminer la quantité de polymère déposé (voir le paragraphe II du chapitre 2). A titre d'exemple, pour une charge passée de 6 mC en oxydation, la quantité intégrée du pic d'oxydation formé est de 0,31 mC (soit $9,3 \times 10^{-9}$ moles de sites pyrrole-acide succinique), ce qui correspond à un rendement de polymérisation de 36%. Pour une charge passée de 12 mC, la quantité intégrée est de 0,51 mC (soit $1,5 \times 10^{-9}$ moles de sites pyrrole-acide succinique ; rendement de polymérisation 29 %).

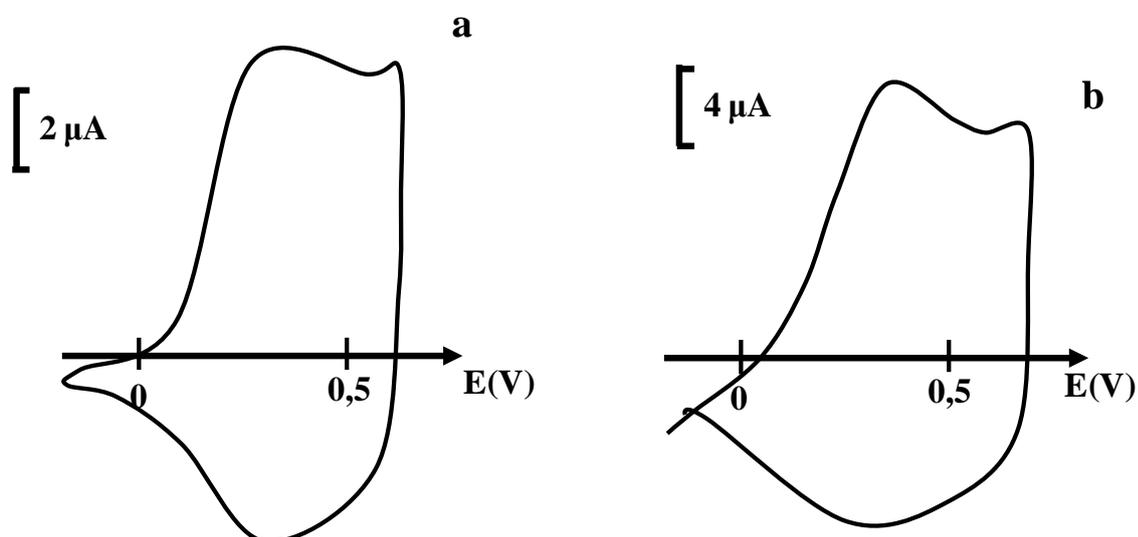


Figure 3 : Courbes de voltammétrie cyclique pour des électrodes C/Poly3 (diam. 3 mm) dans CH_3CN 0,1 M en TBAP ; $\nu = 10$ mVs⁻¹ ; le dépôt des films de Poly3 a été réalisé par oxydation à 0,86 V : (a) charge passée en oxydation 6 mC, $\Gamma_{N+} = 1,3 \times 10^{-7}$ mole cm⁻² ; (b) charge passée en oxydation 10 mC, $\Gamma_{N+} = 1,7 \times 10^{-7}$ moles cm⁻².

IV- ETUDE ELECTROCHIMIQUE DE LA COMPLEXATION DU CUIVRE DANS LES FILMS DE POLY(PYRROLE-ACIDE SUCCINIQUE)

Pour tester les propriétés de complexation des films de Poly3, ainsi que l'inclusion de métal dans ces films, nous avons dans un premier temps étudié la complexation des ions Cu^{2+} et l'électroréduction des complexes Cu-succinate formés in-situ dans ces films.

Le comportement électrochimique de Cu^{2+} a d'abord été étudié par voltammétrie cyclique en milieu aqueux, à différents pH (figure 4). En milieu Na_2SO_4 0,1 M, pH = 4,95, contenant un concentration en sulfate de cuivre de 4×10^{-3} M, la courbe de voltammétrie cyclique présente un pic de réduction très intense au voisinage de -0,20 V, correspondant à la réduction des ions Cu^{2+} en cuivre métallique. Au balayage retour, un pic intense est observé vers 0,04 V qui correspond à la dissolution anodique du cuivre déposé au cours de la réduction (figure 4, courbe a).

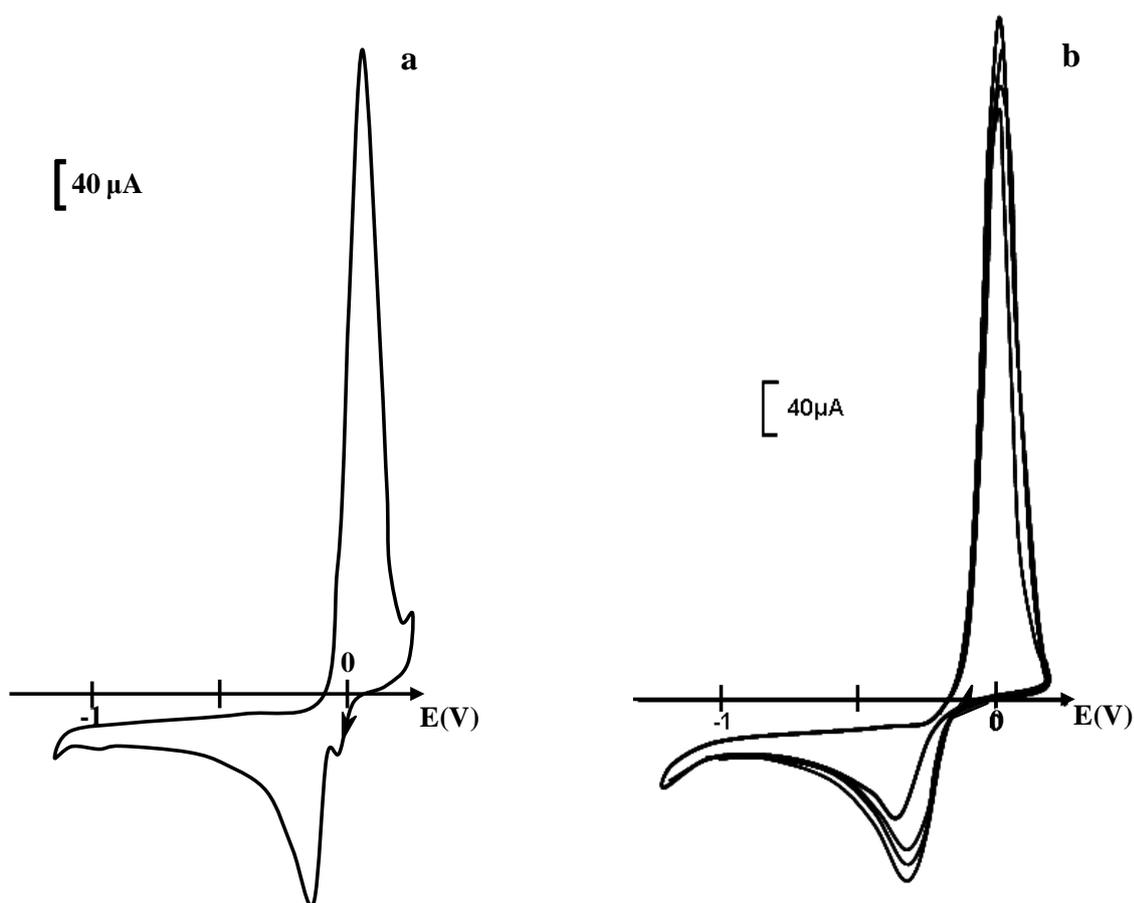


Figure 4 : Courbes de voltammétrie cyclique sur électrode de carbone vitreux (diam. 3 mm), tracées dans une solution de CuSO_4 4×10^{-3} M et Na_2SO_4 10^{-1} M, $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$
a) pH= 4,95 ; b) pH= 2.56.

Ce comportement est en accord avec les résultats de la littérature [3-5]. Le même type de voltammogramme est observé en milieu plus acide (pH 2,95), avec un pic de réduction des ions Cu^{2+} à $-0,26$ V et un pic de dissolution anodique du cuivre à $0,06$ V (figure 4, courbe b).

IV-1-Complexation de Cu^{2+} par l'acide succinique

La complexation des ions cuivriques par l'acide succinique a été étudiée par voltammétrie cyclique sur une électrode de carbone vitreux. La courbe obtenue est représentée dans la figure 5.

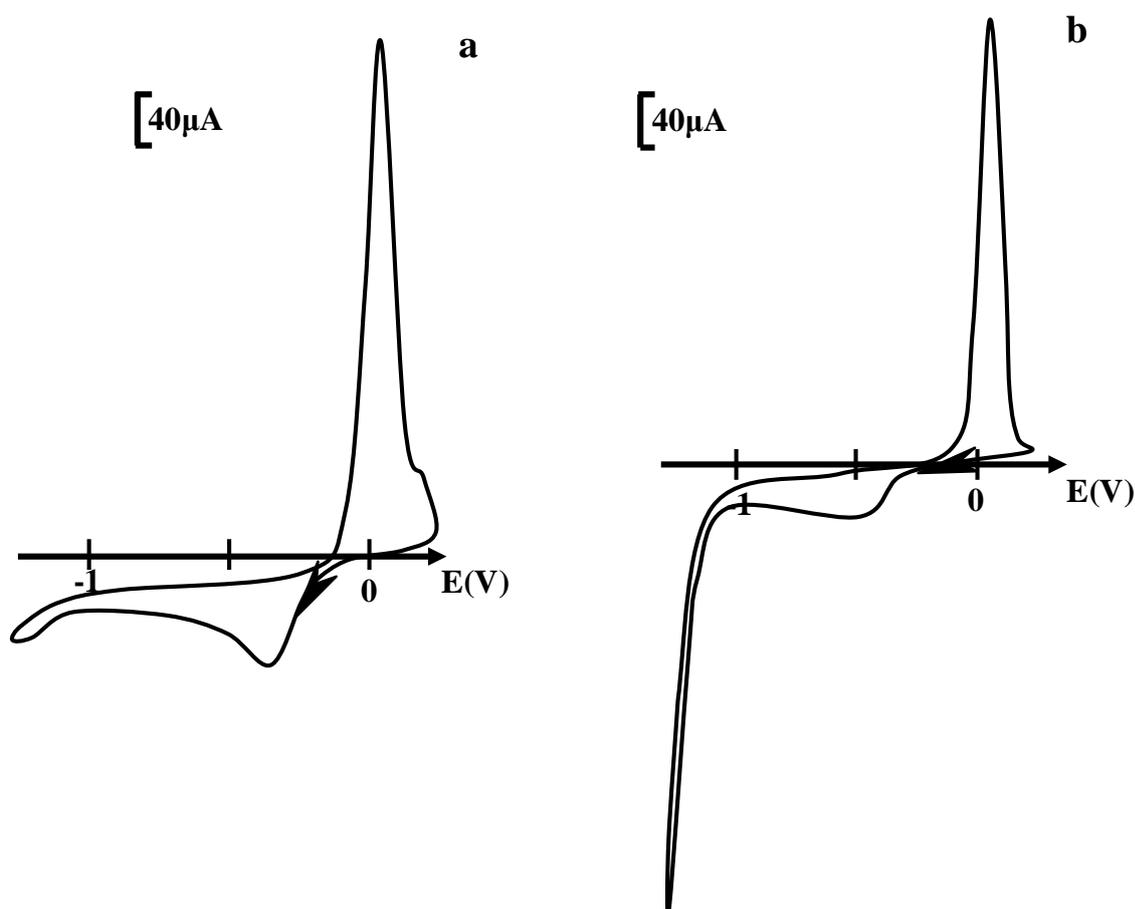


Figure 5: Courbe de voltammétrie cyclique tracée sur une électrode de carbone vitreux (diam. 3 mm) dans une solution 4×10^{-3} M en CuSO_4 , 2×10^{-1} M en acide succinique et 10^{-1} M en Na_2SO_4 , à $\text{pH}=3,7$; $\nu = 100 \text{ mVs}^{-1}$.

Cette courbe de voltammétrie cyclique d'une solution 4×10^{-3} M en CuSO_4 et 2×10^{-1} M en acide succinique (pH 3,7) présente une vague de réduction à $-0,26$ V, à un potentiel plus négatif que celui observé pour la réduction des ions Cu^{2+} en milieu non complexant ($-0,20$ V ; voir figure 4), Cette vague est attribuée à la réduction du complexe cuivre-succinate formé en

solution. Ce comportement est similaire à celui observé dans le cas de la réduction de Cu^{2+} en milieu complexant histidine [3] ou oxalate [4]. Au balayage retour, le pic d'oxydation à 0,06 V correspond à la redissolution du cuivre déposé à la surface de l'électrode au cours de la réduction du complexe de cuivre (figure 5).

IV-2- Complexation du cuivre dans les films de poly(pyrrole-acide succinique)

Deux électrodes de carbone vitreux de 3 millimètre de diamètre, modifiées par des films de Poly3 d'épaisseurs $\Gamma_{\text{N}^+} = 1,2 \times 10^{-7}$ mole cm^{-2} ($8,5 \times 10^{-9}$ mole de sites pyrrole-acide succinique) et $\Gamma_{\text{N}^+} = 2,2 \times 10^{-7}$ mole cm^{-2} ($15,4 \times 10^{-9}$ mole de sites) respectivement ont été trempées dans une solution de sulfate de cuivre 10^{-2} M pendant 30 minutes pour complexer les ions de Cu^{2+} par les sites carboxyliques du polymère, puis réduites au potentiel imposé de -0,8 V dans une solution aqueuse de Na_2SO_4 0,1 M pendant quelques minutes pour précipiter le cuivre métallique dans le polymère.

La dissolution anodique du cuivre ainsi déposé a été étudiée par voltammétrie cyclique dans une solution aqueuse de Na_2SO_4 0,1 M. Les courbes de dissolution sont montrées dans la figure 6. L'intégration de la charge anodique permet de mesurer la quantité de cuivre déposé. Pour un film de Poly3 contenant $8,5 \times 10^{-9}$ mole de sites carboxylique, la quantité du cuivre incorporée est estimée à 9×10^{-9} mole (figure 6, courbe a). En admettant qu'une mole de polymère (possédant deux groupements carboxyliques) peut complexer une mole de cuivre, le complexe formé est du type ML. Dans ce cas, le rendement de complexation correspondant à 105 % (figure 6, courbe a). Pour le film contenant $1,5 \times 10^{-8}$ mole de sites, la quantité du cuivre est de $1,2 \times 10^{-9}$ mole soit un rendement de 76,6 % (figure 6, courbe b).

A partir des quantités de charges intégrées lors de la dissolution anodique du cuivre, il apparait que la quantité de métal incorporé est proportionnelle à l'épaisseur de film. Notons que plus le film est épais, plus le taux d'incorporation diminue, probablement à cause d'une diffusion plus lente des cations de Cu^{2+} à travers le film. En revanche, le taux d'incorporation peut être amélioré en augmentant le temps de trempage, ce qui permet une diffusion et une complexation plus efficace des ions cuivriques dans le polymère.

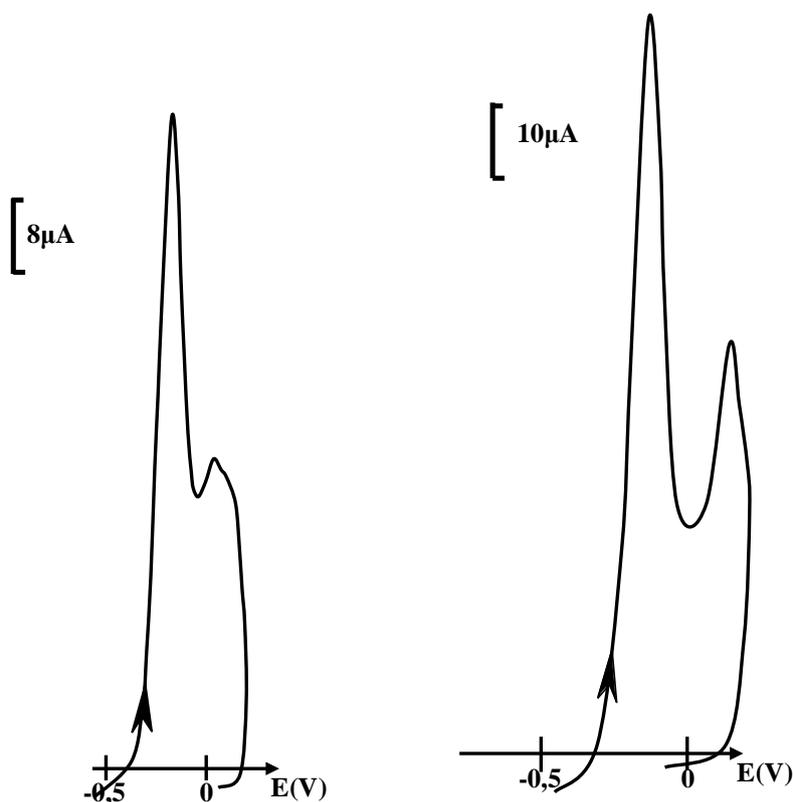


Figure 6 : Courbes de dissolution du cuivre dans Na_2SO_4 0.1M après trempage d'électrodes modifiées C/poly3 pendant 30 minutes dans CuSO_4 10^{-2}M , puis réduction à -0,8V dans Na_2SO_4 0.1M ; $\nu = 10\text{mV/s}$; (a) $\Gamma_{\text{N}^+} = 1,2 \times 10^{-7} \text{ mole cm}^{-2}$; (b) $\Gamma_{\text{N}^+} = 2,2 \times 10^{-7} \text{ mole cm}^{-2}$.

