

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGEMENT SUPRIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF

MEMOIRE

Présenté à la Faculté des Technologie
Département de Génie Des Procédés
Pour L'Obtention du Diplôme de

MAGISTER

Option: Génie Electrochimique
Par

HELLAL NORA

Thème

Préparation des matériaux d'électrode par le dépôt de
films de polymère conducteur ou non contenant des
ligands organiques.

Soutenu le : 11/12/2011.

Devant le Jury

PRESIDENT	M ^r L. Zeroual	Professeur	UFA. SETIF
RAPORTEUR	M ^r A. Ourari	Professeur	UFA. SETIF
EXAMINATEUR	M ^r F. Naamoune	Professeur	UFA. SETIF
EXAMINATEUR	M ^r M. Bourouina	Docteur	U.A.M. BEJAIA

REMERCIEMENTS

*Cette thèse a été effectuée au sein du Laboratoire d'Electrochimie, d'Ingénierie Moléculaire et de Catalyse Redox (LEIMCR), Département de Génies Des Procédés, Facultés Des Sciences de L'ingénieur Université Ferhat Abbas Sétif, sous la direction du Professeur **Ali Ourari**.*

*Je tiens à exprimer tout d'abord mes profondes gratitudes envers **ALLAH** de m'avoir guidé et aider dans la réalisation de ce modeste travail.*

*Je tiens à exprimer en premier lieu mes remerciements les plus sincères au Professeur **Ali Ourari** pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de m'encadrer, il a su me faire que la science est un monde qu'il faut acquérir avec la patience, et de grande volonté. Il ma apprécier le monde fascinant de l'électrochimie organique grâce à son enthousiasme et sa curiosité permanente. Je le remercie également pour m'avoir fait totalement confiance durant ces deux années, sa disponibilité, son soutien, ses conseils et ses grandes qualités humaines.*

*J'adresse mes remerciements les plus sincères aussi au Docteur **N. Charef** pour m'aider et accepter dans son laboratoire, de sa patience, sa bienveillance et ses nombreux conseils toujours particulièrement avisés. Je tiens à leur témoigner ma reconnaissance pour leurs efforts conjoints et l'aide qu'ils m'ont apportée au cours de la synthèse de polymères.*

J'adresse mes sincères remerciements aux membres de jury, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de juger ce travail. A ce titre, je remercie :

- *Monsieur Larbi Zerroual, Professeur à l'Université de F. A. SETIF.*
- *Monsieur Farid Naamoune, Professeur à l'Université de F A SETIF*
- *Monsieur, Moustafa Bourouina, Maître de conférences à l'Université de A. M. BEJAIA, je le remercie pour les conseils qui ma aider dans la préparation des électrodes modifiées.*

Je ne saurais oublier de remercier Monsieur B. Nessark, professeur à l'Université de F. A. SETIF pour leurs conseils et leurs aides.

Je remercie aussi le technicien du laboratoire du faculté de science; Salah pour les analyses IR. Je remercie aussi Fayçel et Rachid, les techniciens de notre faculté.

Je remercie chaleureusement les membres du laboratoire, ceux qui contribuent à rendre agréable la vie au laboratoire et les moments amicaux passés dans ce compagnie. Merci donc vous qui avez contribué à remplir ces deux années exigeantes de moments inoubliables. Je tiens tout particulièrement à remercier Wassila pour leur précieux conseil et ces discussions scientifiques enflammées. Merci Nadjah, Djouhra, Yasmina, et Salima, pour leurs aides et leurs conseils.

Je remercie tous mes collègues et amies qui ont contribué par leur soutien moral, leur disponibilité et leurs conseils à l'aboutissement de ce travail, tout au long de cette thèse, merci a Sara, Assia, Narimène, Nadjoua, et B. Assia, pour leur soutien et son bonne humeur. Je transmets ainsi ma reconnaissance à Mr B. Dahane pour l'aide.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance et remerciements du fond du cœur à mes parents, ma famille qui ont été d'un soutient sans faille.

Enfin, je remercie du fond du cœur l'homme qui ma dirigé et aidé durant cette année difficile H. Bezzi, pour sa patience, sa présence, sa bienveillance et les discussions multiples qui ont permis de faire progresser ce travail, merci pour toute l'aide qu'il m'a apporté.

Abréviations

EM : Electrode modifiée.

EPG : Electrode à pâte de graphite.

IR : Infra-Rouge.

UV-Vis. : Ultraviolet-Visible.

LH₂ : Ligand N,N'bis-(salicylidènepropylène)triamine).

PSLH₂ : Polystyrène fonctionnalisé par le ligand LH₂

PSL-Ni(II) : Polystyrène fonctionnalisé par le complexe du nickel.

PSL-Cu(II) : Polystyrène fonctionnalisé par le complexe du cuivre.

PSCM : polystyrène chlorométhylé.

EPGPSLH₂ : Electrode à pâte de graphite modifiée par le polystyrène fonctionnalisé par le ligand.

EPGPSL-Ni(II) : Electrode à pâte de graphite modifiée par le polystyrène fonctionnalisé par le complexe de nickel.

EPGPSL-Cu(II) : Electrode à pâte de graphite modifiée par le polystyrène fonctionnalisé par le complexe de cuivre.

ECS : Electrode au calomel saturé.

ET : Electrode de travail.

EA : Electrode auxiliaire.

ER : Electrode de référence.

I_{pa} : Courant de pic anodique.

E_{pa} : Potentiel de pic anodique.

I_{pc} : Courant de pic cathodique.

E_{pc} : Potentiel de pic cathodique.

I_{pcata} : Courant de pic catalytique.

E_{pcata} : Potentiel de pic catalytique.

M : Concentration molaire.

ϵ : Coefficient d'extinction molaire.

λ : Longueur d'onde.

v : vitesse de balayage.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
------------------------------------	----------

PARTIE 1: Elaboration et étude physico-chimique de nouveaux catalyseurs moléculaire à base de polystyrène fonctionnalisé par des complexes à base de Schiff- approche bibliographique

Chapitre 1 : Rappels bibliographique	4
I. Introduction.....	4
II. Généralités sur les complexes à base de Schiff	5
II.1. Définition d'une base de Schiff.....	5
II.2. Généralités et rappels bibliographique sur la synthèse des ligands base de Schiff pentadentates et leurs complexes de nickel et de cuivre	8
III. Polymères fonctionnalisés par des ligands base de Schiff	13
III.1. Polymère fonctionnalisés par des complexes bases de Schiff dans les réactions d'oxydation	15
III.2. Exemples d'application des polystyrènes fonctionnalisés par des complexes à base de Schiff dans les réactions d'oxydation.....	16
Chapitre 2: Synthèse et caractérisation de polystyrène fonctionnalisé par le ligand base de Schiff pentadentate LH₂ et de leurs complexes de cuivre et de nickel.	19
I. Synthèses et caractérisations de ligand LH ₂	20
I.1. La chromatographie sur couche mince du ligand LH ₂	20
I.3. La spectrophotométrie UV-Visible du ligand LH ₂	22
II.1. Synthèse du PSLH ₂	22
II.1.1. La spectroscopie infrarouge du PSLH ₂	23
II.2. Synthèse du PSL-Ni(II)	24
II.2.1. La spectroscopie infrarouge du PSL-Ni(II).	25
II.3. Synthèse du PSL-Cu(II).....	26
II.3.1. La spectroscopie infrarouge du PSL-Cu(II)	27
Références bibliographique de la partie 1	28

PARTIE 2: Catalyse hétérogène des alcools aliphatique par des électrodes à pâte de graphite à base de nouveaux matériaux catalyseurs- approche bibliographique

Chapitre 1. Rappels bibliographiques	31
I. Généralités sur les électrodes modifiées	31

I.1	Caractérisation des électrodes modifiées.....	33
I.2.	Intérêt et application des EMs.....	33
II.	Généralités sur les électrodes modifiées à pâte de graphie.....	34
II.1.	Définition.....	34
II.2.	Les différents types et configuration des EPGs.....	34
II.3.	L'étude voltammétrique sur une électrode à pâte de graphite.....	38
II.3.a.	Les facteurs qui influent sur le voltamogramme enregistrés sur une EPG.....	39
II.3.b.	Equations des voltamogrammes.....	39
II.4.	Intérêt, application et actualités des EPGs.....	41
III.	catalyse par des composés organométalliques et l'oxydation des alcools.....	49
III.1.	Électrocatalyse et catalyse supporté.....	51
III.1.a.	Les supports minéraux.....	53
III.1.b.	Les supports organiques.....	57
III.2.	L'oxydation des alcools.....	59
Chapitre 2 : Élaboration, caractérisation et étude électrochimique des électrodes à pâte de graphite, application en électrocatalyse.....		67
I.	Élaboration et caractérisation des EPGs.....	68
II.	Étude électrochimique de l'EPG non modifiée.....	68
III.	L'étude électrochimique de l'EPG modifiée par PSLH ₂ , PSL-Ni(II).....	69
III.1.	L'effet du pourcentage de PSL-Ni(II).....	69
III.2.	L'études de comportement électrochimique de PSLH ₂ et PSL-Ni(II).....	71
III.3.	L'oxydation électrocatalytique des alcools sur l'EPGPSL-Ni(II).....	75
III.3.1.	L'oxydation électrocatalytique du méthanol.....	75
III.3.1.a.	L'effet de concentration du méthanol.....	77
III.3.1.b.	L'effet de vitesse de balayage sur le courant de pic anodique.....	79
III.3.2.	L'oxydation électrocatalytique de l'éthanol.....	81
III.3.2.a.	L'effet de concentration de l'éthanol.....	82
III.3.2.b.	L'effet de vitesse de balayage sur le courant de pic anodique.....	84
III.3.2.c.	Conclusion.....	85
III.3.3.	L'oxydation électrocatalytique de l'isopropanol.....	86
III.3.3. a.	L'effet de concentration de l'isopropanol.....	88
III.3.3. b.	L'effet de vitesse de balayage sur le courant de pic anodique.....	89
III.4.	Estimation des courants et des potentiels catalytiques des trois alcools.....	91
III.4.	Conclusion.....	92

IV. L'étude électrochimique de l'EPG modifiée par le PSL-Cu(II).....	93
IV.1. Le comportement électrochimique de l'EPGPSL-Cu(II).....	93
IV.2. L'oxydation électrocatalytique du méthanol sur l'EPGPSL-Cu(II).....	98
IV.2.1. L'effet de concentration du méthanol.....	100
IV.2.2. L'effet de vitesse de balayage sur le courant de pic.....	103
VI.3. Conclusion.....	104
V. Conclusion de la partie 2.....	105
Références bibliographiques de la partie 2.....	106

PARTIE 3: partie expérimentale.

I. Appareillages, solvants et réactifs.....	111
I.1. Electrochimie.....	111
• Solvants, électrolytes et produits.....	111
• Appareillage.....	111
I.2. Spectroscopie.....	112
• Absorption IR:.....	112
• UV-visible:.....	112
II. Elaboration et Caractérisation des électrodes à pâte de graphite.....	113
II. 1. Préparation des électrodes modifiées à pâte de graphite.....	113
III. Synthèses et caractérisations de ligand L et de polystyrène fonctionnalisé par les complexes (PSLH ₂ , PSL-Ni(II), et PSL-Cu(II)).....	114
• Produits et solvant de synthèse.....	114
III.1. Synthèses et caractérisations de ligand LH ₂	114
III.1.a. La chromatographie sur couche mince.....	115
III.1. b. La spectroscopie infrarouge.....	115
III.1.c. La spectrophotométrie UV-Vis.....	115
III.2. Synthèses et caractérisations du polystyrène fonctionnalisé par le ligand (PSLH ₂), et de polystyrène fonctionnalisé par les complexes de nickel et de cuivre (PSL-Ni(II), et PSL-Cu(II)).	115
III.2.1. PSLH ₂	115
III.2.1. a. La spectroscopie infrarouge.....	116
III.2.2. PSL-Ni(II).....	116
III.2.2. a. La spectroscopie infrarouge.....	117
III.2.3. PSL-Cu(II).....	118
III.2.3. a. La spectroscopie infrarouge.....	118
Références bibliographiques de la partie 3.....	119
CONCLUSION GÉNÉRALE.....	120

Introduction générale

La recherche sur les électrodes chimiquement modifiées a été lancée il y a environ quatre décennies par Lane, Hubbard, Murray et Miller et collaborateurs. L'emploi de ces électrodes modifiées comme outil de synthèse a enregistré un élan considérable au cours des deux dernières décennies en subissant une impulsion non négligeable notamment dans le domaine de l'électrocatalyse. Les avantages de l'emploi de ces matériaux d'électrode appelés communément électrodes modifiées et notées (EMs) offrent la possibilité de réaliser de la catalyse hétérogène permettant l'utilisation de faibles concentrations en catalyseur et facilitant la séparation des produits de la réaction du catalyseur lui-même. Ceci a comme effet d'augmenter de façon sensible la durée de vie du catalyseur (élévation du Turnover) et ce, par élimination d'interactions d'espèces oxydant-oxydant conduisant aux réactions de dégradations oxydatives qui minimisent fortement la durée de vie de catalyseur particulièrement en catalyse homogène.

Parmi les matériaux d'électrode qui sont couramment développés, on peut citer la pâte de carbone dont les travaux de recherche furent initiés par Adams^[1] en 1958. Ces travaux ont été poursuivis sans cesse en faisant impliquer ce type de matériaux d'électrode dans de multiples domaines d'applications tels que l'analyse, la catalyse, l'électrocatalyse et les biocapteurs électrochimiques etc.....

Au cours de ces dernières années, l'étude de nouveaux systèmes catalytiques que ce soit dans les réactions d'oxydation ou de réduction chimiques ou électrochimiques ont suscité l'attention de nombreux chercheurs. Parmi ces travaux, on peut citer ceux qui ont été consacrés à l'époxydation d'oléfines^[2], l'oxydation des phénols^[3] ainsi que l'oxydation des alcools aliphatiques ou aromatiques^[4]. De nombreuses études concernant la modification d'électrodes dont l'objectif est l'oxydation du méthanol et d'autres alcools aliphatiques à chaîne courte. Parmi elles, on peut citer les électrodes modifiées par différents complexes du nickel tels que les

[1] R. N. Adams; Anal. Chem., 30 (1958) 1576.

[2] M. Masteri-Farahani, N. Tayyebi; J. Mol. Catal. Chem., 348 (2011) 83- 87.

[3] J. Obirai , F. Bedioui , T. Nyokong ; J. Electroanal. Chem. 576 (2005) 323-332.

[4] M. Revenga-Parra, T. Garcia, E. Lorenzo, F. Pariente ; Sensors and Actuators B 130 (2008) 730-738.

complexes salen-Ni(II)^[5], complexes de tétraazamacrocycliques-Ni(II)^[6], ainsi que les électrodes à pâte de graphite modifiée par l'électrodéposition des complexes de Ni(II)^[7] ou de Cu(II)^[8]. Ces matériaux d'électrodes montrent des propriétés électrocatalytique intéressantes vis-à-vis à l'électro-oxydation du méthanol ou d'autres alcools.

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à l'élaboration et l'étude des propriétés électrochimiques des électrodes composites à pâte de graphite notées **EPGs** modifiées par des nouveaux catalyseurs pour l'électrooxydation des alcools aliphatiques à chaîne courte tels que le méthanol, l'éthanol, et l'isopropanol afin d'obtenir des produits d'oxydation à haute valeur ajoutée (acide carboxylique, aldéhydes, ou cétones). Ces nouveaux catalyseurs sont constitués d'un polystyrène fonctionnalisé par des complexes de base Schiff pentadentate de type « **salpr** » de nickel et de cuivre. Les résultats obtenus prouvent que ces électrodes présentent une activité électrocatalytique efficace et stable vis-à-vis de l'oxydation de ces alcools.

Le présent manuscrit est structuré sous forme de trois parties. La première consiste en l'élaboration et l'étude physicochimique de nouveaux catalyseurs à base de polystyrène fonctionnalisé par des complexes de base de Schiff pentadentate de nickel et de cuivre. Dans ce cas, nous signalons que cette partie englobe deux chapitres, le premier comporte quelques rappels bibliographiques sur les bases de Schiff, leurs complexes de métaux de transition, et les polymères fonctionnalisés par les complexes de base de Schiff, ainsi que leurs applications. Ensuite, dans le deuxième chapitre, nous présenterons la synthèse et la caractérisation du polystyrène modifié par les méthodes spectroscopiques comme l'IR, et l'UV-Vis.

La partie 2 concerne la catalyse hétérogène des alcools aliphatiques par des électrodes en pâte de graphite, préparées à base des polymères précédemment cités. Cette partie englobe deux chapitres aussi dans lesquels nous décrirons dans le premier une revue bibliographique sur les électrodes modifiées (**EMs**), les électrodes à pâte de graphite (**EPGs**) et ses applications en électrocatalyse. Dans le deuxième chapitre, nous

[5] S. Trevin, F. Bedioui, M. Villegas, G. Gomez, C. Bied-Charreton; J. Mater. Chem. 7 (6) (1997) 923-928.

[6] G. Roslonek, J. Taraszewska, J. Electroanal. Chem. 325 (1-2) (1992) 285-300.

[8] L. Zheng, J.F Song, Analytical Biochemistry 391 (2009) 56-63.

[9] R. Ojani, J.B. Raoof, et Y. A. Khanghah; Elec. Acta 56 (2011) 3380-3386.

présenterons l'élaboration, la caractérisation et l'étude électrochimique de nos électrodes (EPGPSLH₂, EPGPSL-Ni(II), et EPGPSL-Cu(II)). Ensuite, nous tenterons de discuter leurs propriétés électrochimiques pour finir par leurs propriétés électrocatalytiques vis-à-vis à l'oxydation des alcools comme le méthanol, l'éthanol et l'isopropanol. En outre, une conclusion sera donnée en comparant les résultats de l'électrocatalyse de l'oxydation de ces alcools par les deux électrodes modifiées (EPGPSL-Ni(II), et EPGPSL-Cu(II)).

Enfin, la partie 3 est spécialement consacrée à la partie expérimentale qui englobera une description relativement détaillée sur l'appareillage, les solvants et les réactifs utilisés ainsi que les modes opératoires. Notons que la caractérisation des produits préparés et des électrodes modifiées élaborées, au cours de ce travail, sont également décrits dans cette partie.

PARTIE 1

**Elaboration et études physico-chimiques de nouveaux catalyseurs
à base de polystyrène fonctionnalisé par des complexes de base
de Schiff pentadentade - approche bibliographique**

Cette partie est consacrée à la synthèse et la caractérisation du polystyrène fonctionnalisé par un ligand base de Schiff pentadentate; le N,N'-bis(salicylidènepropylenetriamine)-N-para-aminométhylpolystyrène, noté (PSLH₂) et par leurs complexes de métaux de transition de nickel et de cuivre (PSL-Ni(II) et SPL-Cu(II)). Nous présenterons dans le premier chapitre quelques rappels bibliographiques sur les bases de Schiff, leurs complexes de métaux de transition, et les polymères fonctionnalisés par ces derniers, ainsi quelques applications. Par la suite, nous décrirons dans le deuxième chapitre se qui concerne l'essentiel de notre travail en particulier la synthèse et la caractérisation de nos matériaux polymères fonctionnalisés, qui seront utilisés comme matériaux d'électrode pour l'oxydation électrocatalytique des alcools aliphatiques de chaîne courte.

Chapitre 1 : Rappels bibliographique

I. Introduction

Les complexes bases de Schiff de métaux de transitions sont intensivement étudiés, et continuent d'attirer l'attention de nombreuses équipes de recherche dans le monde, que ce soit les universitaires ou les industriels. Ceci est dû à la versatilité synthétique, sélectivité et réactivité envers une grande variété de métaux. Ces composés révélés et aptes à être exploités dans plusieurs domaines, notamment en catalyse. Cette classe de composés constitue des catalyseurs efficaces et sélectifs pour une grande diversité de réactions organiques. Bien que ces catalyseurs aient offert des avantages intéressants facilitant l'exécution des réactions en catalyse homogène encore avantageux en catalyse hétérogène du fait que la séparation des produits de la réaction soit facilement récupérée à la fin de la réaction par simple évaporation du solvant. Les développements actuels dans la catalyse sont principalement focalisés sur l'immobilisation des complexes sur les matériaux inertes, ou fonctionnalisés sur des supports solides^{[1] [2]}. Ce type de catalyseurs a pour objet de combiner les avantages de la catalyse homogène et la catalyse hétérogène. Par conséquent, ils sont capables de minimiser les inconvénients des deux types de catalyses puisqu'ils offrent de nombreux

[1] N.E. Leadbeater, M. Marco; Chem. Rev., 102 (2002) 3217.

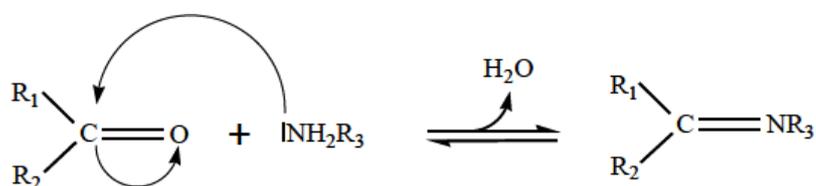
[2] S.V. Ley, I.R. Baxendale, R.N. Bream, P.S. Jackson, A.G. Leach, D.A. Lngbottom, M. Nesi, G.S. Scott, I. Storer, S.J. Taylor; J. Chem. Soc., Perkin Trans., 1 (2000)3815.

avantages entre autres l'isolement du produit synthétisé à partir du mélange réactionnel conduisant ainsi à augmenter la longévité du catalyseur ; voir sa réutilisation dans de réactions ultérieures^[3] ^[4]. De ce fait, plusieurs travaux de recherches ont été effectués sur les polystyrènes fonctionnalisés par les complexes de bases de Schiff dans le but de les utiliser dans la catalyse. Ainsi, quelques exemples significatifs seront donnés ultérieurement pour illustrer ces réactions.

II. Généralités sur les complexes à base de Schiff

II.1. Définition d'une base de Schiff

Une base de Schiff est définie comme tout produit comportant une fonction imine dont l'un des constituants sur le carbone ou sur l'azote, est un groupement aromatique^[5] ^[6]. Ce produit résulte de la réaction entre l'agent nucléophile qui est l'imine primaire et un composé carbonyle (aldéhyde ou cétone) présentant un foyer électrophile qui est l'atome de carbone de la fonction carbonyle cette étape est suivie de la formation d'une molécule d'eau qui doit être éliminée du milieu réactionnel afin de déplacer l'équilibre de la réaction vers la formation de la base de Schiff (Schéma 1).



R_1 et $R_2 = H, \text{ alkyle, aryle.}$

$R_3 = \text{ alkyle, aryle, OH, NHR, OR.}$

Schéma 1: Réaction générale de formation d'une base de Schiff.

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

[3] Y.R. De Minguel ; J. Chem. Soc., Perkin Trans., 1 (2000) 4213.

[4] D.E. De Vos, M. Dams, B.F. Sels, P.A. Jacobs ; Chem. Rev., 102 (2002) 3615.

[5] R. H. Holm, G. N. Everett, A. Chakravorty, Prog. Inorg. Chem. 7 (1966) 83.

[6] R. H. Holm, M. J. O'Connor; Prog. Inorg. Chem., 14(1971) 241.

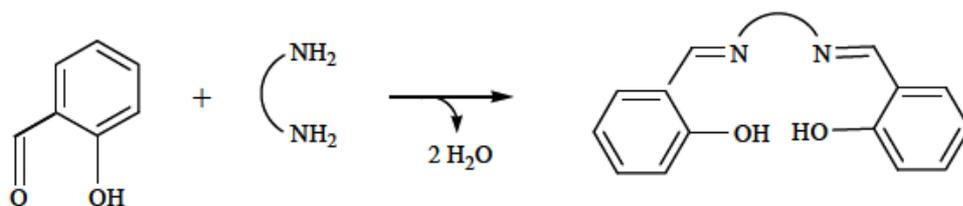


Schéma 2: Schéma de réaction entre le salicyaldéhyde et une diamine.

Le salicyaldéhyde est le porteur de la fonction carbonyle qui a été utilisé pour la première fois par Pfeiffer puis Tsumaki dans la synthèse des bases de Schiff et leurs complexes de métaux de transition. Quelques classes importantes de ligands dérivés du salicyaldéhyde sont montrées ci-dessous sous leur forme anionique (déprotoné)^[7]

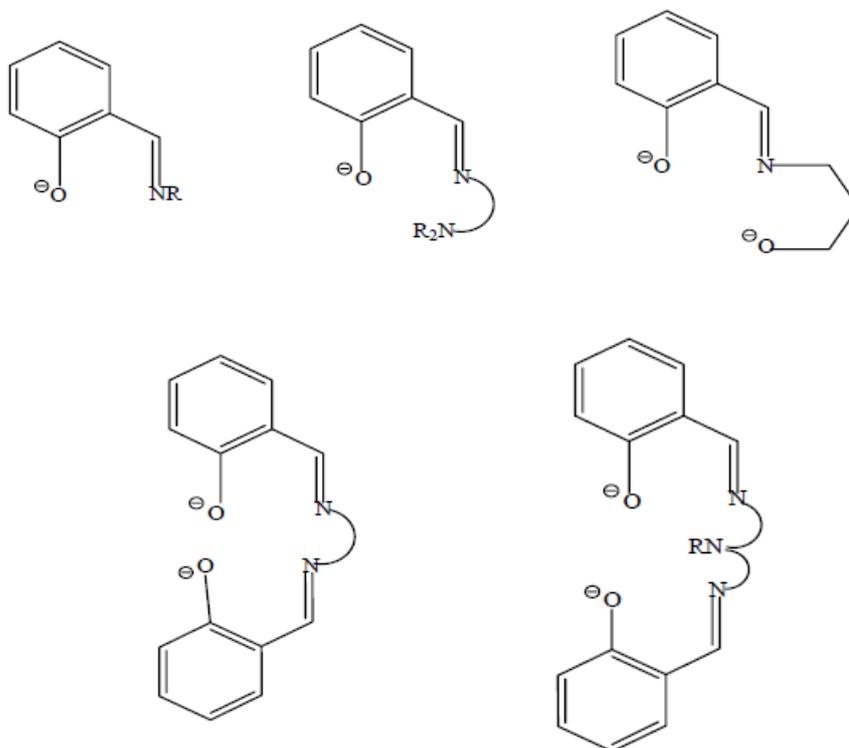


Figure 1: Ligands importants dérivés du salicyaldéhyde.

Compte tenu de l'aptitude de ces composés à former des liaisons de coordination notamment avec les métaux de transition, ils peuvent être classés selon leurs nombres de sites de chélation. Ces ligands peuvent alors être mono, bi, tri, tétra, ou pentadentate comme le montre les exemples de la figure 2 suivante

[7] E. Assayehegn, projet de recherche, université Addis Ababa ; (2007) 4.

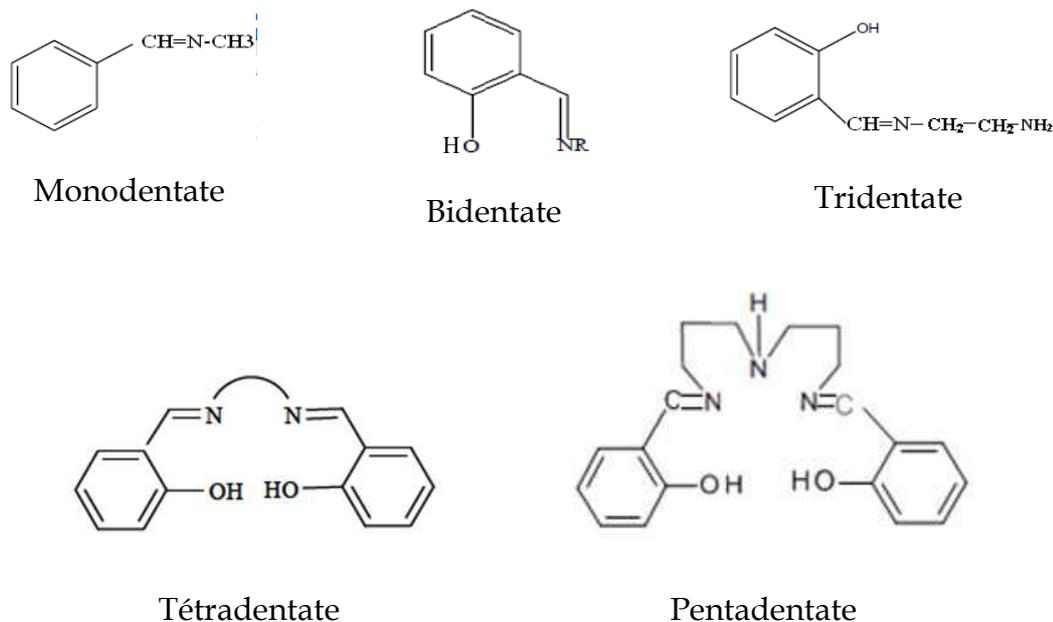


Figure 2: Différents ligands du type base de Schiff.

Les ligands auxquels nous nous sommes intéressés plus particulièrement pour la réalisation de notre travail sont les bases de Schiff pentadentates. Ces ligands sont obtenus par la condensation de l'aldéhyde salicylique ou ses dérivés sur une triamine aliphatique, selon le schéma réactionnel suivant :

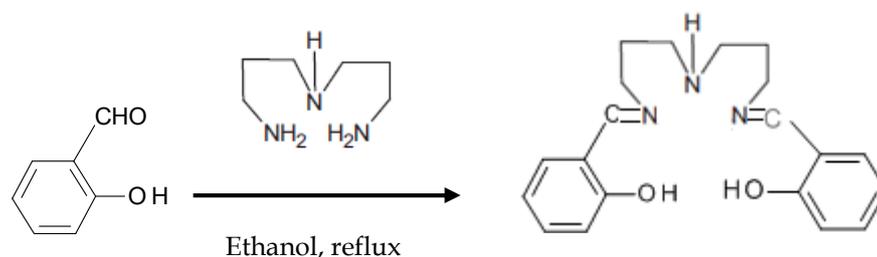


Schéma 3: Schéma de réaction entre le salicylaldéhyde et une triamine.

C'est donc ce ligand que nous allons prendre comme produit de départ pour la préparation de notre matériau catalyseur.

II.2. Généralités et rappels bibliographique sur la synthèse des ligands base de Schiff pentadentates et leurs complexes de nickel et de cuivre

Les ligands Pentadentates sont des agents de chélatants multidentate relativement peu étudiés^[8]. Depuis l'apparition des ligands bases de Schiff les modèles structuraux connus (figure 3), sont des ligands avec inclure linéaire, de chaîne ouverte(1), une chaîne jointe où la bifurcation se produit à l'atome de distributeur(2), un ligand macrocyclique à ce qui est joint avec une chaîne latérale contenant un cinquième atome de distribution (3), un ligand macrocyclique avec les cinq atomes donateurs sont dans l'anneau^{[9] [10]} (4), et un ligand macrocyclique^[11] (5) avec l'un des atomes donateur est dans le centre.

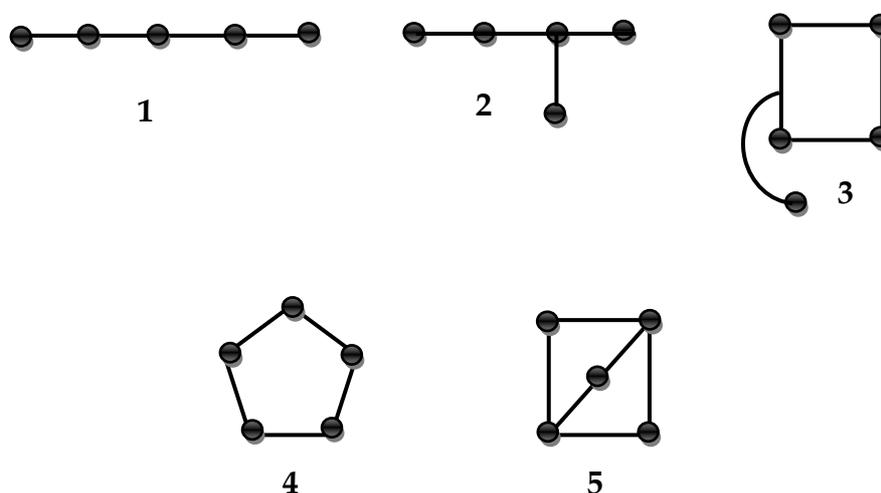


Figure 3: Les différents types de ligands pentadentates.

Les ligands pentadentates linéaire à chaîne ouverte ont été décrits dans la littérature. **Sacconi et coll.**^[12] furent les premiers auteurs à rapporter à notre connaissance les base de schiff pentadentates obtenue à partir de salicylaldéhyde et le 3,3- bis (aminopropylamine), il a été montrés que la coordination du métal a été effectuée par cinq dents. Ensuite **W. M. Coleman et L. T. Taylor**^[13] ont continués le développement en préparant complexe de nickel pentadentate dérivé de salicylaldéhyde différemment substitué et le diéthylène-triamine; figure 4 suivantes.

[8] H.A. Goodwin, F.D. Dwyer, et D.P. Mellor ; Rd. Academic press, New York (1964) 167.

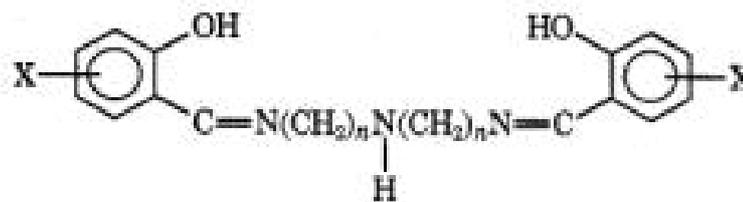
[9] J.D. Curry, et D.H. Busch; J. Amer. Chem. Soc., 86 (1964) 592.

[10] S.M. Nelson, P. Bryan, et D.H. Busch. ; Chem. Commun., (1966) 641.

[11] V. Katovic, L. T. Taylor, et D.H. Busch; J. Amer. Chem. Soc., 91 (1969) 2122.

[12] L. Sacconi, et I. Bertini; *ibid.*, 85(1966) 5180.

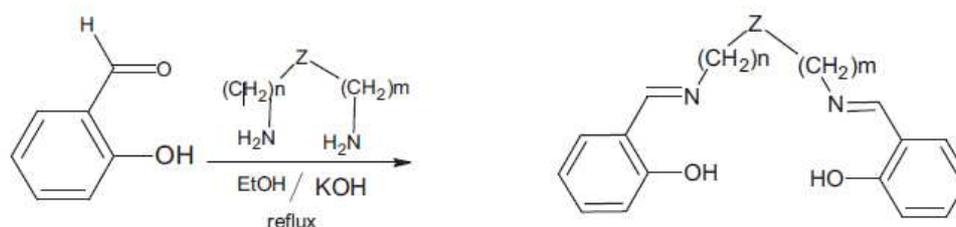
[13] W.M. Coleman, et L.T. Taylor ; J. Inorg. Chem., 10 (1971) 2195.



X = 5-H, 5-Br, 5-CH₃, 3-CH₂O, 3-((CH₃)₂CH), n=2.

Figure 4: Ligands pentadentates suivant Coleman et coll.

En outre, les mêmes auteurs^[14], ont préparé une série de complexes de nickel avec des ligands base de Schiff pentadentates dérivés du salicylaldéhyde et des triamines ou de bis(2,2'-aminoéthyl)sulfide dans une étude présentant une description plus complète de ces complexes comme cela est donné dans le schéma 4 ci-dessous.



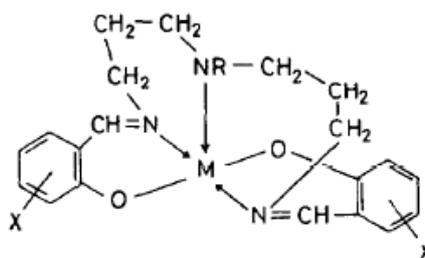
n	m	Z	Abréviation
2	2	NH	Z SALDIEN
2	2	-S-	Z SALDAES
2	3	NH	Z SALEPT
3	3	NH	Z SALDPT
3	4	NH	Z SALBPT

Schéma 4: Méthode de Coleman pour la synthèse des ligands bases de Schiff pentadentates.

A la même époque **P. Zanello et coll**^[15] ont synthétisé et étudié le comportement électrochimique des complexes de fer (II), de nickel (II) et de cuivre (II) avec un nombre du ligand pentadentates dérivés de bis(salicylideneiminopropyl)amine (XSALRDPT) dans des solvants non aqueux. L'étude électrochimique de ces complexes a été étudiée, ainsi que l'affinité de l'O₂ moléculaire vis-à-vis de ces complexes.

[14] W. M. Coleman, L. T. Taylor; J. Am. Chem. Soc., 100, 1705, 1977.

[15] P. Zanello, R. Cini, et A. Cinquantini; Inorganica Chimica Acta, 74 (1983) 89-95.



M(XSALRDPT)

R= H, Me

X = H, 3-MeO, 4-MeO, 5-MeO, 5-Cl, 5-NO₂

M = Fe, Cu, Ni

Figure 5: Complexes *M(XSALRDPT)* suivant P. Zanello.