Pour voir si le cuivre incorporé reste retenu par le film de polymère après sa dissolution anodique (figure 6, courbe a), après incorporation par complexation-réduction, puis oxydation du cuivre dans une électrode modifiée par un film de Poly3 ($8,5 \times 10^{-9}$ mole de sites pyrrole-acide succinique) dans une solution de Na_2SO_4 0,1 M exempte de cuivre, nous avons effectué une voltammétrie cyclique entre -0.8 et +0,2V juste après la dissolution du métal (figure 7, courbe a). La courbe obtenue démontre qu'une quantité importante de cuivre reste retenue dans le film, car elle présente une vague de réduction des ions Cu^{2+} , associée à une vague de dissolution du cuivre au cours du balayage retour (figure 7, courbe a). L'intégration du pic de dissolution anodique du cuivre montre que plus de 70% du cuivre initialement incorporé a été retenu dans le film.

Une courbe de la voltammétrie cyclique tracée avec la même électrode après 15 minutes d'attente dans la même solution montre une diminution supplémentaire de l'intensité des vagues de réduction des ions cuivrique et d'oxydation du cuivre métallique (figure 7,

courbe b), ce qui confirme que le cuivre reste partiellement complexés dans le film de Poly3 après sa dissolution anodique.

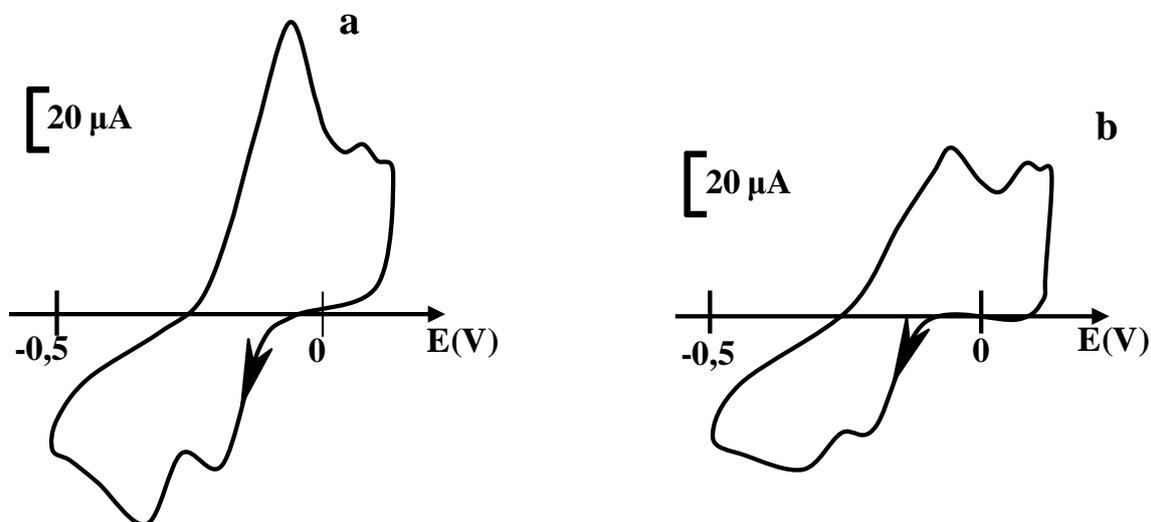


Figure 7 : Courbes de voltammétrie cyclique d'une électrode de carbone vitreux (diam. 3 mm), modifiée par un film de Poly3 ($\Gamma_{N^+} = 1,2 \times 10^{-7}$ mole cm^{-2}) tracées dans une solution de Na_2SO_4 0.1M après dissolution du cuivre incorporé par complexation-réduction, (a) juste après la première dissolution, (b) après 15 minutes d'attente ; $v = 10 \text{ mV/s}$.

Ces résultats ont été confirmés par une autre expérience, réalisée avec une deuxième électrode modifiée par un film de Poly3 ($\Gamma_{N^+} = 2,2 \times 10^{-7}$ mole cm^{-2}) contenant du cuivre incorporé par trempage de l'électrode dans une solution de CuSO_4 0,1M pendant 30 minutes, puis électroréduction à -0,8V dans Na_2SO_4 0,1M. Après un premier cycle en oxydation du cuivre incorporé (voir figure 6, courbe b), l'électrode a été cyclée en continu dans la zone de potentiel correspondant à la réduction des ions cuivriques et à l'oxydation du cuivre (figure 8). Dans ces conditions on constate une diminution progressive des pics d'oxydation et de réduction du cuivre avec le nombre de cycles, ce qui montre que le cuivre n'est pas irréversiblement retenu par complexation dans le film de Poly3 et passe progressivement en solution.

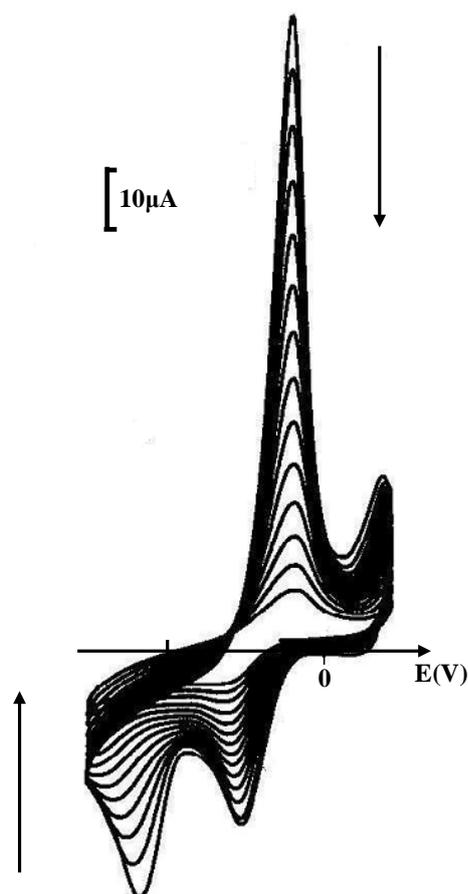


Figure 8 : Balayages répétitifs de potentiel dans Na_2SO_4 0.1 M avec une électrode de carbone vitreux (diam. 3 mm) modifiée par un film de Poly3 ($\Gamma_{\text{N}^+} = 2,2 \times 10^{-7} \text{ mole cm}^{-2}$) contenant du cuivre incorporé par trempage et électroréduction, tracés après une première dissolution anodique du cuivre (voir figure 7b) ; $v = 10 \text{ mV/s}$.

V- COMPLEXATION DU NICKEL DANS DES FILMS DE POLY(PYRROLE-ACIDE SUCCINIQUE)

V-1-Etude électrochimique de la complexation du nickel

La complexation des cations de nickel par l'acide succinique et par le poly[acide (3-pyrrol-1-ylpropyl) succinique (Poly3) a été étudié par voltammétrie cyclique sur électrode de carbone vitreux en milieu aqueux.

V-1-1- Complexation du nickel par l'acide succinique

Nous avons choisi d'étudier dans un premier temps la complexation du nickel par l'acide succinique, qui présente a priori des propriétés complexantes très proches de celle du

monomère **3**, pour mieux connaître le comportement électrochimique des complexes nickel-succinate.

Le dépôt de nickel par réduction des ions Ni^{2+} et la dissolution anodique du nickel ont d'abord été étudiés par voltammétrie cyclique sur une électrode de carbone vitreux de 3 mm de diamètre dans une solution de sulfate de nickel (NiSO_4) 2×10^{-3} M et 0,1M en Na_2SO_4 en présence d'acide succinique 0,1 M, à pH 5,5 (figure 9) .

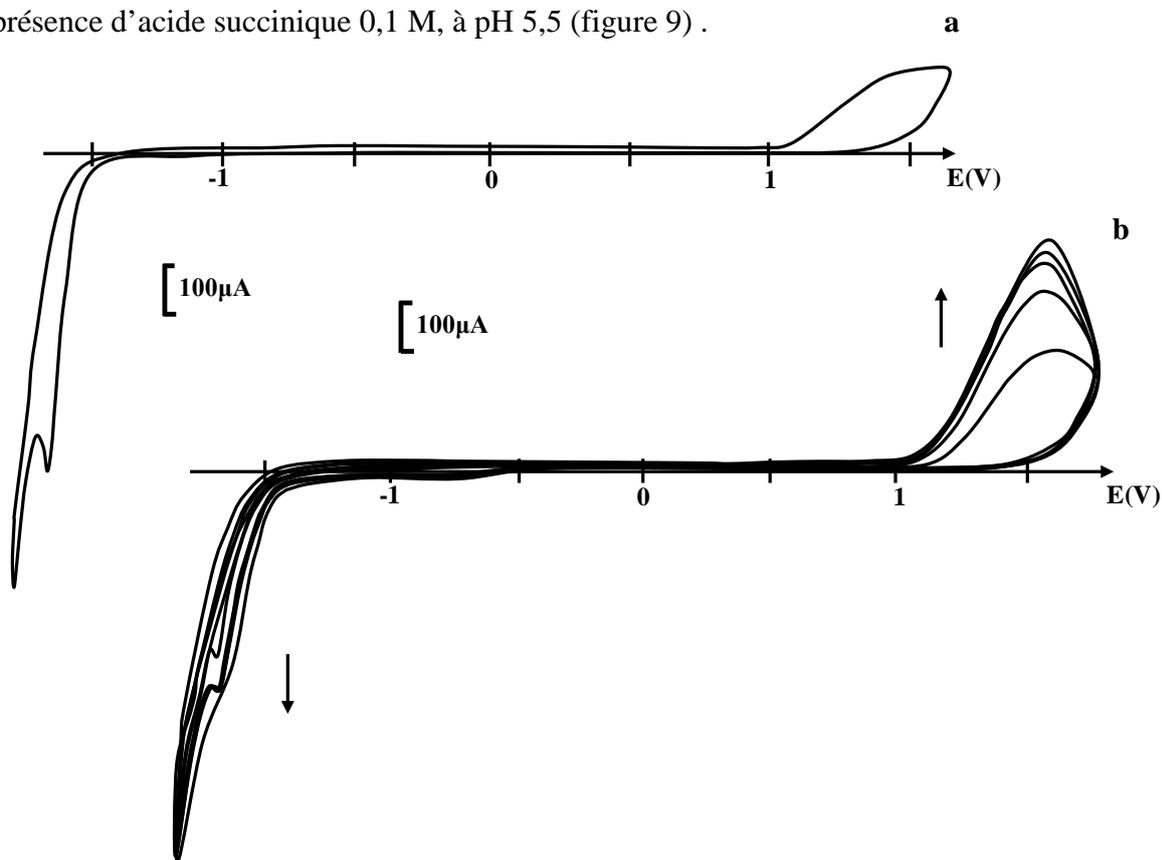


Figure 9: Courbe de voltammétrie cyclique sur électrode de carbone vitreux (diam. 3 mm), tracées dans une solution de Na_2SO_4 0,1M NiSO_4 2×10^{-3} M et 0,1M d'acide succinique à pH = 5,5 ; $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$ (a) 1^{er} cycle (b) balayages successifs.

On constate l'apparition d'un pic de réduction intense au voisinage de -1,6 V correspondant à la réduction des ions Ni^{2+} complexés par l'acide succinique. En effet les cations nickel libres sont réduits à un potentiel nettement moins négatif (-1,4 V ; voir chapitre II, paragraphe IV figure 5). En revanche, dans ces conditions la dissolution du nickel apparaît au même potentiel (1,6 V ; figure 9, courbe a). Au cours de balayages successifs (5 cycles), l'intensité des pics (en particulier celui de la dissolution) augmente progressivement avec le nombre de cycle (figure 9, courbe b).

V-1-2- Complexation du nickel par des films de Poly3

Des films de polymère de différentes épaisseurs ont été déposés sur une électrode de carbone vitreux, puis suroxydés jusqu'à 1,5 V pour éliminer l'activité électrochimique de la matrice polypyrrole. La courbe de voltammétrie cyclique d'une électrode modifiée par un film de polymère suroxydé et tracée entre 0 et 2 V en absence de nickel ne montre aucune activité rédox (figure 10, courbe d).

Les électrodes modifiées ainsi obtenues ont été trempées dans une solution de NiSO₄ 0,1 M pendant 30 minutes, puis réduites à -1,4 V dans une solution aqueuse 0,1 M en Na₂SO₄ et 0,1 M en H₃BO₃ à pH 5,2. Ensuite la dissolution anodique du nickel électroprécipité dans les films de polymère a été étudiée par voltammétrie cyclique, pour déterminer les quantités de métal incorporé (figure 10).

Pour un film de polymère d'épaisseur $\Gamma_{N^+} = 1,1 \times 10^{-7}$ mole cm⁻² ($7,5 \times 10^{-9}$ mole de sites carboxyliques), la quantité du nickel incorporée déterminée par l'intégration du pic d'oxydation a été évaluée à 5×10^{-8} mole de nickel, soit un taux d'incorporation très élevé (660 %) en considérant qu'une mole de polymère permet de complexer une mole de nickel pour former le complexe du type ML, sachant que le polymère possède deux fonctions carboxyliques et que le nickel se réduit à deux électrons (figure 10, courbe a).

Pour un film d'épaisseur $\Gamma_{N^+} = 1,3 \times 10^{-7}$ mole cm⁻² ($9,3 \times 10^{-9}$ mole de sites carboxyliques), la quantité du nickel incorporée a été évaluée à 4×10^{-8} mole de nickel, soit un taux d'incorporation très élevé (430 %) (figure 10, courbe b).

Pour un film d'épaisseur $\Gamma_{N^+} = 1,7 \times 10^{-7}$ mole cm⁻² ($1,2 \times 10^{-8}$ mole de sites), la quantité du nickel incorporée a été évaluée à $3,1 \times 10^{-8}$ mole de nickel, soit un taux d'incorporation de 250 % (figure 10, courbe c).

Notons que pour un temps d'incorporation identique (30 min), la quantité de nickel incorporé (et le taux d'incorporation) diminue avec l'épaisseur des films de polymère, probablement en raison d'une plus faible perméabilité des films épais.

Comme dans le cas de l'incorporation de nickel dans les films de polypyrrole-acide benzoïque (voir le paragraphe IV-3-1 du chapitre II), ces taux d'incorporation de nickel très élevés peuvent s'expliquer par l'existence d'interactions hydrophobes fortes en milieu aqueux entre le polymère et le complexe de nickel(II). De plus, la charge intégrée sous le pic

anodique comprend probablement en plus de la dissolution du nickel, une oxydation partielle du solvant, ainsi que celle des groupes carboxylates du Poly3.