Plusieurs travaux de recherches ont été effectués ces dernières années sur ce type de complexes avec des structures pour élaborer, associées à d'autres métaux de transition pour obtenir des produits plus stables et plus efficaces en catalyse. Ces travaux ont été effectués sur l'affinité de l'oxygène moléculaire vis-à-vis des complexes de Mn qui constatent que la cinquième dent (NH), jouant un rôle d'un ligand axial, gêne fortement l'attaque du centre métallique de ces complexes par l'oxygène moléculaire. Ceci a donné comme résultat une faible activité catalytique vis-à-vis des réactions d'oxydation, dans ce cas l'hétérogénéisation des complexes porteurs de groupe amine secondaire (NH) étaient un des stratégies qui ont été enquêtées par **Catherine Reyé et coll**^[16]. Parmi plusieurs natures de supports solides, une matrice silice a été considérée pour l'immobilisation des bases de Schiff dérivatives^[17] ^[18]. Cela a été accompli à travers la formation d'une liaison covalente entre un groupe du chloro-propyle greffé sur un matériau à base de silice (MCM-41) et le groupe amine (NH) de ligand pentadentate ^[19] comme la montre le schéma 5 suivante :

[16] J. P. Francis Carré, C. Robert, L.B. Emmanuelle, M. Ahmad, C. Reyé, R. Guillard, J. Sýkora et A. vander Lee; Dalton Trans., (2003) 3211 - 3215.

[17] H.S Schiff; Ann. Chim. (Paris). (1864)113-118.

[18] I. C. Chisem, J. Rafelt, M. T. Shieh, J. Chisem, J. H. Clark, R. Jachuck, D. Macquarrie; Chem. Commun., (1998) 1949-1950.

[19] P. Sutra et D. Brunel ; Chem. Commun., (1996), 2485-2486.

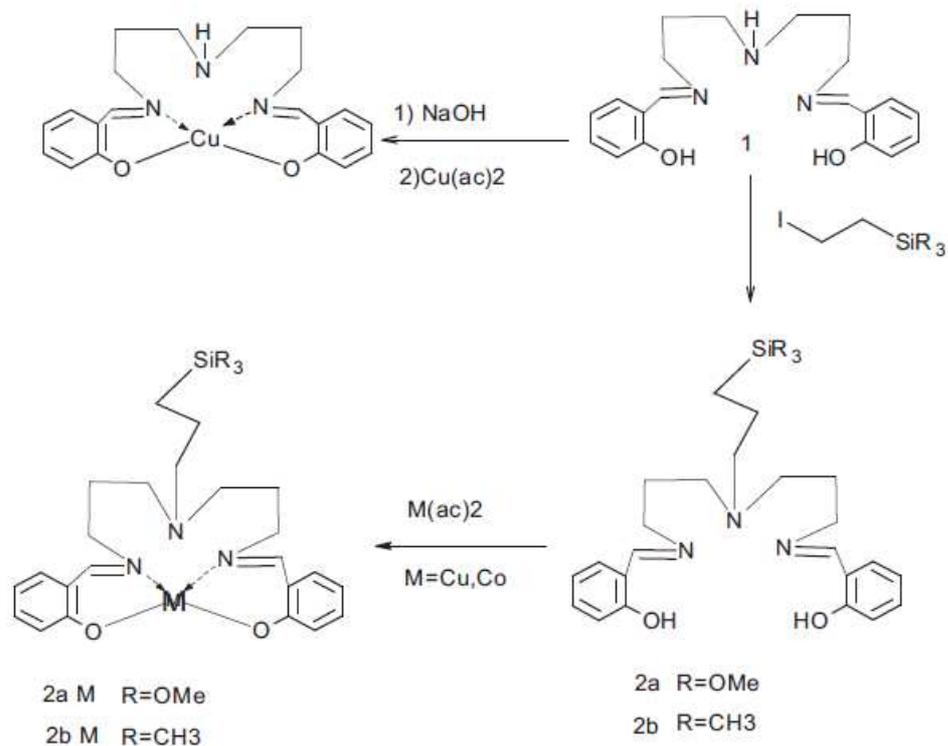


Schéma 5: Schéma réactionnel des complexes pentadentates immobilisés dans la silice.

Les mêmes auteurs^[20], ont décrit un chemin réactionnel différent de premier. Ce dernier étant basé sur le changement de la position de greffage effectué sur le (OH) phénolique substituant de l'aldéhyde salicylique pour conduire aux matériaux hybrides matrice minéral contenant des complexes base de Schiff liées d'une façon covalent à la matrice silique, se sont réalisés grâce aux réaction sol-gel impliquant les tri alcoxy silanes $[(CH_2-Si(OR)_3)]$ comme le montre dans le schéma 6 suivant :

[20] X. G. Zhou, X. Q. Yu, J. S. Huang, S. G. Li, L. S. Li et C. M. Che ; Chem. Commun., (1999) 1789-1790.

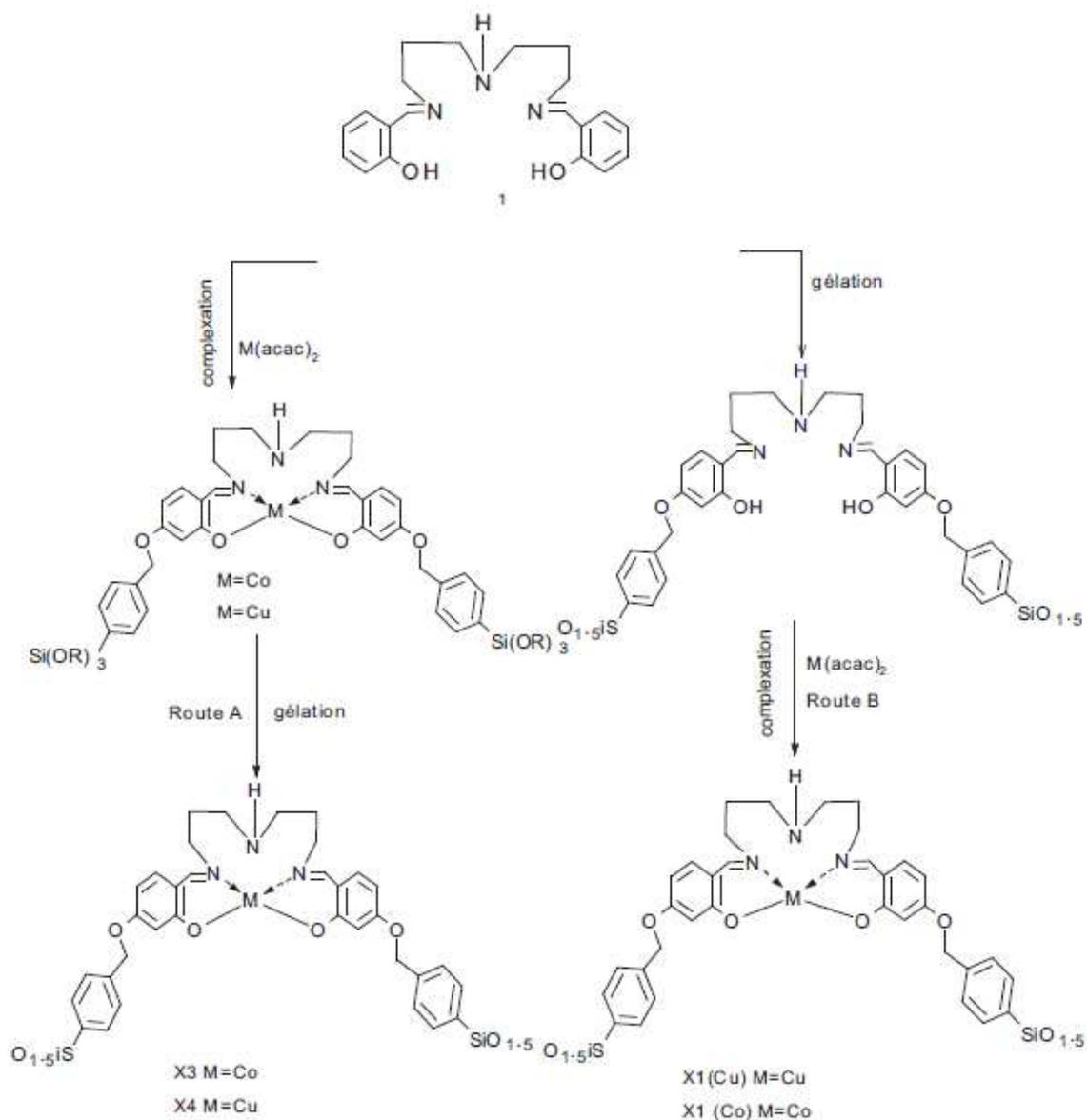
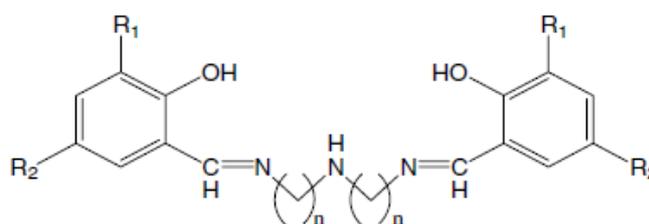


Schéma 6: Schéma de synthèse des complexes de cuivre et de cobalt base de Schiff pentadentate immobilisés dans la silice.

D'autres travaux de recherches ont été réalisés par **R. Ando et coll.**^[21] pour préparer des complexes base de Schiff pentadentate de l'oxovanadium(IV), les ligands sont dérivés de salicylaldéhyde avec différentes substitutions et deux types d'amines; le (2,2 bis-(aminoéthyle) amine et le 3,3 bis-(aminopropyl) amine. Ils ont étudié l'activité catalytique de ces complexes pour l'oxydation des sulfides et ils ont montré que les taux de conversions avec ces complexes sont inférieurs qu'avec les complexes

[21] R. Ando, S. Mori, M. Hayashi, T. Yagyu, M. Maeda; *Inorganica Chimica Acta*, 357 (2004) 1177-1184.

tridentates de N-salicylidène-2-aminoéthanolato-oxovanadium (IV) (VO(salae)) et tétradentates (N,N-bis(salicylidène)éthylènediaminato)oxovanadium(IV) (VO(salen)).



	Ligand	R ₁	R ₂	n
L1a	sal-dpta	H	H	3
L2a	oomesal-dpta	OMe	H	3
L3a	pomesal-dpta	H	OMe	3
L4a	nitsal-dpta	H	NO ₂	3
L5a	clsal-dpta	H	Cl	3
L6a	diclsal-dpta	Cl	Cl	3
L7a	ditbusal-dpta	Bu	Bu	3
L1b	sal-deta	H	H	2
L2b	oomesal-deta	OMe	H	2
L3b	pomesal-deta	H	OMe	2
L4b	nitsal-deta	H	NO ₂	2
L5b	clsal-deta	H	Cl	2
L6b	diclsal-deta	Cl	Cl	2
L7b	ditbusal-deta	Bu	Bu	2

Figure 6: Ligands pentadentates préparées par R. Ando et coll.

III. Polymères fonctionnalisés par des ligands base de Schiff

Les polymères fonctionnalisés par des agents chélatants sont caractérisés par les groupes fonctionnels donnés d'une haute réactivité. Ces derniers sont essentiellement formés des atomes donneurs tels que l'O, N, S ou de P. Ces agents chélatants constituent une classe importante de matériaux polymères souples qui ont fait leurs preuves dans des applications dans plusieurs domaines, notamment dans les recherches environnementales, surveillance et séparation des ions de métaux lourds, dans les effluents industriels ou aussi dans des recherches scientifiques qui exigent l'utilisation de ces matériaux catalytiques de plus en plus performants en catalyse de réactions organiques.

Ces matériaux polymères sont capables de coordonner les différents ions de métaux de transition, qui sont souvent étudiés^[22] ^[23], dans la littérature du fait qu'ils présentent des enjeux économiques important en matière de valeurs ajoutée.

Les bases de Schiff multidentates sont communément connues pour former aisément des complexes avec les métaux de transition. Ces groupes de coordination sont largement étudiées et couramment utilisés dans la préparation de matériaux polymériques pour diverses applications en électronique, en analyse et surtout en catalyse. **Kumar et Mathew**^[24] ont préparé un polystyrène fonctionnalisé par une base de Schiff selon la réaction de 4-chlorométhyle polystyrène avec la base de Schiff dérivée du diéthylènetriamine et le salicylaldéhyde. Ils ont étudié l'activité de catalase avec divers polystyrènes fonctionnalisés par des complexes bases de Schiff. D'autre part **N. Charef et coll.**^[23] ont préparé aussi un polystyrène-fonctionnalisé par une base de Schiff, type N,N-bis(salicylidènepropylènetriamine)aminométhylpolystyrène à partir de 4-chlorométhylepolystyrène commercial et la base de Schiff N,N-disalicylidènepropylènetriamine pour une étude analytique ayant permis la détection des ions métalliques de métaux de transition de Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} et Pb^{2+} . En outre, **Reddy et coll.** ^[25] ont étudié les propriétés de chélation d'ions métalliques par la résine de polystyrène fonctionnalisé par un certain nombre de groupes de chélation type bases de Schiff.

D'un point de vue synthétique, le polystyrène est un support apprécié à cause de son absence à bon marché, disponibilité, robustesse mécanique, inertie chimique, et la fonctionnalisation facile. Dans la catalyse en phase polymère supporté, la flexibilité de la chaîne du polymère fournit un meilleur micro-environnement au catalyseur lorsqu'il est comparé à la silice, l'alumine et d'autres supports utilisés pour l'immobilisation des catalyseurs. **Jacobsen et coll.** ^[26] ^[27] ont employé le polystyrène fonctionnalisé par des complexes de Co-salen dans diverses réactions, ce qui a généré des catalyseurs hautement efficaces en induction asymétrique des composés

[22] S. Samal, R. K. Acharya, et A. R. R. Dey ; J. Appl. Polym.Sci., 88 (2003) 570- 481.

[23] N. CHaref, L. Arrar, A. Ourari, R. M. Zalloum, et M. S. Mubarak; J. Macro.Scie., et Pure. and App. Chem., 47 (2010) 177-184.

[24] G. S. V. Kumar, et B. Mathew ; J. Appl. Polym. Sci., 92 (2004) 1271.

[25] A. R. Reddy, et K.H. Reddy; Proc. Indian Acad. Sci., Chem.Sci., 115(3) (2003) 155.

[26] S. Peukert, E. N. Jacobsen ; Org. Lett., 1 (1999) 1245.

[27] K. C. Gupta, H. K. Abdulkadir, S. Chand; J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem., 40 (2003) 475.

époxydiques. Cette synthèse a permis à ces auteurs de mettre au point une méthode énantiosélective^[28].

Enfin, nous avons vu que plusieurs applications de ces matériaux polymériques ont été réalisés aussi en utilisant ces polymères comme outils de détection des ions métalliques, ou comme catalyseurs dans plusieurs réactions organiques. Dans ce cadre, nous nous sommes intéressés à ces matériaux, pour synthétiser un polystyrène fonctionnalisé par une base de Schiff pentadentade; tel que le N,N-bis (salicylidènepropylènetriamine) et leurs complexes de métaux de transitions de nickel et de cuivre en vue de les exploiter comme catalyseurs dans l'électrooxydation des alcools aliphatiques à courte chaîne.

III.1. Polymère fonctionnalisés par des complexes bases de Schiff dans les réactions d'oxydation

L'oxydation est un processus important dans qui se produit couramment dans les êtres vivants. Ces réactions revêtent aussi importance particulière dans l'industrie ou de nombreux types de catalyseurs sont actuellement en exploitation. Ces processus concernant la combustion, l'oxydation biologique, la corrosion, la dégradation des matériaux...etc. Ainsi les réactions d'oxydation catalysées par les métaux de transitions sont constituent une importante classe de réactions produisant dans les systèmes biologiques et industriels. En biologie, les réactions d'oxydation se trouvent catalysées par les métalloenzyme alors qu'en industrie, les réactions sont plutôt, les réactions catalysées par les métaux de transition en générant des composés oxygénés à haute valeur ajoutée ^[29]. L'activité catalytique des complexes de métaux de transition bases de Schiff, supportés par le polymère dépend du type de ligands base de Schiff utilisé car les sites de coordination sont différent d'un cas à un autre. Ainsi les ligands base de Schiff donnés ci-dessous en figure 7, ont fait l'objet de nombreuses études en catalyse^[30]. Ainsi dans le même ordre d'idée, les ligands base de Schiff chiraux comme

[28] V. Mirkhani, M. Moghadam, S. Tangestaninejad, B. Bahramian; *Appl. Catal. A: Gen.*, 311 (2006) 43.

[29] J. P. Caradonna; in: R.B. King (Ed.), *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, vol. 6, John Wiley and Sons, Chichester, (1994) 2866.

[30] K.C. Gupta, A. K. Sutar; *Coord. Chem. Rev.*, 252 (2008) 1420.

partir du quel des complexes de métaux tels que le Fe(III), Cu(II) et de Zn(II) ont été étudiés en forme non supportés et supportés dans le polymère.

L'immobilisation de ces ligands bases de Schiff HPED sur le polymère est estimée à 86.21% en poids ($2.313 \text{ mmol g}^{-1}$), pour ce qui est de la complexation des métaux sur la base immobilisée dans le polymère, a été effectué avec des rendements supérieurs à 80%. L'effet de polymère fonctionnalisé sur l'activité catalytique de ces complexes a été déterminé en étudiant l'oxydation du phénol sous différentes conditions expérimentales en présence de peroxyde d'hydrogène comme oxydant. Les complexes de Fe(III) ont montré une grande sélectivité pour l'activité catalytique de la réaction d'oxydation du phénol en catéchol par rapport à celle des complexes de Cu(II) et de Zn(II). Le nombre de turnovers pour l'oxydation du phénol est plus élevé avec les complexes supportés que ce non supportés.

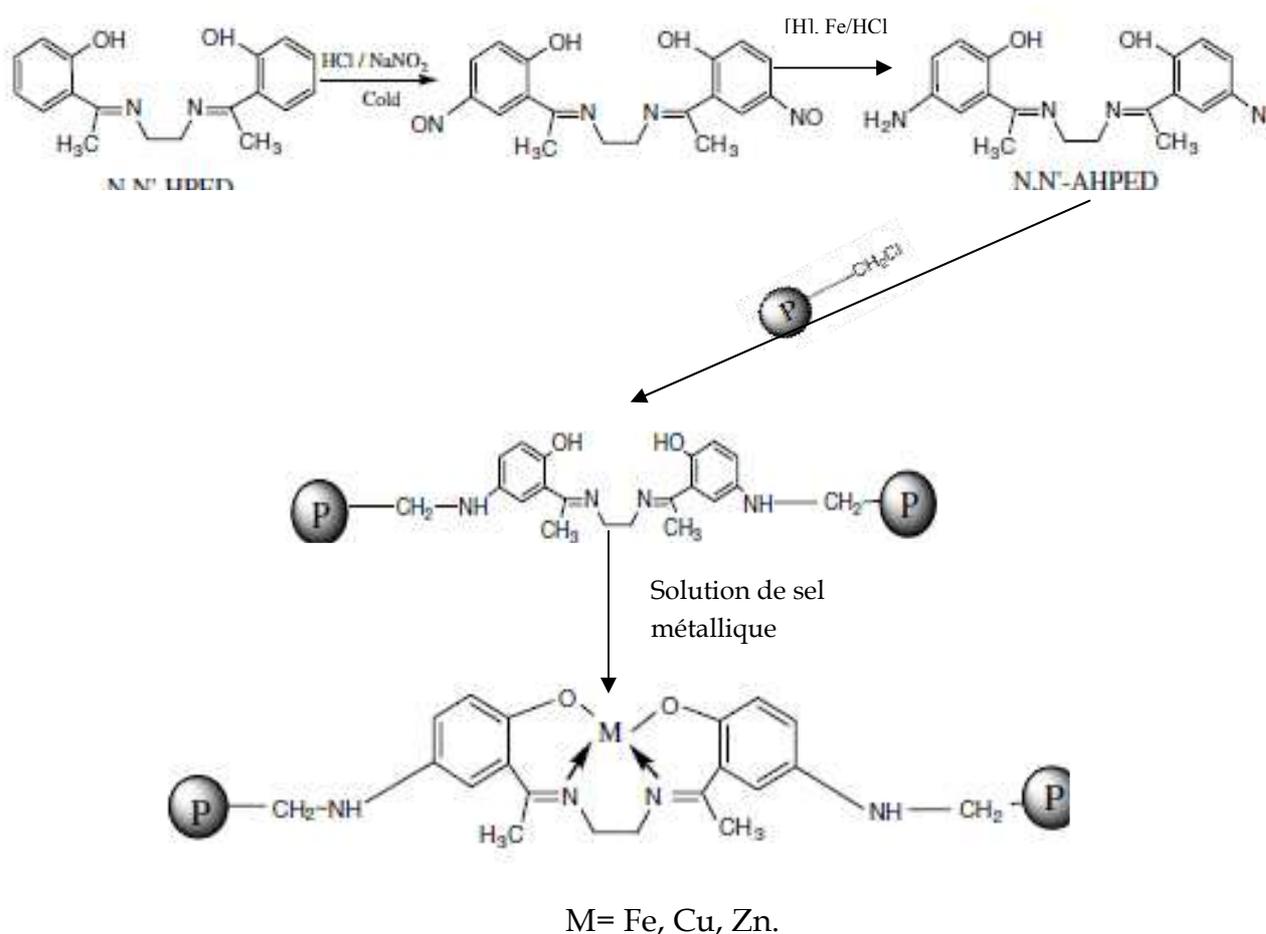
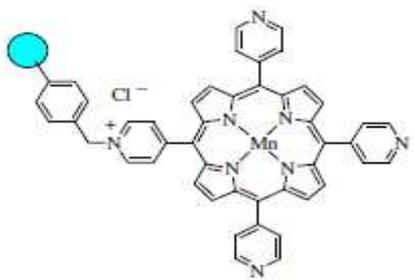
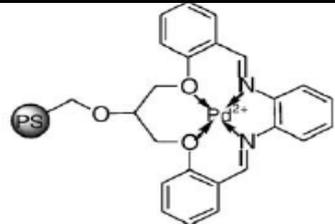
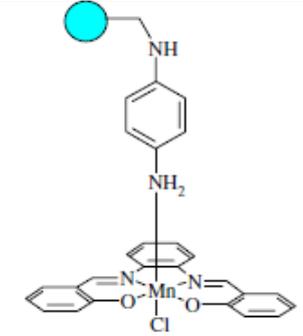


Schéma 7: Préparation de polymère fonctionnalisé par la base de Schiff HPED.

D'autres exemples sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau 1: Quelques travaux résumant les études de la catalyse utilisant le polystyrène comme support organique.

Catalyseur	Applications	Ref
 <p>CMP-Mn(T4PyP)</p>	<p>Décarboxylation de l'acide carboxylique,</p> <p>L'oxydation des drogues anti-inflammatoires un tel indométhacine et Ibuprofène.</p>	[33]
 <p>Polystyrène fonctionnalisé par un complexe de paladium</p>	<p>Réaction de couplage de Suzuki.</p> 	[34]
 <p>Mn(salophen)Cl-PSP</p>	<p>époxydation des alcanes</p>	[34]

D'autres quelques exemples des recherches utilisant le polystyrène comme support des catalyseurs complexes à base de Schiff dans les réactions d'oxydation, nous allons les résumés dans le chapitre 1 de la partie 2 (*paragraphe III.1.b*).

[33] M. Moghadam, Sh. Tangestaninejad, V. Mirkhani, I. Mohammadpoor-baltork, N. Sirjanian, et S. Parand; *Bioorg. & Medi.Chem.*, 17 (2009) 3394–3398.

[34] Y. He, et Ch. Cai ; *Cata. Comm.*, 12 (2011) 678–683.

[35] V. Mirkhani, M. Moghadam, Sh. Tangestaninejad, et B. Bahramian; *Polyhedron* 25 (2006) 2904–2914.

Chapitre 2: Synthèse et caractérisation de polystyrène fonctionnalisé par le ligand base de Schiff pentadentate LH₂ et de leurs complexes de cuivre et de nickel.

Dans ce chapitre, nous allons décrire la synthèse et la caractérisation du polystyrène fonctionnalisé par le ligand base de Schiff (N,N-bis(salicylidènepropylenetriamine)) noté (PSLH₂) et de leurs complexes de nickel et de cuivre; noté (PSL-Ni(II), et PSL-Cu(II)). Le schéma réactionnel général de nôtres matériaux est représenté dans le schéma 8.

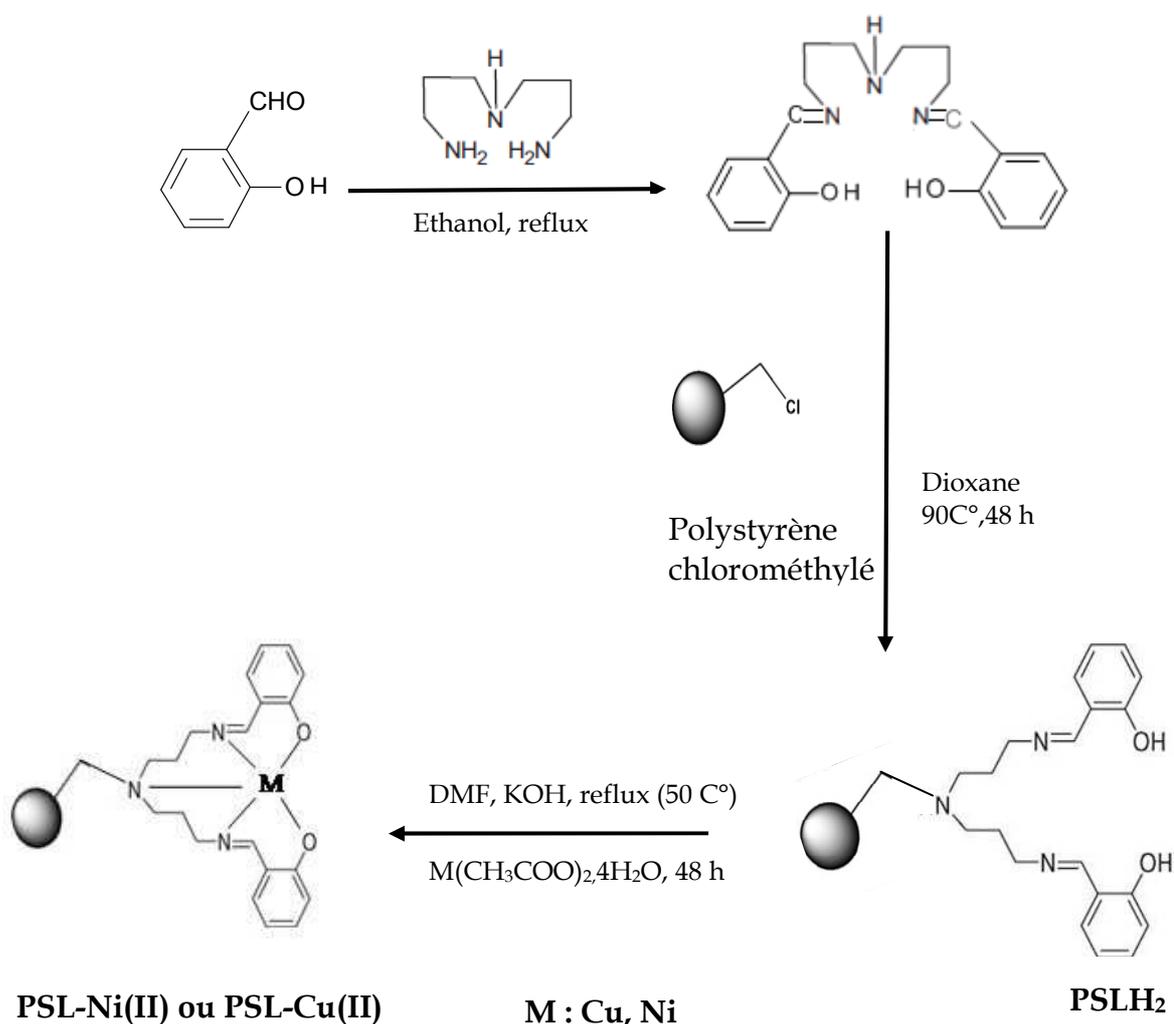


Schéma 8: Préparation de polystyrène fonctionnalisé par les complexes à base de Schiff PSL-Ni(II), et PSL-Cu(II).

I. Synthèses et caractérisations de ligand LH₂

La synthèse de ce ligand est adaptée d'un protocole de la littérature [23] [36]. Nous avons vu dans le chapitre précédent que plusieurs travaux de recherches ont été effectués sur ce type du ligand. Le mode opératoire est décrit dans la partie expérimentale.

La réaction d'addition de l'amine Bis (3-aminopropylamine) sur le salicylaldéhyde a été réalisée suite à une attaque nucléophile sur le carbonyle du salicylaldéhyde suivie par la transposition d'un hydrogène à partir de l'azote, cet intermédiaire libère par la suite une molécule d'eau selon la séquence réactionnelle suivante^[36]:

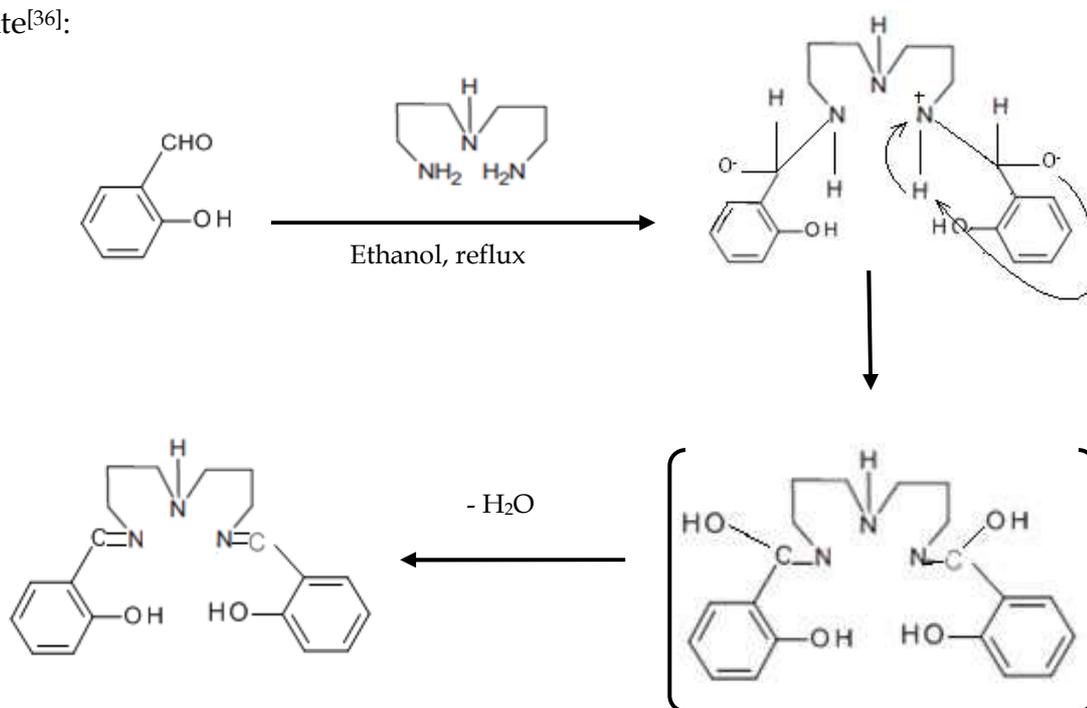


Schéma 9: Mécanisme de formation du ligand base de Schiff pentadentate LH₂.

I.1. La chromatographie sur couche mince du ligand LH₂

La pureté du ligand LH₂ a été contrôlée par chromatographie sur couche mince (C.C.M) en utilisant des plaques en gel de silice, l'éluant étant un mélange dichlorométhane/éthanol avec un rapport de 9/1 (V/V), une tache jaune concentrée relative au ligand LH₂ est observée avec facteur de rétention de 0,6.

[23] N. CHaref, L. Arrar, A. Ourari, R. M. Zalloum, et M. S. Mubarak; J. Macro.Scie., et Pure and App. Chem., 47 (2010) 177-184.

[36] W. M. Coleman, R. K. Boggeess, J.W. Hughes, et L. T. Taylor; Inorg. Chem., 20 (1981)1253-1258.

I.2. La spectroscopie infrarouge du ligand LH₂

Le spectre du ligand LH₂, montre les principales bandes caractéristiques de vibration dues au ligand qui sont représentées dans le Tableau 2. Une large bande d'intensité moyenne vers 3300-3500 nm dus à la liaison intramoléculaire (OH, NH). La vibration de groupe azométhine du ligand LH₂ est observée à 1630 nm.

Tableau 2: Principales bandes caractéristiques de l'IR pour le ligand LH₂.

Fonction	Bande d'absorption ν (cm ⁻¹)	Intensité
NH, OH	3300, 3500	Moyenne
CH aromatique	1400, 1450	faible
CH aliphatique	2850	Moyenne
C=N	1640	Forte
C=C	1500	Moyenne
C-N	1280	Moyenne
C-O	1150	Moyenne

Le spectre infrarouge correspondant est illustré sur la figure 8.

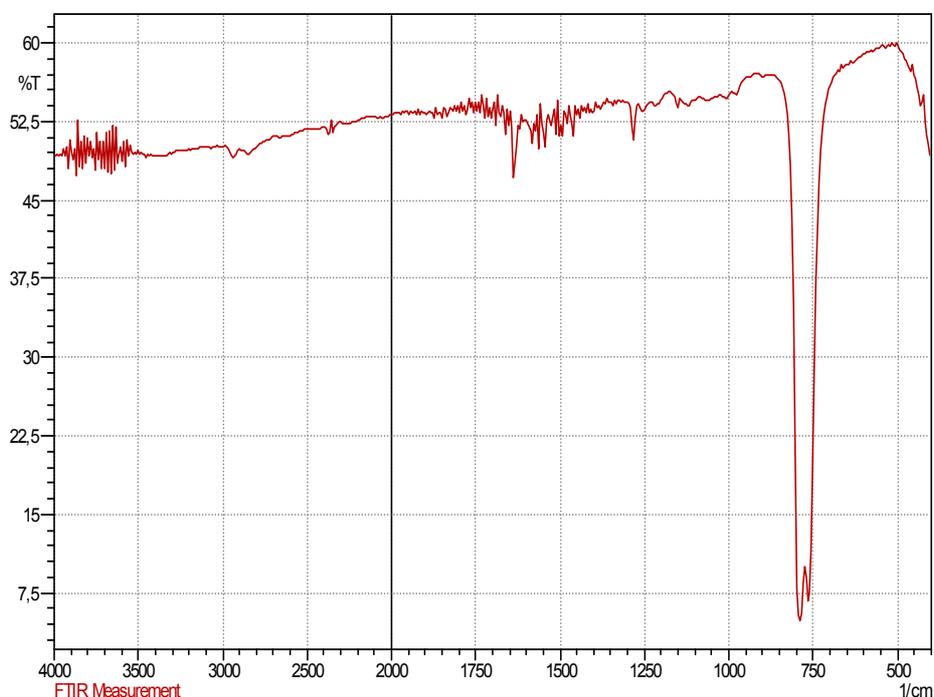


Figure 8: Spectre IR du ligand base de Schiff LH₂ dans le CCL₄.

I.3. La spectrophotométrie UV-Visible du ligand LH₂

Le spectre d'absorption UV-Vis présente une bande d'absorption large du groupe azométhine [37] (C=N) à 316 nm, qui caractérise le ligand LH₂ dont l'absorbance est de (A=1.070) est ce qui est montré dans la figure 4. Le tableau 3 rassemble ces données.

Tableau 3: Valeurs numériques de λ_{\max} , Absorbance (A) pour le ligand LH₂

	λ_{\max}	Absorbance (A)	ϵ_{\max} (mole ⁻¹ L cm ⁻¹)
Ligand L	316	1.070	10700

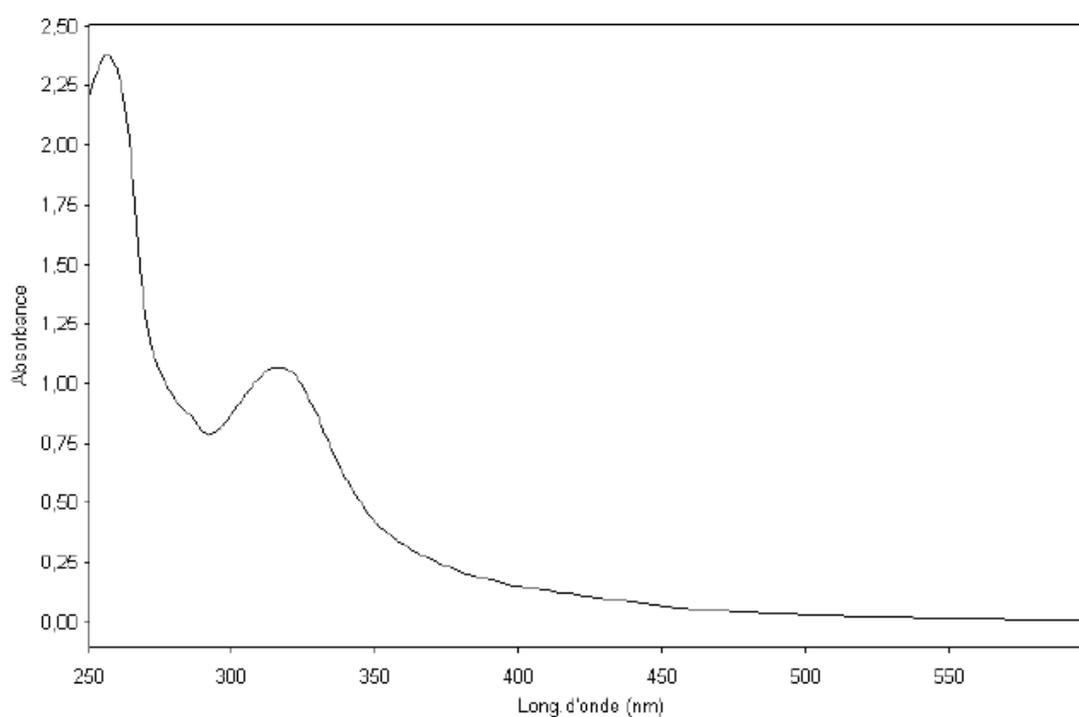


Figure 9: Spectre électronique UV-Vis. du ligand LH₂ dans le chloroforme. (10⁻⁴M)

II. Synthèses et caractérisations de la résine PSL, et la résine complexée par nickel et cuivre (PSL-Ni(II), PSL-Cu(II)).