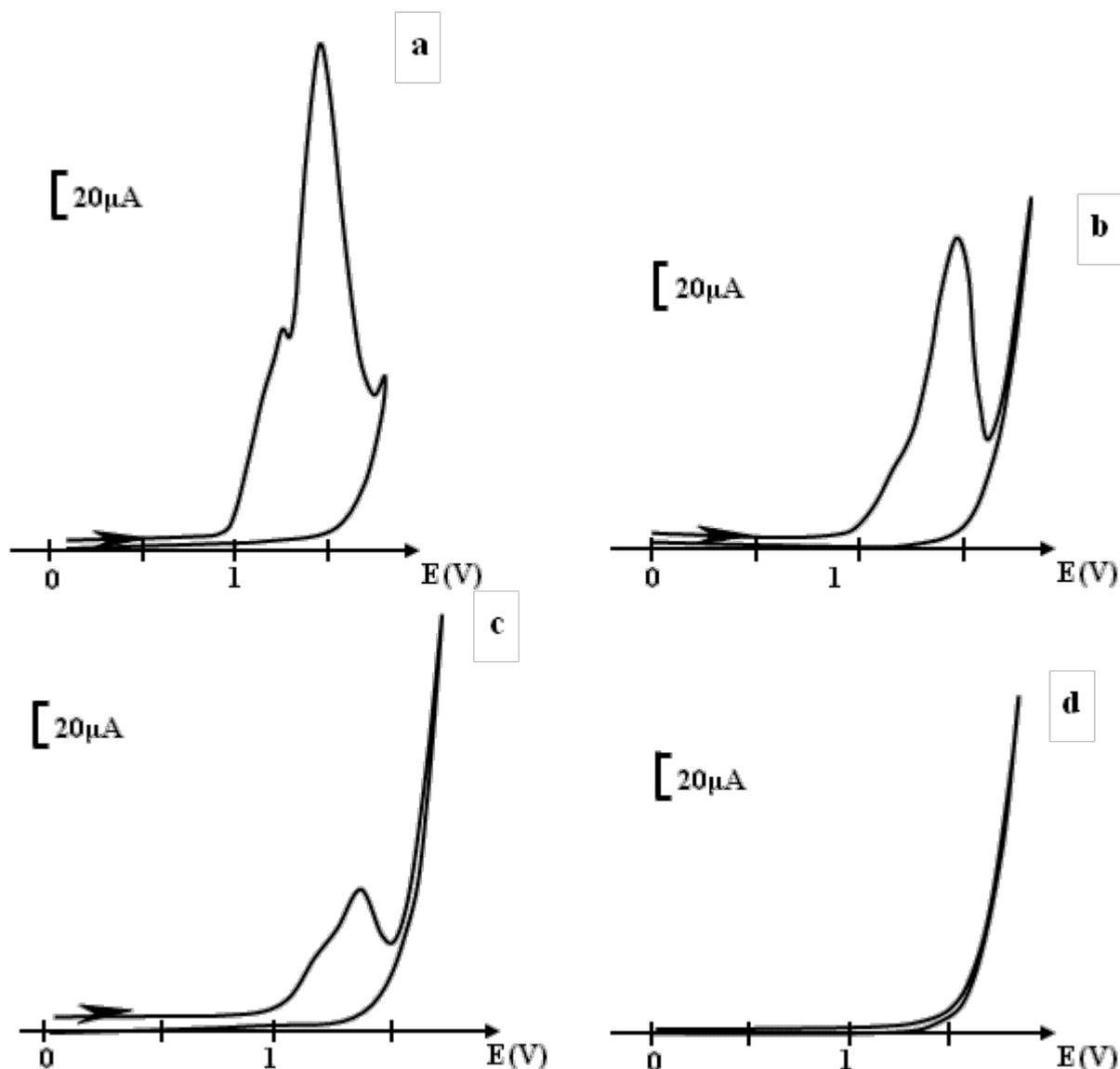


Figure 10 : Courbes de dissolution anodique du nickel incorporé dans des films de Poly3 de différentes épaisseurs, déposés sur une électrode de carbone vitreux puis suroxydés jusqu'à 1,5 V, après trempage dans une solution de NiSO_4 0,1 M de pH = 5,2 pendant 30 minutes puis réduction à -1,4 V dans une solution aqueuse 0,1 M en Na_2SO_4 et 0,1 M en H_3BO_3 . (a) $\Gamma_{\text{Ni}^{2+}} = 1,1 \times 10^{-7}$ mole cm^{-2} ; (b) $\Gamma_{\text{Ni}^{2+}} = 1,3 \times 10^{-7}$ mole cm^{-2} ; (c) $\Gamma_{\text{Ni}^{2+}} = 1,7 \times 10^{-7}$ mole cm^{-2} ; (d) film de Poly3 suroxydé en absence du nickel.

VI- HYDROGENATION ELECTROCATALYTIQUE DE CETONES ET D'ENONE CONJUGUEE

Ce paragraphe est consacré à l'application des électrodes modifiées par des films de poly**3** contenant des microparticules de nickel métallique à l'hydrogénation électrocatalytique de la cyclohexanone, l'acétophénone et la 2-cyclohexénone.

Les hydrogénations ont été effectuées avec des électrodes de feutre de carbone (20x25x4 mm) modifiées par des films de Poly**3** contenant des microparticules de nickel, en milieu eau-méthanol (50:50) 10^{-1} M en H_3BO_3 et 10^{-1} M en NaCl (selon les conditions expérimentales de Lessard [4]). Les électrolyses ont été arrêtées après passage de 2 à 4 F par molécule de substrat. Nous avons en particulier étudié l'influence de l'épaisseur du polymère et de la quantité de métal déposé, sur l'activité de ces cathodes ainsi que leurs stabilités en effectuant plusieurs expériences avec une même électrode.

VI-1- Hydrogénation de la cyclohexanone

La cyclohexanone a été le premier substrat choisi pour tester l'activité électrocatalytique des cathodes de feutre de carbone/polymère-nickel préparées dans différentes conditions expérimentales. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 1.

L'hydrogénation électrocatalytique de la cyclohexanone conduit au cyclohexanol avec un rendement électrique et chimique de 36%, après passage de deux électrons par molécule de substrat (entrée 1). Le rendement chimique atteint 73,3% après passage de quatre électrons par molécules de substrat. L'activité catalytique de la cathode augmente sensiblement à sa troisième utilisation, les rendements électrique et chimique atteignant 44,7% après passage de deux électrons par molécule (entrée 3). Cette amélioration de l'activité peut s'expliquer par une meilleure réorganisation du nickel dans le film de polymère au cours des électrolyses.

Le meilleur rendement chimique (69%, mesuré après passage de deux électrons par molécule à sa 8^{ème} réutilisation) a été obtenu avec l'électrode modifiée par un film plus épais ($1,8 \times 10^{-5}$ mole de Poly**3**) et contenant une quantité du nickel plus importante (4 incorporations ; entrée 5).

Tableau 1 : Hydrogénation de la cyclohexanone^a sur les cathodes C/Poly3-Ni(0)

	Electrode	N° manip	produit	^d Rendement chimique			
				1F	2F	3F	4F
1	^b C/Polysuccinique-Ni 2 incorporations de nickel	01	cyclohexanol	18 %	36 %	57 %	73 %
2	^b C/Polysuccinique-Ni 2 incorporations de nickel	02	cyclohexanol	10,9%	25 %		
3	^b C/Polysuccinique-Ni 2 incorporations de nickel	03	cyclohexanol	21,6 %	45 %		
4	^c C/Polysuccinique-Ni 2 incorporations de nickel	01	cyclohexanol	11 %	29 %	46 %	65 %
5	^c C/Polysuccinique-Ni 4 incorporations de nickel	09	cyclohexanol	39%	69 %		

^ahydrogénation de 1 mmole de substrat dans 50 ml d'un mélange eau-méthanol (50:50) 0,1 M en NaCl et 0,1 M en H₃BO₃ (pH initial 5,3), au courant contrôlé de 20 mA (E = -0,9 à -1 V), feutre de carbone (20x25x4 mm) modifié :^b10⁻⁵ mole de Poly3 ; ^c1,8x10⁻⁵ mole de poly3; l'incorporation de Ni²⁺ a été effectuée par trempage pendant 30 minutes dans NiSO₄ 10⁻² M, pH 3, puis réduction à -1,4 V dans Na₂SO₄ 0,1 M + H₃BO₃ 0,1 M, pH 3; ^ddéterminé par CPG.

VI-2- Hydrogénation de l'acétophénone

Dans le tableau 2 sont regroupés les résultats relatifs à l'hydrogénation électrocatalytique de l'acétophénone.

L'hydrogénation électrocatalytique de l'acétophénone conduit au 1-phényléthanol correspondant. Le meilleur rendement électrique global (74%), mesuré après passage de deux électrons par molécule de substrat, a été obtenu avec une électrode modifiée préparée avec quatre incorporations de nickel (entrée 5). Une diminution du rendement chimique a été observée après une deuxième électrolyse (entrée 6 et 8). En revanche, ce rendement augmente en incorporant encore du nickel (2 incorporations supplémentaires) (entrée 7).

Ces résultats montrent clairement que la quantité du nickel incorporée influe sur le rendement chimique de l'alcool obtenue. En effet, le rendement chimique passe de 36% avec une électrode ayant subi deux incorporations de nickel (entrée 1) à 75% avec celle de quatre incorporations de nickel (entrée 5).

Tableau 2 : Hydrogénation de l'acétophénone^a sur les cathodes C/Poly**3**-Ni(0)

	Electrode	manip	produit	^d Rendement chimique		
				1F	2F	3F
1	^b C/Polysuccinique-Ni 2 incorporations de nickel	01	1-phényléthanol	18 %	36 %	
2	^b C/Polysuccinique-Ni 2 incorporations de nickel	02	1-phényléthanol	27%	52 %	
3	^c C/Polysuccinique-Ni 2 incorporations de nickel	03	1-phényléthanol	17 %	36 %	52 %
4	^c C/Polysuccinique-Ni 2 incorporations de nickel	06	1-phényléthanol	16 %	43 %	
5	^c C/Polysuccinique-Ni 4 incorporations de nickel	07 1 ^{er} essai	1-phényléthanol	32 %	75 %	
6	^c C/Polysuccinique-Ni 4 incorporations de nickel	08 2 ^{er} essai	1-phényléthanol	32 %	61 %	
7	^c C/Polysuccinique-Ni 6 incorporations de nickel	10 1 ^{er} essai	1-phényléthanol	37 %	71 %	
8	^c C/Polysuccinique-Ni 6 incorporations de nickel	11 2 ^{er} essai	1-phényléthanol	30%	63 %	

^ahydrogénation de 1 mmole de substrat dans 50 ml d'un mélange eau-méthanol (50:50) 0,1 M en NaCl et 0,1 M en H₃BO₃ (pH initial 5,3), au courant contrôlé de 20 mA (E = - 0,9 à - 1 V), feutre de carbone (20x25x4 mm) modifié :^b2x10⁻⁵ mole de Poly**3** ; ^c1,8x10⁻⁵ mole de poly**3**; l'incorporation de Ni²⁺ a été effectuée par trempage pendant 30 minutes dans NiSO₄ 10⁻² M, pH 3, puis réduction à -1,4 V dans Na₂SO₄ 0,1 M + H₃BO₃ 0,1 M, pH 3; ^ddéterminé par CPG.

VI-3 Hydrogénation de cyclohexénone

Afin de voir l'efficacité électrocatalytique de ces électrodes modifiées vis-à-vis de l'hydrogénation du groupement carbonyle et de la double liaison éthylénique, nous avons choisi comme substrat test la 2-cyclohexénone. Les résultats les plus significatifs sont rassemblés dans le tableau 3.

Tableau 3: Hydrogénation de la cyclohexénone^a sur les cathodes C/Poly3-Ni(0)

	Electrode	N° manip	produit	°Rdt chimique % (Rdt électrique global %)			
				1F	2F	3F	4F
1	^b C/Polysuccinique-Ni 2 incorporations de nickel	02	Cyclohexanone	50 (112)	65 (111)	57 (91)	43 (78)
			cyclohexanol	5	23	40	57
2	^b C/Polysuccinique-Ni 2 incorporations de nickel	04	Cyclohexanone	31,75 (79)	63 (79)	80,8 (71)	
			cyclohexanol	3	7,8	12,8	
3	^b C/Polysuccinique-Ni 2 incorporations de nickel	05	Cyclohexanone	50 (106)	81 (98)	78 (80)	67 (65)
			cyclohexanol	1	9	21	32

^ahydrogénation de 1 mmole de substrat dans 50 ml d'un mélange eau-méthanol (50:50) 0,1 M en NaCl et 0,1 M en H₃BO₃ (pH initial 5,3), au courant contrôlé de 20 mA (E = - 0,9 à - 1 V), feutre de carbone (20x25x4 mm) modifié : ^b1,8x10⁻⁵ mole de poly3; l'incorporation de Ni²⁺ a été effectuée par trempage pendant 30 minutes dans NiSO₄ 10⁻² M, pH 3, puis réduction à -1,4 V dans Na₂SO₄ 0,1 M + H₃BO₃ 0,1 M, pH 3; ^c déterminé par CPG.

L'hydrogénation électrocatalytique de la 2-cyclohexénone conduit à la cyclohexanone, puis au cyclohexanol. Le 2-cyclohexénol n'a jamais été détecté au cours des électrolyses. Le meilleur rendement électrique global (78%), mesuré après passage de 4 électrons par molécule de substrat, a été obtenu au cours de la deuxième utilisation d'une électrode modifiée préparée avec 2 incorporations de nickel (entrée 1).

Comme avec les cathodes préparées en utilisant le Poly1 (chapitre II) et le Poly2 (chapitre III), la double liaison carbone-carbone est plus facile à hydrogéner que le groupement carbonyle, l'énergie d'activation pour l'adsorption de la double liaison C-C sur nickel étant nettement inférieure à celle du groupement C=O [5]. En effet après passage d'un électron par molécule de substrat le rendement chimique de la cyclohexanone formée était 50% alors que celui du cyclohexanol ne dépassait pas 5% (entrée 2). Après deux faradays par mole de substrat, le rendement chimique de la cétone et de l'alcool est respectivement 65% et 23%.

Pour vérifier la stabilité de ces cathodes, plusieurs expériences ont été réalisées avec la même électrode, sans aucune précaution de conservation particulière de l'électrode entre chaque expérience. On constate une nette amélioration du rendement chimique de l'alcool formée (cyclohexanol) entre la deuxième (entrée 1) et la quatrième expérience (entrée 2). En effet, le rendement chimique du cyclohexanol passe de 57% à 80,8% successivement (entrée 1 et 2). Il est de 77% après la cinquième expérience. L'amélioration du résultat peut être due à une certaine réorganisation de matériau d'électrode au cours de la première expérience, comme un changement de la taille et de la dispersion des particules de nickel dans le film dans ces conditions réductrices, ou à une amélioration de la perméabilité du polymère.

VII- CONCLUSION

La synthèse et la caractérisation de nouveau monomère le pyrrole-acide succinique possédant deux groupements carboxyliques et son étude électrochimique a montré la possibilité d'une part, la préparation de films stables et de taille contrôlée et d'autre part, l'inclusion de particules métalliques de cuivre et de nickel dans les films de poly[pyrrole-acide succinique] par complexation des cations de Cu^{2+} et Ni^{2+} suivi d'une électroréduction .

L'application de ce matériau composite comme cathodes à l'hydrogénation électrocatalytique de la cyclohexanone, acétophénone et la 2-cyclohexénone a montré une bonne activité électrocatalytique. A titre d'exemple, pour l'hydrogénation de la cyclohexanone et l'acétophénone sur une électrode préparée par inclusion de particules de nickel dans le film de poly(pyrrole-acide succinique), les rendements chimiques et électriques sont de l'ordre de 70%, après passage de 2F. Pour la cyclohexénone, les rendements chimiques et électriques sont de l'ordre de 78% (après passage de 4F).

REFERENCES DU CHAPITRE IV

- [1] I. M. F. De Oliveira, J.-C. Moutet, S. Hamar-Thibault, *J. Mater. Chem.* 2 (1992) 167.
- [2] P. R. Guzzo, M. J. Miller, *J. Org. Chem.* 59 (1994) 4862.
- [3] S. Daniele, M. J. Pena, *Electrochim. Acta* 38 (1993) 165.
- [4] B. Mahdavi, P. Chambrion, J. Binette, E. Martell et J. Lessard, *Can. J. Chem.* 73 (1995) 846.
- [5] A. Zouaoui, O. Stéphan, M. Carrier, J. -C. Moutet, *J. Electroanal. Chem.* 474 (1999) 113.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'objectif fixé dans ce travail étant l'élaboration, la caractérisation de nouveaux matériaux composites nanostructurés du type polymères-métal pour des applications en électrocatalyse (hydrogénation de composés organiques).

Des synthèses de composites polymères-particules métalliques ont été effectuées par deux approches. La première est basée sur l'incorporation par échange d'ion, suivie d'une électroréduction de complexes cationiques du nickel (Ni^{II} -éthylène diamine) dans un film de polymère échangeur de cations (poly[pyrrole-acide benzoïque]). Bien que cette technique a permis l'incorporation de particules de nickel, l'activité électrocatalytique de ce matériau composite vis-à-vis de la réduction de la cyclohexanone et de l'acétophénone en alcool correspondant reste très limitée (14% de rendement chimique et électrique après passage de 2F). La seconde approche est basée sur l'inclusion de particules métalliques du nickel dans des films de poly[pyrrole-acide benzoïque], poly[pyrrole-acide malonique] et poly[pyrrole-acide succinique] possédant les propriétés complexantes, grâce aux groupements carboxyliques (COOH) présents dans la structure du monomère. Elle consiste à la complexation in situ des cations de cuivre et de nickel par les films de polymères suivi d'une électroréduction des complexes ainsi générés, dans le film de polymère sous forme de particules métalliques.