II.1. Synthèse du PSLH₂

Ce polymère est obtenu en suivant le même protocole que pour la littérature^[23]

[37] R. J. H. Clark and C. S. Williams; Spectrochim. Acta, 22 (1966) 1081.

[23] N. CHaref, L. Arrar, A. Ourari, R. M. Zalloum, et M. S. Mubarak; J.Macro.Scie., et Pure and App. Chem., 47 (2010) 177-184.

[38], la méthode de synthèse est décrite dans la partie expérimentale selon le schéma réactionnel suivant :

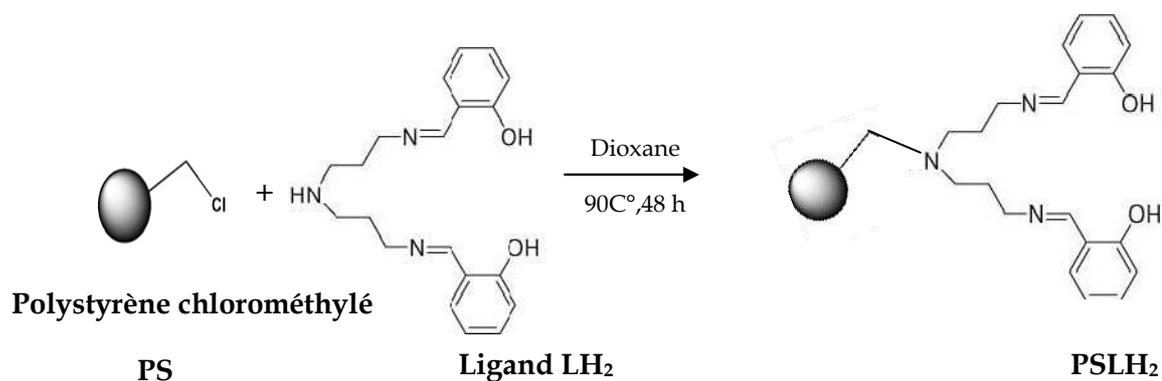


Schéma 10: Préparation de polystyrène fonctionnalisé par la base de Schiff (PSLH₂).

II.1.1. La spectroscopie infrarouge du PSLH₂

Le spectre IR de la résine PSLH₂ préparée similaire à leur structure est représenté dans la figure 5 suivante :

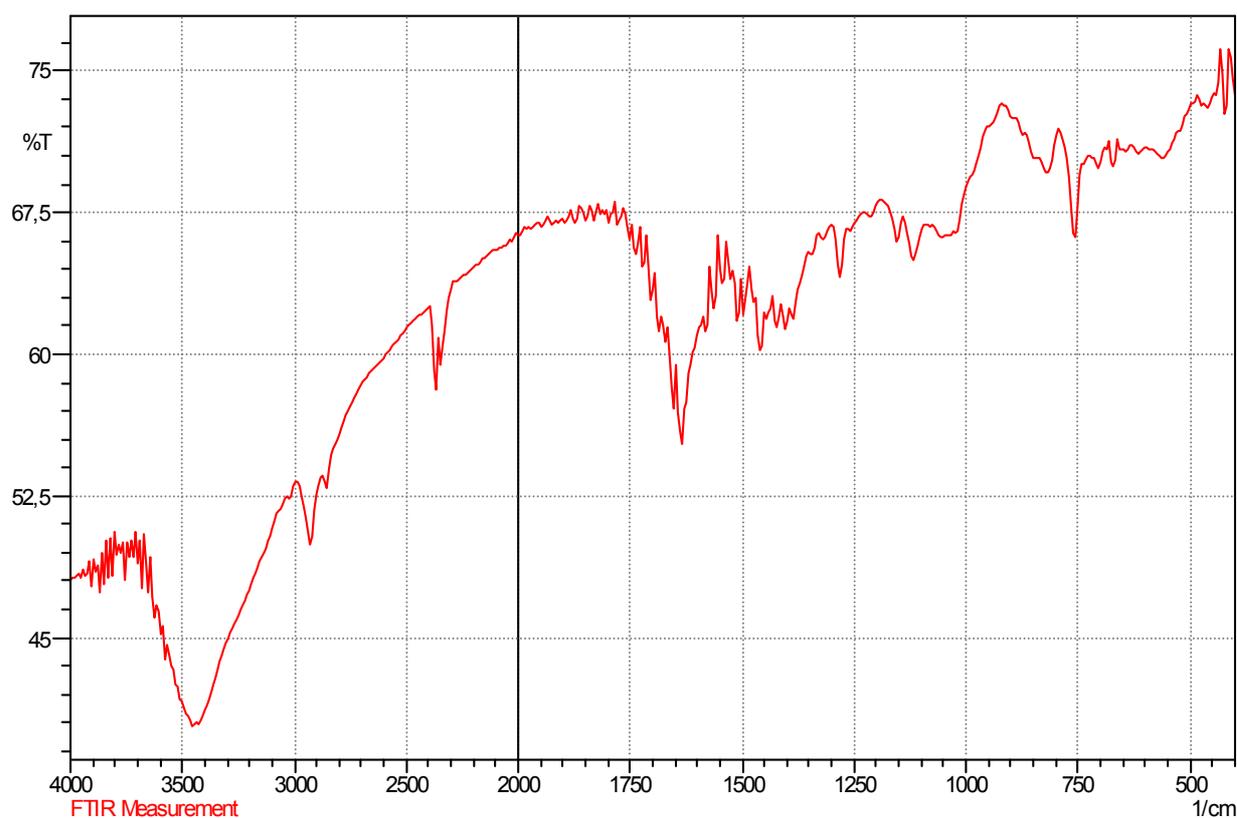


Figure 10: Spectre IR du polystyrène fonctionnalisé par le ligand base de Schiff (PSLH₂).

Le spectre sur cette figure montre une large bande à 3400 cm^{-1} attribué aux vibrations des OH phénoliques. La bande d'absorption à 2920 cm^{-1} indiquent la liaison de l'hydrogène intramoléculaire résultant de vibrations de l'abaissement de la fonction OH^[25]. En outre, les bandes d'absorptions qui apparaissent vers 1270 cm^{-1} sont dues au N aliphatique, tandis que la bande forte et pointue à 1660 cm^{-1} est attribuées aux vibrations du groupe azométhine (C=N). Les bandes d'absorption de la liaison C=C sont apparus vers $1540, 1510\text{ cm}^{-1}$. Le tableau 4 suivant résume les principales bandes d'absorption caractéristiques du **PSLH₂**.

Tableau 4: Principales bandes caractéristiques de l'IR pour le polystyrène fonctionnalisé par le ligand base de Schiff (**PSLH₂**).

Fonction	Bande d'absorption ν (cm^{-1})	Intensité
OH	3400	Moyenne
CH aromatique	1400, 1450	Moyenne
CH aliphatique	2850	Faible
C=N	1660	Forte
C=C	1540, 1510	Moyenne
C-N	1270	Moyenne
C-O	1100, 1150	Faible

II.2. Synthèse du PSL-Ni(II)

La méthode de complexations du nickel dans la résine **PSLH₂** est similaire que dans les protocoles de la littérature^{[38] [39] [40]}. Le protocole de synthèse du polymère fonctionnalisé par le complexe du nickel de base de Schiff pentadentate sera détaillé, dans la partie expérimentale.

[25] A.R. Reddy, et K.H. Reddy, Proc. Indian Acad. Sci., Chem.Sci., 115(3) (2003) 155.

[38] M. R. Maurya, et S. Sikarwar; J. Molecular Catalysis A: Chemical, 263 (2007) 175-185.

[39] D.Kumar, P. K. Gupta et A.S.yamal; J.Chem.Sci., 117(2005) 247-253.

[40] K.C. Gupta, A. K. Sutar, et C. C. Lin ; Coord. Chem. Rev., 253 (2009) 1926-1946.

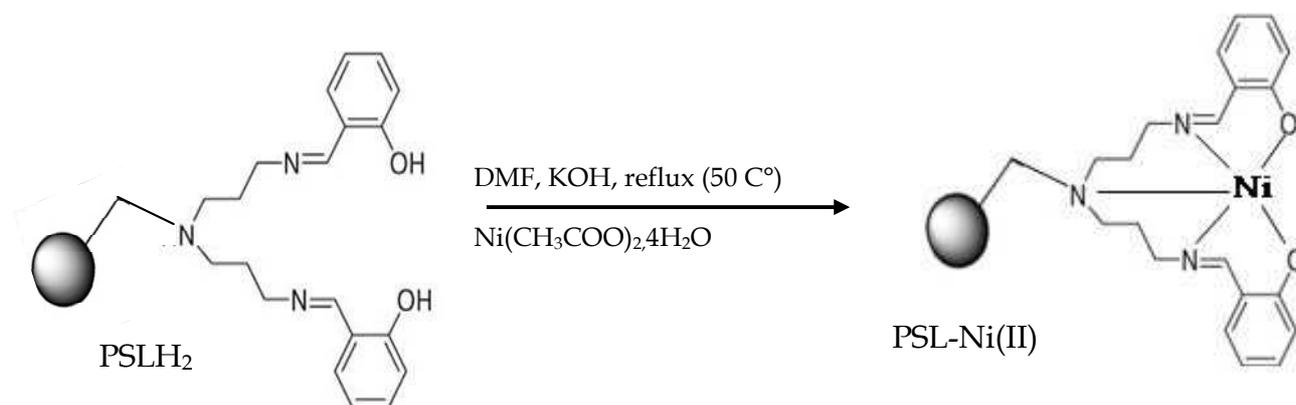


Schéma 11: Préparation de *PSL-Ni(II)*.

II.2.1. La spectroscopie infrarouge du *PSL-Ni(II)*.

Le spectre IR de polymère fonctionnalisé par le complexe du nickel est représenté dans la figure 6 suivante :

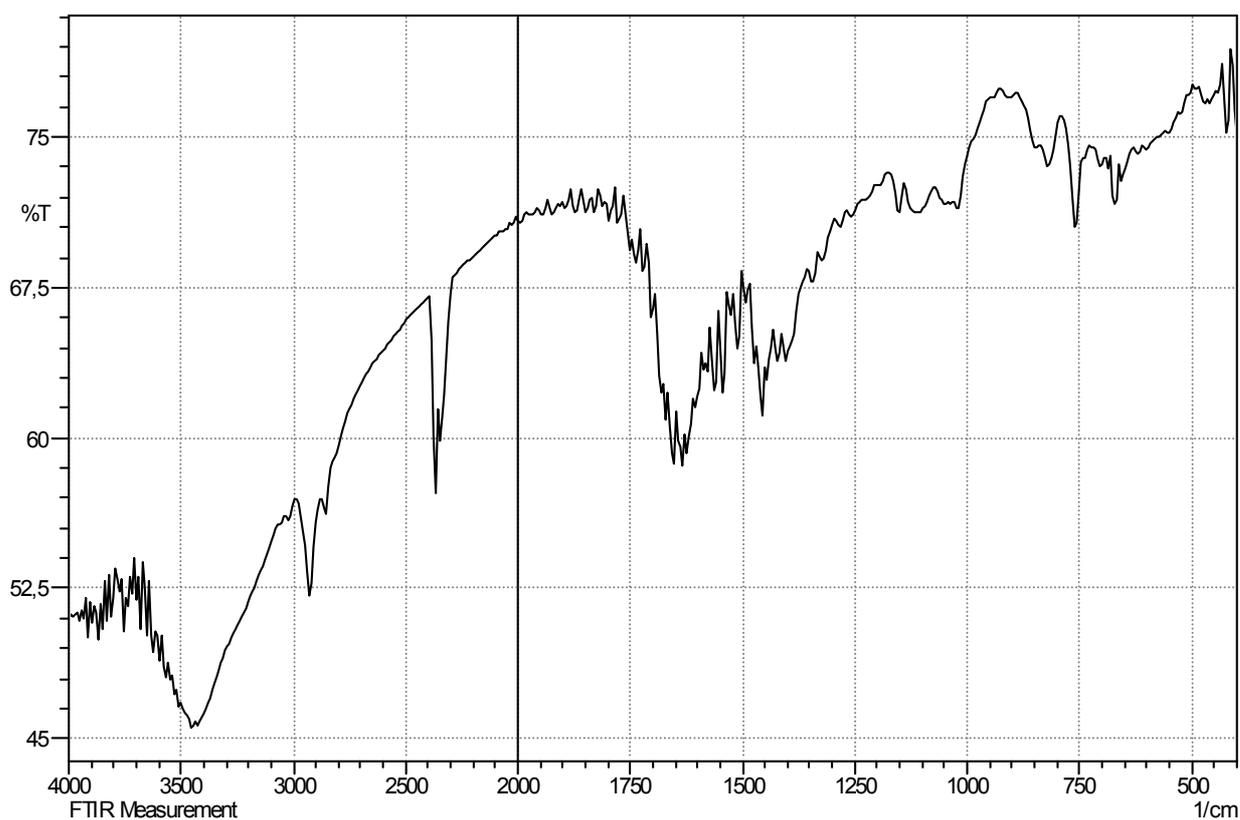


Figure 11: Spectre IR du polystyrène fonctionnalisé par le complexe base de Schiff du nickel.

De cette figure, on remarque que le spectre IR du polymère **PSL-Ni(II)** est similaire qu'avec celle du polymère **PSLH₂**. On a également observé la large bande à 3400 cm^{-1} attribué aux vibrations du OH dans le spectre IR de la résine complexé parce

qu'il y a des fractions des groupements fonctionnels sur le polymère ne sont pas impliqués dans la formation du complexe. D'autre part, il y a une diminution remarquable de l'intensité de la bande près de 3400 cm^{-1} et 2900 cm^{-1} qui montre la participation de l'oxygène phénolique dans la coordination des ions métalliques pour former le complexe; ceci a été observé par d'autres chercheurs^[24]. En plus, l'aspect de deux nouvelles bandes autour 650 cm^{-1} et 600 qui sont due à la coordination des ions métalliques avec l'oxygène phénolique (M-O) et l'azote d'azométhine (M-N), respectivement. Ceci a été rapporté par d'autres auteurs^[41] ^[42]. Le tableau 5 suivant résume les principales bandes d'absorption caractéristiques du polystyrène fonctionnalisé par le complexe base de Schiff du nickel.

Tableau 5 : Principales bandes caractéristiques de l'IR pour le polystyrène fonctionnalisé par le complexe base de Schiff du nickel.

Fonction	Bande d'absorption ν (cm^{-1})	Intensité
OH	3400	Moyenne
CH aromatique	1400, 1450	Moyenne
CH aliphatique	2850	Faible
C=N	1660	Forte
C=C	1540, 1510	Moyenne
C-N	1270	Moyenne
C-O	1100, 1150	Faible
M-O	650	Faible
M-N	600	Faible

II.3. Synthèse du PSL-Cu(II)

Ce polymère est obtenue en suivant le même protocole que celui utilisé pour synthétiser le polymère **PSL-Ni(II)**, en utilisant l'acétate de cuivre tétrahydraté comme sel de complexations, le schéma réactionnel est le suivant :

[24] G.S.V. Kumar, et B. Mathew ; J. Appl. Polym. Sci., 92(2004) 1271.

[41] T.Ahmad, N.Nishat, et S. Parveen; J. Coordin. Chem.,61(12) (2008)1963.

[42] S. Samal, R. R. Das, D. Sahoo, et S. Acharya ; J. Polym.Internation., 44 (1997)41.

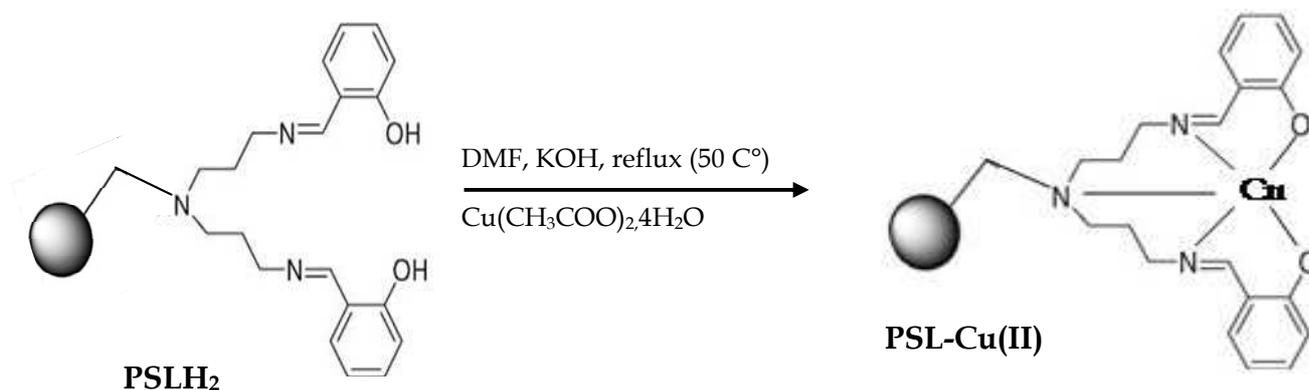


Schéma 12 : Préparation de PSL-Cu(II).

II.3.1. La spectroscopie infrarouge du PSL-Cu(II)

Dans le spectre IR de la résine complexé par le cuivre nous avons observés les mêmes bandes d'absorption que dans le PSL-Ni(II) comme le montre dans la figure 7.

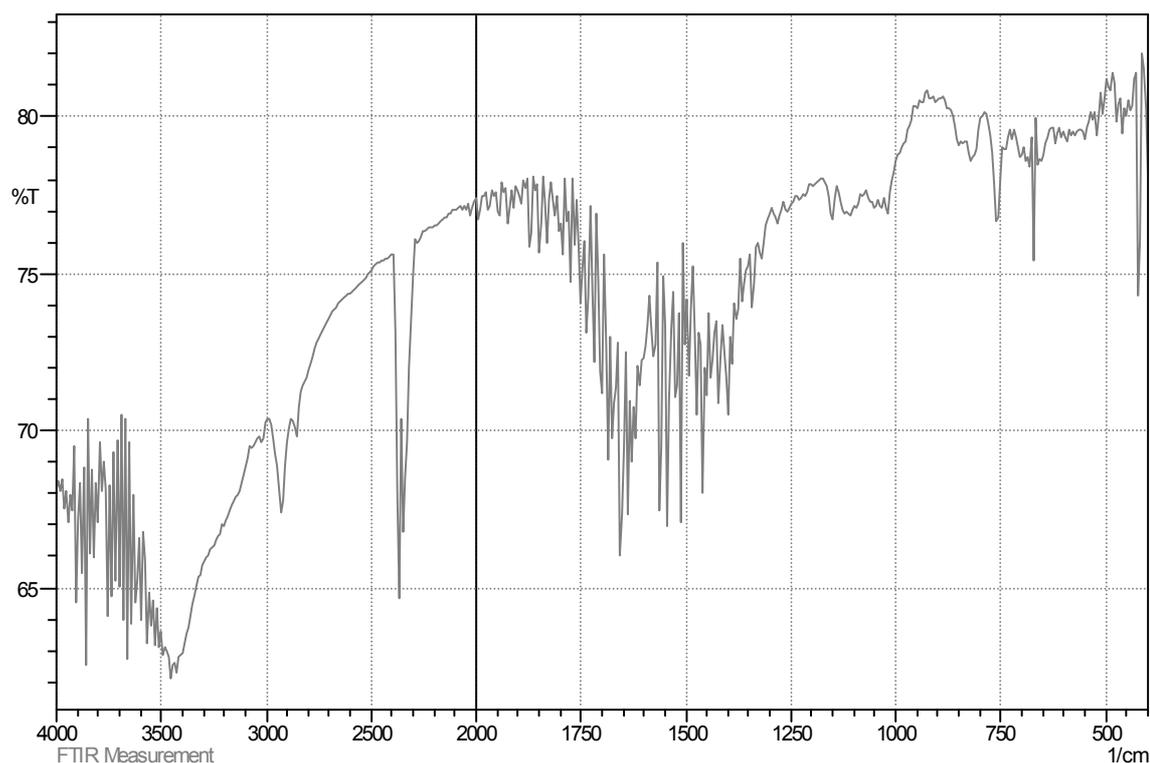


Figure 12: Spectre IR du polystyrène fonctionnalisé par le complexe base de Schiff du cuivre.

Ce spectre IR indique les même bandes de vibration caractéristique que dans le cas du PSL-Ni(II), nous avons voir clairement l'apparition des nouvelles bandes vers 660 cm⁻¹ qui sont due à la coordination des ions métalliques du cuivre avec l'oxygène phénolique (M-O) et l'azote d'azométhine (M-N).

Références bibliographique de la partie 1

- [1] N.E. Leadbeater, M. Marco; *Chem. Rev.*, 102 (2002) 3217.
- [2] S.V. Ley, I.R. Baxendale, R.N. Bream, P.S. Jackson, A.G. Leach, D.A. Lngbottom, M. Nesi, G.S. Scott, I. Storer, S.J. Taylor; *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 1 (2000)3815.
- [3] Y.R. De Minguel ; *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 1 (2000) 4213.
- [4] D.E. De Vos, M. Dams, B.F. Sels, P.A. Jacobs ; *Chem. Rev.*, 102 (2002) 3615.
- [5] R. H. Holm, G. N. Everett, A. Chakravorty, *Prog. Inorg. Chem.* 7 (1966) 83.
- [6] R. H. Holm, M. J. O'Connor; *Prog. Inorg. Chem.*, 14(1971) 241.
- [7] E. Assayehegn, project de recherche, université Addis Ababa ; (2007) 4.
- [8] H.A. Goodwin, F.D. Dwyer, et D.P. Mellor ; *Rd. Academic press, New York* (1964) 167.
- [9] J. D. Curry, et D.H. Busch; *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 592.
- [10] S.M. Nelson, P. Bryan, et D.H. Busch. ; *Chem. Commun.*, (1966) 641.
- [11] V. Katovic, L. T. Taylor, et D.H. Busch; *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969)2122.
- [12] L.Sacconi, et I. Bertini; *ibid.*, 85(1966) 5180.
- [13] W.M. Coleman, et L.T. Taylor ; *J. Inorg. Chem.*, 10 (1971) 2195.
- [14] W. M. Coleman, L. T. Taylor; *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 1705, **1977**.
- [15] P. Zanello, R. Cini, et A. Cinquantini; *Inorganica Chimica Acta*, 74 (1983) 89-95.
- [16] J. P. Francis Carré, C. Robert, L.B. Emmanuelle, M. Ahmad, C. Reyé, R. Guilard, J. Sýkora et A. vander Lee; *Dalton Trans.*, (2003) 3211 - 3 2 1 5.
- [17] H.S Schiff; *Ann. Chim, Paris* (1864)113-118.
- [18] I. C. Chisem, J. Rafelt, M. T. Shieh, J. Chisem, J. H. Clark, R. Jachuck, D. Macquarrie; *Chem. Commun.*, (1998) 1949-1950.
- [19] P. Sutra et D. Brunel ; *Chem. Commun.*, (1996), 2485-2486.
- [20] X. G. Zhou, X. Q. Yu, J. S. Huang, S. G. Li, L. S. Li et C. M. Che ; *Chem. Commun.*, (1999) 1789-1790.
- [21] R. Ando, S. Mori, M. Hayashi, T. Yagyū, M. Maeda; *Inorganica Chimica Acta*, 357 (2004) 1177-1184.
- [22] S. Samal, R. K. Acharya, et A. R. R. Dey ; *J. Appl. Polym. Sci.*, 88 (2003) 570- 481.
- [23] N. CHaref, L. Arrar, A. Ourari, R. M. Zalloum, et M. S. Mubarak; *J. Macro. Scie., et Pure. and App. Chem.*, 47 (2010) 177-184.

- [24] G. S. V. Kumar, et B. Mathew ; *J. Appl. Polym. Sci.*, 92 (2004) 1271.
- [25] A. R. Reddy, et K.H. Reddy; *Proc. Indian Acad. Sci., Chem.Sci.*, 115(3) (2003) 155.
- [26] S. Peukert, E. N. Jacobsen ; *Org. Lett.*, 1 (1999) 1245.
- [27] K. C. Gupta, H. K. Abdulkadir, S. Chand; *J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.*, 40 (2003) 475.
- [28] V. Mirkhani, M. Moghadam, S. Tangestaninejad, B. Bahramian; *Appl. Catal. A: Gen.*, 311 (2006) 43.
- [29] J. P. Caradonna; in: R.B. King (Ed.), *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, vol. 6, John Wiley and Sons, Chichester, (1994) 2866.
- [30] K.C. Gupta, A. K. Sutar; *Coord. Chem. Rev.*, 252 (2008) 1420.
- [31] P. Kingshott, H. Thissen, H.J. Griesser; *Biomaterials* 23 (2002) 2043.
- [32] K. C. Gupta, K. Sutar Alekha; *Reac., Funct.Polym.*, 68 (2008) 12–26.
- [33] M. Moghadam, Sh. Tangestaninejad, V. Mirkhani, I. Mohammadpoor-baltork, N. Sirjanian, et S. Parand; *Bioorg. & Medi.Chem.*, 17 (2009) 3394–3398.
- [34] Y. He, et Ch. Cai ; *Cata. Comm.*, 12 (2011) 678–683.
- [35] V. Mirkhani, M. Moghadam, Sh. Tangestaninejad, et B. Bahramian; *Polyhedron* 25 (2006) 2904–2914.
- [36] W. M. Coleman, R. K. Boggeess, J.W. Hughes, et L. T. Taylor; *Inorg. Chem.*, 20 (1981)1253-1258.
- [37] R. J. H. Clark and C. S. Williams; *Spectrochim. Acta*, 22 (1966) 1081.
- [38] M. R. Maurya, et S. Sikarwar; *J. Molecular Catalysis A: Chemical*, 263 (2007) 175–185.
- [39] D.Kumar, P. K. Gupta et A.S.yamal; *J.Chem.Sci.*, 117(2005) 247-253.
- [40] K.C. Gupta, A. K. Sutar, et C. C. Lin ; *Coor. Chem. Rev.*, 253 (2009) 1926–1946.
- [41] T.Ahmad, N.Nishat, et S. Parveen; *J. Coordin. Chem.*, 61(12) (2008)1963.
- [42] S. Samal, R. R. Das, D. Sahoo, et S. Acharya ; *J. Polym.Internation.*, 44 (1997)41.

PARTIE 2

**Catalyse hétérogène des alcools aliphatiques par des électrodes à
pâte de graphite à base de nouveaux matériaux catalyseurs-
approche bibliographique.**

Nous avons vu précédemment dans la première partie que de nombreuses recherches sont réalisées à fin de développer des catalyseurs plus efficaces et plus sélectifs, en particulier dans le domaine de la chimie moléculaire^[1]. Ce développement est orienté vers l'élaboration des polymères fonctionnalisés par des sites coordonnants, notamment des polystyrènes fonctionnalisés par des complexes de base de Schiff qui constituent l'objectif de plusieurs recherches^{[2][3]} car ils sont appliqués, entre autres, dans la catalyse hétérogène^{[4] [5]} comme dans les réactions d'oxydation des alcools et les phénols^[6]. Dans ce cadre, nous nous sommes intéressés à ce type de catalyseurs pour l'oxydation électrocatalytique des alcools aliphatiques de chaîne courte tels que le méthanol, l'éthanol, et l'isopropanol. Ces supports polymériques sont utilisés comme surfaces sur laquelle est immobilisé le catalyseur conduisant à la formation d'électrodes modifiées (**EMs**). Lorsque nous nous sommes rendu compte que nos polymères du type **PSL-Ni(II)**, **PSL-Cu(II)** sont doués d'une insolubilité dans les solvants organiques usuels, nous avons orienté notre travail sur l'élaboration d'électrodes composites en pâte de graphite (**EPG**) à base de ces polymères.

En continuation à la première partie présentant la synthèse des matériaux catalytiques, nous avons inséré dans cette deuxième partie (Chapitre 1) quelques rappels bibliographiques sur les électrodes modifiées telles que celles utilisant la pâte de graphite. Ces dernières sont préparées en vue de les exploiter en électrocatalyse d'oxydation des alcools aliphatiques de courte chaîne comme, par exemple, le méthanol et ses homologues. Ensuite, nous décrirons dans un deuxième chapitre l'élaboration et la caractérisation des électrodes à pâte de graphite, (**EPG**, **EPGPSLH₂**, **EPGPSL-Ni(II)**, **EPGPSL-Cu(II)**). Ces électrodes modifiées seront étudiées par voltammétrie cyclique dans un milieu alcalin NaOH.

Par la suite, nous présenterons l'activité électrocatalytique de ces matériaux vis-à-vis à l'oxydation des alcools cités précédemment. Nous verrons finalement que les électrodes à pâte de graphite modifiées en utilisant les polystyrènes fonctionnalisés par

[1] E. K. Van den Beuken, et B. L. Feringa; *Tetrahedron*, 54(1998) 12985.

[2] A.M. El-Menshawy, I.M. Kenawy, et A. A. El-Asmy; *J. Hazardous Materials*, 173 (2010) 523-527.

[3] Y. Changa, Y. Lv, F. Lu, et F. Zha, Z. Lei ; *J. Molec. Catal.*, 320 (2010) 56-61.

[4] K.C. Gupta, A.K.Sutara, et C. Lin ; *J. Coord. Chem.*, 253 (2009) 1926-1946.

[5] M. Moghadam, S. Tangestaninejad, V. Mirkhani, I. M.poor-baltork, N. Sirjanian, et S. Parand; *Bioorg. & Medicinal Chem.*, 17 (2009) 3394-3398.

[6] M. R. Maurya, et S. Sikarwar; *J. Molec. Catal.*, 263 (2007) 175-185.

les complexes base de Schiff pentadentate de nickel et de cuivre sont essentiellement électroactives par les systèmes Rédox appartenant aux nickel et cuivre. Ces systèmes Rédox sont ensuite impliqués dans les réactions d'oxydation électrocatalytique des alcools étudiés.

Chapitre 1. Rappels bibliographiques

I. Généralités sur les électrodes modifiées

Le terme général d'électrode modifiée (**EM**) désigne toute électrode à la surface sur laquelle une espèce chimique aux propriétés spécifiques (groupe rédox, catalyseur, photosensibilisateur, complexant, colorant, etc....) a été délibérément fixée.

La recherche sur les électrodes chimiquement modifiées a été lancée il y a environ quatre décennies par Lane, Hubbard, Miller et Murray et leurs collaborateurs^[7].

En 1973, Lane et Hubbard ^[8] ont été donc les pionniers dans l'élaboration d'électrodes modifiées. Ainsi ils ont réalisé ce concept d'**EMs** en immobilisant par simple adsorption sur une électrode de platine des dérivés éthyléniques présentant diverses fonctions organique. Ces travaux ont permis de mettre en évidence cette modification sur la réponse électrochimique des **EMs** fabriquées.

En 1975, Miller^[9] a démontré la possibilité de réaliser des électrosynthèses stéréosélectives en modifiant une électrode de carbone par des groupements optiquement actifs.

A la même époque Murray^[10] a développé un nouveau procédé (silanisation) plus élaboré de la modification des surfaces métalliques, permettant d'ancrer une monocouche de réactif sur une surface d'électrode par formation de liaison covalente entre les oxydes de surface et l'espèce à fixer.

Dés 1978^[11], les recherches en électrocatalyse ont provoqué l'émergence d'une nouvelle classe d'**EM** par plusieurs monocouches équivalentes de réactifs (systèmes multicouches). Par conséquent, les **EMs** par les multicouches de réactifs présentent les

[7] M. Fujihira, I. Rubinstein, et J. F. Rusling article ; Encyclopedia of Electrochemistry, Institut de Technologie Tokyo, Japan.V10 (2007)1-2.

[8] R. F. Lane et A. T. Hubbard; J. Phys. Chem, 77(1973) 1401.

[9] B. F. Wathins, J. R. Behling, E. Kariv et L. L. Miller; J. Am. Chem. Soc, 97(1975)3549.

[10] P. R. Roses, L. Wier et R. W. Murray; Anal.Chem, 47(1975)1882.

[11] A. Merz et A. Bard ; J. Am. Chem. Soc, 100(1978)3222.

avantages d'une grande concentration de surface en sites électroactifs (EM à trois dimensions), d'une plus large diversité chimique des fonctions immobilisées d'une stabilité chimique, physique et mécanique plus importante.

Ces travaux ont été rapidement suivis par la réalisation de nombreuses nouvelles EMs différents soit par la nature de la molécule immobilisée, soit par la technique de fixation adoptée.

Toutes ces méthodes de modification d'électrodes, ainsi que les diverses techniques de caractérisation et les multiples applications potentielles des EMs, ont fait l'objet d'excellentes revues exhaustives^[12] sur la question. Il faut aussi noter que, malgré la grande popularité des électrodes modifiées aujourd'hui en particulier celles évoquant par des films de polymères. Dans ce sens il est rappelé que le greffage de monocouches d'espèces chimiques à la surface d'électrodes a récemment connu un fort regain d'intérêt sur la scène de la recherche de nouveaux matériaux d'électrodes. Il s'agit en particulier de la technique d'auto-assemblage sur l'électrode d'or de dérivés contenant une fonction thiol ou disulfure^[13]. Le greffage sur l'électrode de carbone par oxydation ou réduction électrochimique de diverses fonctions organiques est aussi actuellement l'objet d'un nouvel intérêt^[14].

L'adsorption reste le moyen le plus simple pour fixer des composés électroactifs à la surface d'une électrode, de nouvelles méthodes ont été développées au cours des années récente. Ainsi les méthodes les plus étudiées sont^[15]

- Le greffage chimique à la surface d'électrode solide, par liaison covalente de l'espèce électroactive souhaitée;
- La formation d'un film, généralement de polymère dans le quel ce, composé est fixé;
- Le dépôt à la surface d'électrode de couche de mélange de graphite et du composé électroactif (avec ou sans liant) dont le modèle est de **l'électrode à pâte de graphite** qui nous détaillerons en suite.

[12] M. Kaneko et D. Woehrlé; Adv. Polymer. Scien., 84 (1988) 141-228.

[13] H. O. Finklea; Electroanal. Chem., 19 (1996) 109-335.

[14] A. J. Downard; Electroanalysis, 12 (2000) 1085-96.

[15] R.W. Murray; Annu. Rev. Maer .scien., 14 (1984)145.

Dans ce contexte, les EMs sont une voie prometteuse pour la conception de système électrocatalytique pour l'électro-oxydation des substances organiques comme par exemple les alcools.

1.1 Caractérisation des électrodes modifiées

Pour la caractérisation des électrodes modifiées, la méthode la plus simple est l'analyse électrochimique notamment par la voltammétrie cyclique, la chronoampérométrie ou la chronocoulométrie, ou aussi la voltammétrie à disque tournante. Il est facile d'interpréter les voltamogrammes cycliques d'un point de vue qualitatif. Les autres méthodes sont moins directes mais elles peuvent apporter de nombreuses données quantitatives et qualitatives (Spectroscopie Auger, MEB, ESCA, AFM etc.....). De plus les informations d'ordre structurale peuvent être fournies par des méthodes physiques d'analyse comme la RMN de solide, la réflectivité IR (Raman) et la spectroscopie d'UV-Vis^[16].

1.2. Intérêt et application des EMs

Les électrodes modifiées permettent le développement des procédures analytiques^[17], de stockage de l'énergie électrique, de l'électrochromisme^[18], et en particulier dans l'électrosynthèse; synthèse stéréospécifique^[19], et l'électrocatalyse rédox^[20].

La modification des électrodes par incorporation des catalyseurs dans des films "multicouches" d'épaisseur variable, pouvant aller de quelques couches moléculaires jusqu'à l'échelle millimétrique est, sans conteste, l'un des domaines les plus florissants de l'électrocatalyse. Les avantages de tels systèmes à la fois par rapport aux catalyseurs en solution sont bien connus^[21]:

- la présence du catalyseur au voisinage de l'électrode assure un meilleur contrôle du transfert électronique.
- la stabilité du catalyseur peut être améliorée.

[16] E. Steckhan, Topics in Current Chemistry, Springer-Verlag Berlin Heidelberg V 152(1990)60.

[17] M. Colilla, M. A. Mendiola, J. R. Procopio, et M.T. Sevilla ; Electroanalysis 11(2005)17.

[18] D. Mac Innes, J. M. A. Dury, P. J. Nigrey, D. P. Nairus, A. G. Mac Diamid et A.J. Heeger; J.Chem.soc,Chem.Comm., (1981)317.

[19] R. J. Brt, G. J. Leich et G. J. Picett ; J. Chem. soc. Chem. Commun., (1976) 940.

[20] J. B. Kerr et L. L. Miller; Electroanal. Chem., 101(1979) 263.

[21] J. Devynck et F. Bedioui; J. Phys. III, 4 (1994) 131-146.

- l'effet catalytique est augmenté par le confinement du catalyseur dans un volume limité (augmentation des interactions substrat-catalyseur).

D'une façon plus générale, il existe de multiples avantages à immobiliser le catalyseur à la surface d'une électrode ; on peut citer aussi:

- la séparation produit/catalyseur aisée,
- la régénération de l'espèce catalytique plus facile,
- l'utilisation de faibles quantités de catalyseur,
- l'élimination des problèmes de solubilité,

Quelques applications des électrodes modifiées seront données ultérieurement dans les paragraphes ci-dessous notamment dans l'électrocatalyse des réactions d'oxydation des alcools.

II. Généralités sur les électrodes modifiées à pâte de graphie

II.1. Définition

Les électrodes à pâte de graphite (EPGs) sont un exemple d'électrodes composites, fabriquées à partir d'une mixture de plusieurs composés. Cette méthode a été décrite pour la première fois par Adams en 1958^[22]. L'électrode à pâte de graphite est principalement utilisée pour étudier le comportement électrochimique de composé électroactif strictement insoluble ou très peu soluble dans les solvants usuels. Ils sont préparées en mélangeant de la poudre de graphite ou de (noir de carbone) avec un liant adapté, qui selon le cas est un liquide non conducteur comme de la paraffine liquide ou de la graisse de silicone, ou un électrolyte et même un polymère conducteur ou non. La pâte mixée est ensuite mise en forme dans un corps d'électrode, comme un tube de verre ou une seringue en plastique. Une électrode modifiée à pâte de graphite est obtenue par ajout d'un réactif chimique à la mixture^[23]. La surface d'une telle électrode peut être renouvelée par essuyage léger.

II.2. Les différents types et configuration des EPGs

On peut distinguer deux types d'électrodes selon la nature du liant:

[22] R. N. Adams; Anal. Chem, 30 (1958) 1576.

[23] K. Ravichandran et R. P. Baldwin; Anal. Chem., 55 (1983) 1586-91.

1) lorsque le liant n'est pas conducteur, les réactions électrochimiques ont lieu à l'interface pâte de graphite-électrolyte externe^[24] et mettent en jeu uniquement les espèces présentes à cette interface. De ce fait, la quantité de composé transformée est faible.

Ce type d'électrode donne lieu principalement à la réalisation d'électrodes indicatrices. Les liants les plus couramment utilisés sont le bromonaphtalène et le nujol (huile de paraffine). C'est le type d'électrode que nous avons adopté comme technique d'élaboration de nos électrodes modifiées à base de pâte de carbone.

2) lorsque le liant est un électrolyte, les réactions électrochimiques se produisent dans la masse de la pâte, et dans certaines conditions opératoires, la transformation totale des composés électroactifs est possible, ce qui permet la réalisation de dosages coulométriques^[25].

La configuration originelle de l'électrode à pâte de graphite est celle représentée sur la figure 1 ci-dessous. Elle est obtenue en mélangeant intimement la poudre de graphite, le composé électroactif et le liant (généralement le bromonaphtalène, le chloronaphtalène, ou le nujol (l'huile de paraffine), puis en l'introduction dans un tube de verre ou fond duquel un disque poreux (verre fritté) est soudé. La pâte est alors compactée dans ce tube de verre, par pressage entre le disque de verre poreux et un support métallique servant de collecteur électronique et connecté à l'arrière du circuit de mesure. Après immersion de ce dispositif dans la solution électrolytique de la mesure, le disque de verre fritté permet le contact entre celle-ci et la pâte de graphite + liant.

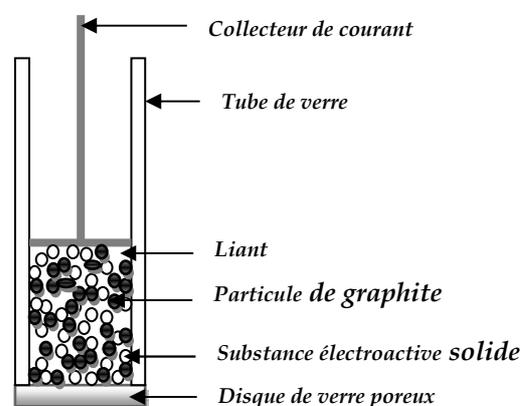


Figure 1: Schéma d'une électrode indicatrice à pâte de graphite.

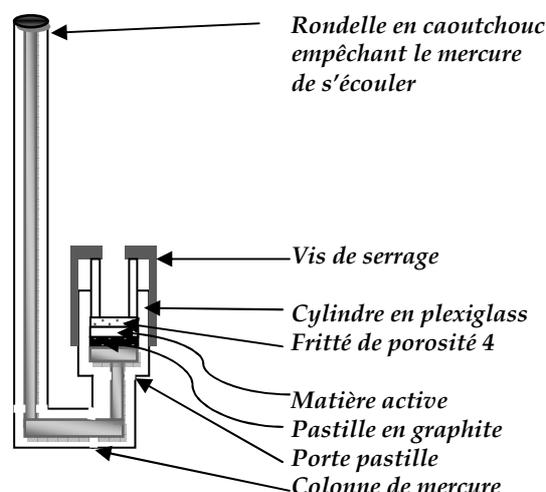
[24] T. Kuwana, W. G French; Anal. Chem., 36 (1964) 24.

[25] D. Bauer, Ph. Gaillochet ; J. Electrochimica Acta, 19 (1974) 597.

Une autre configuration d'électrode à pâte de graphite ont été développée^[26] dans les années 80. Un exemple d'électrode à pâte de graphite a été réalisé par Blaise Ngom dans sa thèse qu'il a été élaboré des électrodes composites à pâte de graphite à base des résines échangeuses d'ion chargés de cation métallique, ces électrodes sont réalisés comme suit :

Une masse de 200 mg de mélange graphite, et de résine broyée comme très fine poudre, avec des portions bien définies, cette masse est compactée sous une force de 4 tonne par une presse hydraulique pendant un temps de 3 min. Ce compactage assure un meilleur contact entre les grains de résine et le graphite, pour l'obtention des pastilles cylindriques de bonne tenue mécanique d'environ 1mm d'épaisseur. Les pastilles sont introduites dans une cellule adéquate représentée dans la figure 2. Elles sont insérées entre un disque de graphite de 13 mm de diamètre, pressées sous force de 8 tonnes servant de collecteur électronique et un verre fritté de porosité 4. L'assemblage de ces trois parties est assuré par le serrage d'un écrou sur le corps de la cellule, voire la figure 2 suivante :

Figure 2: Schéma d'une électrode indicatrice à pâte de graphite suivant **B. Ngom**.



Deux autres configurations d'électrodes à pâte de graphite ont été développées au cours des dernières années^[27]. Elles diffèrent de celle qui est décrite précédemment par la nature du liant, ou par l'absence de liant. Nous pouvant citer, par exemple, l'EPG préparée à partir d'une suspension de graphite et de composé électroactif dans un solvant organique tel que le tétrahydrofurane ou le dichlorométhane dans le quel un

[26] B. Ngom; Thèse doctorat, Université Paris XII, (1982).

[27] F. Bedioui, E. Briot ; Topics Electrochem., 4 (1997) 87.

polymère organique (généralement le polystyrène) a été préalablement solubilisé. Quelques microlitres de cette suspension sont par la suite prélevés et déposés à la surface d'une électrode plane d'un métal quelconque, inattaquable. Après évaporation du solvant, une pâte relativement compacte est alors formée à la surface de l'électrode, à l'intérieur de laquelle est confiné le mélange graphite + composé électroactif (figure 3). L'utilisation d'une telle électrode à pâte de graphite est limitée aux solvants dans les quels le polymère support (qui joue le rôle de liant) n'est pas soluble.

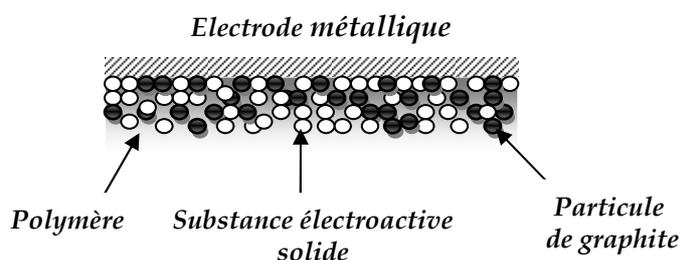


Figure 3: Schéma d'une électrode indicatrice à pâte de graphite suivant ^[27].

Un autre exemple que nous pouvons citer est celui d'une configuration apparentée à celle de l'électrode à pâte de graphite. Elle consiste à mélanger intimement la poudre de graphite avec le composé électroactif solide et insoluble, sans additionner de liant. Cette poudre est par la suite pressée contre une grille fine de platine (ou d'or) sous 2 à 3 tonnes pendant 2 à 3 minutes pour former une pastille. La pastille ainsi formée constitue ce qu'on peut appeler une électrode composite (figure 4) et peut être utilisée dans n'importe quel solvant, sans limitation (sauf celle bien sûr de la solubilisation du composé électroactif lui-même). Cette électrode présente cependant l'inconvénient d'être friable et doit être manipulée avec précaution.

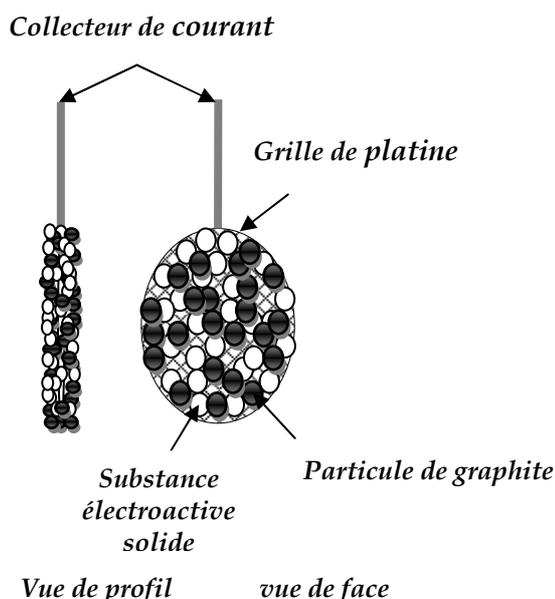


Figure 4: Configuration apparentée à l'électrode à pâte de graphite suivant^[27].

II.3. L'étude voltammétrique sur une électrode à pâte de graphite

Ces dispositifs d'électrode à pâte de graphite permettent la détermination de voltamogrammes caractéristiques de la matière solide électroactive, par balayage de potentiel d'électrode à faible vitesses suivant la procédure usuelle, en particulier celle de la voltammétrie cyclique afin de mettre en évidence l'électroactivité en retour du ou des produits de réaction (en aller). En adaptant des conditions opératoires appropriées (teneur faible de matière électroactive et vitesse de balayage de potentiel suffisamment réduite), le processus électrochimique réalisé correspond à l'électrolyse pratiquement exhaustive de la matière électroactive contenue dans la pâte et localisées aux points de contact triple (à savoir la triple interface graphite/composé électroactif/solution électrolytique).

Lorsque le liant utilisé est non conducteur, la quantité de composé prenant part à la réaction électrochimique peut être faible et peu reproductible. Lorsque le liant utilisé est conducteur, les réactions électrochimiques se produisent dans la masse de la pâte. C'est aussi le cas de l'électrode dite composite qui offre une bonne dispersion du solide électroactif au sein de l'électrode; et donc au ou contact des particules de graphite. Dans l'absence de liant permet d'envisager une mouillabilité totale, par la solution électrolytique de tous les grains de graphite et du composé électroactif. On doit

[27] F. Bedioui, E. Briot ; Topics Electrochem., 4 (1997) 87.

donc voir apparaître dans tous les cas sur le voltamogramme aller un pic de courant, celui-ci s'annulant lorsque l'exhaustivité de l'électrolyse est réalisée. On obtient la même allure au balayage retour pour les produits de la réaction aller, qui sont restés en principe intégralement au sien de l'électrode à pâte de graphite.

II.3.a. Les facteurs qui influent sur le voltamogramme enregistrés sur une EPG

Nous avons mentionné précédemment que les EPGs permettent la détermination de voltamogrammes caractéristiques de la matière solide électroactive, la forme, le potentiel, l'intensité, et l'aire des pics dépendent de différents facteurs tels que: la pureté des composés utilisés pour préparer la pâte, la teneur et la solubilité du composé électroactif dans l'électrode, la composition du liant, la réversibilité du système électrochimique et la vitesse de balayage des potentiels, etc...

Le rendement de la réaction électrochimique, c'est-à-dire le pourcentage de matière électroactive transformée dépend aussi de la granulométrie de l'espèce à étudiée^[28], de la taille des particules de graphite et la possibilité de diffusion ionique dans le réseau cristallin du solide, ainsi que du traitement et de mode de renouvellement de la surface de l'électrode^[29].

II.3.b. Equations des voltamogrammes

Des équations théoriques^[30] peuvent être établies en adoptant des modèles simples qui consistent à admettre que les gradients de concentration des espèces électroactives en solution électrolytique sont pratiquement nuls.

Le cas le plus simple est celui d'une substance insoluble X dans le liant et dans la solution électrolytique qui donne par oxydation ; par exemple; un produit Y soluble dans le liant suivant une réaction de transfert de charge rapide. L'expression du courant est la suivante:

$$I = \frac{n^2 F^2 V v}{RT} \exp \left[\frac{nF}{RT} (E_i - E^\circ + v t) \right] \quad (\text{éq.1})$$

Avec

V: le volume de la pâte de graphite.

n: représente le nombre d'électron échangés dans la réaction.

[28] M. C. Brage, M. Lamache D. Bauer ; *Analisis*, 6 (1978) 284.

[29] L. Idrissi; Thèse doctorat, Université M. V Agdal Rabat - Maroc, (2006).

[30] F. Bedioui ; *Technique de l'ingénieur*, 3 (1999) 2126.

F: le faraday.

v : vitesse de balayage.

E° : potentiel de pic.

E_i : potentiel initial.

Le courant I croît donc exponentiellement au cours du temps, donc en fonction du potentiel d'autant plus vite que la vitesse de balayage augmente, jusqu'à la dispersion complète de X. A ce moment, la valeur de I retombe brusquement à zéro comme l'indique la figure 5. Au balayage retour, la réaction inverse se produit (réduction de Y (soluble) pour donner le composé X insoluble) au potentiel où X avait cessé d'exister à l'aller (potentiel où X commence à précipiter).

Le courant varie alors en devenant maximale ; puisque la concentration de Y est maximale; et décroît ensuite exponentiellement. Les deux pics aller et retour sont ainsi symétriques par rapport à l'axe de potentiel. Le potentiel du maximum est le potentiel d'équilibre pour la concentration de Y obtenue par transformation intégrale de la substance X introduite au départ dans la pâte. On peut donc déduire la valeur de E° .

La validité de cette théorie simple suppose; outre le fait que la réaction de transfert de charge soit rapide; que la vitesse de dissolution de la forme oxydée du solide soit grande par rapport à la vitesse de balayage de potentiel.

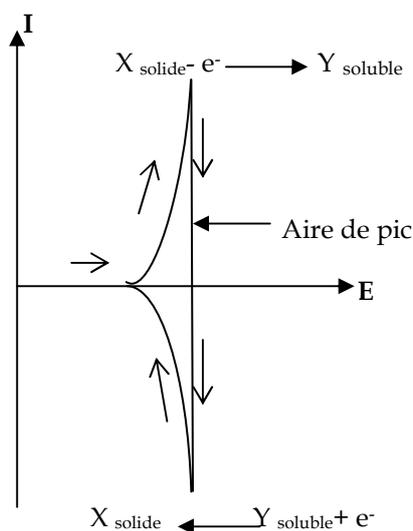


Figure 5: Voltamogrammes cycliques théorique à une électrode à pâte de graphite contenant un composé électroactif X pratiquement insoluble dans le liant électrolytique d'après^[30].

[30] F. Bedioui; Technique de l'ingénieur, 3 (1999) 2126.

II.4. Intérêt, application et actualités des EPGs

Adams^[22] a été donc le pionnier qui proposa ce concept d'EPG. Puis Kuwana et French^[31] ont été suivies ces recherches par l'introduction de nouveaux matériaux électroactifs à la pâte de carbone afin d'améliorer les performances électrochimique de telles électrodes.

Le développement et l'application des EPG ont suscité l'attention considérable ces dernières années à cause de leurs beaucoup d'avantages, tels que la fabrication facile, la facilité de régénération, le non-poison, le bas prix, la fenêtre potentielle opérationnelle plus large, la surface renouvelable, la stabilité dans divers dissolvants et le temps de longue durée^[32].

Les électrodes à pâte de graphite sont largement répandues dans les domaines de la voltammétrie^[33] ^[34] l'ampérométrie^[35] ^[36], et dans la potentiométrie^[37] ^[38]. Ces dernières années, les EPGs sont utilisées pour la quantification et la qualification voltamétrique des diverses espèces organiques et inorganiques. Une grande partie du travail dans ce domaine est dirigé pour exploiter la réactivité chimique des agent modificateurs dans le but d'électroanalyse ^[39] (dosages, détection des ions métallique etc....), et électrocatalytique^[40] (étude des mécanismes d'oxydoréduction ...). Il faut enfin signaler qu'elle permet la réalisation d'électrodes indicatrices à pâte de graphite ou la fabrication des piles de haute capacité^[41], notamment les piles à combustible.

Beaucoup de revues exposent les progrès effectués dans l'élaboration des EPGs au cour de ces dernières années, nous décrivons parmi elles quelques exemples :

L'oxydation électrocatalytique et la détection des ions nitrites sur une électrode à pâte de graphite chimiquement modifiée avec le complexe base de schiff N,N-bis(salicylaldéhyde)-4-méthyl-1,2-phénylènediimino-oxovanadium(IV) (VO(salen)) a

[22] R. N. Adams ; Anal. Chem., 30 (1958) 1576.

[31] T. Kuwana, W.H. French, Anal. Chem., 36 (1964) 241-242.

[32] M. A. Kamyabi, et F. Aghajanloo ; J. Electroanal. Chem., 614 (2008) 157-165.

[33] B. Rezaei, M. Ghiaci, M. E. Sedaghat; Sens.and Actu., B 131 (2008) 439-447.

[34] M. Aklilu, M. Tessema, et M. Redi-Abshiro ; Talanta, 76 (2008) 742-746.

[35] S.A. Wring, J. P. Hart, B. P. Birch; Anal. Chim. Acta, 229 (1990) 63-70.

[36] B. Nalini, et S. S. Narayanan, Electroanalysis, 10 (1998) 779-183.

[37] A. Abbaspour, et S. M. M. Moosavi ; Talanta, 56 (2002) 91-96.

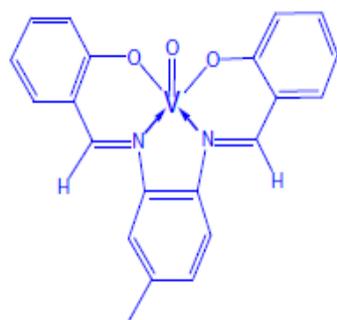
[38] H. M. Abu-Shawish, et S. M. Saadeh; J. Anal. Scie. and Spec., 52,(2007)225-232.

[39] A. Abbaspour, M. Asadi, A. Ghaffarinejad, et E. Safaei; Talanta, 66 (2005) 931-936.

[40] R. Ojani, J. B. Raoof, S. R. H. Zavvarmahalleh; Electr. Acta, 53 (2008) 2402-2407.

[41] M. Diaw ; Thèse Doctorat, Université Paris VI, (1990).

été étudié par **M.A. Kamyabi et coll.**[32] Ces auteurs ont préparé une EPG non modifiée en mélangeant la poudre de graphite avec une quantité appropriée d'huile de paraffine avec des portions de 35%, 65% respectivement. L'EPG modifiée a été préparée en mélangeant la pâte de graphite avec une portion de complexe VO(salen) (25% en poids), après une étude de l'effet de pourcentage de complexe, ces électrodes ont été évalué par voltammétrie cycliques. Cette étude électrochimique focalisée sur l'oxydation anodique des nitrites à pH 4. Ainsi, cette électrode modifiée a montrée une bonne activité catalytique pour l'oxydation des nitrites avec la bonne sensibilité dans la gamme de concentration de nitrite 3.90×10^{-6} M à 4.05×10^{-3} M. Ainsi, une limite de détection a été estimée à 6.13×10^{-7} M.



Structure de complexe VO(salen)

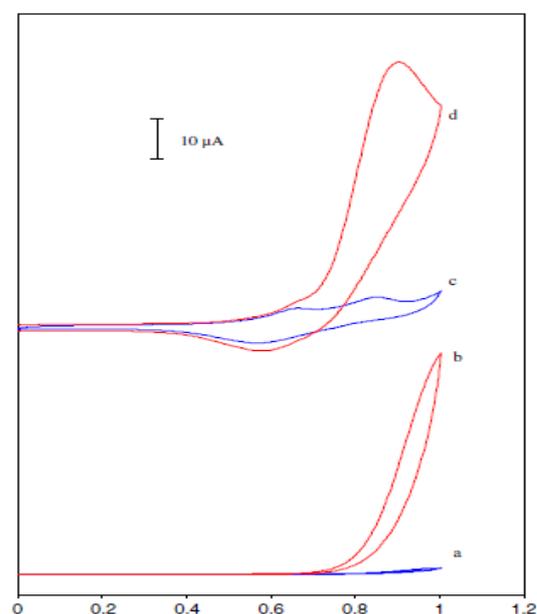


Figure 6: Voltammogrammes cycliques sur une EPG (a) en absence, (b) en présence de 1 mM nitrite; et sur EPG modifiée par le complexe VO(salen) (c) en absence et (d) en présence de 1 mM nitrite; électrolyte support, 0.1 M solution tampon de phosphate, pH 4; $V = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

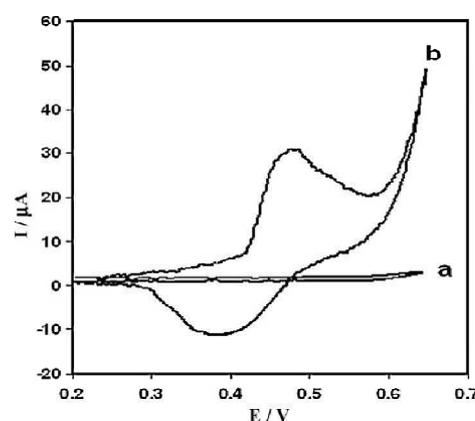
Une nouvelle électrode à pâte de graphie utilisée comme capteur des ions Ni (II) a été réalisé par **R.Ojani et coll.**[42] lors de l'oxydation électrocatalytique de quelques céphalosporines. L'électrode à pâte de carbone a été modifiée par POA/SDS/Ni. En premier lieu, ils ont modifiés la surface de l'électrode à pâte de carbone préparée par un dépôt de film de le poly(o-anisidine) par voltammétrie cyclique dans une solution de

[32] M. A. Kamyabi, et F. Aghajanoloo ; J. Electroanal. Chem., 614 (2008) 157-165.

[42] R. Ojani, J. B. Raoof, S. Zamani; Talanta, 81 (2010) 1522-1528.

monomère contenant le sulfate de dodésoyl de sodium (SDS), Puis faire incorporer des ions de Ni(II) 0.1 M par l'immersion de l'électrode modifiée ayant le groupe amine, ils ont utilisés la voltammétrie cycliques, la chronoampérométrie et chronocoulométrie pour l'étude. Un système rédox bien défini du nickel a pu être observé $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$ (voir figure 7 ci-dessous). Des céphalosporines ont été ainsi oxydées avec succès sur la surface de cette électrode à pâte de carbone modifiée par poly(o-anisidine) qui est dispersée par ions de nickel. Les courants électrocatalytiques d'oxydation des céphalosporines dépendent linéairement de leur concentration. L'électrode a été appliquée avec succès pour déterminer des céphalosporines dans les préparations pharmaceutiques.

Figure 7: Réponse électrochimique sur EPG: (a) POA/EPG et (b) Ni/POA/EPG, dans une solution 0.1 M NaOH, $V=10 \text{ mVs}^{-1}$.



I. Corb et coll.^[43] ont préparé deux nouvelles électrodes indicatrices composites à base de carbone dans l'objectif de l'électroanalyse, l'une de ces électrodes est à base de graphite, mélangé à des résines époxy (20%, poids); (20EG-Epoxy), et l'autre est à base du graphite contenant du polystyrène (20% en poids); (20EG-PS). Ces électrodes ont été préparées et caractérisés en utilisant la microscopie électronique à balayage (SEM) et la voltampérométrie cyclique, et analysée en tant que capteurs électrochimiques. Ces électrodes ont montré la bonne résistance mécanique et les faibles résistances électriques. Des réponses électrochimiques obtenues, par voltampérométrie cyclique, sur ces électrodes 20EG-Epoxy et 20EG-PS ont été conçues à partir de la thio-urée (TU), qui est un composé organique soufré toxique. Les résultats de voltammétrie et de chronoampérométrie de détection de TU a été investigué en utilisant des échantillons aqueux comme application dans le domaine de l'environnement.

[43] I. Corb, F. Manea, C. Radovan, A. Pop, G. Burtica, P. Malchev, S. Picken, et J. Schoonman; Sensors, 7 (2007) 2626-2635.

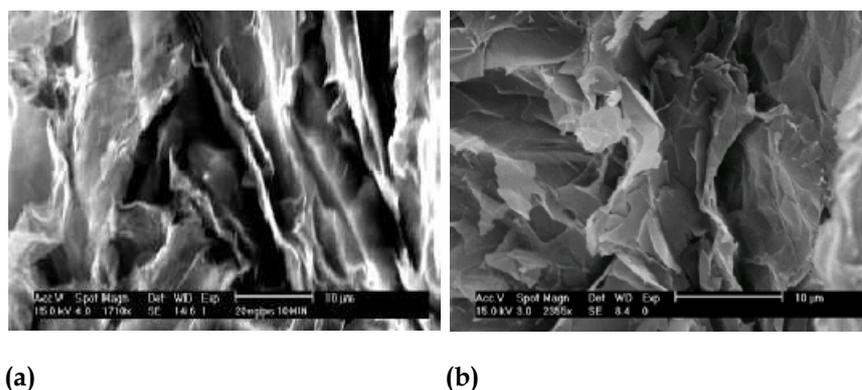


Figure 8: Images MEB d'une surface de: a) 20EG-Epoxy; b) 20EG-PS; la zone noire représente le graphite développé.

Une étude comparative entre des électrodes modifiées publiée par **Ya Zhang et coll.**^[44] a permis l'investigation du comportement électrochimique de l'hydroquinone sur une électrode liquide ionique de carbone, électrode à pâte de carbone modifiée par un liquide ionique et une électrode à pâte de carbone.

Le liquide ionique de hexafluorophosphate de 1-heptyl-3-méthylimidazolium (HMIMPF₆), a été employé pour fabriquer deux nouvelles électrodes, une électrode liquide ionique de carbone (ELIC) et une électrode à pâte de carbone modifiée par liquide ionique (LI/EPC), en utilisant la poudre de graphite mélangée avec HMIMPF₆ ou le mélange du HMIMPF₆/huile de paraffine utilisé comme liant, respectivement. Les comportements électrochimiques de l'hydroquinone sur ces trois électrodes ((ELIC), (LI/EPC), et EPC ont été étudiés dans la solution tampon de phosphate. Dans toutes ces électrodes, l'hydroquinone a montré une paire du pic rédox.

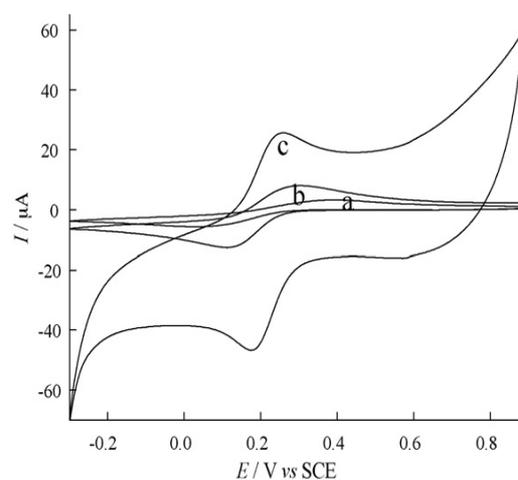


Figure 9: Voltammogrammes cycliques de (a) EPC, (b) LI/EPC et (c) ELIC dans solution de $6.0 \times 10^{-4} \text{ M K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 0.1 \text{ M KCl}$, $V 0.015 \text{ Vs}^{-1}$.

[44] Y. Zhang, J. B. Zheng; *Electr. Acta*, 52 (2007) 7210–7216.

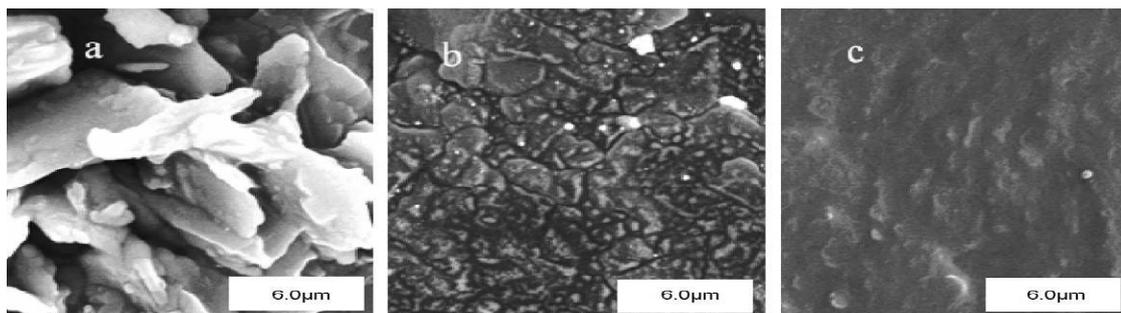


Figure 10: Images MEB: a) EPC; b) LI/EPC et ;(c) ELIC.

P.Nigam et coll.^[45] ont étudié l'analyse des traces de cefotaxime sur l'électrode à pâte de carbone modifiée par un nouveau complexe de base de Schiff de Zn(II). Ils ont estimé avec des concentrations nanomolaire et démontrés pour la première fois la présence du céfotaxime qui représente la troisième génération de drogue de céphalosporine dans des échantillons aqueux et dans le sang en utilisant le complexe octaédrique de base de Schiff de Zn(II). L'électrochimie de cefotaxime est étudiée sur des électrodes capillaires à pâte de graphite et des électrodes modifiées avec le complexe de Zn(II) (figure 11) dans une solution d'H₂SO₄ (pH 2.3), en utilisant la voltamétrie cyclique et la voltamétrie d'impulsion différentiel. Ils ont observé l'enrichissement en Cefotaxime sur l'électrode modifiée à pâte de graphite probablement due à l'interaction des groupes fonctionnels de cefotaxime avec le complexe de Zn(II). La voltamétrie différentielle d'impulsion (DPV) avec l'électrode modifiée est appliquée pour la détermination du cefotaxime dans les échantillons acidifiés aqueuses et dans les échantillons du sang.

[45] P. Nigamb, S. Mohana, S. Kundub, et R. Prakasha; Talanta, 77 (2009) 1426–1431.

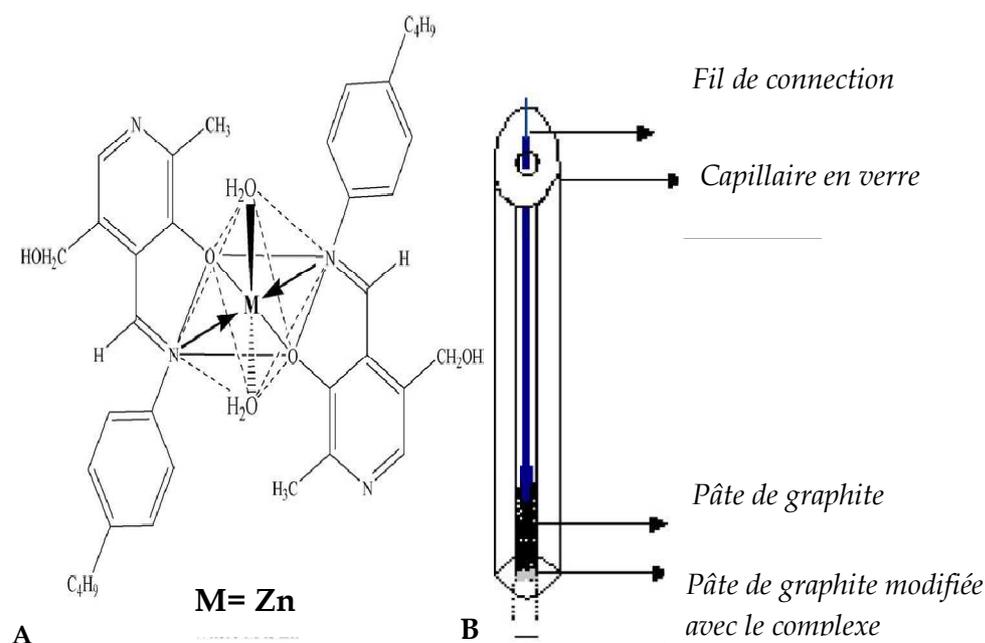
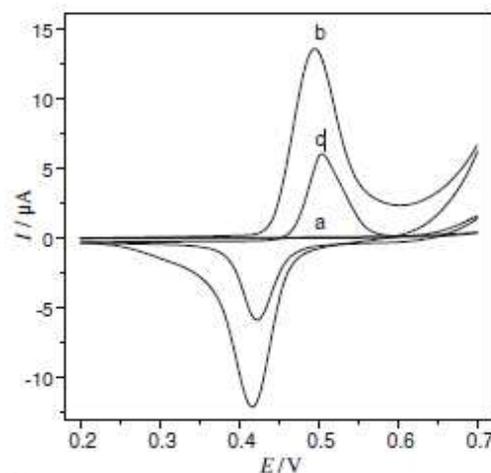


Figure 11: (A) Structure du complexe $Zn(Hbppy)_2 2H_2O$ octaédrique utilisé dans l'EPG, (B) Schéma de l'EPG utilisé suivant^[45].

Une nouvelle électrode modifiée a été préparée par Li Zheng et coll.^[46]. Une électrode à pâte de nanotube de carbone modifié par le complexe de baicalein de nickel(II); (Ni(II)-BA-MWCNT-PE); a été fabriquée par l'électrodeposition du complexe Ni(II)-BA sur la surface de l'électrode modifiée à pâte de nanotube de carbone (MWCNT-PE) dans une solution alcaline. Cette dernière montre l'augmentation du courant du couple rédox de Ni(III)/Ni(II). Il montre également une meilleure activité électrocatalytique vers l'oxydation de la glycine. Cette électrode préparée pour la détermination de glycine a permis d'exhiber des propriétés intéressantes comme, par exemple, une réponse électrochimique rapide et une bonne stabilité du signal.

Figure 12: Voltamogrammes cycliques de
 (a) BA-MWCNT-PE,
 (b) Ni(II)-BA-MWCNT-PE,
 (c) Ni(II)-BA-CPE, dans une solution de 0.1 M NaOH
 à $v = 0.025 \text{ Vs}^{-1}$.



[45] P. Nigamb, S. Mohana, S. Kundub, et R. Prakasha; Talanta, 77 (2009) 1426-1431.

[46] L. Zheng, et J. F. Song; Anal. Biochem., 391 (2009) 56-63.

Des travaux de recherche ont été effectués par **A. Abbaspour et coll.**^[47] pour l'oxydation électrocatalytique de l'hydrazine sur une électrode à pâte de carbone modifiée par de films de l'hexacyanoferrates de l'hybride de cuivre-cobalt. Une couche mince électroactive stable de cuivre-cobalt hybride -hexacyanoferrate (CuCoHCF) a été électrodéposée sur une électrode à pâte de carbone par la voltammétrie cyclique. L'électrode modifiée montre une bonne activité catalytique pour l'oxydation de l'hydrazine à un potentiel réduit avec une bonne sensibilité dans une large gamme de concentration de l'hydrazine (de 0.1 à 12 mM). L'électrode modifiée par CuCoHCF a montré des réponses électrochimiques stables dans l'intervalle de pH (2-10) et montré une excellente activité électrocatalytique de l'oxydation de l'hydrazine dans une solution tampon de phosphate de 0.1 M, pH 7. Cette l'électrode modifiée proposée a plusieurs avantages, telle que la préparation simple, la réponse rapide, la bonne stabilité et peut être appliquée comme capteur ampérométrique pour l'hydrazine.