Les électrodes préparées par l'inclusion des particules de nickel dans le film de poly[pyrrole-acide benzoïque] sont plus efficaces que celles obtenues par incorporation par échange d'ion, suivie d'une électroréduction de complexes cationiques du nickel (Ni^{II} -éthylène diamine) pour l'hydrogénation électrocatalytique des mêmes substrats. Les rendements chimiques sont de l'ordre de (55 à 65%) au lieu de 14%.

Les résultats d'hydrogénation sur une électrode modifiée par un film de poly[pyrrole-acide malonique] sont très proches de ceux obtenus avec des films de poly(pyrrole-acide benzoïque)-nickel pour les mêmes conditions.

La synthèse et la caractérisation de nouveau monomère le pyrrole-acide succinique possédant deux groupements carboxyliques et son étude électrochimique a montré la possibilité d'une part, la préparation de films stables et d'autre part, l'inclusion de particules métalliques de cuivre ou de nickel dans ces films par complexation et électroréduction.

L'application de ce matériau composite comme cathode à l'hydrogénation électrocatalytique des cétones et d'énone conjuguée a montré une stabilité et une bonne activité électrocatalytique. A titre d'exemple, pour l'hydrogénation de la cyclohexanone et l'acétophénone sur une électrode préparée par inclusion de particules de nickel dans le film de poly[pyrrole-acide succinique], les rendements chimiques et électriques sont de l'ordre de 70%, après passage de 2F. Pour la cyclohexénone, les rendements chimiques et électriques sont de l'ordre de 80% (après passage de 4F).

Comme perspectives on peut envisager la synthèse de monomère présentant une activité optique à base du pyrrole substitué possédant un carbone asymétrique et l'élaboration du matériau composite chirale (polymère optiquement actif-nickel) pouvant induire une asymétrie en électrosynthèse de substrats organiques chiraux.

PARTIE EXPERIMENTALE

I- APPAREILLAGE, INSTRUMENTATION, SOLVANTS ET REACTIFS

I-1- Electrochimie

I-1-1 Solvants, électrolytes et réactifs

I-1-1-a Solvants

L'acétonitrile est un produit Rathburn de qualité HPLC (grade S, $[H_2O] \leq 100$ ppm) stocké sous atmosphère d'argon. L'hexane, le dichlorométhane, le diéthyléther, le méthanol et l'acétate d'éthyle sont des produits Fluka ou Prolabo pour analyse, utilisés sans purification ultérieure.

L'eau est purifiée par osmose inverse avec un appareil ELGASTAT option 4.

I-1-1-b Electrolytes supports

Le perchlorate de tetra-*n*-butylammonium (Fluka purum) est recristallisé dans l'eau, puis séché sous vide à 80°C pendant trois jours et stocké sous atmosphère d'argon.

Le perchlorate de lithium $LiClO_4$ est un produit G. F. Smith Chemical Co.

Le sulfate de sodium, le chlorure de sodium, le chlorure de potassium et l'acide borique sont des produits Prolabo ou Fluka pour analyse.

I-1-1-c Réactifs

Le sulfate de cuivre, le sulfate de nickel, le diéthylmalonate, l'acide aminométhyl-4 benzoïque, le diméthoxy-tetrahydrofurane, l'acide acétique glaciale, le 1,2-diaminoéthane, le *n*-BuLi, le *N*-(3-bromopropane-1-yl)pyrrole, l'*i*-Pr₂NH, le *n*-butyllithium, le mono-*tert*butylsuccinate, le *N*-(3-bromopropane-1-yl)pyrrole, ainsi que les composés organiques utilisés dans les expériences de réduction et d'hydrogénation électrocatalytique (cétones et énones) sont des produits commerciaux utilisés sans purification préalable.

I-2- Appareillage et instrumentation

L'appareillage d'électrochimie est constitué d'un potentiostat/galvanostat EGG PAR 273 et d'un enregistreur XY Sefram type TGM 164 ou d'un enregistreur XY Kipp & Zonen BD 90.

Partie expérimentale

Le système conventionnel à trois électrodes a été utilisé pour l'enregistrement des courbes de voltammétrie cyclique, de voltampérométrie sur électrode tournante et pour les électrolyses préparatives à potentiel et à courant imposé.

Pour la voltammétrie cyclique, l'électrode de travail est une électrode de carbone vitreux (diamètre 3 mm ou 2,5 mm) ou de platine (diamètre 5 mm), polies avec une préparation diamantée 1 μ m (Mecaprex Presi PM), ou du feutre de carbone (10x10x4 mm) d'origine Le Carbone Lorraine (RVC 2000, 65 mg cm⁻³). La surface électrochimique active a été estimée à 42,5 cm² par cm³ de feutre [1]. Le contact entre le feutre de carbone et le circuit extérieur de la cellule est assuré par une tige de carbone vitreux.

Pour la voltampérométrie, l'électrode indicatrice est une électrode tournante Tacussel EDI sur laquelle est fixé un embout comportant un disque de carbone vitreux (diamètre 3 mm).

Pour les expériences de spectroscopie infra rouge, les électrodes sont des plaques de platine (6x10 mm).

Pour les électrolyses préparatives, les électrodes de travail sont en feutre de carbone (25x20x4 mm) d'origine également le Carbone Lorraine, modifiées par des films de polymères et contenant des particules de cuivre ou de nickel.

L'électrode de référence est soit:

- le système Ag/Ag⁺ 10⁻² M constitué d'un fil d'argent plongé dans une solution de AgNO₃ 10⁻² M dans l'acétonitrile 0,1 M en TEAP, pour les études dans l'acétonitrile
- une électrode au calomel saturée en KCl (ECS) (Tacussel C10) munie d'un pont électrolytique, ou une électrode Ag/AgCl (Metrohm 6-0724-140-RA) munie d'un double pont électrolytique, le premier contenant KCl 3M et le second remplie d'électrolyte du milieu d'étude, pour les expériences en milieu aqueux.

Les études analytiques sont réalisées dans des cellules Metrohm de volume 5ml ou 25 ml.

La préparation des électrodes modifiées pour les électrolyses préparatives est réalisée dans une cellule Metrohm de volume 50 ml sans séparateur, où l'électrode auxiliaire est une grille cylindrique de platine placée autour de l'électrode de travail.

Les électrolyses préparatives sont effectuées dans une cellule à trois compartiments séparés par des disques de verre fritté (porosité N°3) de 20 mm de diamètre, le volume du compartiment de travail étant 50 ml.

Toutes les expériences ont été réalisées sous atmosphère d'argon.

I-3 Analyse, spectrométrie et chromatographie

I-3-1- Spectromètres et spectrophotomètres

Les appareils utilisés sont les suivants :

- Pour les spectres de résonance magnétique nucléaire du proton, l'appareil est un Bruker AM-250.
- Les spectres infra rouge ont été enregistrés sur un spectromètre Perkin Elmer Spectrum GX FT-IR System. Pour les films de polymère déposés sur platine, les spectres d'absorption ont été obtenus en plaçant l'échantillon dans un accessoire de réflexion spéculaire à angle variable.
- Les spectres de masse ont été réalisés au Centre d'Etudes et de Recherche sur les Macromolécules Végétales sur un spectromètre AEI Kratos MS50, en utilisant l'impact électronique.
- Les mesures de l'émissions atomique de Ni ont été déterminées par induction Couplé Plasma réalisée en utilisant un thermo Jarell Ash (IRIS) mis spectromètre de avec des flux de plasma d'argon à 10 h L⁻¹, avec un débit de gaz auxiliaire de 2 L h⁻¹, et à une puissance de 1,55 kW. Les échantillons ont été aspirés à un débit de 2,2 ml.min⁻¹ grâce à un nébuliseur cycloniques (Meinhart).

La quantité de nickel dispersées dans les films polycarboxylate (poly[pyrrole-acide benzoïque] été déterminée en utilisant des disques de feutre de carbone (11 mm de diamètre, 4 mm d'épaisseur, 0,38 cm³), ou des lames l'indium oxyde d'étain (ITO) recouvertes (1 cm²). Les échantillons ont été dissous à 100-130 °C dans un mélange de H₂SO₄ et HNO₃ concentrés. Les concentrations de nickel ont été déterminées par ICP.

L'étalonnage dans la plage attendue (0-50 ppm) à été effectuée avec six concentrations équidistantes préparées fraîchement par des dilutions d'une solution commerciale par une eau doublement distillée.

I-3-2- Analyses chromatographiques

Les analyses qualitatives et quantitatives des produits d'électroréduction des composés nitrés et d'hydrogénation électrocatalytique des cétones et des énones ont été effectuées à l'aide d'un chromatographe Shimadzu GC-14A équipé d'un détecteur à ionisation de flamme et relié à un enregistreur-intégrateur Merck D 2000. Les dosages ont été ainsi effectués par comparaison avec des échantillons authentiques.

Pour l'analyse des produits d'hydrogénation de cétones et d'énones, la colonne (diamètre 2 mm, longueur 2,5 m) est remplie de phase Carbowax 20 M à 20% sur Chromosorb W lavé aux acides (45/60 mesh) tamisée à 0,1 mm.

II- MONOMERES

II-1- Synthèse du monomère 1 (acide 4 - (pyrrol-1-yl) méthyl) benzoïque

Le monomère 4-(pyrrol-1-yl) méthyl) benzoïque a été préparé au département de chimie moléculaire, Université Joseph Fourier de Grenoble [2]. 10g d'acide aminométhyl-4 benzoïque, 8,6 ml de dimethoxy-tetrahydrofurane et 30 ml d'acide acétique glaciale sont mélangés et portés à reflux sous agitation pendant 20 minutes. Après refroidissement à la température ordinaire, 100 ml de CH₂Cl₂ sont additionnés afin de dissoudre la précipité formé. L'addition d'une large quantité d'eau (1:1) conduit à la précipitation du composé qui est ensuite purifié par dissolution dans une solution aqueuse saturée en Na₂CO₃, suivi de sa précipitation par addition d'acide acétique jusqu'à pH 4, le solide filtré et lavé abondamment à l'eau puis séché sous vide pendant 2 jours (rendement 86%)

II-2- Synthèse du complexe de nickel

Le complexe Ni(II)tris(éthylènediamine) a été préparé selon la méthode décrite dans la littérature, par la réaction de 2,06 g (7,8 mmole) de NiSO₄, 6H₂O dissous dans 15 ml d'eau, avec 2 ml (30 mmole) de 1,2-diaminoéthane. Après filtration et lavage à l'éthanol du précipité formé puis séchage sous vide, le complexe est obtenu sous la forme solide avec un rendement de 40%.

II-3- Synthèse du monomère 2 (acide (3-pyrrol-yl-propyl) malonique)

L'acide (3-pyrrol-yl-propyl) malonique (monomère 2) a été synthétisé en adaptant les méthodes de la littérature relatives à la substitution du diéthylmalonate par un groupe n-butyle [3] et à sa transformation en acide correspondant [4].

II-3-1- Synthèse du 2-(3-pyrrol-1-yl-propyl)diéthylmalonate)

16 mmole (368 mg) de sodium sont dissoute en petites portions dans 20 ml d'éthanol absolu fraîchement distillé sur du sodium. Puis, sous agitation magnétique, 16 mmole (2,58 g) de diéthylmalonate sont ajouté progressivement à la solution. Ensuite, 16 mmole (3 g) de

Partie expérimentale

1-(3-bromopropane-1-yl)pyrrole [5] sont additionnés goutte à goutte. A la fin de l'addition, le mélange réactionnel est laissé encore sous agitation magnétique pendant une heure. Après trois extractions au dichlorométhane, la phase organique est séchée sur sulfate de sodium anhydre et évaporée. Le produit obtenu est chromatographié sur colonne de silice éluée avec du dichlorométhane. 1,3 g du 2-(3-pyrrol-1-yl-propyl)diéthylmalonate sont obtenus avec un rendement de 30%.

II-3-2- Synthèse de l'acide (3-pyrrol-1-ylpropyl) malonique

A 600 mg (2,2 mmole) de diester solubilisé dans 20 ml d'éthanol absolu, sous agitation magnétique et au reflux, 5,6 g d'hydroxyde de potassium sont ajoutées en petites portions. A la fin de l'addition, le mélange réactionnel est laissé au reflux pendant trois heures sous agitation magnétique, puis refroidi à température ambiante. Ensuite, dans un bain de glace, le brut réactionnel est neutralisé par l'acide chlorhydrique 5 M jusqu'à pH 2,5 (addition goutte à goutte pour éviter la décomposition de l'acide à la suite d'une élévation de la température du mélange réactionnel). Après saturation par du chlorure de sodium, le mélange réactionnel est extrait trois fois avec l'éther éthylique. Après séchage sur sulfate de sodium anhydre et évaporation du solvant, 300 mg (1,42 mmole) de l'acide (3-pyrrol-1-ylpropyl) malonique sont obtenus (rendement 65 %).

II-4- Synthèse du monomère 3 (acide (3-pyrrol-1-yl propyl) l'acide succinique)

II-4-1- Synthèse du 2 - [(pyrrole-1-yl) propyl] tert-butylsuccinate

Le (3-pyrrol-1-yl propyl) l'acide succinique a été synthétisé comme suit:
Une solution de n-buLi (5ml, 2,5 mol/l, dans hexane, 12,5 mmole) est ajoutée à 1,8 ml de $i\text{-Pr}_2\text{NH}$ (12,5 mmole) dissout dans 40 ml de THF à -78°C . Le mélange est laissé sous agitation magnétique à la même température pendant 30 minutes. 1g de mono-tertbutylsuccinate (5,7 mmole) dissout dans 10 ml de THF est ajouté goutte à goutte. Le mélange réactionnel est porté à 0°C et laissé sous agitation pendant 2 heures puis refroidi à -78°C . Ensuite, 1,49 gr de N-(3-bromopropane-1-yl)pyrrole (7,9 mmole) sont ajoutés goutte à goutte à la solution puis porté à température ambiante et laissé sous agitation pendant 24 heures. Après addition de 5 ml d'eau, le solide formé est traité par un mélange de 50 ml d'acétate d'éthyle et 20 ml d'eau. La phase organique est séchée au sulfate de sodium anhydre puis filtrée et évaporée sous vide. Après purification par chromatographie sur gel de silice, le 2-[(3-pyrrol-1-yl)propyl]tert-butylsuccinate sous forme d'huile est obtenu avec un rendement de 70%.

Partie expérimentale

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3 , 298 K) d: 1,45 (s, 9H); de 1,48 à 1,56 (m, 1H); 1,58 à 1,67 (m, 1H); 1,76 à 1,87 (m, 2H); 2,37 à 2,46 (m, 1H); de 2,68 à 2,75 (m, 1H); 3,91 (t, $J = 7$ Hz, 2H), 6,15 (m, 2H, pyr); 6,65 (m, 2H, pyr).

RMN ^{13}C (62 MHz, CDCl_3 , 298 K) d: 27,9; 28,8; 35,9; 41,3; 49,0; 81,1; 108,0; 120,3; 173,5; 178,0.

DCI $^\pm$ (NH_3 /Isobutane)-MS, m / z: 282,26 $[\text{M}+1]^+$.

II-4-2- Synthèse du (3-pyrrol-1-yl propyl) l'acide succinique

0,3g d'une solution de 2-[(3-pyrrol-1-yl)propyl]tert-butylsuccinate (1,06 mmole) et 2 g de KOH (35,7 mmole) dans l'éthanol absolu ont été chauffée au reflux pendant deux jours à 75 ° C. Après refroidissement à température ambiante et évaporation du solvant sous pression réduite, le résidu a été traité au dichlorométhane (100 ml) et à l'eau (50 ml). Le mélange biphasique protégé de la lumière, refroidi à 0° C dans un bain de glace est agité vigoureusement. Une solution aqueuse d'acide chlorhydrique de HCl 1 M a été ensuite ajoutée goutte à goutte jusqu'à ce que le pH atteint une valeur comprise entre 2 et 3. La phase organique est ensuite recueillie et la phase aqueuse a été extraite au dichlorométhane (2x50 ml) et le diéthyléther (2x50 ml). Les fractions organiques ont été recueillies, séchées sur sulfate de sodium anhydre, filtrées et évaporées sous pression réduite. L'acide (3-pyrrol-1-ylpropyl) succinique est obtenu, solide de couleur brune claire (rendement 59%).