Des applications potentielles des électrodes à pâte de graphite sont effectuées sur l'oxydation électrocatalytique du méthanol, à cet égard, beaucoup d'intérêt existe dans le développement des matériaux capable pour l'oxydation électrocatalytique du méthanol qui est employé comme carburant dans les piles à combustible. On peut citer deux exemples des travaux de recherche effectués sur l'élaboration des nouveaux matériaux d'électrodes à pâte de graphite à l'objectif de l'oxydation électrocatalytique du méthanol.

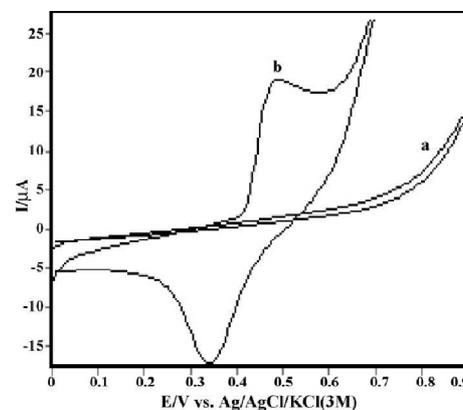
R. Ojani et coll.^[40] ont réalisé l'oxydation électrocatalytique du méthanol sur une électrode à pâte de carbone modifiée par des ions de nickel dispersé dans le film de poly (1,5-diaminonaphthalène). Le poly (1,5-diaminonaphthalène) a été préparé en employant la technique de voltamétrie cyclique par balayage de potentiel répété dans une solution acide sur la surface de l'électrode à pâte de graphite préparée, (*P-1,5-DAN/EMPG*). Alors des ions de Ni(II) ont été incorporés dans le polymère par l'immersion de l'électrode modifiée dans une solution de chlorure de nickel de 1.0 M. La caractérisation électrochimique de cette électrode modifiée (*Ni/P-1,5-DAN/EMPG*)

[47] A. Abbaspour, et M. A. Kamyabi; J. Electroanal. Chem., 576 (2005) 73-83.

[40] R.Ojani, J.B. Raoof, S.R.H. Zavvarmahalleh; Electr. Acta, 53 (2008) 2402-2407.

montre le comportement stable du couple rédox Ni(III)/Ni(II). En plus, les expériences de voltammétrie ont prouvé que l'oxydation électrocatalytique du méthanol a été effectuée sur la surface de cette électrode de façon efficace.

Figure 13: Réponses électrochimiques des électrodes :
 (a) P-1,5-DAN/EMPG et
 (b) Ni/P-1,5-DAN/EMPG après polarisation anodique
 dans une solution de NaOH de 0.1M, $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$.



J.B. Raouf et coll.^[48] ont décrit une nouvelle méthode pour la synthèse d'une zéolite ZSM-5 dans l'objectif de préparer des électrodes à pâte de graphite et l'application dans l'oxydation électrocatalytique du méthanol. Ces zéolites ont été caractérisées par microscopie électronique, de diffraction de rayon X et par FT-IR. L'électrode à pâte de carbone modifiée a été préparée par incorporation de zéolite-Ni(II) dans la matrice de la pâte de carbone. L'oxydation électrochimique du méthanol a été ainsi étudiée sur la surface de cette électrode dans une solution alcaline NaOH, en utilisant la voltammétrie cyclique et la chronoampérométrie. Au cours de cette étude ont constaté que le méthanol s'oxyde par l'hydroxyde de nickel NiOOH, produit lors de l'oxydation électrochimique à la surface de cette électrode et ce, pendant le balayage des potentiels anodiques. L'effet de certains paramètres tels que la vitesse de balayage du potentiel, la concentration du méthanol, quantité de zéolite-Ni(II) ont été optimisés vis-à-vis de l'oxydation du méthanol par cette électrode.

De nombreuses autres applications des EPGs peuvent être regroupées dans le tableau suivant :

[48] J. B. Raouf, N. Azizi, R. Ojani, S. Ghodrati, M. Abrishamkar, et F. Chekin; inter. J. Hydrogen Energy XXX (2010) 1- 6.

Tableau 1: Des exemples de travaux de recherche sur les EPGs.

L'électrode modifiée	Domaine d'application	Réf.
EPG modifiée par un nouveau complexe de cuivre(II) obtenu par deux ligands (H ₂ bpdc) et (Dpq).	Activité électrocatalytique viv-à-vis à la réduction des bromates, nitrites et H ₂ O ₂ .	[49]
EPG modifiée par le complexe de tétra-3.4pyridinoporphyrazinatocobalt(II).	Détermination des cyanides	[50]
EPG modifiée par un complexe de ruthénium(III) biperidinedithiocarbamate.	Etude électrochimique et analyse de produit pharmaceutique (L-acide ascorbique).	[51]
EPG modifiée par le complexe de cobalt-5-nitroisalophen (CoNSal).	Capteur voltammétrique pour la détection du captopriole.	[52]
EPG modifiée par des complexes base de Schiff de Fe(III).	Détection d'iodures.	[53]

III. catalyse par des composés organométalliques et l'oxydation des alcools

La catalyse des réactions organique^[54] est l'une des applications les plus importantes dans la chimie organométallique, et un facteur significatif dans le développement rapide dans ce champ. Des catalyseurs organométalliques ont été longtemps employés dans des processus industriels (raffinage du pétrole, synthèse, pots catalytiques d'échappement pour automobiles,..), mais maintenant leurs applications sont orientées vers la résolution des problèmes de chimie organique notamment en synthèse. Un catalyseur est un additif employé avec une quantité substoichiométrique pour provoquer et modifier la vitesse d'une réaction chimique thermodynamiquement possible. Il participe à la transformation substrats en produits réactionnels mais, il n'est jamais consommé au cours de la réaction. Ainsi, on peut conclure que ce catalyseur est impliqué dans un cycle catalytique dans lequel les réactifs subissent la transformation sans altération du catalyseur. Un catalyseur typique peut

[49] H. Lin, X. Wang, H. Hu, B. Chen, et G. Liu; *Solid State Scie.*, 11 (2009) 643-650.

[50] A. Abbaspour, M. Asadi, A. Ghaffarinejad, et E. Safaei; *Talanta*, 66 (2005) 931-936.

[51] L. A. Ramos, É. T. G. Cavalheiro, et G. O. Chierice; *Il Farmaco*, 60 (2005) 149-155.

[52] S. Shahrokhiana, M. Karimia, et H. Khajehsharifib; *Sensors and Actuators, B* 109 (2005) 278-284.

[53] M. Shamsipur, A. Soleymanpour, M. Akhond, H. Sharghi, M. A. Naseri; *Analytica Chimica Acta*, 450 (2001) 37-44.

[54] R. Crabtree, *The Organometallic Chemistry Of The Transition Metals*; Hew Jersey, Canada, Edit.4(2005)235.

participer au cycle catalytique 10^1 à 10^6 fois ou plus. Les données caractéristiques du catalyseur sont la fréquence de turnover, ou le nombre total de turnover par mole de catalyseur par unité de temps, et le nombre de turnover, (la durée de vie du catalyseur). Ce produit fait accroître la vitesse de la réaction en diminuant l'énergie d'activation et en modifiant parfois le mécanisme réactionnel qui se trouve inchangé à la fin de la réaction^[55]. Lorsque l'on passe de la catalyse chimique à la catalyse électrochimique, le paramètre énergie d'activation est remplacé par le potentiel d'oxydation ou de réduction d'un substrat. Le phénomène électrocatalytique dans ce cas, est caractérisé par un gain en potentiel ou de courant.

Il existe différents types de catalyse^[56]; catalyse acido-basique, catalyse rédox, électrocatalyse, catalyse enzymatique, photocatalyse, catalyse supporté...etc. Dans ces différents types de catalyse, on peut noter la catalyse homogène (catalyseur et substrat étant en solution), ou la catalyse hétérogène (appelée catalyse supportée dont le catalyseur est préalablement fixé sur une phase solide et le substrat en solution). Quelques réactions telles que l'hydrogénation sont favorables aux deux types de catalyse, mais d'autres sont actuellement limitées à une ou à l'autre, par exemple, l'oxydation d'éthylène par l' O_2 moléculaire en l'époxyde correspondant nécessite un catalyseur hétérogène à base d'oxyde d'argent et la réaction d'oxydation de **Wacker** de l'éthylène par l' O_2 de l'air en acétaldéhyde nécessite plutôt des catalyseurs en phase homogène en utilisant du Pd(II).

Des catalyseurs naturels a été pris comme modèle dans la catalyse, des modèles structuraux ont été ainsi proposé et un nouveau domaine de recherche a été donc né et connu sous le nom d'oxydation biomimétique. Ce thème de recherche et mis en route à la fois pour mieux comprendre le comportement des réactions biologique se produisant dans les organismes vivants^[57]. C'est les cytochromes P-450, une importante famille de métalloenzymes à fer hémique qui sont capables de transférer des atomes d'oxygènes à des substrats par l'usage d'enzymes mono-oxygénases. Dans ce cas, on peut rappeler que l'atome d'oxygène, à insérer dans de tels modèles moléculaires, peut être d'origine

[55] R. Crabtree, *The Organometallic Chemistry Of The Transition Metals*; Hew Jersey, Canada, Edit.4(2005)235.

[56] D. Astruc, *Organometallic Chemistry and Catalysis*, Edit. Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2007)351-353.

[57] M. Newcomb, D. Aebisher, R. Shen, R. E. P. Chandrasena, P. F. Hollenberg, et M. J. Coon; *J. Am. Chem. Soc.*, 125 (2003) 6064-6065.

chimique ou de l'oxygène moléculaire. Cette réaction se produisant dans des systèmes vivants conduit à la formation du substrat oxydé accompagné d'une molécule d'eau H_2O ^[58]. Ces enzymes ont été isolées dans de nombreux tissus des mammifères (foie, reins, poumons, intestins) ainsi que chez les insectes, les plantes, les levures et les bactéries. Les études portant sur la structure et l'activité biologique des cytochromes P-450 ainsi que sur la chimie des modèles synthétiques de ces enzymes ont donné lieu à de nombreuses publications et revues^[58] ^[59].

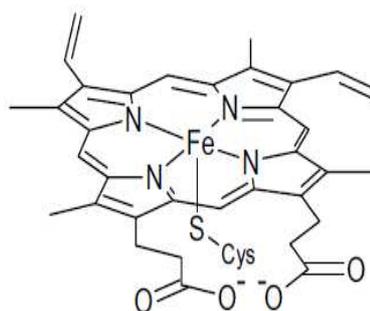


Figure 14: Protoporphyrine IX de fer.

III.1. Électrocatalyse et catalyse supporté

L'électrocatalyse terme a été utilisée par **Nikolai Kobozev** en 1936^[60], et ensuite la recherche en électrocatalyse a été fortement stimulée au début des années 1960 par les efforts vers le développement de divers types de piles à combustible. Des études ont été engagées sur les différents facteurs, non seulement du dégagement d'hydrogène, mais aussi d'autres réactions, en particulier réduction de l'oxygène cathodique et l'oxydation totale de corps organiques simples (carburants) comme l'oxygène moléculaire, le dioxyde de carbone et autres. Le terme d'électrocatalyse, a commencé à être utilisé dans une mode universelle dans la recherche en catalyse essentiellement dans les travaux de **Thomas Grubb** dans lequel il a montré que l'oxydation électrochimique des hydrocarbures (méthane, éthane, éthylène, etc.) est possible à des électrodes de platine métallique à des températures inférieures à 150°C, contrairement à l'oxydation en phase gazeuse, qui sont catalysé à des températures supérieures à 250 ° C.

[58] Ortiz de Montellano, P.R. (ed.), Plenum Press, N-Y, (1995).

[59] C. Pierre; These Doctorat, Université Bordeaux I, (2001).

[60] V. S. Bagotsky, Fundamentals Of Electrochemistry ; Moscow, Russia, Edit. 2 (2006)521-522

En 1965, des effets catalytiques synergiques ont été découverts pour des réactions électrochimiques en particulier dans l'oxydation électrochimique du méthanol sur une combinaison de platine-ruthénium qui montrent des effets catalytiques avec des taux de deux à trois fois plus élevés que sur le platine pur même sur le ruthénium pur.

D'intérêt notable a été agitée par l'utilisation réussie des catalyseurs non métalliques tels que les oxydes et les complexes organométalliques dans les réactions électrochimiques. A partir de 1968, des travaux ont été effectués sur le développement des électrocatalyseurs à base des oxydes mixtes de titane et le ruthénium conduit à la fabrication des électrodes pour le dégagement anodique du chlore, sous la désignation "dimensionally stable anodes" (DSA) qui débite la bataille de l'industrie du chlore.

Après cette période l'étude du greffage des polymères sur les métaux est un thème de recherche susceptible d'une valorisation industrielle prometteuse. Il est au cœur de la fonctionnalisation chimique des surfaces. En effet, les combinaisons appropriées des métaux et des polymères organiques jouent un rôle de plus en plus important dans les technologies modernes. La modification de la surface des électrodes par des matériaux contenant des catalyseurs organométalliques (en phase supportée), le support étant soit organique (des films de polymères) soit minéral (des composés inorganiques à microstructure organisée, de type lamellaire ou à cavités tels que l'argile, silice, zéolite,...) est les principaux objectifs que les chercheurs s'efforcent d'atteindre en catalyse et en électrocatalyse pour des améliorations de performances catalytiques du catalyseur par rapport à son utilisation en solution homogène^[61].

L'idée d'utiliser des complexes organométalliques comme catalyseurs des réactions électrochimiques a été développée par **Jasinski** en 1964^[60]. Depuis les années 60, des composés de la série de porphyrines sont d'un intérêt majeur; les monomères et les polymères de phtalocyanines, le tétraphénylporphyrin, le tétraazaporphyrin, tétraazaannulène, et d'autres complexes à base de Schiff sont actuellement l'un des objectifs de nombreuses équipes de recherche dans le monde notamment son utilisation

[61] R. H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry*, edit 4, (2005) 266-268.

[60] V. S. Bagotsky, *Fundamentals Of Electrochemistry*; Edit. 2 (2006) 521-522.

dans la catalyse des plusieurs réactions (oxydations des oléfines, des alcanes, des phénols, et des alcools....). Dans ce contexte nous nous présenterons les principaux exemples liés à l'utilisation des réactifs oxydant en présence d'un catalyseur en phase supportée.

III.1.a. Les supports minéraux

Les matériaux minéraux tels que les silicates, les zéolites et les montmorillonites occupent actuellement, une place très importante dans le domaine de la catalyse, elles se caractérisent par leurs propriétés physicochimiques: sélectivité, et propriété d'échange d'ions qui leurs permettent d'incorporer les complexes métalliques possédant des propriétés catalytiques au niveau de l'espace interfoliaire.

La réalisation d'électrodes composites à base de structures minérales comme agent modificateur d'électrode nécessite l'emploi d'un "liant" apte à assurer le transfert électronique. Le contact peut être assuré de différentes façons ; soit par l'incorporation des minéraux dans un film de polymère non conducteur comme le polystyrène, ou conducteur, comme le polypyrrole ou le polyacétylène^[62] contenant éventuellement un médiateur rédox^[63], soit par la réalisation d'un mélange avec du graphite, ou avec une pâte de carbone^[64]. Ainsi que le transfert de charge est soit réalisé par l'intermédiaire du liant, soit par la mise en œuvre de médiateurs rédox, ou par les deux processus à la fois.

Nous nous présenterons dans les paragraphes ci-dessous quelques travaux de recherches utilisant des matériaux minérales comme support des catalyseurs.

P.J. Zheng et coll.^[65] faisant greffer un complexe base de Schiff de Mn(III) sur la surface interne d'un intérieur mésopore MCM-41 mobile patent par l'intermédiaire de la liaison Si-O-Si et ce dans le but d'oxydé le styrène avec le Iodobenzene comme donneur d'atome d'oxygène et l'imidazole comme base axial dans l'acetonitrile , ils ont trouvés un fréquence de cycle catalytique de 0.8⁻¹ et 0.9 h⁻¹ avec un rendement de 58.24 %, cela se de la copolymérisation entre le styrène et époxystyrène.

[62] T. Bein, et P. A. Euzel ; Chem., Int. Ed. Engl., 28 (1989) 1692.

[63] Z.Li, et T.E. Mallouk ; J. Phys. Chem., 91 (1987) 643.

[64] L. Gaillon, F. Bedioui, J. Devynck, P. Battioni, L. Barloy, et D.Mansuy; J. Electroanal. Chem., 303 (1991) 283.

[65] X.S. Tan, et W.X. Tang, J. Chen, P.J. Zheng; Polyhedron, 15 (1996) 2087.

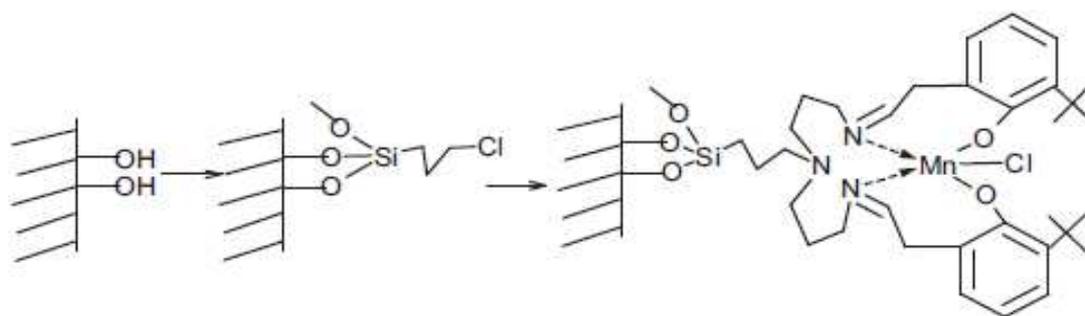


Schéma 1: Greffage du complexe de Manganèse base de Schiff sur un support de silice.

M. Masteri-Farahani et coll.^[66] ont fait le greffage covalente de MCM-41 avec le triméthoxysilane 3-chloropropyl suivie par la réactions avec la base de Schiff de pypr (N,N-bis(2-pyrrolméthylidenaminopropyl)amine) et ensuite de la complexassions avec le $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ respectivement. L'analyses élémentaires montrent la complexassions presque complète des ligands soutenus et la présence de 0.24 mmol de molybdène par gramme de catalyseur. Ce catalyseur est appliqué dans la réaction de l'époxydation de cyclooctène, cyclohexène, 1-hexène et de 1-octène dans la présence de TBHP avec une conversion de 21 à 98%.

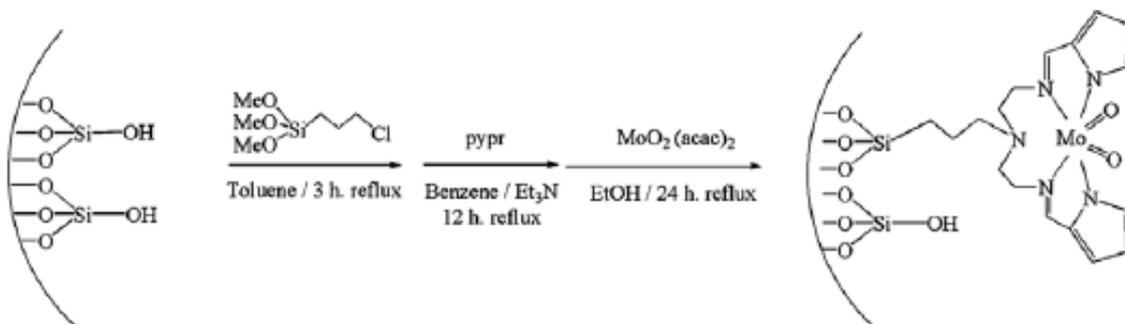


Schéma 2: Illustration schématique de préparation du catalyseur $\text{MoO}_2\text{pyprMCM-41}$.

M. Masteri-Farahani et coll.^[67] ont suivie leurs recherches sur un nouveau catalyseur pour l'époxydation d'oléfines. Ils ont développé un nouveau nanocatalyseur par la fonctionnalisation covalente du ligand base de Schiff N,N-bis(3-salicylidénaminopropyl)amine (salpr) sur la surface des nanoparticules de magnétite enduits par silice (SCMNPs), ce dernier complexé avec le $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ pour obtenir un catalyseur hétérogène de molybdène. L'avantage de ce système est la régénération facile

[66] M. Masteri-Farahani, F. Farzaneh, et M. Ghandi; Catal. Commun., 8 (2007) 6-10.

[67] M. Masteri-Farahani, N. Tayyebi; J. Mol. Catal. Chem., 348 (2011) 83- 87.

et rapide à la fin de la réaction et aussi la bonne activité et sélectivité pour l'époxydation d'oléfines.

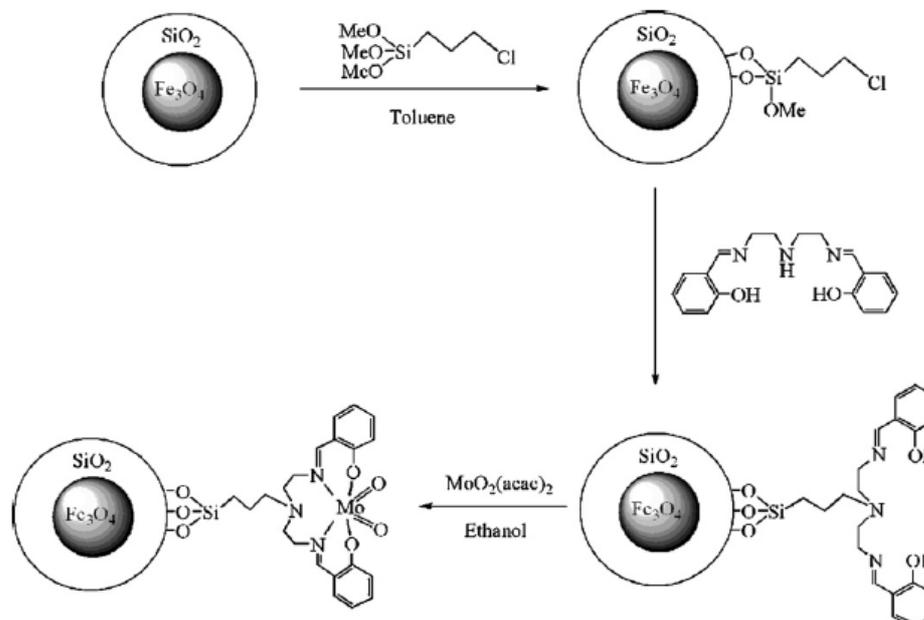
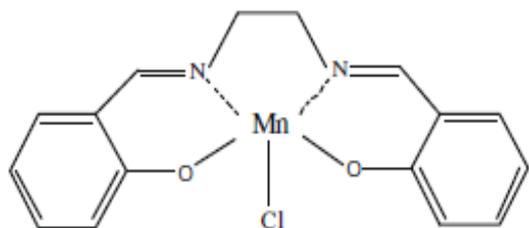


Schéma 3: La séquence d'opérations dans la préparation de $\text{MoO}_2\text{salpr}/\text{SCMNPs}$

Une nouvelle microélectrode à cavité a été élaborée par **Y. Zidane et coll.**^[68] pour réaliser l'étude électrochimique du catalyseur supporté dans l'argile. Le complexe de Mn(III)Cl -salen du ligand base de Schiff tétradentate a été incorporé dans les couches d'argile montmorillonite en employant une méthode flexible insitu de ligand. L'étude électrochimique de cette électrode montre un couple rédox réversible bien défini du complexe de manganèse incorporé dans l'argile semblable à cela observé en solution mais avec un coefficient de diffusion de $2.3 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. L'activation biomimétique de l'oxygène moléculaire a été étudiée sur cette électrode modifiée et montre l'absence la formation du dimère μ -oxo et de composé péroxo-ponté.

[68] Y. Zidane, A. Ourari, Th. Bataille, Ph. Hapiot, et D. Hauchard; J. Electroanal. Chem. 641 (2010) 64–70.



Le complexe de Mn(III)Cl-salen.

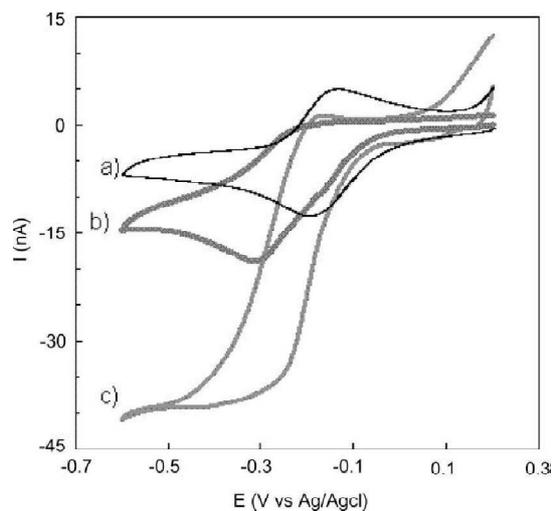
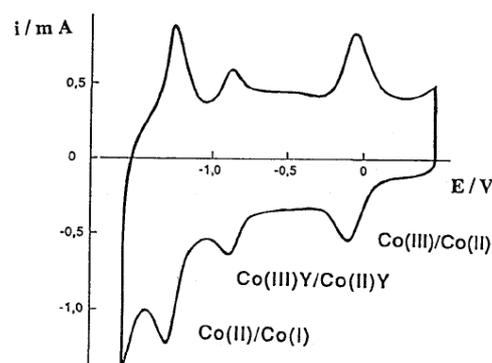


Figure15: Voltammogrammes cycliques de Mn(III)Cl-salen-montmorillonite en présence de 1-méthylimidazole (10^{-2} M) dans CH_3CN et 0.1 M TEAP à $v=0.01$ V s^{-1} : (a) solution désaérée, (b) solution saturée par l'oxygène moléculaire et (c) en présence de l'oxygène moléculaire et d'anhydride benzoïque (10^{-1} M).

Des travaux de recherches ont été effectués sur les catalyseurs soutenus dans les zéolites depuis 1985 et utilisés pour l'oxydation des phénols par l'oxygène moléculaire. Les premiers composés encapsulés à nos connaissances sont des complexes de base de Schiff de Cobalt préparés par **Herron et coll.**^[69], depuis cette date de nombreux autres systèmes ont été décrits. Un exemple de complexe encapsulé dans une faujazite a été réalisé par **F. Bedioui et coll.**^[70] la voltammétrie de ce complexe est représenté sur la figure 16, montre des couples rédox de l'ion métallique à un potentiel sensiblement identique à celui où ils sont observés en solution et fait apparaître des modifications qui pourraient être spécifiques d'interactions entre le complexe et la structure zéolithique.

Figure16 : Voltammogrammes cycliques de Co-Salen encapsulé dans une faujazite.



[69] N. Herron, C.A. Tolman, et G.D. Stucky; Inorg. Chim. Acta, 100 (1985)135.

[70] F. Bedioui, E. De Boysson, J. Devynck, et J. K. J. Balkus ; J. Chem. Soc, Farad. Trans., 87 (1991) 3831.

Un autre exemple réalisé par **B. Devismes et coll.**^[71] concerne l'oxydation de phénols par l'oxygène moléculaire catalysée par une porphyrine de manganèse fixée sur une zéolithe. La porphyrine est fixée par échange d'ions et il a été montré qu'elle n'occupait que des sites extérieurs à la cavité zéolithique (0,5% des sites cationiques). Dans cet exemple, la sélectivité n'est pas différente de celle observée avec le catalyseur en solution ou sur un support du type polymère.

III.1.b. Les supports organiques

Bien que les supports minéraux aient conduit à de bons résultats en catalyse, des films de polymères préparés par électropolymérisation d'un catalyseur ou les catalyseurs supportés dans les matrices polymériques apparaissent les plus intéressants, en raison des nombreux avantages qu'ils présentent parmi lesquels on peut citer :

- la possibilité de fixer un catalyseur sur un polymère pour la création d'une liaison covalente.
- l'obtention d'une répartition uniforme du catalyseur dans ce polymère ayant comme conséquence de minimiser les interactions de type oxydant-oxydant (destruction du catalyseur).
- l'utilisation de faible quantité du catalyseur.

L'incorporation de complexes catalyseurs dans des films polymères, conducteurs ou non, concerne une grande variété de matériaux. La modification préalable du complexant par greffage des monomères comme le pyrrole a été mise en œuvre^[72], en particulier, avec les complexes de la bipyridine, de la terpyridine et de porphyrines ou de cyclam, certains de ces complexes ont également été incorporés sous forme chargée, simplement par dopage ou encore, récemment, par échange d'ions sur des polypyrrole-ammonium quaternaire. D'autres complexes sont directement électropolymérisables et ne nécessitent pas la fixation préalable sur un composé comme le pyrrole. C'est le cas, par exemple, de certaines porphyrines ou de complexes bases de Schiff.

[71] B. De Vismes, F. Bedioui, J. Devynck, M. Perree-Fauvet, et C. Biedcharreton ; *Nouv. J. Chim.*, 10 (1986) 81.

[72] J. Devynck, et F. Bedioui; *J. Phys III* ; 4 (1994) 131-146.

Nous avons vus précédemment dans le premier chapitre de la partie 1 que plusieurs revues évaluent à la synthèse des polymères fonctionnalisés par les complexes base de Schiff ainsi que l'étude de leurs activités catalytiques est apparue notamment dans les réactions d'oxydation. Dans ce contexte, en continuation à des exemples cités dans le chapitre 1 de la première partie, on peut citer aussi d'autres exemples d'applications de polystyrène fonctionnalisé par des complexes bases de Schiff utilisés comme catalyseurs dans les réactions d'oxydation.

Récemment, **Sueto et coll.**^[73] ont effectué l'oxydation partielle de l'alcool benzylique en aldéhyde benzoïque, en utilisant un polystyrène fonctionnalisé par un complexe base de Schiff de ruthénium (schéma 5). Ils ont montrés que le catalyseur soutenu dans le polymère est recyclable et présente une bonne stabilité thermique. L'influence de divers paramètres sur le taux d'oxydation de l'alcool benzylique a été étudiée. Sur la base des résultats expérimentaux et les résultats de la littérature rapportés^[74], ils ont proposés un mécanisme réactionnel pour l'oxydation de l'alcool benzylique.

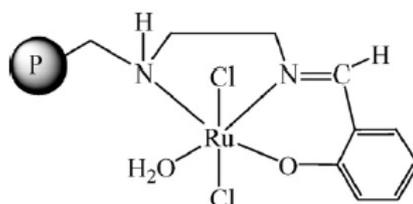


Schéma 4: Polystyrène fonctionnalisé par un complexe base de Schiff de ruthénium pour l'oxydation de l'alcool benzylique.

M. R. Maurya et coll.^[75] ont étudié l'activité catalytique des complexes de base de Schiff en milieu homogène et hétérogène pour l'oxydation du phénol et de l'hydroquinone. Ils ont effectués la fonctionnalisation du polystyrène chlorométhylé par la base de Schiff N,N-bis(salicylédène)diéthylène-triamine (H₂saldien), par la suite le polymère PS-H₂saldien y complexés dans une solution aqueuse de vanadate de potassium à pH 6.5 et dans une solution d'acétates de cuivre en méthanol pour former le polymère fonctionnalisé par les complexes [VO(saldien)], et [Cu(saldien)]

[73] S. Sueto, S. Nishiyama, S. Tsuruya, M. Masai; J. Chem. Soc., Faraday Trans., 93(1997) 659.

[74] J. John, M.K. Dalal, R.N. Ram; Stud. Surf. Sci. Catal., 110 (1997) 1165.

[75] M. R. Maurya, S. Sikarwar; J. Mole. Catal.A: Chem., 263 (2007) 175-185.

respectivement. L'activité catalytique de ces complexes a été examinée pour l'oxydation du phénol et l'hydroquinone en utilisant le H_2O_2 comme oxydant. Ils ont montré que les deux catalyseurs sont sélectifs et efficaces vis-à-vis à l'oxydation du phénol qui donne le catéchol, l'hydroquinone et le p-benzoquinone en modifiant plusieurs paramètres et conditions opératoire.

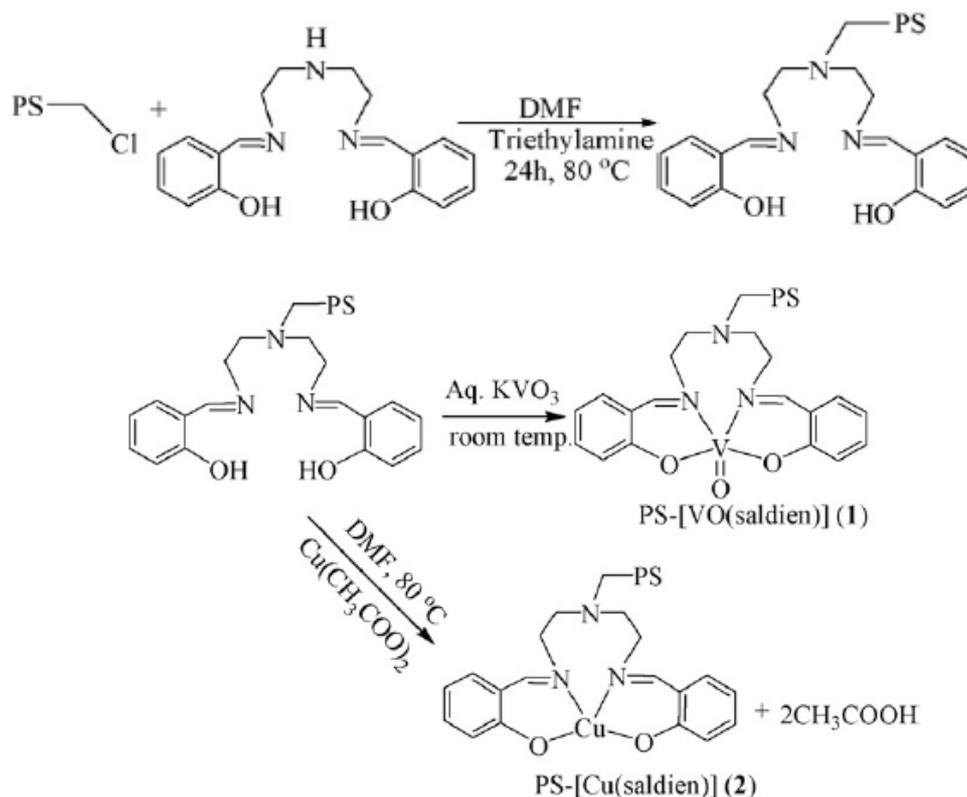


Schéma 5: Préparation du PS[Cu(saldien)], et PS[VO(saldien)].

III.2. l'oxydation des alcools

L'oxydation des alcools est l'une des transformations les plus importantes en chimie organique. L'élaboration de nouvelle méthode ambiante pour l'oxydation catalytique sélective des alcools aux aldéhydes et cétones est un but important pour la synthèse chimique^[76]. De divers systèmes pour l'oxydation catalytique des alcools sont rapportés, qui impliquent des métaux de transition comme catalyseur^[77]. D'intérêt notable pour l'oxydation des alcools est la conversion des alcools primaires en

[76] R. A. Sheldon, I. W. C. E. Arends, et A. Dijkman; *Catal. Today*, 57 (2000) 157.

[77] R. Anderson, K. Griffin, P. Johnston, P.L. Alsters; *J. Adv. Synth. Catal.*, 345 (2003) 517.

aldéhydes, cette conversion est prépondérante pour la synthèse des produits chimiques fins tels que les parfums ou les additifs^[78]...

Ainsi, un grand nombre de recherches ont été effectuées pour l'oxydation électrocatalytique du méthanol et d'autres alcools à chaînes courts sur la plupart des surfaces des électrodes non modifiées^{[79][80]} ou des électrodes chimiquement modifiées.

Des modifications nombreuses des électrodes de Pt, de Ni et de carbone ont été effectuées afin d'étudier le mécanisme et la cinétique d'oxydation du méthanol. Entre d'autres, les électrodes modifiées de Pt ou de Ni^{[81][82]}, des alliages de Pt-Ru ou Ni-Cu^[83], les électrodes de carbone vitreuses modifiées par les hydroxydes du nickel ou du cobalt^[84], et aussi des électrodes à pâte de graphite modifiée par électrodéposition des complexes de Ni(II) ou de Cu(II) ont été employés pour l'oxydation de méthanol. D'ailleurs, différents complexes de nickel tels que les complexes de tétrakis(3-méthoxy-4-hydroxyphenyl)porphyrin-Ni(II)^[85], les complexes de curcumin-Ni(II)^[86], les complexes salen-Ni(II)^[87], et les complexes de tétraazamacrocycliques-Ni(II)^[88], ont été employés en tant qu'agents de modification parce que dans des milieux alcalins sont capables de former des films polymères sur la surface d'électrode. Les électrodes modifiées résultantes ont montrés des propriétés catalytiques intéressantes vis-à-vis à l'électro-oxydation du méthanol.

Nous nous présenterons dans les paragraphes ci-dessous quelques travaux de recherche effectués sur l'oxydation des alcools sur différentes électrodes modifiées ou non.

[78] M. Musawir, P. N. Davey, G. Kelly, et I. V. Kozhenikov; *J. Chem. Commun.*, (2003) 1414.

[79] T. Iwasita; *J. Electrochim. Acta*, 47 (22-23) (2002) 3663-3674.

[80] H. Heli, M. Jafarian, M. G. Mahjani, F. Gobal; *J. Electrochim. Acta*, 49 (27) (2004)4999-5006.

[81] P.V. Samant, J.B. Femandes; *J. Power Sources*, 79(1) (1999) 114-118.

[82] A. N. Golikand, S. Shahrokhian, M. Asgari, M. Ghannadi Maragheh, L. Irannejad, A. Khanchi; *J. Power Sources*, 144 (1) (2005) 21-27.

[83] M. Jafarian, R.B. Moghaddam, M.G. Mahjani, F. Gobal; *J. Appl. Electrochem.*, 36 (8) (2006) 913-918.

[84] M. Jafarian, M. G. Mahjani, H. Heli, F. Gobal, H. Khajehsharifi, M.H. Hamed; *J. Electrochim. Acta*, 48 (23) (2003) 3423-3429.

[85] A. Ciszewski, G. Milczarek, *J. Electroanal. Chem.* 413 (1-2) (1996) 137-142.

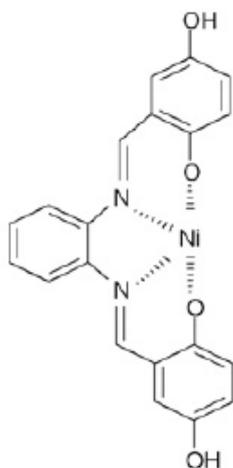
[86] A. Ciszewski; *Electroanalysis*, 7 (12) (1995) 1132-1135.

[87] S. Trevin, F. Bedioui, M. Villegas, G. Gomez, C. Bied-Charreton; *J. Mater. Chem.*, 7 (6) (1997) 923-928

[88] G. Roslonek, J. Taraszewska; *J. Electroanal. Chem.*, 325 (1-2) (1992) 285-300.

M. Revenga-Parra et coll.^[89] ont effectué l'oxydation electrocatalytique du méthanol et des autres alcools à chaîne courte sur une électrode modifiée par un complexe de nickel électropolymérisable. Les Complexes de nickel(II) avec le ligand *N,N*-bis(2,5-dihydroxybenzylidene)-1,2-diaminobenzène (DHS-Ni(II)) a été électropolymérisé sur la surface d'une électrode de carbone vitreuses dans une solution alcaline et donne des films électroactifs fortement adhérents à la surface de l'électrode. Dans la solution alcaline, l'électrode modifiée poly-(DHS-Ni(II))/CV présente une réponse voltammétrique spécifique d'un couple rédox de l'oxydation de Ni(II) en Ni(III) dans le film immobilisé à la surface de l'électrode. En outre, ces électrodes montrent une activité électrocatalytique efficace et stable vis-à-vis de l'oxydation du méthanol. Les courants électrocatalytiques sont plus hauts 80 fois au moins que ceux obtenus pour l'oxydation du méthanol sur des électrodes modifiées avec des films d'hydroxyde de nickel dans les solutions alcalines. En outre, le courant est proportionnel à la concentration de 0.05 à 0.30 μM de méthanol, avec une sensibilité et une limite de détection de $7.4 \times 10^{-2} \pm 6 \times 10^{-3} \text{ A cm}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ M}^{-1}$ et $26 \pm 2 \text{ nM}$, respectivement. Les électrodes modifiées avec poly-(DHS-Ni(II))/CV montrent une activité électrocatalytique modérée vis-à-vis de l'oxydation des autres alcools à chaînes courtes aliphatiques comme : l'éthanol, le 1-propanol, le 2-propanol et le *n*-butanol. Dans tous les cas il y a une dépendance linéaire des courants catalytiques avec la concentration de l'alcool présent dans la solution alcaline. Les propriétés analytiques de ces capteurs d'alcool ont été également étudiées.

[89] M. Revenga-Parra, T. Garcia, E. Lorenzo, et F. Pariente ; Sens. and Actu. B 130 (2008) 730–738.



Le complexe de DHS-Ni(II)

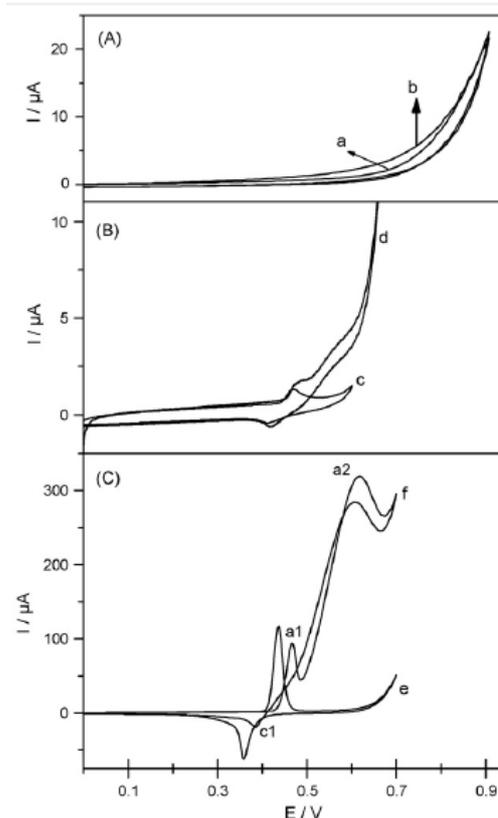


Figure 17: (A) Voltammogrammes cycliques sur une électrode de carbone vitreux(a) dans l'électrolyte support et(b) en présence de 0.1 M de méthanol. (B) Voltammogrammes cycliques sur une électrode de carbone vitreux modifiée par des films dérivé de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, (c) dans l'électrolyte support et (d) en présence de 0.1 M du méthanol. (C) Voltammogrammes cycliques sur l'électrode de poly-[DHS-Ni(II)]/CV (e) dans l'électrolyte support et (f) en présence de 0.1 M du méthanol, $v=20 \text{ mV/s}$.

A. Santasalo-Aarnio et coll.^[90] ont fait une étude comparative entre l'oxydation du méthanol, l'éthanol, et l'isopropanol sur une électrode de platine et de palladium dans une solution alcaline. Ils ont combinés l'étude par la voltammétrie cyclique avec la chromatographie liquide à haute performance (HPLC). Les produits d'oxydation sur l'électrode de platine sont le formaldéhyde et le formates pour le méthanol, l'acétaldéhyde et l'acétate pour l'éthanol et l'acétone pour l'isopropanol. Sur l'électrode de palladium les mêmes produits sont détectés (sauf de formaldéhyde). Le palladium semble être un meilleur catalyseur pour l'oxydation sélective des d'alcool dans des milieux alcalins, mais il est poisoné par l'oxyde de carbone adsorbé à la surface de cette électrode qui joue un rôle significatif comme dans le cas de l'oxydation du méthanol, de ce fait le platine est le catalyseur préféré.

[90] A. Santasalo-Aarnio, Y. Kwon, E. Ahlberg, K. Kontturi, T. Kallio, et M.T.M. Koper ; *Electr. Commun.*, 13 (2011) 466-469 .

Shyh-Jiun Liu^[91] a fait l'étude cinétique de l'oxydation du méthanol sur une électrode de carbone vitreux modifiée par un film de poly(Ni(II)-tétraméthylidibenzotétraazaannulène). La modification de l'électrodes par poly(Ni(II)-(tmdbta)) a été effectuée par voltamétrie, cette électrode montre une activité plus élevée pour l'oxydation du méthanol dans l'état de Ni(III)-tmdbta. Le mécanisme d'oxydation de méthanol est étudié par les courbes de voltamétrie cycliques et de polarisation, il a proposé le mécanisme de la réaction et identifié les étapes et le taux d'oxydation de méthanol. L'électrode modifiée par le poly(Ni(II)-tmdbta) reste stable pendant la polarisation anodique à 0.45V pour 8.5 h dans la solution de NaOH de 0.1M avec ou sans 0.1 M de méthanol.

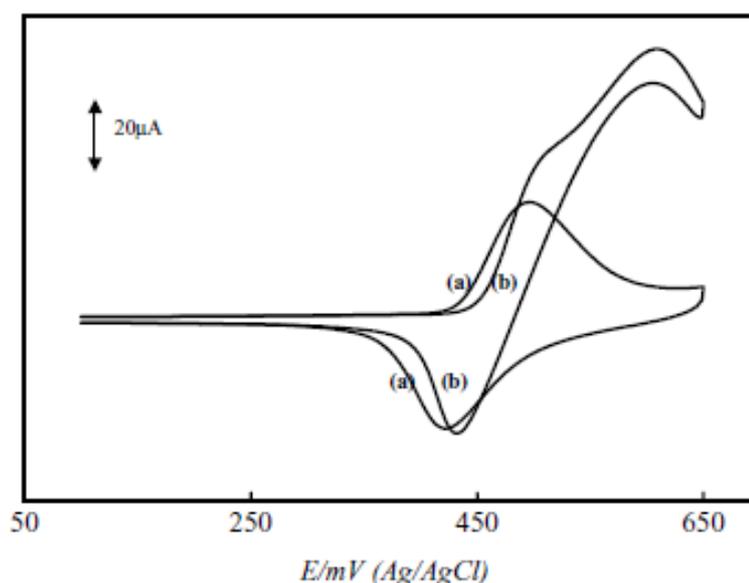


Figure 18: Voltammogrammes cycliques de l'électrode modifiée par poly[Ni(II)(tmdbta)] dans une solution de 0.1 M NaOH: (a) en absence de méthanol; (b) en présence de 60 mM méthanol.

Des travaux plus récents^[92] de l'oxydation des n-alcanols sur des électrodes d'hydroxyde de nickel sont récapitulés dans le tableau 2. De plus nouvelles applications de ces électrodes particulièrement à l'oxydation de 2,3:4,6-di-O-isopropylidene-L-sorbose vers l'acide L-gulonique, une étape dans la synthèse de vitamine C commerciale qui ont été commencés par **Vertes**. Le mécanisme d'oxydation des alcools

[91] Sh. J. Liu; Elec. Acta, 49 (2004) 3235-3241.

[92] E. Steckhan, Topics in Current Chemistry, Edit. Springer-Verlag Berlin HeidelbergV 142(1987)102-103.

sur l'électrode de l'hydroxyde de nickel a été étudié de plus intensivement par **Fleischmann et Pletcher**.

Tableau 2: *Oxydations des alcools primaires saturés en acides carboxylique sur l'électrode de l'hydroxyde de nickel.*

Alcohol	Electrolyte	Temperature C°	Rendement %
Ethanol	A	25	46
1-Butanol	B	25	92
1-Hexanol	B	25	91
1-Heptanol	A	25	84
1-Nonanol	A	70	89
1-Dodecanol	A	70	80
1-Octadecanol	A	75	77
2-Methyl- 1-butanol	A	25	67
2-Ethyl- 1-butanol	A	70	73
2-Ethyl-1-hexanol	A	70	76

A : solution aqueuse de NaOH , B : solution de t-Butanol-eau- l'hydroxyde de potassium.

Des travaux de recherche ont été effectués sur des électrodes de cuivre aussi, **H. Heli et coll.**^[93] ont effectués l'électro-oxydation du méthanol sur le cuivre dans des solutions alcalines par les méthodes de voltamétrie cyclique, polarisation d'état quasi-stationnaires et chronoampérométrie. On l'a constaté qu'au cours d'un balayage de potentiel anodique l'électro-oxydation du méthanol conduit à la formation de l'espèce Cu(III) qui catalyse la réaction. La réaction est continuée également aux premières parties du cycle renversé jusqu'à ce qu'elle soit arrêtée par les potentiels négatifs. Ils ont constatés que le processus est contrôlé par diffusion et les réponses du courant-temps sont suivies par le comportement de **Cottrel**, ainsi que les constantes de vitesse, la fréquence turnover, le coefficient de transfert anodique et l'énergie d'activation apparente de la réaction d'électro-oxydation sont rapportés.

[93] H. Heli, M. Jafarian, M.G. Mahjani, et F. Gobal; *Electr. Acta*, 49 (2004) 4999–5006.

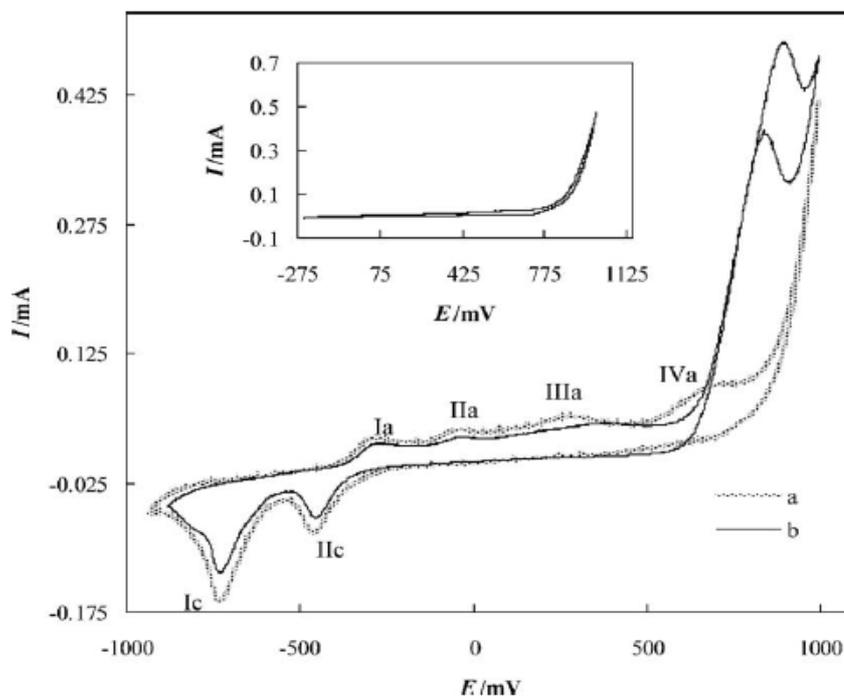


Figure 19: Voltammogrammes cycliques typiques de l'électrode de cuivre dans la gamme de potentielle 900, 1000 mV dans 0.1 M de NaOH en l'absence (a) et présence (b) de 0.25 M du méthanol, $v=10 \text{ mV s}^{-1}$. A l'intérieur: voltammogrammes semblables la courbe commençant en - 275 mV.

Reza Ojani et coll.^[94] ont démontré la pâte de carbone (30%, 70% ; nujol, graphite respectivement) comme nouveau substrat d'électrode pour l'élaboration d'une électrode modifiée par un film de polymère en utilisant l'électropolymerization de 2-aminodiphénylamine. L'incorporation du cuivre dans le polymère a été fait par électrodéposition de Cu(II) de la solution acide de CuCl_2 en utilisant la technique potentiostatique. L'oxydation electrocatalytique du méthanol est étudié par voltamétrie cyclique et par chronoampérométrie sur la surface de l'électrode modifiée Cu/P(2ADPA)/EMPC. Ils ont constaté qu'au cours de balayage de potentiel anodique, l'oxydation du méthanol conduit à la formation de l'espèce Cu(III) qui catalyse la réaction d'oxydation par un mécanisme de transfert d'électron échangé. La densité de courant obtenue pour cette oxydation catalytique est très haute qui pourrait être venue de la superficie élevée causé par la modification par P(2ADPA).

[94] R. Ojani, J. B. Raouf, Y. Ahmady-Khanghah; *Electr. Acta*, 56 (2011) 3380–3386.

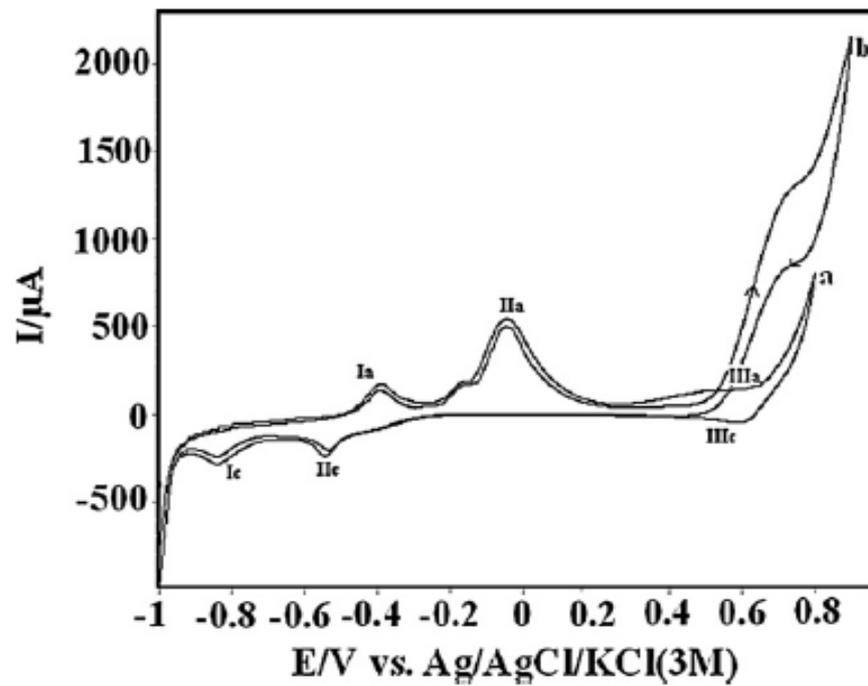


Figure 20: Voltammogrammes cycliques typiques de Cu/P(2ADPA)/EMPC dans la solution 0.2 M NaOH en absence (a) et en présence (b) du méthanol de 0.063 M, $v=10 \text{ mVs}^{-1}$.

Chapitre 2 : Élaboration, caractérisation et étude électrochimique des électrodes à pâte de graphite, application en électrocatalyse.

Dans ce chapitre, nous allons décrire, d'une part l'élaboration et la caractérisation des électrodes à pâte de graphite (EPG) modifiées par des nouveaux matériaux; polystyrène fonctionnalisé par le ligand LH_2 (N,N'-bisalicylidènepropylènetriamine), noté (PSLH₂) et leurs complexes base de Schiff de nickel et de cuivre (PSL-Ni(II) et PSL-Cu(II)); pour lesquels nous avons détaillés leurs méthodes de synthèse et caractérisations dans la partie 1 (chapitre 2) et dans la partie expérimentale. D'autre part, nous allons voir l'activité électrocatalytique de ces matériaux d'électrodes vis-à-vis à l'oxydation des alcools suivants: méthanol, éthanol et l'isopropanol.

L'élaboration de ces électrodes est menée après une consultation profonde des travaux de recherche sur le sujet qui nous ont permis de cerner l'étude électrochimique par voltammétrie cyclique. Ces travaux préliminaires nous ont permis de déterminer les conditions opératoires optimales afin de mieux rentabiliser l'étude.

L'étude électrochimique par voltammétrie cyclique des électrodes à pâte de graphite non modifiée (EPG) et modifiées (EPGSLH₂, EPGSL-Ni(II), et EPGSL-Cu(II)) est réalisée dans un milieu alcalin (0.1 M de NaOH) ou dans un milieu acide (0.1 M d'HCl, KCl), dans une cellule à un seul compartiment en utilisant trois électrodes conventionnelles. L'électrode de travail est l'EPG modifiée que nous avons préparée, le renouvellement de sa surface se fait par un léger polissage sur une lisse feuille blanche et rincée abondamment à l'eau distillée, l'électrode auxiliaire est constituée d'un fil de platine et comme électrode de référence, nous avons utilisé une électrode au calomel saturée (ECS).

I. Élaboration et caractérisation des EPGs

Les électrodes à pâte de graphite, non modifiées (EPG) et modifiées (EPG_{PSLH₂}, EPG_{PSL-Ni(II)} et EPG_{PSL-Cu(II)}) sont élaborées suivant la méthode qui sera décrite ultérieurement dans la partie expérimentale, et nous avons étudiés leurs comportement électrochimique par voltammétrie cyclique.

II. Étude électrochimique de l'EPG non modifiée

L'électrode à pâte de graphite non modifiée a été préparée avec un pourcentage de 30% nujol, 70% de graphite selon la méthode décrite dans la partie expérimentale. Nous avons examinés l'efficacité de cette électrode par voltammétrie cyclique en utilisant une solution électrolytique (HCl, KCl) 0.1 M afin d'étudier le comportement électrochimique de l'hexacyanoferrates de potassium ($K_3Fe(CN)_6$) pour enregistrer le couple rédox Fe(II)/Fe(III). La figure 22 suivante montre la présence du couple rédox attendu de Fe(II)/Fe(III) comme est observé sur le voltamogramme donné ci-après :

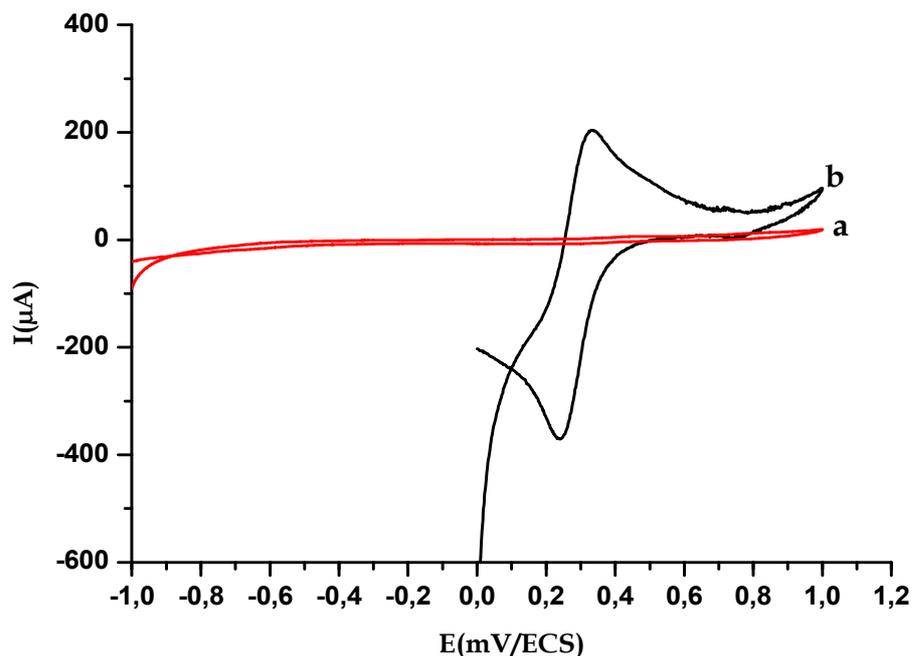


Figure 22: Voltammogrammes cycliques enregistrés sur une EPG dans une solution HCl, KCl (0.1 M), $v=100 \text{ mVs}^{-1}$, (a) en absence de $K_3(Fe(CN)_6$, (b) en présence de $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ de $K_3(Fe(CN)_6$.

Cette figure permet de noter l'obtention d'un système rédox du couple rédox Fe(II)/Fe(III) clair montrant des vague ox située vers $E_{pa}=325$ mV/ECS, et réd vers $E_{pc}=245$ mV /ECS.

III. L'étude électrochimique de l'EPG modifiée par PSLH₂, PSL-Ni(II)

Nous avons tous d'abord avant chaque essai tracé la courbe voltammétrique de l'EPG non modifiée (essai à blanc) dans une solution électrolytique 0.1 M de NaOH; le milieu favorable pour l'électrocatalyse de l'oxydation des alcools désirés, et ensuite nous avons voir le comportement électrochimique du polystyrène fonctionnalisé non complexée (PSLH₂), par l'étude de l'EPG PSLH₂ qui est préparée avec un rapport (30% ,70%) PSLH₂, pâte de graphite respectivement dans le même milieu. Ainsi que nous avons fait l'étude électrochimique de l'EPG PSL-Ni(II) pour voir le couple rédox Ni(II)/Ni(III). La figure 23, représente le voltamogramme cyclique de l'EPG non modifiée, qui ne présente aucun pic dans le domaine de potentiel allant de +1000, -1000 mV/ECS.

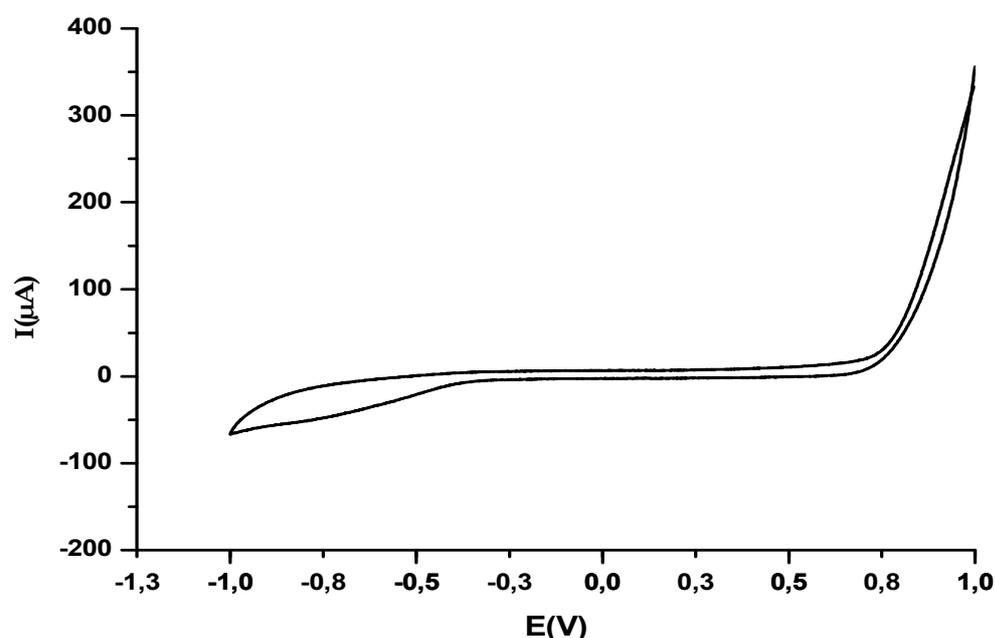


Figure 23: Voltamogrammes cycliques enregistrés sur une EPG dans une solution NaOH (0.1 M), $v = 100$ mVs⁻¹, sous atmosphère d'azote.

III.1. L'effet du pourcentage de PSL-Ni(II)

La quantité de PSL-Ni(II) dans la pâte de graphite a une influence significative sur la réponse voltammétrique de l'électrode modifiée. Ceci est montré de façon plus

claire dans la figure 24 ci-dessous, qui représente l'effet de pourcentage de l'agent modificateur **PSL-Ni(II)**. Cette figure montre bien que le courant de pic d'oxydation (I_{pa}) du couple Ni(II)/Ni(III) augmente graduellement en fonction de la masse de l'agent modificateur jusqu'à la valeur de 30% qui fournit un courant de pic I_{pa} correspondant à un maximum. Ce dernier diminue ensuite avec l'accroissement de l'agent modificateur. Ceci est expliqué par le fait que l'accroissement de I_{pa} est dû à l'augmentation de concentration du **PSL-Ni(II)** dans la pâte de graphite. Son décroissement se produit en raison d'une diminution de la quantité du graphite dans la pâte de graphite et par conséquent, la conductivité de l'électrode devient réduite en particulier vis-à-vis des sites se trouvant dans le cœur de l'électrode.

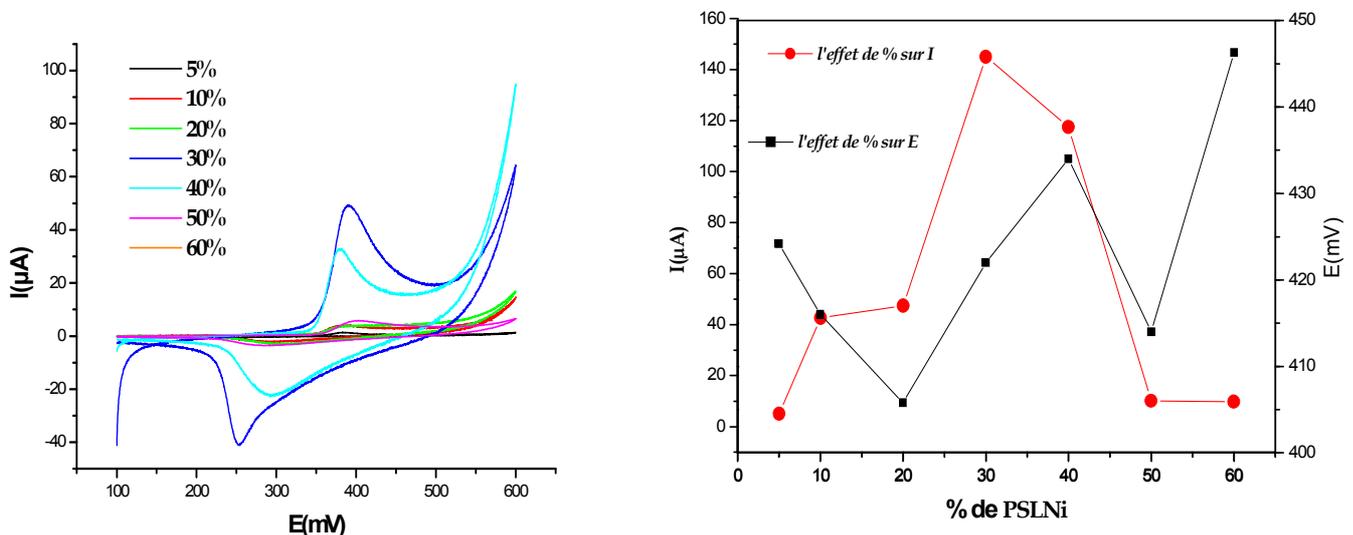
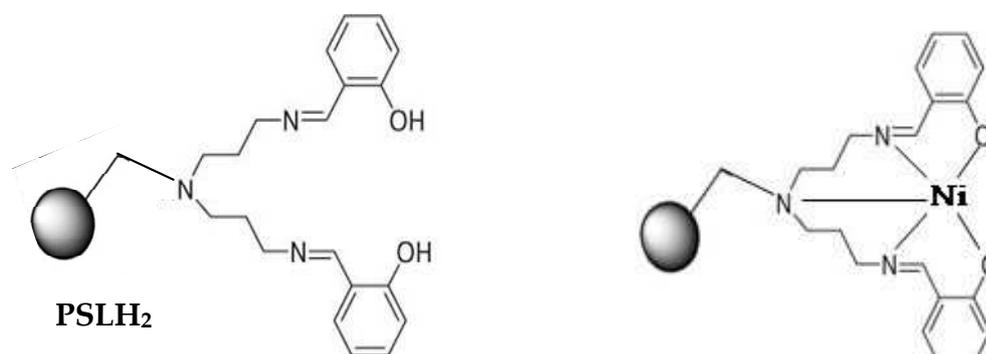


Figure 24: Diagrammes (droite), voltamogrammes cycliques (gauche) représente l'effet de pourcentage de **PSL-Ni(II)** dans la pâte de graphite sur le I_{pa} et E_{pa} , dans 0.1 M NaOH.

Le potentiel de pic est également affecté par le changement du pourcentage de l'agent modificateur, il varie d'une manière irrégulière en diminuant entre le pourcentage 0% et 20% et puis augmente de façon proportionnelle vis-à-vis de concentration de l'agent modificateur jusqu'à 40%. Au-delà de ce pourcentage, on observe de nouveau une diminution suivie d'une augmentation à partir de 50%. En conclusion, nous avons jugé utile de retenir la composition de 30% en agent modificateur qui représente un optimum en matière de sites catalytiques.

II.2. L'études de comportement électrochimique de PSLH₂ et PSL-Ni(II)



Le comportement électrochimique de l'**EPGPSL-Ni(II)** a été examiné et comparé avec celle de l'**EPGPSLH₂** (figure 25). Les voltammogrammes de l'**EPGPSLH₂** (Fig. 25, courbe a), et de l'**EPGPSL-Ni(II)** (Fig. 25, courbe b), enregistrés dans une solution de NaOH 0.1 M avec une vitesse de balayage 15 mVs⁻¹ dans le domaine de potentiel allant de +100 à +700 mV, montrent l'absence totale de toute réponse électrochimique. Ceci a été observé pour l'électrode à pâte de graphite préparée à partir du polystyrène fonctionnalisé non complexée par Ni (**EPGPSLH₂**). Cependant, l'électrode à pâte de graphite préparée par le polystyrène fonctionnalisé et coordonné par le métal Ni (**EPGPSL-Ni(II)**), nous a permis d'observer une réponse du couple rédox Ni(II)/(III) présentant les caractéristiques suivantes: $I_{pa}=+135\mu A$ et $I_{pc}= -46 \mu A$ avec un grand $\Delta E_p= 117$ mV.

Ces résultats indiquent que les pics anodiques et cathodiques observées sont attribuables au couple rédox Ni(II)/Ni(III) et ceci est alors en parfait accord avec les résultats de la littérature^{[40][46][91]}. Les réactions électrochimiques sont données ci-après :



[40] R. Ojani, J. B. Raoof, S. R. H. Zavvaramahalleh ; *Electrochimica Acta*, 53 (2008) 2402-2407.

[46] L. Zheng, et J.F. Song; *Analytical Biochemistry* 391 (2009) 56-63.

[91] Sh. J. Liu; *Elec. Acta*; 49 (2004) 3235-3241.

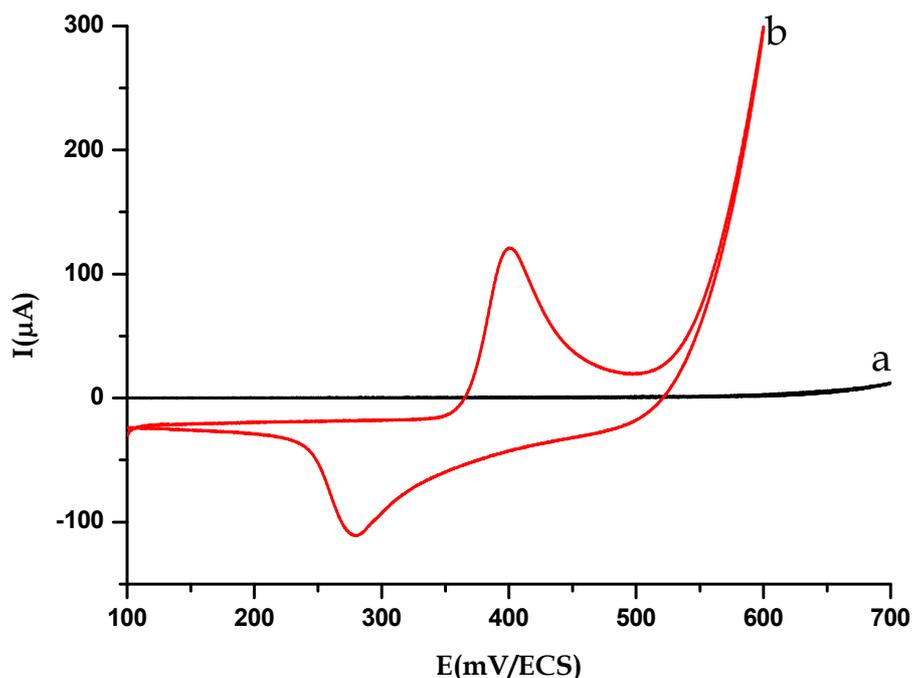


Figure 25: Voltamogrammes cycliques de (a) EPGPSLH₂, (b) EPGPSL-Ni(II) dans 0.1 M NaOH à $v=15 \text{ mVs}^{-1}$.

L'influence de vitesse de balayage v dans l'intervalle de 5 à 300 mVs^{-1} sur le comportement électrochimique de l'EPGPSL-Ni(II) a été également étudiée. Dans ce cas, on observe que la valeur de I_{pa} est en augmentation graduelle avec l'élévation de la vitesse de balayage comme est montré sur la figure 26 suivante :

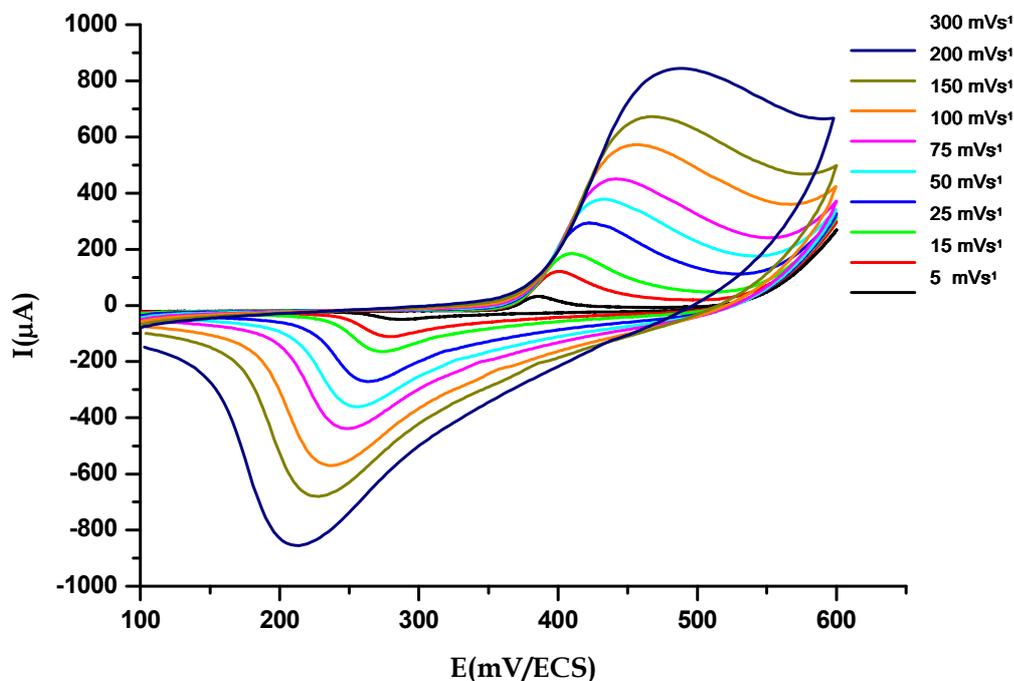


Figure 26: Voltamogrammes cycliques de l'EPGPSL-Ni(II) dans 0.1 M NaOH $v= 5, 15, 25, 50, 75, 150, 200, 300 \text{ mVs}^{-1}$ respectivement.