RMN ^1H (250 MHz, CD_3CN , 298 K) d: de 1,34 à 1,60 (m, 2H), 1,68 à 1,80 (m, 2H), 2,35 à 2,73 (m, 3H), 3,85 (t, $J = 7$ Hz, 2H) , 6,01 (m, 2H, pyr), 6,64 (m, 2H, pyr).

RMN ^{13}C (62 MHz, CD_3CN , 298 K) d: 29,4; 29,6; 35,8; 41,1; 49,6; 108,6; 121,3; 173,9; 176,6.

EI $^\pm$ -MS, m/z: 225 $[\text{M}]^+$.

REFERENCES DE LA PARTIE EXPERIMENTALE

- [1] L. Coche, J. -C. Moutet, J. Electroanal. Chem., 224 (1987) 11.
- [2] A. Deronzier, M. J. Marques, J. Electroanal. Chem. 1989, 265, 341
- [3] R. Adams, R. M. Kamm dans Organic Syntheses, Collective volume I, Editeur H. Gilman, J. Wiley, New York, 1961, p 250.
- [4] I Vogel, Practical Organic Chemistry, 3^{ème} édition, Longmans, Londres 956, p488.
- [5] J.-C.Moutet, A. Zouaoui, Electrochim. Acta 46 (2001) 4035.

ANNEXE

Electrosynthesis and Catalytic Activity of Polymer-Nickel Particles Composite Electrode Materials

Tahar Melki,^a Ahmed Zouaoui,^a Barkahoum Bendemagh,^a Ione M. F. de Oliveira,^b
Gilver F. de Oliveira,^b Jean-Claude Leprêtre,^c Christophe Bucher^d and Jean-Claude Moutet^{*,d}

^aDépartement du Tronc Commun, Faculté des Sciences de l'Ingénieur, Université Ferhat Abbas, Sétif, Algeria

^bDepartamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-901 Belo Horizonte-MG, Brazil

^cLaboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des Matériaux et Interfaces, UMR-5631 CNRS-INPG-UJF, BP 75, 38402 St Martin d'Hères Cédex, France

^dUniversité Joseph Fourier Grenoble 1, Département de Chimie Moléculaire, UMR CNRS-5250, Institut de Chimie Moléculaire de Grenoble, FR CNRS-2607, BP 53, 38041, Grenoble Cedex 9, France

Materiais de eletrodo de compostos poliméricos de níquel foram sintetizados a partir da redução eletroquímica de cátions ou complexos de níquel(II), incorporados por troca iônica ou por complexação, em vários tipos de filmes finos de polipirróis carboxilatos que recobriam eletrodos de carbono preparados por eletropolimerização oxidativa. A atividade electrocatalítica e a estabilidade desses diferentes compostos foram avaliadas pela hidrogenação electrocatalítica de cetonas e enonas em eletrólitos aquosos. Os melhores resultados foram obtidos usando-se compostos poliméricos de níquel sintetizados pela eletrorredução dos íons níquel(II) complexados em filmes de policarboxilatos, que são caracterizados por uma alta atividade catalítica e uma boa estabilidade operacional.

Nickel-polymer composite electrode materials have been synthesized using various strategies, all comprising the electrochemical reduction of nickel(II) cations or complexes, incorporated by either ion-exchange or complexation into various poly(pyrrole-carboxylate) thin films coated by oxidative electropolymerization onto carbon electrodes. The electrocatalytic activity and the stability of the different composites have been then evaluated in the course of the electrocatalytic hydrogenation of ketones and enones in aqueous electrolytes. The best results were obtained using nickel-polymer composites synthesized by electroreduction of nickel(II) ions complexed into polycarboxylate films, which are characterized by a high catalytic activity and a good operational stability.

Keywords: functionalized polypyrrole, electrodeposition, polymer-metal nanocomposite, nickel, electrocatalytic hydrogenation

Introduction

New properties are now readily accessible with nanosized metal particles, because of their unique electronic structure and their extremely large surface areas.¹ These materials have emerged as an area of great current interest motivated by potential applications in chemical catalysis, energy technology, electronics, optics and magnetics.²⁻⁶ Their properties may be tuned via control of the metal particles shape, size and organization.⁷ They also depend on the chemical nature of the microenvironment surrounding the particle.⁸ In many

instances, to fully exploit their great potential in technological applications, it is very important to assemble the metal particles in two- and three dimensions and to endow them with good processability. This can be readily accomplished by their encapsulation in different polymers.⁹⁻¹¹ The use of functional polymers as support for metal nanoparticles offer some exciting features via the generation of composites containing metal particles with controlled size and size distribution, thus providing a mean to influence the properties of the nanocomposite through the interaction of the metal surface with the functional groups of the polymer.

In this field, metal micro and nanoparticles dispersed in conducting polymer films are a class of promising electrode

*e-mail: Jean-Claude.Moutet@ujf-grenoble.fr

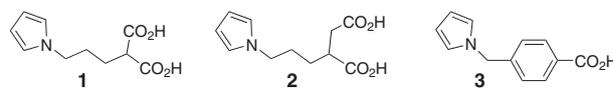
materials for catalytic applications.¹¹⁻¹⁴ Electrochemical procedures for the synthesis of metal nanoparticles, although less common than chemical routes, have proven to be powerful and versatile means of preparing nanoparticles in a wide range of noble and transition metals.¹⁵ Electrochemical methods have also proved to be effective in incorporating metal particles in either pre-deposited polymers or in growing films.¹²⁻¹⁴ This is especially true in the case of electron-conducting polymers containing metal nanoparticles for electrocatalytic applications.^{16,17} It should be emphasized that electrochemical syntheses of metal-polymer composites have essentially been reported with noble metal-based materials.^{3,14,16,17}

In contrast, examples of electrodeposition in conducting polymers of transition metals such as copper,¹⁸⁻²³ nickel,²⁴⁻²⁷ or zinc²⁸ are more scarce, in spite of the potential interest of transition metal-based electrode materials in electrosynthesis.^{26,29,30} As demonstrated in the case of the deposition of copper^{20,31} and cadmium³¹ by direct electroreduction of metal salts onto conducting polymer film-modified electrodes, the main problems for the electrosynthesis of transition metals-polymer composites concern the poor polymer conductivity in the potential domain usually required for the reduction of metal species, and the morphology of the metal deposit obtained, *i.e.* at the outer polymer surface or in open pores of the polymer film coated onto a substrate material. In addition, the interaction between deposited metal and the polymer substrate is relatively weak.²⁰

We have already demonstrated that the electrochemical reduction of anionic copper and nickel-oxalate complexes onto cationic poly(pyrrole-alkylammonium) films allows to synthesize copper³² and nickel³³ based metal-polymer composites, which have been successfully used for the electrocatalytic reduction of organic substrates in aqueous electrolytes. More recently we reported the electrosynthesis of a complexing poly(pyrrole-malonic acid) electrode material allowing large amounts of transition metal ions to be accumulated.³⁴⁻³⁶ Metal particles could be dispersed in the polymer modified electrode through a ligand mediated metal ions accumulation, followed by the electrochemical reduction of the complexed cations into zerovalent metallic species.³⁴ The electroreduction of metal complexes covalently bound to the polymer chains is expected to lead to a better dispersion of metal particles throughout the polymer matrix. Furthermore, a polymeric complexing material can work as stabilizer to prevent metal microparticles from aggregation, and could even promote specific catalytic properties.³⁷

The present study describes the electrosynthesis and the electrocatalytic properties of nickel-polycarboxylic acid composites synthesized following two different strategies: (i) incorporation of cationic nickel(II)-ethylenediamine

complexes in a functionalized polypyrrole material through a cation-exchange process, followed by an electrochemical reduction; (ii) accumulation of nickel(II) cations in complexing polypyrrole films, followed by an electrochemical reduction. The catalytic activity and the stability of the different electrode materials have been then evaluated in the course of the electrocatalytic hydrogenation of ketones and enones in aqueous media.



Scheme 1. Pyrrole-containing monomers used in this work.

Experimental

Reagents and materials

4-(Pyrrol-1-yl)methyl)benzoic acid **3**³⁸ and (3-pyrrol-1-ylpropyl)malonic acid **1**³⁴ were prepared according to previously reported procedures.

(3-pyrrol-1-ylpropyl)succinic acid **2** was synthesized as follows: a solution of *n*-BuLi (5 mL, 2.5 mol L⁻¹ in hexanes, 12.5 mmol) was added to *i*-Pr₂NH (1.8 mL, 12.5 mmol) dissolved in 40 mL of THF at -78 °C. The mixture was stirred at -78 °C for 30 min, then mono-*tert*-butylsuccinate³⁹ (1 g, 5.7 mmol) dissolved in 10 mL of THF was added dropwise. The reaction vessel was warmed to 0 °C, stirred at this temperature for two hours, and cooled again to -78 °C before N-(3-bromopropane-1-yl)pyrrole (1.49 g, 7.9 mmol)⁴⁰ was added dropwise. The reaction vessel was then allowed to warm to room temperature and stirred for 24 h, after which the reaction was quenched by adding 5 mL of water and the resulting reaction mixture concentrated. The solid residue was partitioned between ethylacetate (50 mL) and water (20 mL). The organic layer was then dried with anhydrous sodium sulfate, filtered and concentrated under reduced pressure. The crude mixture was purified by chromatography on silica gel to afford 2-[(3-pyrrol-1-yl)propyl]*tert*-butylsuccinate as an oily residue (yield 70%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 298 K) δ 1.45 (s, 9H); 1.48-1.56 (m, 1H); 1.58-1.67 (m, 1H); 1.76-1.87 (m, 2H); 2.37-2.46 (m, 1H); 2.68-2.75 (m, 1H); 3.91 (t, *J* 7Hz, 2H), 6.15 (m, 2H, pyr), 6.65 (m, 2H, pyr). ¹³C NMR (62 MHz, CDCl₃, 298 K) δ 27.9; 28.8; 35.9; 41.3; 49.0; 81.1; 108.0; 120.3; 173.5; 178.0. DCI⁺ (NH₃/Isobutane) -MS, *m/z* 282.26 [M+1]⁺.

A solution of 2-[(pyrrole-1-yl)propyl]*tert*-butylsuccinate (0.3 g, 1.06 mmol) and KOH (2 g, 35.7 mmol) in absolute ethanol was refluxed for two days at 75 °C. After cooling the mixture to room temperature the solvent was removed under

reduced pressure and the residue was partitioned between dichloromethane (100 mL) and water (50 mL). The biphasic mixture was protected from light, cooled at 0 °C with an ice bath and stirred vigorously. Aqueous 1 mol L⁻¹ HCl was then added dropwise until the pH reached a value between 2-3. The organic phase was then collected and the aqueous phase was extracted with dichloromethane (2 × 50 mL) and diethylether (2 × 50 mL). The organic fractions were collected, dried over anhydrous sodium sulfate, filtered and the solvent was evaporated under reduced pressure to afford **2** as a light brown solid material. (yield 59%). ¹H NMR (250 MHz, CD₃CN, 298 K) δ 1.34-1.60 (m, 2H), 1.68-1.80 (m, 2H), 2.35-2.73 (m, 3H), 3.85 (t, *J* 7Hz, 2H), 6.01 (m, 2H, pyr), 6.64 (m, 2H, pyr). ¹³C NMR (62 MHz, CD₃CN, 298 K) δ 29.4; 29.6; 35.8; 41.1; 49.6; 108.6; 121.3; 173.9; 176.6. EI⁺-MS, *m/z* 225 [M]⁺.

The tris(ethylenediamine)nickel(II) complex was prepared by the reaction of 2.06 g (7.8 mmol) of NiSO₄·6H₂O dissolved in 15 mL of water, with 2 mL (30 mmol) 1,2-diaminoethane. The resulting solution was filtered and concentrated. The precipitate was collected by suction filtration, washed with EtOH, and dried under vacuum. The yield was 40%.

Acetonitrile (Rathburn, HPLC grade S) and tetra-*n*-butylammonium perchlorate (TBAP, Fluka puriss) for the electrochemical experiments were used as received. Nickel sulfate, succinic acid and boric acid were of reagent grade and used as received. Distilled water was obtained from an Elgastat water purification system (5 MΩ cm).

Electrodes, electrochemical cell and instrumentation

All electrochemical experiments were carried out using an EGG PAR model 273 potentiostat equipped with an x-y recorder. A standard three-electrode cell was used for analytical experiments. Potentials are referred to the Ag|AgCl in 3 mol L⁻¹ KCl reference electrode in aqueous electrolytes, and to the Ag|Ag⁺10⁻² mol L⁻¹ in CH₃CN + 0.1 mol L⁻¹ TBAP in acetonitrile electrolyte. Glassy carbon disc electrodes (3 mm diameter, from CH Instruments) were polished with 1-μm diamond paste. For FT-IR measurements, films were grown on a 0.5 cm² Pt foil. Spectra were recorded using a Perkin-Elmer GX spectrophotometer equipped with a variable angle specular reflectance accessory. All experiments were run at room temperature under an argon atmosphere.

Preparation of the modified electrodes

The polymer films were grown from unstirred solutions of monomers **1-3** (4 × 10⁻³ mol L⁻¹) in CH₃CN

containing 0.1 mol L⁻¹ TBAP as supporting electrolyte, by potentiostatic oxidative electropolymerization at 0.85-0.90 V vs Ag|Ag⁺ 0.01 mol L⁻¹.^{34,41} Polymerization experiments were controlled through the anodic charge recorded during the electrolysis. The amount of pyrrole units in the films and thus, the apparent surface coverage in complexing units (Γ_L, mol cm⁻²) were determined after transfer of the modified electrodes into monomer-free CH₃CN electrolyte from the integration of the polypyrrole oxidation wave recorded at low scan rate (10 m V s⁻¹). For electrocatalytic hydrogenations, polymer films were grown on carbon felt (RVC 2000, 65 mg cm⁻³, from Le Carbone Lorraine) electrodes (20 × 25 × 4 mm). Procedures used for the incorporation of nickel metal into the different polymeric matrices will be described in the results and discussion section.

Determination of nickel loading into polycarboxylate materials

The amount of nickel dispersed into polycarboxylate films was determined using poly3-Ni(0) materials coated on carbon felt discs (11 mm diameter, 4 mm thick, 0.38 cm³), or on indium tin oxide (ITO) coated glass slides (1 cm²). Samples were digested at 100-130 °C in a mixture of concentrated H₂SO₄ + HNO₃. Nickel concentrations were determined by Induction Coupled Plasma measurements performed using a Thermo Jarell Ash (IRIS) spectrometer set up with argon plasma flow at 10 L h⁻¹, with auxiliary gas flow of 2 L h⁻¹, and at a power of 1.55 kW. Samples were aspirated at a flow of 2.2 mL min⁻¹ through a cyclonic nebulizer (Meinhart). Atomic emissions for Ni were determined at 221.64 nm and 231.60 nm. Fresh working calibration solutions were prepared by properly diluting commercial standards with double distilled water. Calibrations within the expected range (0-50 ppm) were obtained with six equally spaced concentrations.

Electrocatalytic hydrogenation procedure

Electrocatalytic hydrogenations were carried out in a H-shaped three-compartment cell. The carbon felt electrodes modified with nickel-polymer composite films were placed in the cathodic compartment filled with 50 mL of a deaerated equivolumic water-methanol solution containing 0.1 mol L⁻¹ NaCl + 0.1 mol L⁻¹ H₃BO₃ (initial pH 5.3). The potential was maintained at -1.2 V for several min (hydrogen evolution). The current was then fixed at 20 mA and the substrate (1 mmol) was added. The working potential stabilized at around -1 V in these experimental conditions. The reaction progress was followed by periodic

withdrawals. Samples were extracted with diethylether and analyzed by GC. The identification of products was based on GC comparison with authentic samples.

Results and Discussion

Deposition of nickel in polypyrrole-malonic acid (poly1) films

It is well established that the dianions of malonic acid and its 2-substituted derivatives form various complexes with nickel(II) cations. In particular the malonate anion forms rather stable monometallic NiL ($\log\beta_1 = 3.2$) and $[\text{Ni}(\text{L})_2]^{2-}$ ($\log\beta_2 = 4.9$) species ($\text{L} = \text{malonate}$).⁴² The complexation ability of poly1 towards transition metal cations such as Cu(II), Pb(II), Cd(II) and Hg(II) has already been demonstrated, as the precipitation of zerovalent metal particles in the polymer upon electroreduction of metal ions complexed into poly1 films.³⁴⁻³⁶

A typical cyclic voltammetry (CV) curve recorded at a carbon disc electrode in aqueous boric acid (0.1 mol L^{-1} , pH 5.5) containing NiSO_4 (1 mmol L^{-1}) and malonic acid (5 mmol L^{-1}) is shown in Figure 1A. The sharp increase in the cathodic current below -1.4 V is attributed to the reduction of nickel-malonate complexes leading to the precipitation of nickel on the electrode surface, concomitant with hydrogen evolution on the nickel-coated carbon electrode. It has been recently shown that malonate buffer allows efficient electrodeposition of nickel.⁴³ Boric acid has been used as electrolyte, since it is known to improve nickel deposition.⁴⁴ On the reverse scan, the large anodic wave observed at 1.6 V is due to nickel dissolution in the transpassivity region.⁴⁵ These observations are in agreement with similar findings obtained upon studying the electroreduction of nickel(II) in the presence of oxalate anions.³³

The effective coordination of nickel(II) into poly1 films soaked for a few minutes in 0.1 mol L^{-1} NiSO_4 (pH 5.5) was proved by CV experiments carried out in clean Na_2SO_4 electrolyte containing boric acid. The poly1 film has been over-oxidized by potentiostating the modified electrode at 1.1 V for 15 min in acetonitrile electrolyte, in order to obtain a voltammogram without the electroactivity of the polypyrrole backbone. A representative voltammogram is shown in Figure 1B. The C|poly1-Ni(II) modified electrode displays a wave corresponding to the reduction of the complexed nickel ions associated, in the reverse scan, with an anodic nickel metal dissolution peak (Figure 1B, curve a). The dissolution of the entrapped nickel particles is achieved entirely in one CV cycle and the second CV curve does not present any anodic peak (Figure 1B, curve b). To confirm the successful deposition of nickel metal in poly1 films, C|poly1 modified electrodes have been soaked for 15 min in aqueous NiSO_4 (pH 5.5), thoroughly rinsed

and reduced at -1.4 V in 0.1 mol L^{-1} Na_2SO_4 containing 0.1 mol L^{-1} H_3BO_3 . Then the anodic nickel metal dissolution was studied by CV experiments carried out in clean Na_2SO_4 electrolyte. Typical curves are shown in Figure 1C. Under these experimental conditions ($\Gamma_L = 9.5 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2}$, scan rate 0.1 V s^{-1}) the total dissolution of the metal requires two CV scans (Figure 1C, curves a-c).

The coordination of nickel(II) into poly1 films has been confirmed by FT-IR experiments, using films grown on a Pt foil (see the experimental section). The infrared spectrum of poly1 is characterized by two bands at 1733 and 1718 cm^{-1} (Figure 2A, curve a) assigned to the C=O stretching vibration of the malonic acid moieties. After immersion of the poly1 film for a few minutes in $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ NiSO_4 (pH 5.5) a new broad band appears around 1585 cm^{-1} attributed to the OCO vibrations modes in nickel-malonate complexes (Figure 2A, curve b). A similar band was observed at 1578 cm^{-1} in the spectrum of a poly[Ni(II)-dicarboxylate] film.⁴⁶ Full complexation of poly1 was readily obtained when the concentration of Ni^{2+} cations in the accumulation solution was increased up to $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$. The absorption bands corresponding to the free malonic acid groups are no longer observed and the spectrum present an intense band at 1570 cm^{-1} attributed to nickel-malonate complexes (Figure 2A, curve c). These results show that the efficient complexation of nickel in poly1 films requires the use of a rather high concentration of nickel cations ($10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$) and a weakly acidic media (pH 5.5).

Deposition of nickel in polypyrrole-succinic acid (poly2) films

Polysuccinic acid-nickel composite electrode materials have been synthesized following the same procedure, as described above for polymalonic acid-based composites. The electrochemical behavior of the pyrrole-succinic acid (monomer 2; scheme 1) in $\text{CH}_3\text{CN} + 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ TBAP is very similar to that found for monomer 1. CV curves exhibit the regular irreversible oxidation peak (E_{pa} ca. 1 V vs $\text{Ag}|\text{Ag}^+$ 0.01 mol L^{-1}) systematically observed with N-substituted pyrroles, and an irreversible reduction peak (E_{pc} ca. -1.2 V on Pt) attributed to the reduction of the protons of the carboxylic acid groups. Poly2 films can be grown on platinum and carbon electrodes by cycling over the -0.4 V to 0.9 V potential range, or by controlled-potential oxidation at 0.85 V ($\text{Ag}|\text{Ag}^+$ 0.01 mol L^{-1}). Films with apparent surface coverage (Γ_L) around $10^{-7} \text{ mol cm}^{-2}$ could be obtained with polymerization yields above 50%.

The complexation ability of succinic acid towards transition metal cations is weaker than that of malonic acid. In particular, it is known that succinic acid forms with nickel(II) a NiL complex characterized by a lower complexation constant ($\log\beta_1 = 1.6$) than the corresponding

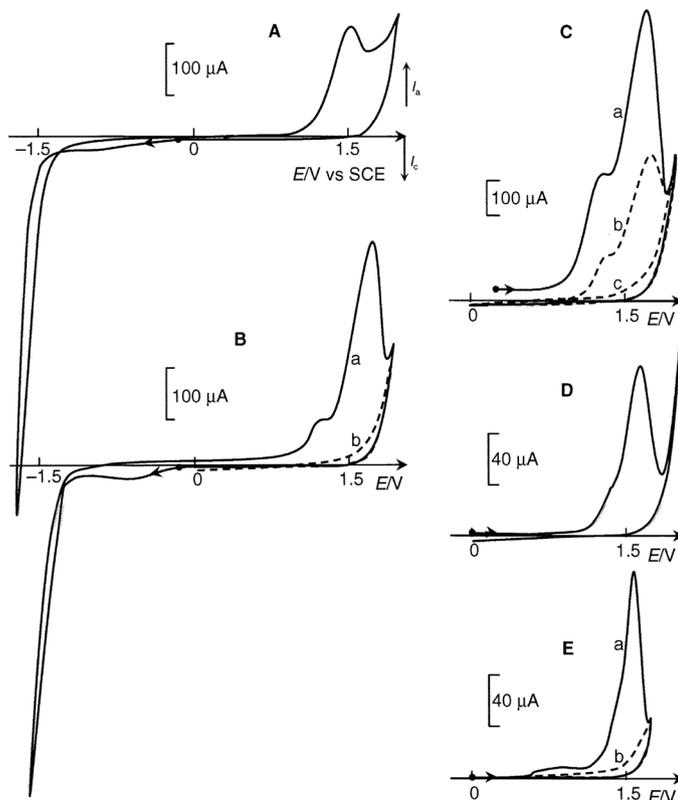


Figure 1. (A) Cyclic voltammogram recorded at a carbon disc electrode (3 mm diameter) in 0.1 mol L⁻¹ H₃BO₃ (pH 5.5) containing 1 mmol L⁻¹ NiSO₄ and 5 mmol L⁻¹ malonic acid; scan rate = 0.1 V s⁻¹. (B) Cyclic voltammograms in 0.1 mol L⁻¹ Na₂SO₄ (pH 5.5) at a C|poly1 modified electrode (3 mm in diameter, $\Gamma_L = 2.5 \times 10^{-7}$ mol cm⁻²) that has been immersed for 15 min in 0.1 mol L⁻¹ NiSO₄, pH 5.5; curve a: first scan 0 V → -1.6 V → +1.8 V; curve b (dashed line): second scan restricted to the range 0 to +1.8 V; scan rate = 0.1 V s⁻¹. (C) Anodic stripping wave in 0.1 mol L⁻¹ Na₂SO₄ + 0.1 mol L⁻¹ H₃BO₃ for nickel deposited in a poly1 film ($\Gamma_L = 9.5 \times 10^{-7}$ mol cm⁻²) soaked for 15 min in 0.1 mol L⁻¹ NiSO₄ (pH 5.5), then reduced at -1.4 V in clean 0.1 mol L⁻¹ Na₂SO₄ + 0.1 mol L⁻¹ H₃BO₃ (pH 5.3); curve a: 1st scan; curve b: 2nd scan; curve c: 3rd scan; scan rate = 0.1 V s⁻¹. (D) Anodic stripping wave in 0.1 mol L⁻¹ Na₂SO₄ + 0.1 mol L⁻¹ H₃BO₃ for nickel deposited in a poly2 film ($\Gamma_L = 10^{-7}$ mol cm⁻²) soaked for 30 min in 0.1 mol L⁻¹ NiSO₄ (pH 5.5), then reduced at -1.4 V in clean 0.1 mol L⁻¹ Na₂SO₄ + 0.1 mol L⁻¹ H₃BO₃, pH 5.2; scan rate = 0.01 V s⁻¹. (E) Anodic stripping wave in 0.1 mol L⁻¹ Na₂SO₄ for nickel deposited in a poly3 film ($\Gamma_L = 1.5 \times 10^{-8}$ mol cm⁻²) soaked for 30 min in 0.1 mol L⁻¹ NiSO₄ (pH 5.7), then reduced at -1.4 V in clean 0.1 mol L⁻¹ Na₂SO₄, pH 5.4; scan rate = 0.01 V s⁻¹; curve a: 1st scan; curve b: 2nd scan.

nickel-malonic acid complex ($\log\beta_1 = 3.2$).⁴² However, just as for C|poly1 film modified electrodes, the effective complexation of nickel(II) cations and the electroreductive deposition of nickel metal in poly2 films has been demonstrated following the same basic procedure. C|poly2 modified electrodes have been soaked in aqueous NiSO₄ (0.1 mol L⁻¹, pH 5.5), thoroughly rinsed and reduced at -1.4 V in 0.1 mol L⁻¹ Na₂SO₄ containing 0.1 mol L⁻¹ H₃BO₃. Then the anodic nickel metal dissolution was studied by CV in clean Na₂SO₄ + H₃BO₃ electrolyte. A typical curve, characterized by a strong nickel anodic stripping peak at 1.5 V is shown in Figure 1D. It confirms the successful deposition of nickel metal in poly2 films using the complexation-electroreduction procedure.

Deposition of nickel in polypyrrole-benzoic acid (poly3) films

The electrosynthesis of polypyrrole-benzoic acid (poly3) thin films, along with its cation-exchange properties,

have already been reported.⁴¹ The pK_a of poly3 has been found at 5.2. Its exchange capacity has been estimated at 4.5 molar equiv.kg⁻¹,⁴¹ which is comparable to common cation-exchange resins. The effective complexation of nickel(II) into poly3 films has been evidenced by FT-IR experiments. The infrared spectrum of a poly3 film is characterized by a band at 1713 cm⁻¹ (Figure 2B, curve a) assigned to the C=O stretching vibration of the benzoic acid moieties. After immersion of the poly3 film in 0.1 mol L⁻¹ NiSO₄, pH 7, this band is no longer observed and the spectrum presents two new bands at 1592 and 1540 cm⁻¹ attributed to nickel-carboxylate complexes (Figure 2B, curve b).

Firstly, nickel metal was dispersed in thin poly3 films by complexation and/or ion-exchange of nickel(II) cations, followed by an electrochemical reduction. The electroreductive deposition of Ni(0) in poly3 films was proved as follows. C|poly3 modified electrodes have been soaked for 30 min in aqueous NiSO₄ (0.1 mol L⁻¹, pH 5.7),

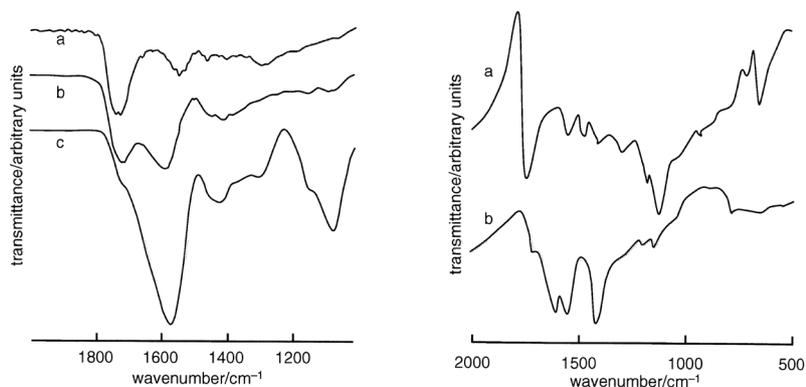


Figure 2. (A) FT-IR spectra of a poly1 film coated on Pt, before (curve a) and after soaking for 10 min in 10 mmol L⁻¹ (curve b) and 0.1 mol L⁻¹ (curve c) NiSO₄ (pH 5.5). (B) FT-IR spectra of a poly3 film before (curve a) and after (curve b) soaking in 0.1 mol L⁻¹ NiSO₄ (pH 7).

thoroughly rinsed and reduced at -1.4 V in 0.1 mol L⁻¹ Na₂SO₄. Then the anodic nickel metal dissolution was studied by CV in clean Na₂SO₄ electrolyte. A typical CV curve, characterized by an intense nickel anodic stripping peak at 1.5 V, is shown in figure 1E (curve a). The total dissolution of the metal is achieved in one CV scan (scan rate 10 mV s⁻¹), and the second CV curve does not show any anodic peaks (Figure 1E, curve b). As judged by the intensity of the stripping peaks in different experiments, we found that the incorporation of nickel in poly3 reached a maximum when the pH of the accumulation solution containing nickel(II) cations is around 6.

A nickel-polymer composite electrode material has also been synthesized by incorporation, by ion-exchange, of cationic nickel-ethylenediamine complexes in deprotonated poly3 films, followed by the electrochemical reduction of these complexes to nickel metal. The literature data concerning the electroreduction of nickel(II) ethylenediamine complexes are scarce and controversial.⁴⁷ However, it has been shown that ethylenediamine can dramatically increase nickel electrodeposition.⁴⁸

Ethylenediamine (denoted en) and nickel(II) form rather stable species as Ni(en)²⁺ ($\log\beta_1 = 7.4$), Ni(en)₂²⁺ ($\log\beta_2 = 13.5$), and Ni(en)₃²⁺ ($\log\beta_3 = 17.7$) complexes.⁴² The efficiency of the complexation process depends on the pH, since protonation of ethylenediamine and precipitation of nickel hydroxide ($\log\beta_{\text{OH}} = 4.6$) can compete with the formation of Ni-en complexes. With the help of these stability constants determined with a method similar to that already used for other chelate complexes of nickel(II),³³ one can calculate the distribution diagram for the nickel-ethylenediamine system which shows that the Ni(en)₃²⁺ complex predominate in solution for pH values around 7.

A typical voltammogram obtained with tris(ethylenediamine)nickel(II) (1 mmol L⁻¹) in Na₂SO₄ electrolyte containing boric acid (pH 7) is shown in Figure 3A. The reduction of the complex is characterized by a sharp

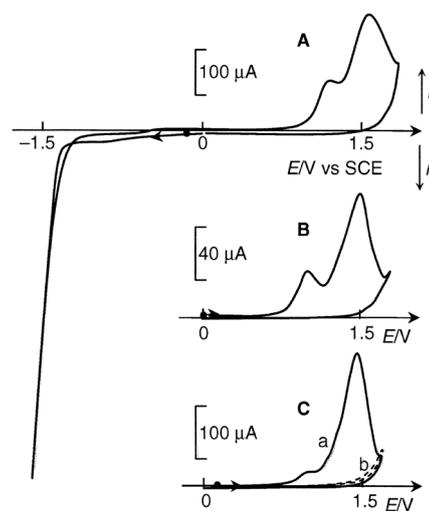


Figure 3. (A) Cyclic voltammety curve for 1 mmol L⁻¹ Ni(en)₃²⁺ recorded at a carbon disc electrode (3 mm diameter) in 0.1 mol L⁻¹ Na₂SO₄ + 0.1 mol L⁻¹ H₃BO₃ (pH 7); scan rate = 0.1 V s⁻¹. (B) Nickel anodic stripping wave in clean 0.1 mol L⁻¹ Na₂SO₄ electrolyte, following metal deposition by reduction at -1.5 V (charge passed 6 mC) in the same solution as in 3A; scan rate = 0.01 V s⁻¹. (C) Nickel metal anodic stripping wave in clean 0.1 mol L⁻¹ Na₂SO₄ for nickel deposited in a poly3 film ($\Gamma_L = 1.3 \times 10^{-7}$ mol cm⁻²) soaked for 30 min in 10 mmol L⁻¹ Ni(en)₃²⁺, then rinsed and reduced at -1.4 V in clean Na₂SO₄ + H₃BO₃ electrolyte; curve a: 1st scan; curve b: 2nd scan; scan rate = 0.01 V s⁻¹.

increase in the cathodic current below -1.4 V, which can be attributed to nickel deposition concomitant with hydrogen evolution on nickel. On the reverse scan, the strong anodic peak at 1.6 V is attributed to nickel dissolution in the transpassivity region.⁴⁵ Larger stripping currents were observed when boric acid is present in the electrolyte. The electrodeposition of nickel onto the carbon electrode surface was performed by reduction at -1.5 V in a solution of Ni(en)₃²⁺ (1 mmol L⁻¹) in 0.1 mol L⁻¹ Na₂SO₄ + 0.1 mol L⁻¹ H₃BO₃ (pH 7). The amount of electroprecipitated metal was estimated from the charge recorded under the anodic stripping wave. A typical result is presented in Figure 3B. Comparison with the charge consumed during the reduction at -1.5 V of the nickel-ethylenediamine complex to nickel

metal suggests that this process is not quantitative. For example, stripping charges of 5.1 mC (Figure 3B) and 6.0 mC were measured when the deposition charges were 6 mC and 12 mC, respectively. The difference may be explained as a result of the cathodic charge being partly consumed for hydrogen evolution.