La cinétique du comportement électrochimique de l'EPGPSL-Ni(II) a été étudiée aussi. Les caractéristiques électrochimiques récoltées à partir de ces voltamogrammes sont regroupées dans le tableau 3 suivant:

Tableau 3: Caractéristiques électrochimiques de l'EPGPSL-Ni(II) à différentes vitesses de balayage.

V (mVs ⁻¹)	E _{pa}	E _{pc}	ΔE _p	E _{1/2}	I _{pa}	I _{pc}	I _{pa} / I _{pc}
5	385	286	99	335,5	52	17	3,05
15	401	283	117	338,5	135	46	2,93
25	410	273	137	341,5	198	70	2,82
50	424	263	161	343,5	303	123	2,46
75	433	255	178	344	387	150	2,58
100	442	250	192	346	455	180	2,52
150	455	273	218	346	570	230	2,47
200	465	230	235	347,5	659	273	2,41
300	485	215	270	350	790	248	3,21

On remarque d'après ce tableau que les valeurs des ΔE_p sont loin de 60 mV et que les rapports I_{pa}/I_{pc} sont également supérieurs à l'unité. Ces résultats nous permettent de considérer que le système rédox Ni(II)/Ni(III) correspond à un système lent.

Le courant de pic anodique évolue de façon linéaire en fonction des vitesses de balayage en passant par l'origine (fig. 27 A), ce qui prouve que le processus est gouverné par un régime diffusionnel, qui a reflété la diffusion des ions OH⁻ à la surface de l'électrode^[46].

Les potentiels des pics anodiques E_{pa} étaient proportionnels au logarithme de la vitesse de balayage *v* ainsi qu'ils déplacent vers des valeurs de potentiels plus anodiques (Fig. 27 B). D'après la littérature^{[89] [95]}; ceci peut être dû à la résistance élevée du polymère dans le cœur de l'électrode, ce qui indique que le système est lent et que le processus est limité par la cinétique de transfert de charge.

[46] L. Zheng, et J.F. Song; Analytical Biochemistry 391 (2009) 56-63.

[89] M. Revenga-Parra, T. Garcia, E. Lorenzo, et F. Pariente; Sens.and Acta. B 130 (2008) 730-738.

[95] E. Laviron; J. Electroanal. Chem.101 (1) (1979) 19-28.

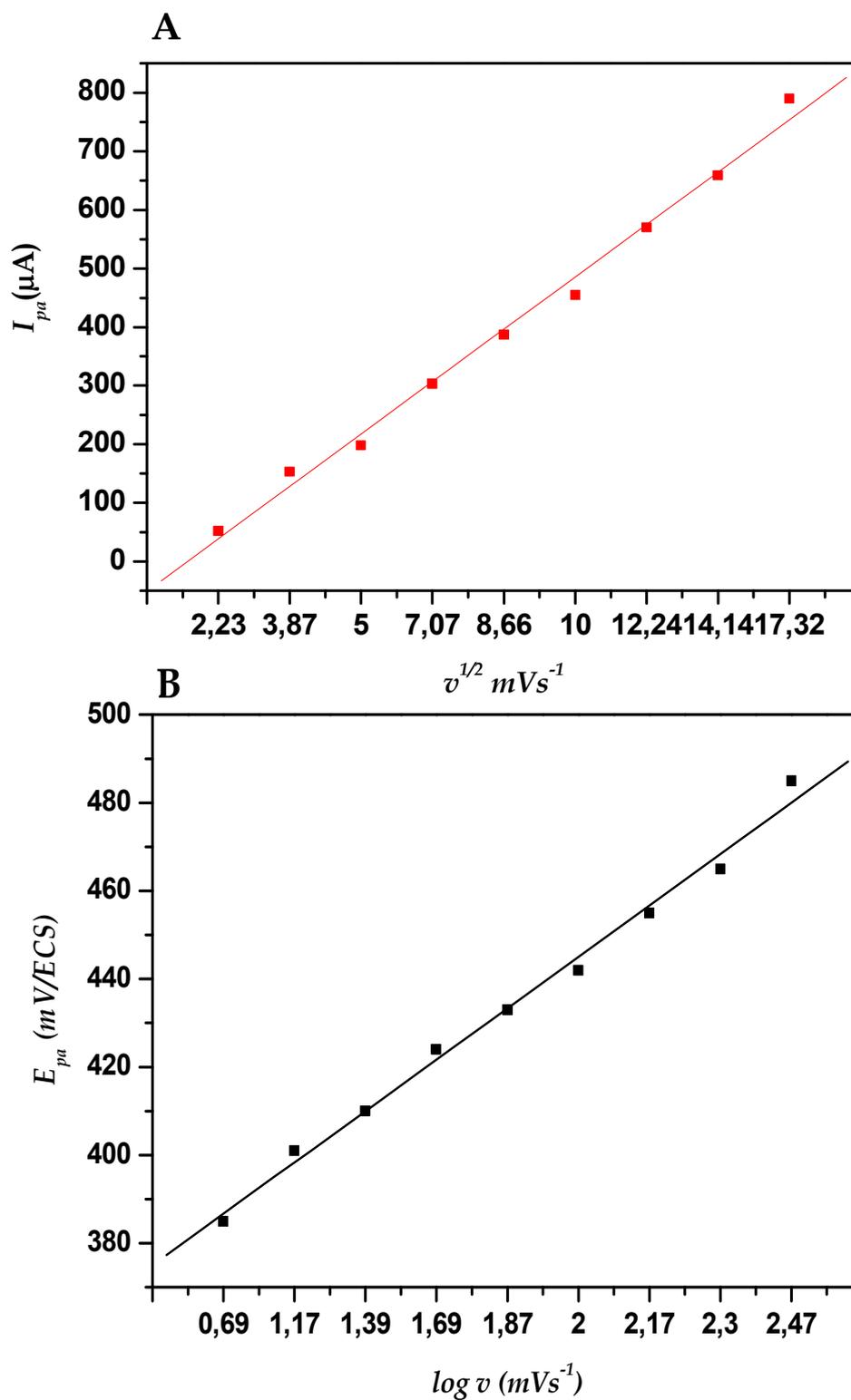


Figure 27 : L'étude cinétique du comportement électrochimique de l'EPGPSL-Ni(II)
 (A) Evolution des courants anodiques I_{pa} en fonction de la racine carré de la vitesses de balayage, (B) Evolution des potentiels anodiques E_{pa} en fonction du $\log v$.

III.3. L'oxydation électrocatalytique des alcools sur l'EPGPSL-Ni(II)

Le méthanol, l'éthanol, et l'isopropanol sont des alcools aliphatiques de chaîne courte qui peuvent s'oxyder sur des électrodes modifiées ou non contenant des ions de nickel dans un milieu alcalin. Ce milieu favorise la formation de l'hydroxyde de nickel qui amorce la réaction d'oxydation des alcools suivant l'équation 3 suivante^[92] :



Dans ce contexte, notre objectif est de réaliser l'oxydation électrochimique des alcools cités plus-haut sur des électrodes en pâte de graphite modifiée utilisant le polystyrène fonctionnalisé par le complexes base de Schiff pentadentate du nickel (EPGPSL-Ni(II)) dans un milieu alcalin 0.1 M NaOH.

III.3.1. L'oxydation électrocatalytique du méthanol

Dans notre travail nous avons réalisé l'oxydation du méthanol sur l'électrode modifiée (EPGPSLH₂), l'électrode préparée avec le polystyrène fonctionnalisé non complexée par voltammétrie cyclique dans une solution aqueuse de NaOH 0.1 M en premier lieu. Les résultats spécifiques obtenus pour un balayage de potentiel allant de +100 à +700 mV/ECS sont représentés dans la figure 28 suivante :

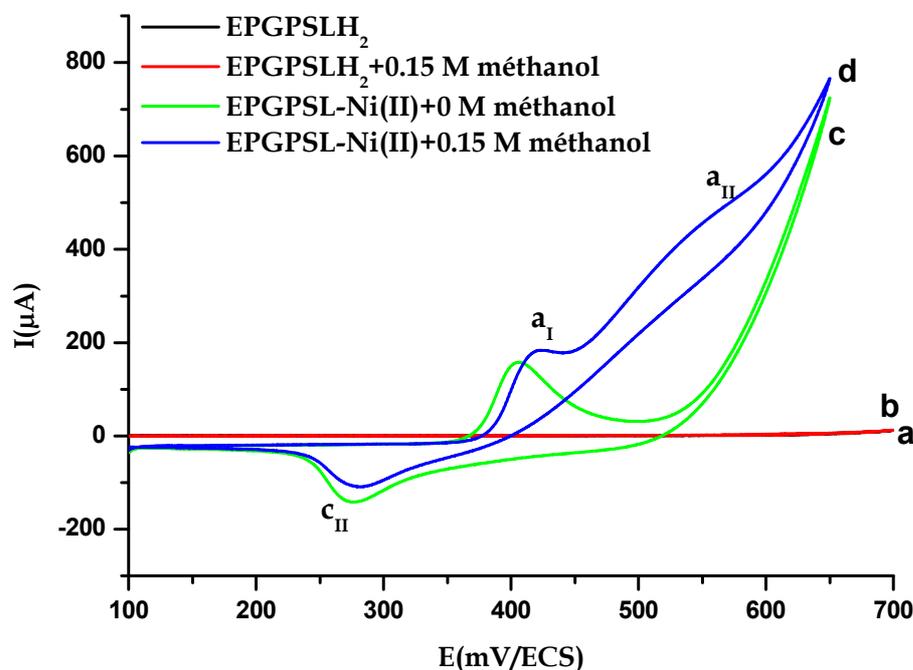


Figure 28: Réponse électrochimique de l'EPGPSLH₂ dans 0.1 M NaOH à $v=15 \text{ mVs}^{-1}$ pour (a) 0.0 M méthanol, (b) 0.15 M méthanol et l'EPGPSL-Ni(II) pour (c) 0.0 M méthanol, (d) 0.15 M méthanol.

La réponse électrochimique de l'EPG_{PSL}H₂ en l'absence du méthanol est représentée dans la Fig. 28 (courbe a). L'addition de 0.15 M de méthanol dans la solution alcaline n'a donné aucun effet sur la réponse électrochimique de l'EPG_{PSL}H₂ Fig. 28 (courbe b), tandis que la réponse électrochimique de l'EPG_{PSL}-Ni(II) dans la solution alcaline de 0.1 M NaOH (Fig. 28 Courbe c), montre un pic anodique à +401 mV/ECS et un pic cathodique à +283 mV/ECS formant un couple rédox Ni(II)/Ni(III). L'évolution de la réaction générant le dégagement d'oxygène est observée au voisinage de +700 mV/ECS.

La courbe «d» de cette figure représente la réponse électrochimique de notre électrode en présence de 0.15 M du méthanol en opérant à une vitesse de balayage de 15mVs⁻¹. Celle-ci indique un pic anodique (I_{paI}) relativement plus intense que celui du système rédox Ni(II)/Ni(III). Un autre pic intense est observé à des potentiels plus anodiques (I_{paII}). Cette vague d'oxydation est probablement attribuable au courant catalytique de l'oxydation du méthanol. Ceci est prouvé par un enregistrement successif des voltamogrammes en faisant augmenter la concentration du méthanol (voir la figure 29). Le résultat obtenu est en parfait accord avec la littérature^[40]. Dans ce cas, on note qu'au fur et à mesure que le courant catalytique est plus intense, on observe la disparition graduelle de la vague de réduction (I_{pcII}) au détriment de celle de l'oxydation. Ceci montre bien que les espèces Ox nickel subissent une réaction chimique rendant la réaction non réversible. On peut dire donc que l'agent modificateur (PSL-Ni)(OH₂) se trouvant à la surface de l'électrode joue le rôle d'un catalyseur vis-à-vis de l'oxydation du méthanol en solution de 0.1 M NaOH et ce, selon un mécanisme EC^[40] dont les réactions sont données ci-après :



Ceci peut être observé sur la figure 28 sous forme de courant catalytique (I_{paI}).

[40] R. Ojani, J.B. Raouf, S. R. H. Zavvarmahalleh ;Electrochimica Acta 53 (2008) 2402-2407.

A un potentiel légèrement plus anodique, on observe une autre vague d'oxydation (I_{paII}) qui, selon la littérature^[40], correspond à l'oxydation du méthanol se produisant à l'intérieur du solide formant l'électrode modifiée. A cet effet, il est à noter que cette seconde vague exprime également la présence d'un courant catalytique qui augmente linéairement vis-à-vis de la concentration du substrat qui est dans ce cas le méthanol (voir la figure 30 ci-après).

Ainsi, l'apparition d'un nouveau pic anodique (I_{paII}) à des potentiels plus positifs peut mener à la conclusion que l'oxydation du méthanol a lieu principalement après l'oxydation du Ni(II) en Ni(III) se trouvant dans le cœur de l'électrode modifiée^[96] ^[97]. D'autre part, il y a lieu de signaler que l'oxydation des espèces Ni(II) en Ni(III) est nécessaire pour provoquer l'oxydation des molécules du méthanol. Sur la base de cette observation, le rôle catalytique de Ni(III) pour l'oxydation de méthanol est évident comme proposé précédemment par **Fleischmann et coll.**^[98].

III.3.1.a. L'effet de concentration du méthanol

A la vitesse de balayage de 15 mVs^{-1} , la figure 29, donnée ci-dessous, montre les différentes courbes de voltammétrie cycliques, enregistrées avec notre électrode modifiée **EPGPSL-Ni(II)**, en variant la concentration du méthanol de 0.01 à 1.26 M.

[40] R. Ojani, J.B. Raouf, S. R. H. Zavvarmahalleh ;Electrochimica Acta 53 (2008) 2402-2407.

[96] J. Taraszewska, G. Roslonek; J. Electroanal. Chem., 364 (1994) 209.

[97] R. M. Abdel Hameed , K. M. El-Khatib; Inter. J. hydrogen energy 35 (2010) 2517- 2529.

[98] M. Fleischmann, K. Korinek, D. Pletcher; J. Electroanal. Chem.,31 (1971)39.

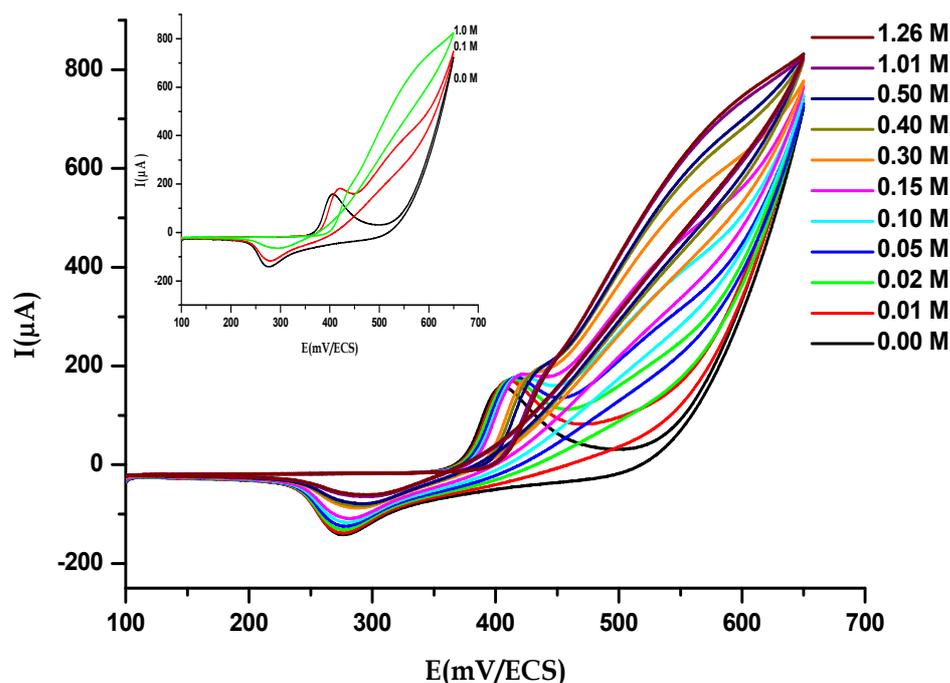


Figure 29: Voltamogrammes cycliques sur EPGPSL-Ni(II) pour l'oxydation électrocatalytique du méthanol à vitesse de balayage 15 mVs^{-1} avec différentes concentration de méthanol: 0 M, 0.01 M, 0.02 M, 0.05M, 0.10 M, 0.15 M, 0.3 M, 0.4 M, 0.5 M, 1.01 M, 1.26 M respectivement.

Sur cette figure, on peut observer qu'à faibles concentrations du méthanol, on note l'apparition de deux vagues de potentiel (E_{paI} et E_{paII}) exprimant l'oxydation du méthanol en deux zones de potentiels alors qu'à fortes concentrations de méthanol, la première vague (E_{paI}) a tendance à disparaître au détriment de la seconde. Ces processus électrochimiques et chimique ont été évoqués précédemment. Ce déplacement du potentiel d'oxydation du méthanol peut être expliqué par une résistance plus élevée au transfert d'électron de Ni(II) dans la masse du polymère en raison de l'absorption du méthanol au centre électroactif de Ni(II). Dans ce cas, nous observons qu'au fur et à mesure que la concentration en méthanol augmente, les courants de pics I_{paI} et I_{paII} augmentent linéairement avec la concentration du méthanol jusqu'à la valeur de 0.15 M qui correspond à l'apparition d'un palier qui pourrait être expliqué à la saturation des sites catalytiques de l'électrode modifiée. Selon la littérature^[40], ce processus est gouverné par un régime diffusionnel (voir la figure 30), et par conséquent, la réaction d'oxydation semble présenter une étape limitante par le nombre de sites catalytiques Ni(III) de l'électrode modifiée.

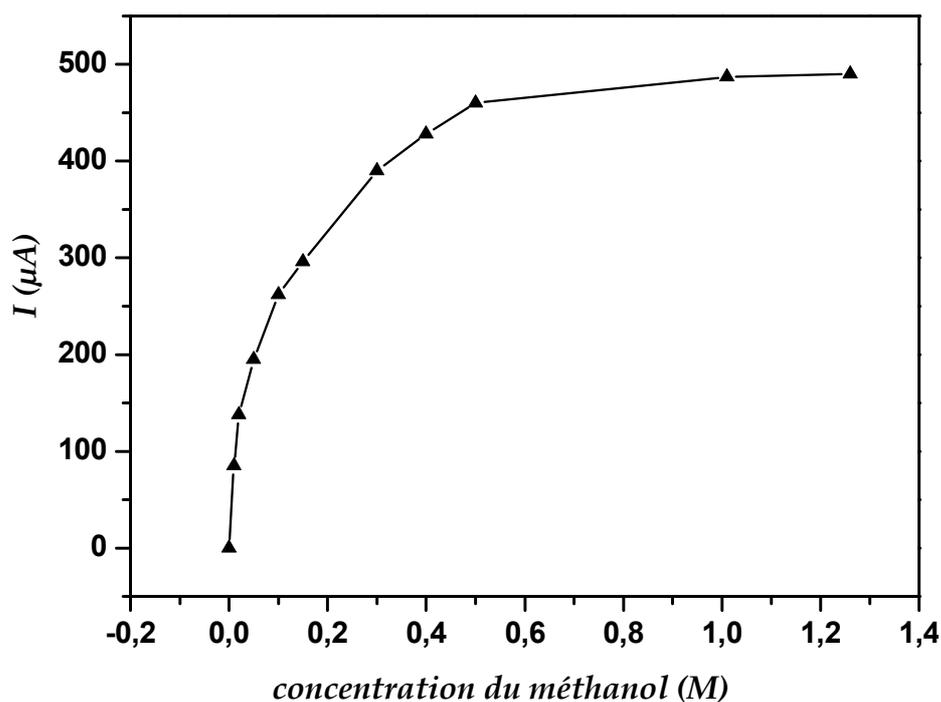


Figure30 : L'effet de concentration du méthanol sur le courant de pic d'oxydation.

À des concentrations élevées (à partir de 1 M) on a la disparition de I_{paI} et l'intensité de I_{paII} augmente avec une teneur très faible. Cependant la concentration en méthanol excède de cette limite, le processus d'oxydation peut être limité dans ce cas par le processus catalytique d'origine et dépend de la réaction entre le méthanol et l'espèce de Ni(III), présente dans le polymère^[40].

III.3.1.b. L'effet de vitesse de balayage sur le courant de pic anodique

Des voltamogrammes cycliques de l'EPGSL-Ni(II) en présence de méthanol de 0.15 M enregistrés à différentes vitesses de balayage sont présentés dans la figure 31 suivante :

[40] R. Ojani, J.B. Raouf, S. R. H. Zavvaramahalleh ;Electrochimica Acta 53 (2008) 2402-2407.

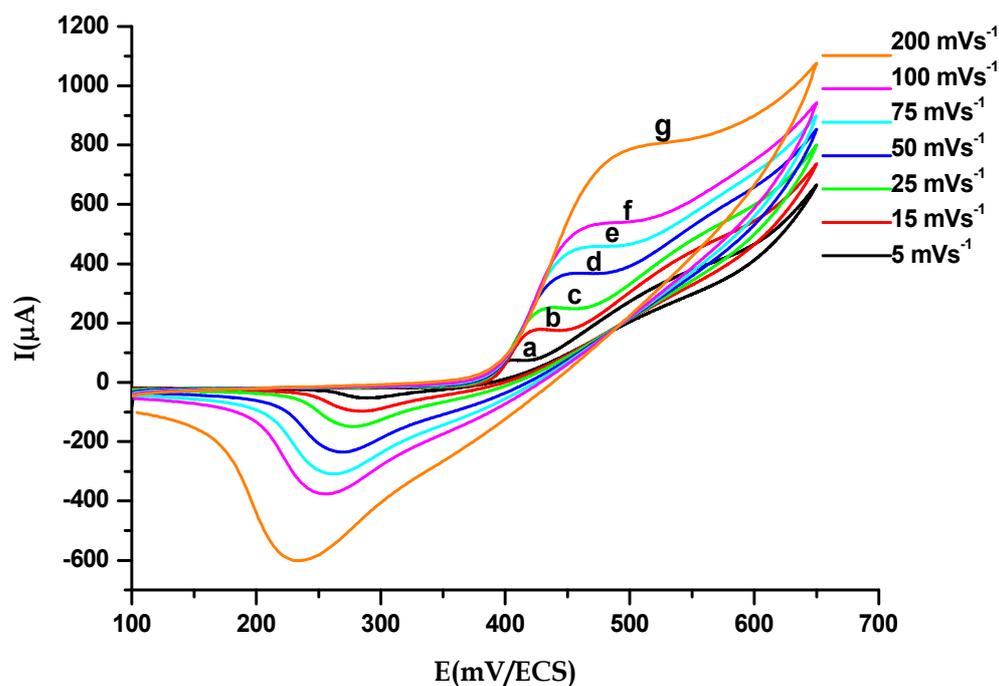


Figure 31: Voltamogrammes cycliques de l' EPGPSL-Ni(II) en présence de 0.15 M méthanol, dans 0.1M NaOH à v : (a) 5, (b) 15, (c) 25, (d) 50, (e) 75, (f) 100, (g) 200 mVs^{-1} respectivement.

De cette figure, on observe qu'avec l'augmentation de la vitesse de balayage, le potentiel d'oxydation de Ni(II) en Ni(III) et le potentiel d'oxydation catalytique du méthanol se déplace vers des valeurs de potentiels plus anodiques. Ceci peut être expliqué qu'il y a une limitation cinétique dans la réaction chimique entre les sites rédox de l'EPGPSL-Ni(II) et les molécules du méthanol et ce lorsque les vitesses de balayage deviennent élevées. Ceci indique aussi que l'oxydation hétérogène du méthanol sur l'EPGPSL-Ni(II) n'est pas une réaction rapide. En outre, on remarque que le courant anodique du couple rédox Ni(II)/Ni(III) augmente avec l'élévation des vitesses de balayage, tandis qu'une diminution d'intensités de courants catalytiques (I_{paII}) indiquant l'oxydation du méthanol (on a presque une disparition du pic d'oxydation). En effet, à des vitesses de balayage élevées, le processus d'oxydation des molécules du méthanol n'a pas suffisamment de temps pour se produire et par conséquent cette réaction devient très limitée. Aussi, il est à noter en conséquence que le transfert électronique entre les molécules du substrat et les sites catalytiques devient relativement difficile. Donc on peut conclure que le processus de transformation de Ni(II)/Ni(III) est beaucoup plus rapide que celui de l'oxydation du méthanol.

III.3.2. L'oxydation électrocatalytique de l'éthanol

De la même manière nous avons effectués l'oxydation électrocatalytique de l'éthanol sur l'EPGPSL-Ni(II) dans une solution de NaOH 0.1 M à une vitesse de balayage 15 mVs^{-1} pour un balayage de potentiel allant de +100 à +700 mV/ECS. La figure 32 suivante montre l'effet électrocatalytique de l'électrode modifiée avec le polystyrène fonctionnalisé non complexée et complexée avec le nickel (EPGPSLH₂, EPGPSL-Ni(II)) respectivement.

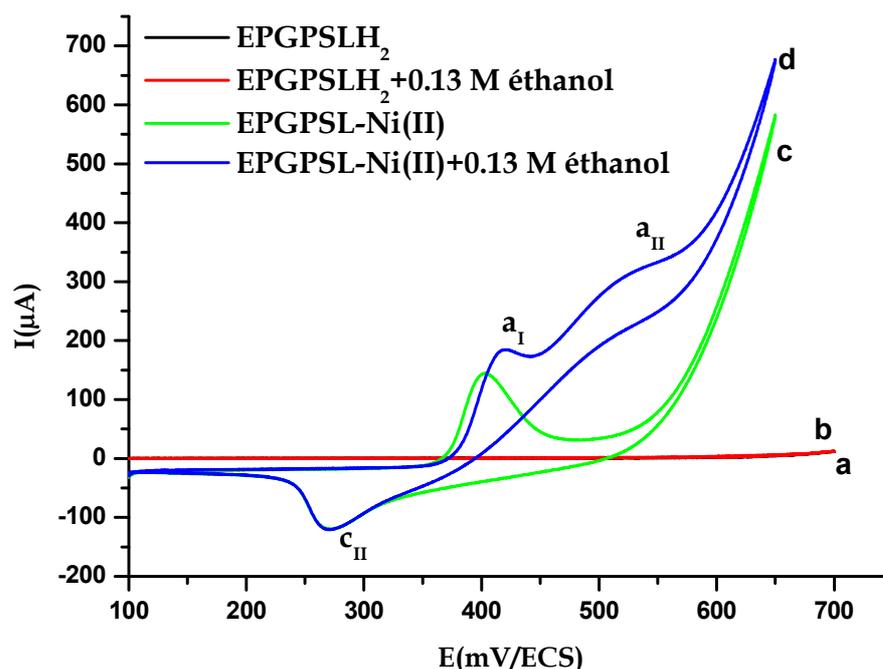


Figure 32: Repense électrochimique de l'EPGPSLH₂ dans 0.1 M NaOH à $v=15\text{mVs}^{-1}$ pour (a) 0.0 M éthanol, (b) 0.13 M éthanol et l'EPGPSL-Ni(II) pour (c) 0.0M éthanol, (d) 0.13 M éthanol.

Sur ces voltammogrammes, nous avons observés le même phénomène que dans le cas du méthanol.

* La Fig. 32 (courbe a), enregistrée avec l'électrode modifiée EPGPSLH₂, ne montre aucune réponse électrochimique en absence de l'éthanol.

* La Fig. 32 (courbe b), enregistrée avec l'électrode modifiée EPGPSLH₂, permet de noter l'absence totale de l'effet du substrat sur la réponse électrochimique et ce, après l'addition de 0.13 M de l'éthanol dans la solution alcaline.

* La Fig. 32 (courbe c), représente la réponse électrochimique de l'EPGPSL-Ni(II) dans la solution alcaline (0.1M Na(OH)). Dans ce cas, on observe un couple rédox Ni(II)/Ni(III) dont les valeurs des courants de pics I_{pa} et I_{pc} sont 150 μ A et 45 μ A respectivement. Cette courbe permet d'observer le dégagement d'oxygène vers +700 mV/ECS.

* La Fig. 32 (courbe d), représente la réponse électrochimique de l'EPGPSL-Ni(II) en présence de 0.13 M de l'éthanol à une vitesse de balayage de 15 mVs⁻¹. Cette courbe montre un pic anodique (I_{paI}) suivi d'un autre pic (I_{paII}) plus intense au balayage aller alors qu'au balayage retour, on note seulement un pic cathodique (I_{pcII}) de même intensité que celui enregistré pour l'électrode l'EPGPSL-Ni(II) en l'absence du méthanol. Ceci est peut être expliqué à la régénération des sites catalytiques de Ni(II) en suggérant une cinétique élevée de la réaction de désorption du produit oxydé sur les sites catalytiques. Ainsi, il est possible de considérer que le l'agent modificateur (PSL-Ni)(OH₂) se trouvant à la surface de l'électrode joue le rôle de catalyseur pour l'oxydation de molécules d'éthanol en solution alcaline de 0.1 M NaOH.

De façon similaire à l'oxydation du méthanol, on remarque aussi que le processus d'oxydation de l'éthanol se produit dans deux régions de potentiels. La première correspond à la production des espèces Ni(III) exhibant un courant de pic (I_{paI}) et qui sont responsables de la réaction des molécules d'éthanol. Ceci est en accord avec un mécanisme EC selon la littérature^[40]. Quant à la seconde région de potentiels, la réaction d'oxydation de l'éthanol est associée à l'apparition d'une vague d'oxydation intense montrant un courant de pic (I_{paII}).

III.3.2.a. L'effet de concentration de l'éthanol

L'effet de concentration de l'éthanol sur l'enregistrement des voltamogrammes à la vitesse de balayage de 15 mVs⁻¹ a été examiné pour des concentrations de 0.006 M à 1.17 M, voir la figure 33 suivante :

[40] R. Ojani, J.B. Raoof, S. R. H. Zavvarmahalleh ;Electrochimica Acta 53 (2008) 2402-2407.

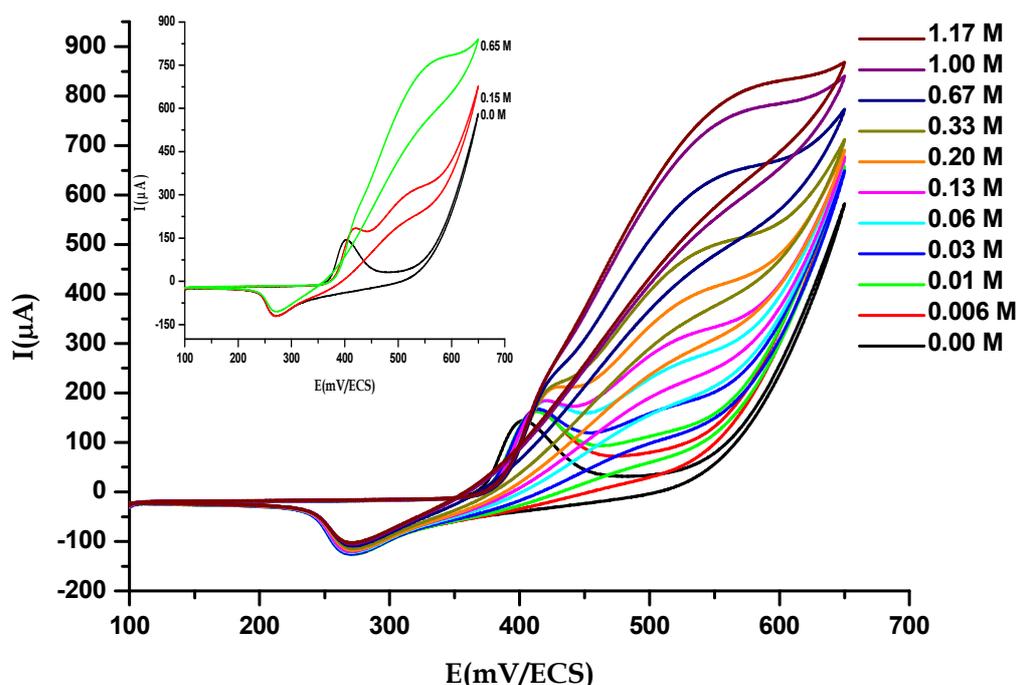


Figure 33: Voltammogrammes cycliques sur *EPGPSL-Ni(II)* pour l'oxydation électrocatalytique de l'éthanol à vitesse de balayage 15mVs^{-1} avec différentes concentration de l'éthanol: 0 M, 0.06 M, 0.01 M, 0.03 M, 0.06 M, 0.13 M, 0.20 M, 0.33 M, 0.67 M, 1.00 M, 1.17 M respectivement.

L'effet catalytique de l'*EPGPSL-Ni(II)* sur l'oxydation de l'éthanol apparaît même à faible concentration. Nous avons observés l'augmentation de courant de pic anodique du couple rédox Ni(II)/Ni(III) et l'apparition de la deuxième pic d'oxydation de l'éthanol dès la première addition (0.006 M d'éthanol). L'examen de la figure prouve qu'au début les potentiels d'oxydation de l'éthanol augmentent avec l'augmentation de la concentration en éthanol, on l'observe qu'à mesure que la concentration en éthanol augmente, la première vague (E_{paI}) a tendance à disparaître au détriment de la seconde. Ces processus électrochimiques et chimique ont été évoqués précédemment. Ce déplacement du potentiel d'oxydation du méthanol peut être expliqué par une résistance plus élevée au transfert d'électron de Ni(II) dans la masse du polymère en raison de l'absorption du méthanol au centre électroactif de Ni(II). Dans ce cas, nous observons qu'au fur et à mesure que la concentration en éthanol augmente, les courants de pics I_{paI} et I_{paII} augmentent linéairement avec la concentration du méthanol jusqu'à la valeur de 0.13 M qui correspond à l'apparition d'un palier qui pourrait être expliqué à la saturation des sites catalytiques de l'électrode modifiée. Selon la littérature^[40], ce

processus est gouverné par un régime diffusionnel (voir la figure 34), et par conséquent, la réaction d'oxydation semble présenter une étape limitante par le nombre de sites catalytiques Ni(III) de l'électrode modifiée. De ce fait on peut dire que la concentration en éthanol excède de cette limite et le processus d'oxydation peut être limité par le processus catalytique d'origine et son taux dépend de la réaction entre l'éthanol et l'espèce de Ni(III), présentant dans le polymère^[40].

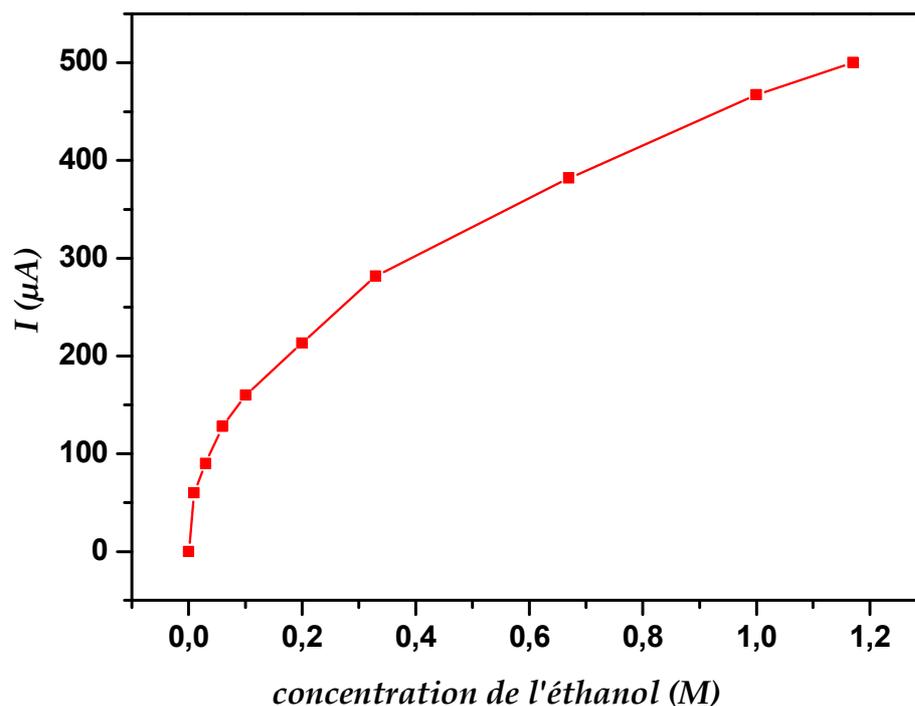


Figure 34: L'effet de concentration de l'éthanol sur le courant de pic d'oxydation.