Nickel metal was precipitated into poly**3** films *via* incorporation, by ion-exchange, of cationic Ni-en complexes, followed by their electrochemical reduction. Typically, a C|poly**3** electrode was soaked for 30 min in a 10 mmol L⁻¹ Ni(en)₃²⁺ solution, thoroughly rinsed with water, then reduced at -1.4 V in 0.1 mol L⁻¹ Na₂SO₄ + 0.1 mol L⁻¹ H₃BO₃. The effective precipitation of nickel metal into the polymer was demonstrated from anodic stripping experiments. Figure 3C (curve a) shows a representative nickel stripping wave recorded in clean Na₂SO₄ electrolyte. In these experimental conditions, total dissolution of the metal is achieved in a single CV scan (scan rate 10 mV s⁻¹), and the second CV curve does not show any anodic peaks (Figure 3C, curve b).

Estimation of nickel concentration into polymer films

Attempts have been made to estimate the amount of nickel electrodeposited in polymer films from the charge involved in the nickel anodic stripping. We found however that the incorporation ratios (defined as the amount of incorporated nickel on the amount of carboxylic acid sites in the film) measured this way were well over 100% (up to 1000%). Such over-estimation of the metal loading is not surprising since the charge consumed at the high potential value required to achieve metal stripping, most likely includes other contributions such as from the irreversible oxidation of the carboxylate groups grafted on the polymer, and the over-oxidation of the polypyrrole matrix.

Additional experiments were conducted to obtain a better estimation of the nickel loading into the polycarboxylate films. For this purpose nickel was precipitated in poly**3** films coated onto carbon felt or indium tin oxide (ITO) electrodes, by complexation of nickel(II) cations followed by their electroreduction. After digestion of the samples in boiling H₂SO₄ + HNO₃, nickel concentrations were determined by ICP measurements (see experimental).

Firstly, three poly**3** films were grown on ITO electrodes (area *ca.* 1 cm²) in a 8 × 10⁻³ mol L⁻¹ solution of monomer **3** in CH₃CN electrolyte, by oxidative electropolymerization at 0.85 V (charge passed 60 mC; polymerization yields were in the 85 to 95% range). Nickel was precipitated in the polymer films using the experimental conditions previously described above (0.1 mol L⁻¹ NiSO₄, pH 5.7). The amount of carboxylic acid groups contained in the

films, determined from the integration of the charge under the polypyrrole oxidation wave, was in the 0.22 to 0.26 μmol range. The amounts of nickel in the poly**3** films, determined from ICP measurements, were in the 9 to 23 μg range, *i.e.* 0.15 to 0.39 μmol. In spite of the rather scattered values found, these results show that the nickel incorporation ratio in poly**3** films is surprisingly high, *i.e.* 150 to 300%, taking into account that to the maximum one Ni²⁺ cation can be bound to two carboxylate moieties in the polymer during the accumulation step. Since the polymerization yields were rather high (85-95%) in these experimental conditions, one can reasonably assume that the conductivity of the polypyrrole films synthesized in these experimental conditions is important. Therefore the nickel incorporation ratios found over 100% cannot be explained by an underestimation of the amount of pyrrole units, and thus of the amount of carboxylic acid groups in the films, due to a wrong calculation from the integration of the polypyrrole oxidation wave. The high nickel incorporation ratios could thus be due to the formation in the polymer of 1:1 Ni-carboxylate complexes. Moreover, in addition to strong ion binding with the polycarboxylate material, binding could also exist between the nickel cations and the nitrogen atoms from pyrrole groups, possibly leading to the formation of molecular complexes. Additional interactions between transition metal cations and nitrogen atoms have been assumed in the case of carboxylic acid-based copolymer containing nitrogenous functional groups.⁴⁹ Finally cation-π interactions, which are recognized to be among the strongest of noncovalent binding forces,⁵⁰ could be responsible in part of additional interactions between nickel cations and the polypyrrolic matrix, and thus to increased nickel incorporation ratios.

Similar experiments have been conducted using a series of Ni-poly**3** samples coated onto carbon felt disc electrodes (11 mm diameter, 4 mm thick) in the same experimental conditions as above. Using polymerization charges of charge of 1 or 2 C, film containing between 4.9 and 9.4 μmol of carboxylic acid groups have been obtained. After precipitation of nickel in these films, followed by digestion of the samples in boiling acids, ICP measurements have shown that the amount of nickel varied from 1.4 to 3.8 μmol (around 0.08 to 0.22 mg) per μmol of carboxylic acid units. In a separate experiment carried out with a sample in which no nickel has not been incorporated, we found that the amount of nickel in the solution after digestion of the sample was negligible, demonstrating that the carbon felt was not contaminated by nickel species. These results show that the nickel incorporation ratio in poly**3** films coated on carbon felt is more than twice (280 to 760%) what was measured in Ni-polymer composites

coated on ITO electrodes. It is well established that carbon materials, including carbon fibers, bear some reasonable population of carboxylic acid groups on their surfaces.⁵¹ These additional carboxylate sites could be responsible for an increased metal ions binding capacity of the polymer-coated on carbon felt material.

Although limited to the study of Ni-poly $\mathbf{3}$ composites, these results served to roughly estimate the nickel loading (typically 20 to 40 mg) in the different large size nickel-polymer film modified carbon felt electrodes, used in the course of the electrocatalytic hydrogenation experiments described in the following section.

Electrocatalytic hydrogenation at the different modified electrodes

ECH at Ni-poly $\mathbf{1}$ cathodes

The electrocatalytic hydrogenation (ECH) of 2-cyclohexenone to cyclohexanone and cyclohexanol was chosen to estimate the catalytic activity of the poly $\mathbf{1}$ -nickel electrode material. The results obtained in the course of a series of experiments conducted at different C|poly $\mathbf{1}$ -Ni(0) cathodes are summarized in Table 1. Electrocatalytic hydrogenations (ECH) were performed in water-methanol solutions containing 2-cyclohexenone (1 mmol), in the conditions developed by Lessard and co-workers⁵² for reductions with Raney nickel-based electrodes (see experimental).

A carbon felt electrode modified with a poly $\mathbf{1}$ film (2.5×10^{-5} mol of malonic acid units) was firstly soaked for 30 min in a $0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ NiSO}_4$ aqueous solution, then reduced at -1.4 V in clean $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_3\text{BO}_3$ electrolyte. In this case, pHs of the accumulation and reduction solutions were adjusted to 3 by adding diluted sulfuric acid. The complexation-electroreduction procedure was repeated once to increase nickel loading in the polymer film affording electrode A, which was then used in the ECH of 2-cyclohexenone (Table 1, entry 1).

As expected with a nickel-based cathode,⁵³ the carbon-carbon double bond of the conjugated enone was more easily hydrogenated than the carbonyl group to give cyclohexanone, and the presence of 2-cyclohexenol was not detected in the reaction mixture. However cyclohexanone could be further reduced and a small amount of cyclohexanol (8%) was obtained after the consumption of 4 electrons per molecule of substrate (entry 1).

A significant improvement of the catalytic activity was observed with cathode B, prepared by increasing the amount of nickel loading in electrode A upon repeating twice the metal deposition procedure. Cathode B was then used in a series of ECH experiments (Table 1, entries 2-7). The

Table 1. ECH of 2-cyclohexenone at C|poly $\mathbf{1}$ -Ni(0) cathodes^a

Entry	Cathode ^b	Products	Product yield ^c / %	Total current efficiency ^d / %
1	A ^e (1 st ECH)	cyclohexanone cyclohexanol	55 8	35
2	B ^f (1 st ECH)	cyclohexanone cyclohexanol	35 45	62
3	B ^f (2 nd ECH)	cyclohexanone cyclohexanol	29 52	66
4	B ^f (3 rd ECH)	cyclohexanone cyclohexanol	37 37	55
5	B ^f (4 th ECH)	cyclohexanone cyclohexanol	36 39	57
6	B ^f (5 th ECH)	cyclohexanone cyclohexanol	37 39	57
7	B ^f (6 th ECH)	cyclohexanone cyclohexanol	64 16	48
8	C ^g (2 nd ECH)	cyclohexanone cyclohexanol	33 53	69

^aCarried out in 50 mL of water-methanol equimolar mixtures containing $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl} + 0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_3\text{BO}_3$ (initial pH 5.3) and 1 mmol of cyclohexenone; electrolysis current 20 mA ($-0.9 \text{ V} < E_{\text{app}} < -1.0 \text{ V}$). ^b $20 \times 25 \times 4 \text{ mm}$ modified carbon felt electrodes containing *ca.* 2.5×10^{-5} mol of malonic acid units. ^cGC yield, measured after the consumption of 4 electrons per molecule of 2-cyclohexenone. ^dCalculated taking into account that reduction of 2-cyclohexenone to cyclohexanone and cyclohexanol requires 2 and 4 electrons, respectively. ^eNickel deposition by complexation for 30 min in $0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ NiSO}_4$ (pH 3), then reduction at -1.4 V in clean $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_3\text{BO}_3$ (pH 3); the nickel deposition procedure was performed twice. ^fElectrode B is electrode A in which two additional incorporations of Ni(0) has been performed in the same conditions. ^gElectrode C was prepared as electrode A in solutions of pH 5, and using a higher concentration of Ni^{2+} (0.1 mol L^{-1}) in the accumulation solution.

increase of nickel loading led to a significant improvement in the total current efficiency, calculated at a given charge of 4 F mol^{-1} and setting the electrolysis current at 20 mA, from 35% (electrode A; entry 1) to 55-66% (electrode B; entries 2-6). Furthermore, with electrode B the cyclohexanol yield was increased up to 52% (Table 1, entry 3).

An important feature of the C|poly $\mathbf{1}$ -Ni(0) modified electrode is its rather good operational stability, which was tested during the hydrogenation of several samples of 2-cyclohexanone on the cathode B (Table 1, entries 2-7). The current efficiency remained almost the same (current yields ranging from 55% to 66%) during the first five successive ECHs (entries 2-6), but a significant decrease in the catalytic activity was observed from the 6th electrolysis. In this last experiment, the total current yield remained rather good (48%), but the yield of cyclohexanol decreased down to 16% (Table 1, entry 7; measured after the consumption of 4 electrons *per* molecule of substrate), showing that the cathode has lost some catalytic activity after 6 electrolyses.

FT-IR experiments have shown that an optimized complexation of nickel in poly1 films was achieved at high nickel concentration (0.1 mol L⁻¹) and a weakly acidic media (pH 5.5). An ECH experiment has confirmed that these accumulation conditions allowed obtaining a more efficient incorporation of nickel metal in poly1 films. As a matter of fact, the catalytic efficiency of a cathode synthesized in these experimental conditions, using only two accumulation-electroreduction steps (electrode C, entry 8), turned out to be slightly better than that of electrode B prepared using a 0.01 mol L⁻¹ NiSO₄ solution of pH 3 and four accumulation-electroreduction procedures. Very similar current efficiency and yields were obtained with these different cathodes, as shown by the comparison of the results summarized in entry 3 (2nd ECH onto electrode B) and entry 8 (2nd ECH onto electrode C).

Comparison with results reported in the literature for the hydrogenation in aqueous electrolytes of 2-cyclohexenone shows that the catalytic activity of poly1-Ni(0) modified electrodes compare well with that of other nickel-based electrode materials,^{33,52,53} in spite of the rather small amount of nickel contained in the polymer films. As a matter of fact, on the basis of the estimation made for nickel concentration into polycarboxylate films coated onto carbon felt (at most 0.22 mg of nickel *per* μmol of carboxylic acid groups in the films), the amount of nickel metal electrodeposited in poly1 films (2.5 × 10⁻⁵ mol of malonic acid units) could be roughly estimated to a few mg, *i.e.* at most 22 mg (electrodes A and C: two incorporations of nickel) or 44 mg (electrode B four incorporations of nickel).

Moreover, the cathodes synthesized by electroreduction of nickel ions complexed into polycarboxylate films are characterized by a significant improvement of the operational stability, as compared to cathodes prepared by electroreduction of anionic nickel-oxalate complexes incorporated by ion-exchange in cationic polymer films, which lost most of their catalytic activity after only one use.³³ This behavior was attributed to the aggregation of nickel particles to form particles of larger size, leading to a decrease of the specific area of metal available for substrate absorption and hydrogenation. The synthesis of the poly1-Ni(0) material is performed by electroreduction of metal complexes covalently bound to the polymer matrix. This procedure can thus limit the diffusion of metal species during the electroreduction process, giving rise to a more uniform dispersion of metal throughout the polymer film, which, in turn, may lead to larger specific areas of the catalyst. Moreover, the complexing polymer can work as a stabilizer to prevent metal particles from aggregation,⁹ which can also explain the better stability of poly1-based cathodes.

ECH at Ni-poly2 and Ni-poly3 cathodes

The electrocatalytic hydrogenation of 2-cyclohexenone was also studied at C|poly2-Ni(0) and C|poly3-Ni(0) cathodes. The main results are summarized in Table 2.

Table 2. ECH of 2-cyclohexenone at C|poly2-Ni(0) and C|poly3-Ni(0) cathodes^a

Entry	Cathode ^b	Products	Product yield ^c / %	Current efficiency ^d / %
1	poly2-Ni(0) ^e (2 nd ECH)	cyclohexanone cyclohexanol	43 57	78
2	poly2-Ni(0) ^e (5 th ECH)	cyclohexanone cyclohexanol	66 32	65
3	poly3-Ni(0) ^f (1 st ECH)	cyclohexanone cyclohexanol	42 55	76
4	poly3-Ni(0) ^f (2 nd ECH)	cyclohexanone cyclohexanol	36 64	82

^aCarried out in the experimental conditions described in Table 1, note a.

^b20 × 25 × 4 mm modified carbon felt electrodes. ^cGC yield, measured after the consumption of 4 electrons per molecule of 2-cyclohexenone.

^dCalculated taking into account that reduction of 2-cyclohexenone to cyclohexanone and cyclohexanol requires 2 and 4 electrons, respectively.

^eNickel deposition by complexation (30 min in 0.1 mol L⁻¹ NiSO₄, pH 5)-reduction (-1.4 V in 0.1 mol L⁻¹ Na₂SO₄ + 0.1 mol L⁻¹ H₃BO₃, pH 5) in a poly2 film containing *ca.* 1.8 × 10⁻⁵ mol of succinic acid units; this procedure was performed twice. ^fNickel deposition by complexation (30 min in 0.01 mol L⁻¹ NiSO₄, pH 7)-reduction (-1.5 V in 0.1 mol L⁻¹ Na₂SO₄ + 0.1 mol L⁻¹ H₃BO₃, pH 5.5) in a poly3 film containing *ca.* 3.2 × 10⁻⁵ mol of benzoic acid units; this procedure was performed twice.

The poly(pyrrole-succinic acid)-nickel electrode material shows a catalytic activity very similar to that observed at poly(pyrrole-malonic acid)-Ni(0) film modified electrodes. For example, current efficiencies and cyclohexanol yields obtained using a C|poly2-Ni(0) electrode (Table 2, entry 1) compare well with that obtained at a C|poly1-Ni(0) cathode synthesized in similar experimental conditions (see for example Table 1, entry 8). Moreover, the poly2-nickel electrode material appeared rather stable. As an example, results obtained in the course of the 5th ECH of a sample of 2-cyclohexenone at a C|poly2-Ni(0) cathode show that the current yield remained high (65%; 5th ECH: Table 2, entry 2), in spite of a significant decrease in the cyclohexanol yield from 57% (2nd ECH; entry 1) to 32% (5th ECH; entry 2). These results are very close to those obtained at a similar C|poly1-Ni(0) cathode (see for example Table 1, entry 6).

2-Cyclohexenone was also readily hydrogenated at C|poly3-Ni(0) cathodes synthesized by complexation in 0.01 mol L⁻¹ NiSO₄ (pH 7), followed by reduction at -1.5 V in clean 0.1 mol L⁻¹ Na₂SO₄ + 0.1 mol L⁻¹ H₃BO₃ (pH 5.5), these electrodes giving even better current efficiencies (around 80%) and cyclohexanol yields (around 60%) than poly1 and poly2-based materials (see Table 2, entries 3 and 4). These observations confirm that the complexing

properties of the polybenzoic acid matrix are high enough to allow synthesizing active nickel-polymer composite electrode materials.

The good catalytic activity of nickel-polybenzoic acid material synthesized this way was confirmed by the results obtained in the course of the ECH of cyclohexanone (Table 3) at C|poly2-Ni(0) and C|poly3-Ni(0) cathodes synthesized in similar conditions (2 incorporations of nickel, using an accumulation solution in 0.01 mol L⁻¹ NiSO₄). Cyclohexanol was produced with the highest yield and best current efficiency (86% and 43%, respectively, measured after the consumption of 4 electrons per molecule of cyclohexanone) at the C|poly3-Ni(0) cathode (Table 3, entry 3). In the same experimental conditions C|poly2-Ni(0) gave lower product and current yields (64% and 32%, respectively; Table 3, entry 1). However, the catalytic activity of poly2-based electrode materials was largely improved upon increasing the nickel loading. As a matter of fact, a poly2 film in which the incorporation of nickel was completed four times allowed hydrogenating cyclohexanone with a good current efficiency (67% measured when two electrons per molecule have been passed; Table 3, entry 2).

Table 3. ECH of cyclohexanone at C|poly2-Ni(0) and C|poly3-Ni(0) cathodes^a

Entry	Cathode ^b	Consumed current / electron <i>per</i> molecule	Product yield ^c / %	Current efficiency / %
1	poly2-Ni(0) ^d	2	30	30
		4	64	32
2	poly2-Ni(0) ^e	2	67	67
		4	86	43
3	poly3-Ni(0) ^f	2	56	56
		4	86	43
4	poly3-Ni(0) ^g (1 st ECH)	2	14	14
		3	18	12
5	poly3-Ni(0) ^g (2 nd ECH)	2	06	06
		4	09	06

^aCarried out in the experimental conditions described in Table 1, note a. ^b20 × 25 × 4 mm modified carbon felt electrodes. ^cCyclohexanol GC yield. ^dNickel deposition by complexation (30 min in 10 mmol L⁻¹ NiSO₄, pH 5)-reduction (-1.4 V in 0.1 mol L⁻¹ Na₂SO₄ + 0.1 mol L⁻¹ H₃BO₃, pH 5) in a poly2 film containing *ca.* 1.8 × 10⁻⁵ mol of succinic acid units; this procedure was performed twice. ^eElectrode used in entry 1, in which two additional incorporations of Ni(0) have been performed in the same conditions as described in note d. ^fNickel deposition by complexation (30 min in 10 mmol L⁻¹ NiSO₄, pH 7)-reduction (-1.5 V in 0.1 mol L⁻¹ Na₂SO₄ + 0.1 mol L⁻¹ H₃BO₃, pH 5.5) in a poly3 film containing *ca.* 3.2 × 10⁻⁵ mol of benzoic acid units; the procedure was performed twice. ^gNickel deposition by ion-exchange (30 min in 10 mmol L⁻¹ tris(ethylenediamine)nickel(II) complex, pH 8.6), then reduction (-1.4 V in 0.1 mol L⁻¹ H₃BO₃), in a poly3 film containing *ca.* 2.2 × 10⁻⁵ mol of benzoic acid units; this procedure was performed twice.

In contrast, modified electrodes prepared by dispersion of nickel metal in poly3 films by ion-exchange with

of tris(ethylenediamine)nickel(II), followed by the electroreductive reduction of the incorporated complex species, are characterized by very poor catalytic activity and stability. With these cathodes, the best current yields for the hydrogenation of cyclohexanone were in the range of 10% to 15%. A typical result is presented in Table 3 (entry 4). Moreover, a large decrease of its catalytic efficiency was observed from the second ECH attempt (Table 3, entry 5).

All these observations were confirmed by results obtained in the course of the ECH of acetophenone under the same experimental conditions as those used with the other substrates. A series of experiments was performed at C|poly2-Ni(0) and C|poly3-Ni(0) cathodes synthesized with polymer films of similar size, containing 1.7-1.8 × 10⁻⁵ mol of succinic or benzoic acid units, and in which increasing amounts of nickel have been incorporated by repeating the complexation-electroreduction procedure. The current and product yields for the formation of 1-phenylethanol have been measured after the consumption of 2 electrons per molecules of acetophenone. The overall tendency is described as follows. The best results were obtained using C|poly2-Ni(0) and C|poly3-Ni(0) cathodes in which nickel metal was dispersed by performing four to six times the complexation-electroreduction procedure. The amounts of nickel electrodeposited in the different polymer films could be roughly estimated at most between 16 and 24 mg (see above). 1-Phenylethanol was produced at poly2-Ni(0) and poly3-Ni(0) cathodes in good yields and with rather good current efficiencies at freshly prepared electrodes (70-75% and 65-68%, respectively, measured after the consumption of 2 electrons per molecule of acetophenone). However with both electrode materials the yields decreased down to *ca.* 60% for the second use.

In addition, we found that the ECH of acetophenone at a poly3-Ni(0) film synthesized by ion-exchange and electroreduction of a nickel-ethylenediamine complex gave poor results. At a given charge of 2 F mol⁻¹, the maximum amount of 1-phenylethanol was found to be 14%. This last observation confirms the very low catalytic efficiency of nickel-based cathodes elaborated following this procedure, as compared to nickel-polymer composites synthesized by electroreduction of nickel complexes covalently bound to the polymer matrix.

Conclusions

In this work, different methods providing an effective dispersion of nickel particles into various electrogenerated functionalized polypyrrole were investigated, mainly by electroreduction of nickel(II) cations complexed into poly(pyrrole-carboxylate) films, and also by

electroreduction of cationic nickel(II)-ethylenediamine complexes incorporated into polymer films through a cation-exchange process. The electrocatalytic activity and the operational stability of various composite electrode materials have been evaluated in the course of the electrocatalytic hydrogenation of ketones and enones in aqueous media. The main result is that cathodes synthesized by the electroreduction of nickel(II) ions complexed into polycarboxylate films are characterized by a higher catalytic activity and a significant improvement of the operational stability, as compared to cathodes prepared by electroreduction of nickel(II) complexes incorporated by ion-exchange into functionalized polymer films. These features could be explained by the limited diffusion of metal species in the course of the electroreduction of metal complexes covalently bound to the polymer matrix, leading to a more uniform dispersion of metal throughout the polymer film and thus increasing the specific area of the catalyst. Moreover, the complexing polycarboxylate matrix may act as a stabilizer to prevent metal particles from aggregation, which can also be responsible of the better operational stability observed for these cathodes.

Work is now in progress to manipulate the catalytic properties of the nanocomposites through the interaction of the nickel surface with functional groups of the polymer. One of our main objectives is to achieve enantioselective electrocatalytic hydrogenation with nickel-based cathodes synthesized using polymer films containing optically active polycarboxylate ligands.

Acknowledgments

Authors are thankful to CMEP (Comité Mixte d'Evaluation et de Prospective de la Coopération Interuniversitaire Franco-Algérienne; projet 03 MDU 575) for financial support.

References

- Bönnemann, H.; Richards, R. M.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2455.
- Rao, C. N. R.; Cheetham, A. K.; *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2887.
- Daniel, M.-C.; Astruc, D.; *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 293.
- Aiken III, J. D.; Finke, R. G.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, *145*, 1.
- Raimondi, F.; Scherer, G. G.; Kötz, R.; Wokaun, A.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 2190.
- Welsh, C. M.; Compton, R. A.; *Anal. Bioanal. Chem.* **2006**, *384*, 601.
- El-Sayed, M. A.; *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 257.
- Drechsler, U.; Erdogan, B.; Rotello, V. M.; *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 5571.
- Sergeev, G. B.; Petrukhina, M. A.; *Prog. Solid State Chem.* **1996**, *24*, 183.
- Králík, M.; Biffis, A.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, *177*, 113.
- Shenar, R.; Norsten, T. B.; Rotello, M. V.; *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 657.
- Sih, B. C.; Wolf, M. O.; *Chem. Commun.* **2005**, 3375.
- Hepel, M.; *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, 124.
- Gangopadhyay, R.; De, A.; *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 608.
- Reetz, M. T.; Helbig, W.; *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7401.
- Malinauskas, A.; *Synth. Met.* **1999**, *107*, 75.
- Lamy, C.; Leger, J.-M.; *Catalysis and Electrocatalysis at Nanoparticles Surfaces*, Wieckowski, A.; Savinova, E. R.; Vayenas, C. G., eds.; Marcel Dekker: New York, 2003.
- Tourillon, G.; Dartyge, E.; Dexpert, H.; Fontaine, A.; Jucha, A.; Lagarde, P.; Sayers, D. E.; *J. Electroanal. Chem.* **1984**, *178*, 357.
- Lee, J. Y.; Tan T.-C.; *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *137*, 1402.
- Nichols, R. J.; Shroer, D.; Meyer, H.; *Electrochim. Acta* **1995**, *40*, 1479.
- Abrantes, L. M.; Correia, J. P.; *Electrochim. Acta* **1996**, *41*, 1747.
- Guascito, M. R.; Boffi, P.; Malitesta, C.; Sabbatini, L.; Zambonin, P. G.; *Mater. Chem. Phys.* **1996**, *44*, 17.
- Cioffi, N.; Torsi, L.; Losito, I.; Di Franco, C.; De Bari I.; Chiavarone, L.; Scamarcio, G.; Tsakova, V.; Sabbatini, L.; Zambonin, P. G.; *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 1434.
- Abrantes, L. M.; Correia, J. P.; *Surf. Coat. Technol.* **1998**, *107*, 142.
- Abrantes, L. M.; Correia, J. P.; *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 4179.
- Navarro-Flores, E.; Omanovic, S.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, *242*, 182.
- Haseko, Y.; Shrestha, N. K.; Teruyama, S.; Saji, T.; *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 4179.
- Venkatachalam, K.; Gavalas, V. G.; Xu, S.; De Leon, A. C.; Bhattacharya, D.; Bacahas, L. G.; *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2006**, *6*, 2408.
- Moutet, J.-C.; *Org. Prep. Proced. Int.* **1992**, *24*, 309.
- Chapuzet, J. M.; Lasia, A.; Lessard, J.; *Electrocatalysis*, Lipkowski, J.; Ross, P. N., eds.; Wiley-VCH: New York, 1998, p. 155.
- Jović, V. D.; Trišović, T.; Jović, B. M.; Vojnović, M.; *J. Electroanal. Chem.* **1996**, *408*, 149.
- Zouaoui, A.; Stephan, O.; Carrier, M.; Moutet, J.-C.; *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *474*, 113.
- Zouaoui, A.; Stephan, O.; Ourari, A.; Moutet, J.-C.; *Electrochim. Acta* **2000**, *46*, 49.
- Zouaoui, A.; Moutet, J.-C.; *Electrochim. Acta* **2001**, *46*, 4035.

35. Heitzmann, M.; Brovelli, F.; Basaez, L.; Bucher, C.; Limosin, D.; Pereira, E.; Rivas, B. L.; Royal, G.; Saint-Aman, E.; Moutet, J.-C.; *Electroanalysis* **2005**, *17*, 1970.
36. Heitzmann, M.; Bucher, C.; Moutet, J.-C.; Pereira, E.; Rivas, B. L.; Royal, G.; Saint-Aman, E.; *J. Electroanal. Chem.* **2007**, *610*, 147.
37. Shiraishi, Y.; Nakayama, M.; Takagi, E.; Tominago, T.; Toshima, N.; *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *300*, 924, and references therein.
38. Deronzier, A.; Marques, M. J.; *J. Electroanal. Chem.* **1989**, *265*, 341.
39. Guzzo, P. R.; Miller, M. J.; *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 4862.
40. De Oliveira, I. M. F.; Moutet, J.-C.; Hamar-Thibault, S.; *J. Mater. Chem.* **1992**, *2*, 167.
41. Stephan, O.; Carrier, M.; Le Bail, M.; Deronzier, A.; Moutet, J.-C.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1995**, *91*, 1241.
42. Martell, A. E.; Smith, R. M.; *Critical Stability Constants*, Plenum Press: New York, 1977.
43. Gamburg, Y. D.; Grosheva, M. Y.; Biallozor, S.; Hass, M.; *Surf. Coat. Technol.* **2002**, *150*, 95.
44. Hoare, J. P.; *J. Electrochem. Soc.* **1987**, *134*, 3102.
45. Melendres, C. A.; Tani, B. S.; *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *137*, 1060.
46. Schwarzenbacher, G.; Naf, R.; Schitter, R.; Hummel, K.; *Synth. Met.* **1999**, *101*, 143.
47. Peganova, N. V.; Kravtsov, V. I.; Astakhova, R. K.; *Russ. J. Electrochem.* **2002**, *38*, 1461.
48. Harris, T. M.; Wilson, J. L.; Bleakley, M.; *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146*, 1461.
49. Pizarro, G. D. C.; Marambio, O. G.; Jeria-Orell, M.; Huerta, M. R.; Rodríguez, O. O.; Rivas, B. L.; Geckeler, K. E.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *105*, 2893.
50. Ma, J. C.; Dougherty, D. A.; *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1303.
51. Zielke, U.; Hüttinger, K. J.; Hoffman, W. P.; *Carbon* **1996**, *8*, 983.
52. Mahdavi, B.; Chambrion, P.; Binette, J.; Martel, E.; Lessard, J.; *Can. J. Chem.* **1995**, *73*, 846.
53. Yamada, Y.; Osa, T.; Matsue, T.; *Chem. Lett.* **1987**, 1611.

Received: December 23, 2008

Web Release Date: August 28, 2009

Résumé

Des synthèses de composites polymères-particules métalliques ont été effectuées par l'inclusion de particules métalliques du nickel dans des films de (pyrrole-carboxylate possédant les propriétés complexantes , grâce au groupement carboxylique (COOH) présent dans la structure monomère. Elle consiste à la complexation in situ des cations de nickel par le film de polymère suivi d'une électroréduction des complexes ainsi générés, pour précipiter le nickel dans le film de polymères sous forme de particules métalliques. L'activité électrocatalytique et la stabilité des différents composites ont été ensuite évaluées au cours de l'hydrogénation électrocatalytique des cétones et des énones en milieu aqueux. Les meilleurs résultats ont été obtenus en utilisant le nickel-composites polymères synthétisés par électroréduction de nickel (II) complexé dans les films de polycarboxylates, qui sont caractérisés par une grande activité catalytique et une bonne stabilité de fonctionnement.

Mots clés : électrodéposition, polypyrrole fonctionnalisé, hydrogénation electrocatalytique.

Abstract

Nickel-polymer composite electrode materials have been synthesized using various strategies, all comprising the electrochemical reduction of nickel (II) cations or complexes, incorporated by either ion-exchange or complexation into various poly (pyrrole-carboxylate) thin films coated by oxidative electropolymerization onto carbon electrodes. The electrocatalytic activity and the stability of the different composites have been then evaluated in the course of the electrocatalytic hydrogenation of ketones and enones in aqueous electrolytes. The best results were obtained using nickel-polymer composites synthesized by electroreduction of nickel (II) ions complexed into polycarboxylate films, which are characterized by a high catalytic activity and a good operational stability.

Keywords: functionalized polypyrrole, electrodeposition, polymer-metal, nickel, electrocatalytic hydrogenation.

ملخص

هذا البحث خصص لتحضير انواع جديدة من الالكترودات مغطاة بطبقة رقيقة من افلام البولوي بيرول كربوكسيلات وتحتوي على ميكروذرات من النيكل المعدني ذات خواص تحفيزية ودراسة استقرارها و استعمالها في هدرجة الجزيئات العضوية. تحضير هذا النوع من الالكترودات يتم بوضع طبقة من الملمر بواسطة الاكسدة الكهروكيميائية للمونومير بيرول حمض البنزويك او السيكسينيك او المانوليك في وسط عضوي. ثم ادخال ميكرو ذرات من النيكل المعدني في الفيلم حيث يتكون معقدات عند غمس الالكترودات المغطاة بطبقة رقيقة من افلام البولوي بيرول كربوكسيلات في محلول مائي من ايونات النيكل. و بعد ارجاعها يترسب النيكل على شكل ميكروذرات معدنية داخل الفيلم.

بتطبيق هذا النوع من المواد في الهدرجة الكهروكيميائية للسيتونات اثنتنت نجاعتها و استقرارها

كلمات مفتاحية: البولوي بيرول، الهدرجة الكهروكيميائية