III.3.2.b. L'effet de vitesse de balayage sur le courant de pic anodique

La figure 35 ci-dessous représente les voltamogrammes de EPGPSL-Ni(II) en présence de 0.1 M d'éthanol aux diverses vitesses de balayage; 5, 10, 15, 25, 50, 75, 100, 150, et 200 mVs⁻¹. Nous avons observés le même phénomène que lors de l'oxydation électrocatalytique du méthanol. De cette figure, on observe qu'avec l'augmentation de la vitesse de balayage, le potentiel d'oxydation de Ni(II) en Ni(III) et le potentiel d'oxydation catalytique de l'éthanol se déplace vers des valeurs de potentiels plus anodiques. Ceci peut être expliqué qu'il y a une limitation cinétique dans la réaction chimique entre les sites rédox de l'EPGPSL-Ni(III) et les molécules de l'éthanol et ce lorsque les vitesses de balayage deviennent élevées. Ceci indique aussi que l'oxydation hétérogène de l'éthanol sur l'EPGPSL-Ni(II) n'est pas une réaction rapide. En outre, on

remarque que le courant anodique du couple rédox Ni(II)/Ni(III) augmente avec l'élévation des vitesses de balayage, tandis qu'une diminution d'intensités de courants catalytiques (I_{paII}) indiquant l'oxydation du méthanol (on a presque une disparition du pic d'oxydation). En effet, à des vitesses de balayage élevées, le processus d'oxydation des molécules de l'éthanol n'a pas suffisamment de temps pour se produire et par conséquent cette réaction devient très limitée. Donc on peut conclure que ;

- La réaction d'oxydation hétérogène de l'éthanol sur EPGPSL-Ni(II) est une réaction lente, et le transfert d'électron entre l'éthanol et les emplacements catalytiques était difficile.
- que le processus de transformation de Ni(II)/Ni(III) est beaucoup plus rapide que celui de l'oxydation de l'éthanol.

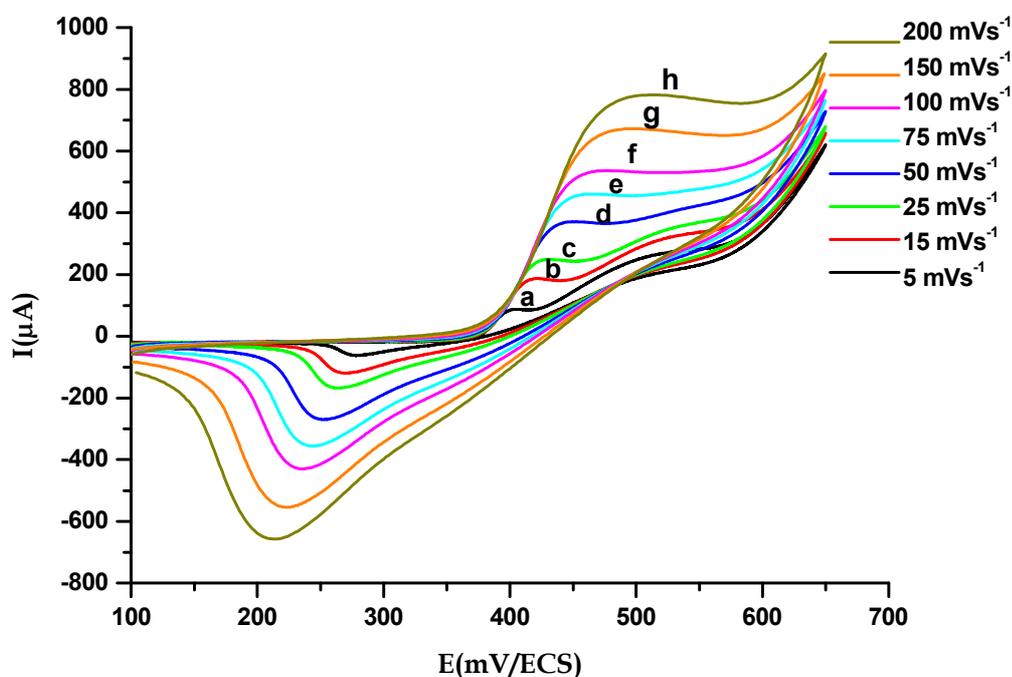


Figure 35: Voltammogrammes cycliques de l' EPGPSL-Ni(II) en présence de 0.1 M d' éthanol, dans 0.1 M NaOH à v : (a) 5, (b) 15, (c) 25, (d) 50, (e) 75 ; (f) 100, (g) 150, (h) 200 mVs^{-1} respectivement.

III.3.2.c. Conclusion

En conclusion, on note que la comparaison de ces deux processus d'oxydation électrocatalytiques, se produisant sur les alcools méthanol et éthanol, permet de remarquer sur les figures 28 et 32 que les espèces Ni(II) sont systématiquement

régénérées dans le cas de l'oxydation de l'éthanol en acide éthanoïque (CH_3COOH) alors que l'oxydation du méthanol s'oxyde en HCOOH qui se réarrange en $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ à cause de son instabilité dans ce milieu. A cet effet, il est à noter que le dioxyde de carbone (CO_2) est considéré comme poison à ces catalyseurs et par conséquent les sites catalytiques ne sont pas régénérés faisant en sorte que l'intensité des pics de réduction des espèces Ni(III) en Ni(II) diminue par l'ajout du méthanol.

III.3.3. L'oxydation électrocatalytique de l'isopropanol

L'isopropanol est un alcool aliphatique secondaire dont l'oxydation est plus difficile que celle du méthanol et de l'éthanol. Dans ce cas, nous avons adopté le même protocole expérimental, appliqué à l'oxydation du méthanol et de l'éthanol.

La figure 36 représente les voltamogrammes enregistrés dans l'intervalle de potentiel allant de +100 à +700 mV/ECS, dans une solution de NaOH 0.1 M à la vitesse de balayage 15 mVs^{-1} . Cette figure montre l'effet électrocatalytique de l'électrode modifiée par le polystyrène contenant la forme ligand et celle du complexe de nickel correspondant et (EPGPSLH_2 , EPGPSL-Ni(II)).

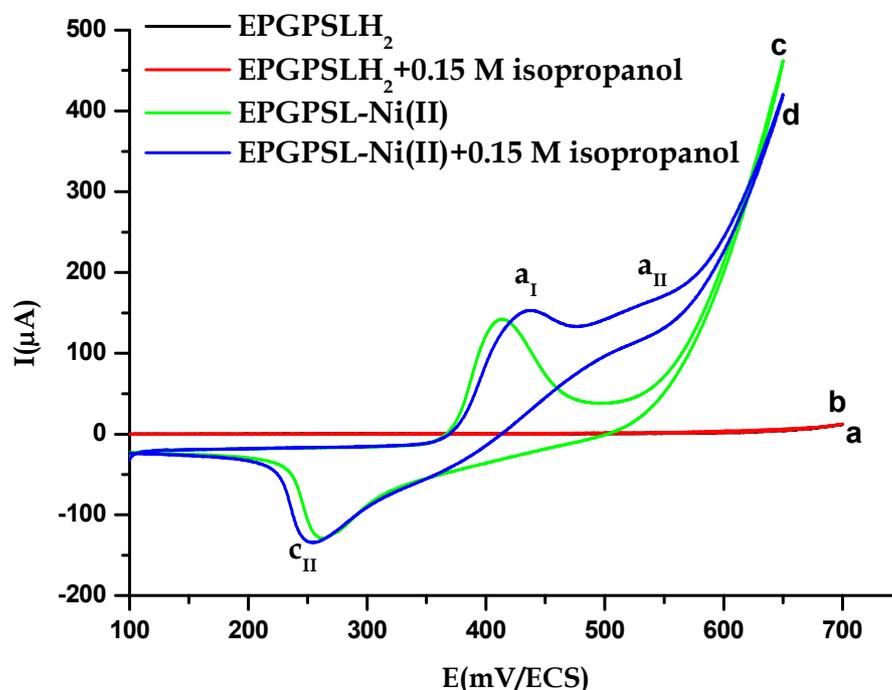


Figure 36: Repense électrochimique de l'EPGPSLH₂ dans 0.1 M NaOH à $v=15 \text{ mVs}^{-1}$ pour (a) 0.0 M d'isopropanol, (b) 0.2 M d'isopropanol, et l'EPGPSL-Ni(II) pour (c) 0.0 M d'isopropanol, (d) 0.2 M d'isopropanol.

Le voltammogramme de l'électrode modifiée **EPGPSLH₂**, en absence (courbe a) et en présence (courbe b) de l'isopropanol, indique qu'il n'y a aucun pic que ce soit d'oxydation ou de réduction alors que l'électrode modifiée par **EPGPSL-Ni(II)** montre clairement la présence du couple rédox de Ni(II)/Ni(III) (courbe c) en absence de l'isopropanol. La Fig. 36 (courbe d) montre de façon claire l'effet électrocatalytique de l'oxydation de l'isopropanol et ce, par une très forte exaltation de la vague d'oxydation appartenant au courant de pic **I_{pa}** du couple rédox Ni(III)/Ni(II). Notons que cette courbe présente un pic anodique important (**I_{paI}**) suivi d'un nouveau pic peu intense qui est attribué à l'oxydation des molécules d'isopropanol dans le cœur du solide de l'électrode modifiée (**I_{paII}**). Du côté cathodique on remarque une augmentation très importante et remarquable du courant de pic cathodique (**I_{pcII}**) avec un léger déplacement vers les potentiels les plus cathodiques. Comme dans le cas du méthanol et de l'éthanol, l'oxydation se produit dans deux régions des potentiels. La première région correspond à celle où les espèces de Ni(III) commencent à produire les espèces oxydées. Cette réaction d'oxydation est caractérisée par l'augmentation de **I_{paI}** exprimant, selon la littérature, un mécanisme EC^[40] dont les réactions sont données ci-après:



Concernant la deuxième zone de potentiels, elle est attribuée à la réaction d'oxydation des molécules d'isopropanol par les espèces de Ni (III) se trouvant dans le cœur de l'électrode modifiée. Ainsi, on remarque alors un pic anodique (**I_{paII}**) présentant une intensité modérée. Ce dernier (**I_{paII}**) apparait comme légèrement supérieur à celui de (**I_{paI}**) à cause de la résistance électrique du matériau d'électrode utilisée. La taille de ce pic (**I_{paII}**) augmente de façon proportionnelle avec la concentration de l'isopropanol en solution (figure38).

[40] R. Ojani, J.B. Raouf, S. R. H. Zavvaramahalleh ;Electrochimica Acta 53 (2008) 2402-2407.

III.3.3. a. L'effet de concentration de l'isopropanol

L'effet de concentration de l'isopropanol sur le pic d'oxydation a été enregistré à la vitesse de balayage de 15 mVs^{-1} par l'ajout successif de l'isopropanol allant de 0.01 à 0.78 M (Fig. 37). Nous avons vu qu'à faibles concentrations (0.01, 0.02, 0.05, et 0.1 M), le courant des pics anodiques I_{paI} et I_{paII} correspondant à l'oxydation de l'isopropanol sont légèrement augmentés, avec une augmentation remarquable du courant de pic cathodique (I_{pcII}). L'apparition du deuxième pic d'oxydation de l'isopropanol (I_{paII}) est bien remarquée à la concentration de 0.15 M. Notons qu'à partir de cette valeur on remarque une augmentation linéaire avec la concentration en isopropanol. Cette résultat semble être différent de ceux obtenus le méthanol et l'éthanol du fait qu'il montre une augmentation continuellement linéaire sans palier (Fig. 38) comme cela a été observé pour le méthanol et l'éthanol.

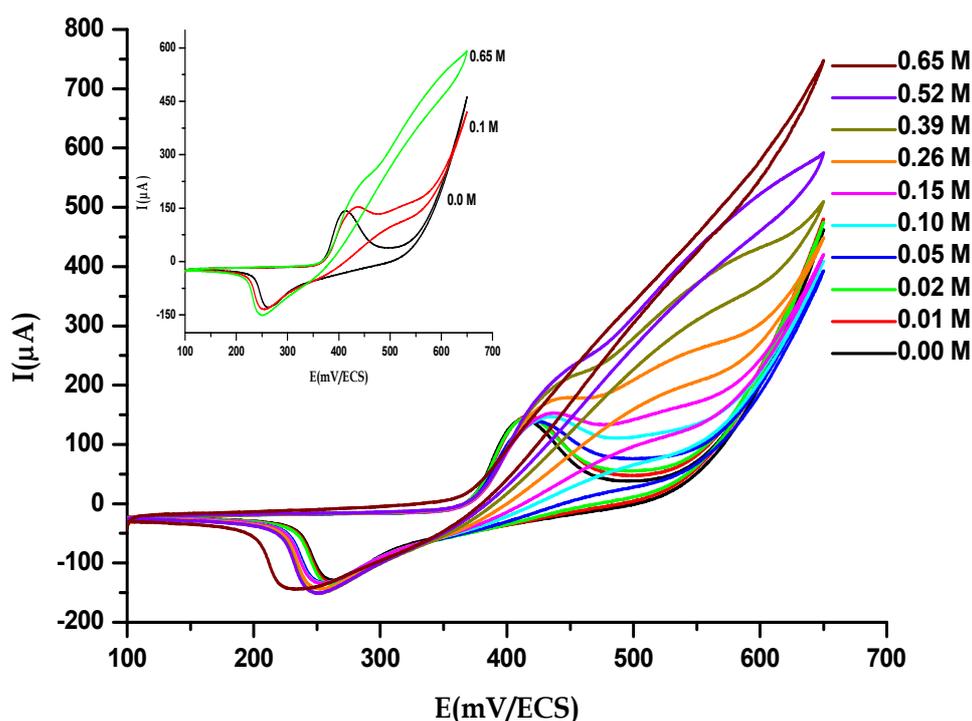


Figure 37 : Voltammogrammes cyclique sur *EPGPSL-Ni(II)* pour l'oxydation électrocatalytique du l'isopropanol à vitesse de balayage 15 mVs^{-1} avec différentes concentration de l'isopropanol: 0 M, 0.01 M, 0.02 M, 0.05 M, 0.10 M, 0.15 M, 0.25 M, 0.39 M, 0.52 M, et 0.65 M respectivement.

On remarque aussi que les potentiels d'oxydation de l'isopropanol augmentent avec la concentration conduisant à la disparition du premier pic (I_{paI}) au détriment du

second. Ce phénomène est accompagné d'une importante intensité de cette vague d'oxydation démontrant la présence d'un effet électrocatalytique. De ce fait on peut dire que la concentration en isopropanol joue un rôle important dans le processus d'oxydation.

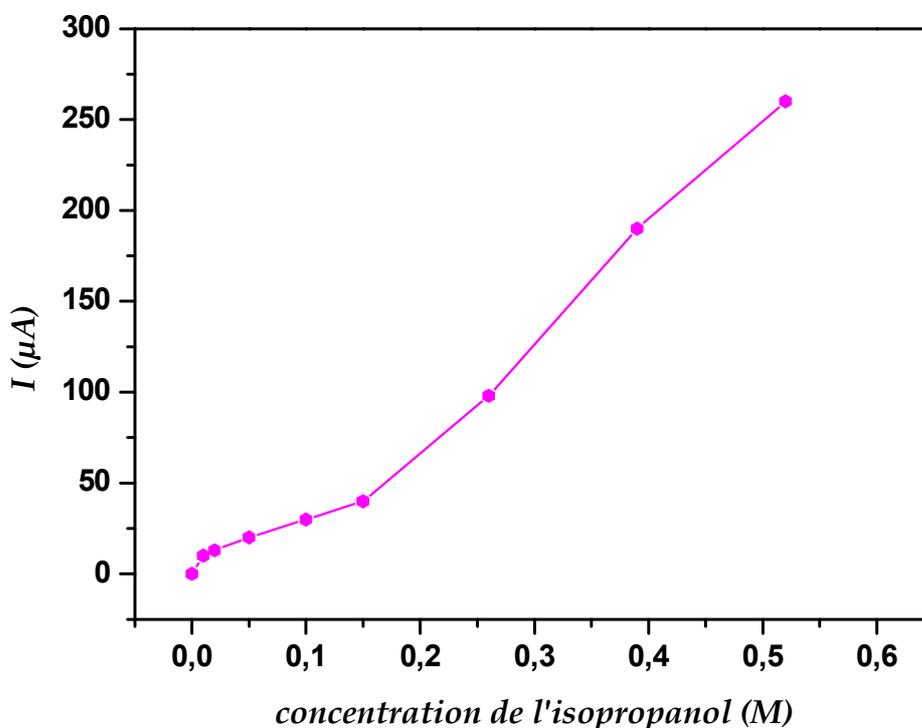


Figure 38 : L'effet de concentration de l'isopropanol sur le courant de pic catalytique.

III.3.3. b. L'effet de vitesse de balayage sur le courant de pic anodique

L'effet de la vitesse de balayage sur le courant de pic anodique lors de l'oxydation de l'isopropanol est le même que celui observé dans le cas de l'oxydation du méthanol et de l'éthanol. La figure 38 ci-dessous représente les voltamogrammes de EPGPSL-Ni(II) en présence de 0.15M de l'isopropanol à différentes vitesses de balayage; 5, 15, 25, 50, 75, 100, et 150 mVs⁻¹.

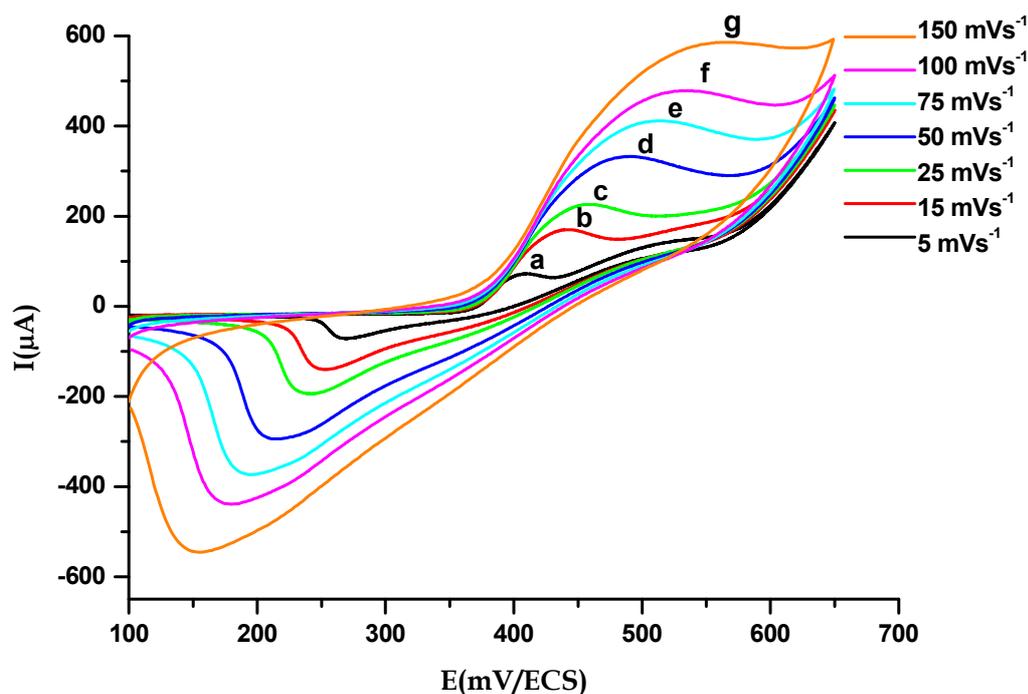


Figure 39: Voltammogrammes cycliques de l'EPGPSL-Ni(II) dans la présence de 0.15 M d'isopropanol, dans 0.1 M NaOH à v : (a) 5, (b) 15, (c) 25, (d) 50, (e) 75; (f) 100, et (g) 150, mVs^{-1} respectivement.

De cette figure, on observe qu'avec l'augmentation de la vitesse de balayage, le potentiel d'oxydation de Ni(II) en Ni(III) et le potentiel d'oxydation catalytique de l'isopropanol se déplace vers des potentiels plus anodiques. Ceci est expliqué qu'il y a une limitation cinétique dans la réaction chimique entre les sites rédox de l'EPGPSL-Ni(II) et les molécules de l'isopropanol et ce lorsque les vitesses de balayage deviennent élevées. Ceci indique aussi que l'oxydation hétérogène de l'isopropanol sur l'EPGPSL-Ni(II) n'est pas une réaction rapide. En outre, on remarque que le courant anodique du couple rédox Ni(II)/Ni(III) augmente avec l'élévation des vitesses de balayage, tandis qu'une diminution d'intensités de courants catalytiques (I_{paII}) indiquant l'oxydation du méthanol. En effet, à des vitesses de balayage élevées, le processus d'oxydation des molécules de l'isopropanol n'a pas suffisamment de temps pour se produire et par conséquent cette réaction devient très limitée. Aussi, il est à noter en conséquence que le transfert électronique entre les molécules de l'isopropanol et les sites catalytiques devient relativement difficile. Donc on peut conclure que le processus de transformation de Ni(II)/Ni(III) est beaucoup plus rapide que celui de l'oxydation de l'isopropanol.

III.4. Estimation des courants et des potentiels catalytiques des trois alcools

La figure 40 ci-dessous, représente les voltamogrammes de l'EPGPSL-Ni(II) enregistrés dans une solution alcaline de 0.1 M NaOH, en présence de 0.1 M d'alcool correspondant à une vitesse de balayage de 15 mVs⁻¹. On a constaté que l'oxydation électrocatalytique de ces alcools donne un pic anodique correspondant au couple rédox Ni(II)/Ni(III) à +423 mV/ECS qui est pratiquement reproductible avec tous les alcools examinés. Ce résultat indique que l'oxydation de Ni(II) en Ni(III) dans l'électrode est indépendante de l'alcool se trouvant dans la solution alcaline. En outre, le courant catalytique diminue quand la longueur de la chaîne aliphatique augmente. A titre d'exemple, nous signalons ici quelques valeurs de courants électrocatalytiques obtenus au cours de cette étude comme celui du méthanol estimé à $I_{\text{cata}}=258 \mu\text{A}$, l'éthanol à $I_{\text{cata}}=142.5 \mu\text{A}$, puis l'isopropanol à $I_{\text{cata}}= 22 \mu\text{A}$.

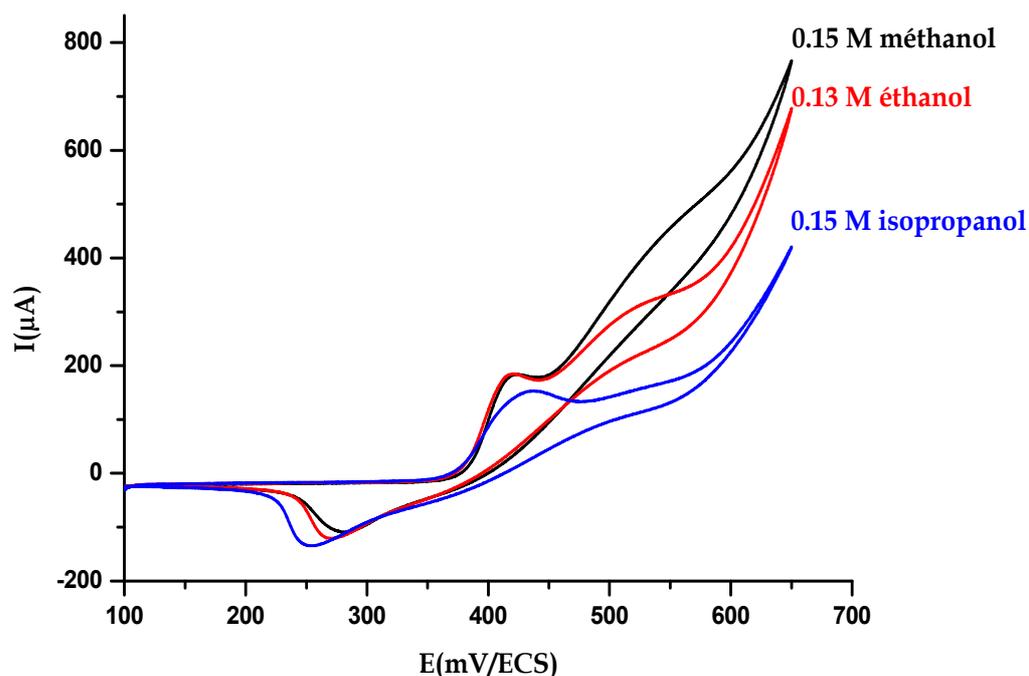


Figure 40 : Voltamogrammes cycliques de l'EPGPSL-Ni(II) dans 0.1 M NaOH en présence de 0.1M de méthanol, éthanol, et isopropanol à $v=15 \text{ mVs}^{-1}$.

Tableau 4 : Valeurs numériques des courants et des potentiels catalytiques.

Alcools	méthanol	éthanol	isopropanol
$E_{\text{Ni(II/III)}} \text{ (mV/ECS)}$	+423	+423	+422
$E_{\text{cata}} \text{ (mV/ECS)}$	+542	+522	+520
$I_{\text{cata}} \text{ (}\mu\text{A)}$	+258	+142.5	+22

III.4. Conclusion

La nouvelle électrode à pâte de graphite, modifiée par le polystyrène fonctionnalisé par le complexe de nickel (**EPGPSL-Ni(II)**), montre une bonne activité électrocatalytique vis-à-vis à l'oxydation des alcools relativement à chaîne courte comme le méthanol, l'éthanol et l'isopropanol.

Les résultats de l'étude électrocatalytique de l'électrode modifiée **EPGPSL-Ni(II)** nous a fournies de nombreux renseignements sur son efficacité catalytique vis-à-vis de la réaction d'oxydation d'une série d'alcools aliphatiques. Ainsi, la voltammétrie cyclique permet la mise en évidence de nombreuses espèces sélectivement formées au cours du processus réactionnel. Les espèces Ni(III) formées à la surface de l'électrode **EPGPSL-Ni(II)** pendant l'oxydation dans un milieu alcalin se sont révélées comme un catalyseur efficace pour la transformation du méthanol en dioxyde de carbone, l'éthanol en acide acétique et l'isopropanol en acétone. Nous avons pu constater que ce processus d'oxydation est contrôlé par la diffusion en particulier à faible concentration en alcool tandis qu'il est plutôt régi par une réaction catalytique se produisant entre l'alcool et les sites Ni(III) à des concentrations plus élevées (c'est le cas pour le méthanol et l'éthanol).

En ce qui concerne le cas de l'isopropanol; le processus d'oxydation conduit à la formation de l'acétone de façon préférentielle mais, les étapes d'oxydation ultérieures semblent être compliquées puisqu'elles impliquent des réactions d'oxydation destructrices des molécules d'acétone en acide acétique, aldéhyde formique puis enfin acide formique et dioxyde de carbone. Dans cette étude, nous avons pu constater qu'à faibles concentrations, on observe une faible augmentation de courant, tandis qu'aux concentrations élevées on a plutôt une augmentation linéaire.

D'après une estimation des courants catalytiques des trois alcools, on peut dire que la nature et le type d'alcool jouent un rôle très important dans le processus électrocatalytique, notant que le courant catalytique est diminué quand la longueur de la chaîne aliphatique augmente.

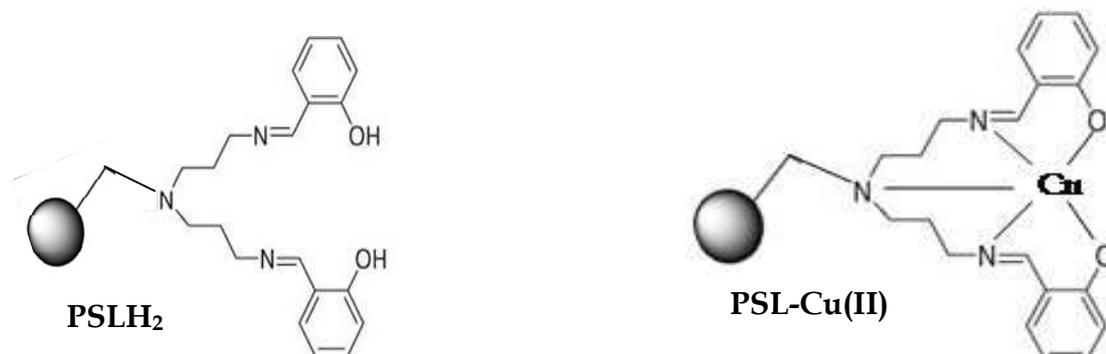
D'une manière générale, ces premiers résultats d'électrocatalyse montrent que le complexe de nickel soutenu dans le polystyrène et intégré dans l'électrode en pâte de graphite a une bonne activité électrocatalytique vis-à-vis à l'oxydation du méthanol, éthanol, et l'isopropanol.

IV. L'étude électrochimique de l'EPG modifiée par le PSL-Cu(II)

Dans cette partie nous avons examinés l'activité électrocatalytique de l'électrode à pâte de graphite modifiée en utilisant le polystyrène fonctionnalisé par le complexe de base de Schiff pentadentate de cuivre (EPGPSL-Cu(II)) vis-à-vis à l'oxydation du méthanol. Nous avons suivies le même protocole que dans le cas de l'électrode préparés avec le polystyrène fonctionnalisé par le complexe du nickel (EPGPSL-Ni(II)).

IV.1. Le comportement électrochimique de l'EPGPSL-Cu(II)

L'EPGPSL-Cu(II) est préparée avec des portions de 30% et 70% en (PSL-Cu(II)) et pâte graphite respectivement. Le comportement électrochimique de l'EPGPSLH₂ a été examiné et comparé avec celle de l'EPGPSL-Cu(II) (figure 41) pour pouvoir établir la différence entre les deux électrodes.



La figure 41 ci-dessous représente les voltamogrammes de l'EPGPSLH₂ (Fig. 41, courbe a), et de l'EPGPSL-Cu(II) (Fig. 41, courbe b), enregistrés à partir d'une solution de NaOH 0.1 M en utilisant une vitesse de balayage 15 mVs⁻¹ et en balayant le domaine de potentiel allant de +200 à +700 mV.

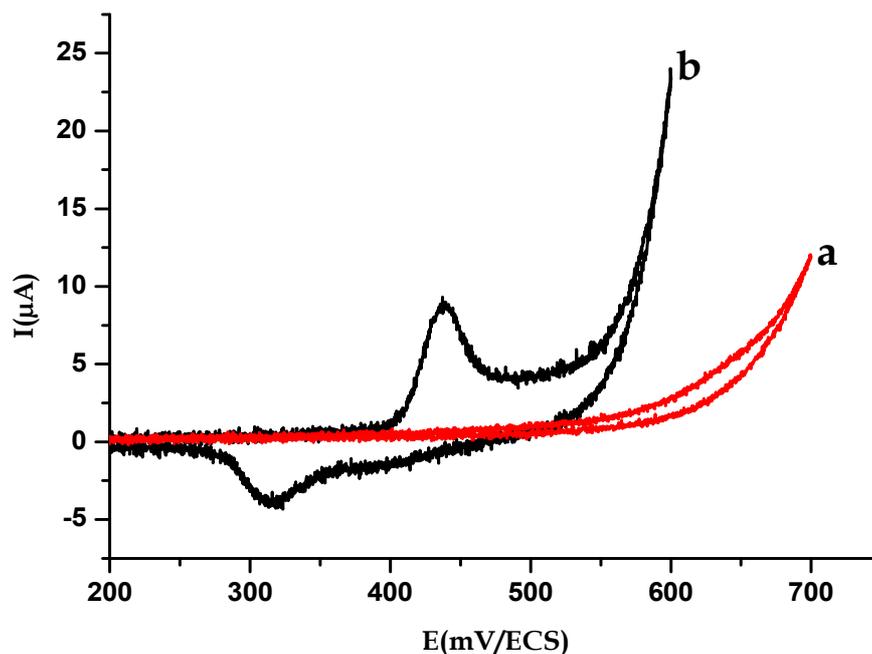


Figure 41: Voltamogrammes cycliques de (a) EPGPSLH₂, (b) EPGPSL-Cu(II) dans 0.1 M NaOH à $v=15 \text{ mVs}^{-1}$.

De cette figure, on observe l'absence totale de toute réponse électrochimique dans le cas de l'électrode modifiée par le polymère fonctionnalisé par le ligand (EPGPSLH₂) ; (Fig.41 courbe a). Cependant, l'électrode à pâte de graphite, préparée en utilisant le polystyrène fonctionnalisé dont le ligand est coordonné par le métal Cu (EPGPSL-Cu(II)) ; (Fig.41 courbe b) ; nous a permis d'observer une réponse électrochimique sous forme d'un couple rédox Cu(II)/(III) présentant les caractéristiques suivantes: $I_{pa}=+8 \mu\text{A}$ et $I_{pc}= -2 \mu\text{A}$ avec un grand $\Delta E_p= 123 \text{ mV}$).

Ces résultats indiquent que les pics anodiques et cathodiques observés appartiennent au couple rédox Cu(II)/Cu(III) caractérisant la présence de complexe du cuivre dans la masse de l'électrode selon la réaction suivante^[92]:



[92] R. Ojani, J.B.Raouf, Y. Ahmady-Khanghah; *Electrochimica Acta* 56 (2011) 3380–3386.

L'influence de la vitesse de balayage v dans l'intervalle de 5 à 300 mVs^{-1} sur le comportement électrochimique de l'électrode modifiée EPGPSL-Cu(II) a été également étudié (figure 42). Dans ce processus, nous observons que les courants de pics anodiques et cathodiques (I_{pa} et I_{pc}) augmentent de façon proportionnelle avec la vitesse de balayage.

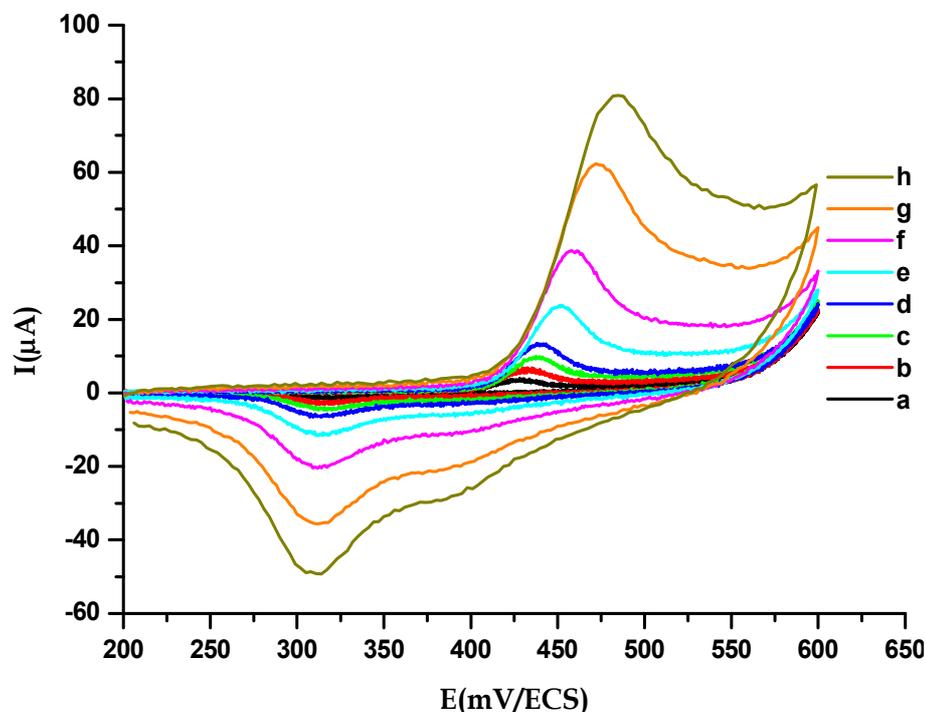


Figure 42: Voltammogrammes cycliques de l'EPGPSL-Cu(II), dans 0.1 M NaOH à différentes vitesses de balayage (a) 5, (b) 10, (c) 15, (d) 25, (e) 50, (f) 100, (g) 200, et (h) 300 mVs^{-1} .

Du côté cathodique, en ce qui concerne le processus électrochimique à deux étapes, nous avons observés, à des faibles vitesses de balayage, que les deux vagues se confondent en montrant pratiquement qu'une seule vague. A des vitesses de balayage élevées, on note par contre l'apparition de deux vagues distinctes, ce qui est accord probablement avec la formation d'intermédiaires à faible durée de vie ; faisant en sorte qu'ils ne sont pas détectés.

Nous avons étudiée aussi la cinétique du comportement électrochimique de l'EPGPSL-Cu(II). Les caractéristiques électrochimiques récoltées à partir de ces voltammogrammes sont regroupées dans le tableau 5 suivant:

Tableau 5: Caractéristiques électrochimiques de l'EPGPSL-Cu(II) à différentes vitesses de balayage.

V (mVs ⁻¹)	E _{pa}	E _{pc}	ΔE _p	I _{pa}	I _{pc}	I _{pa} / I _{pc}
5	428	319.3	108	2.9	-1.4	2.0
10	431.5	315.6	115.9	5.6	-1.7	3.2
15	437.6	314.6	123	8	-2	4
25	442	313.1	129	12.4	-3.3	3.7
50	452	313.1	139	21.7	-4.4	4.9
100	462	313.1	149	35.8	-8.5	4.2
200	472.6	313.1	156	58	-14	4.1
300	482	313.1	169	76	-19	4

On remarque d'après le tableau (5) que les valeurs de ΔE_p sont relativement supérieures à 60 mV et que les rapports I_{pa}/I_{pc} sont également supérieurs à l'unité. Ces résultats nous permettent de considérer que le système rédox Cu(II)/Cu(III) correspond à un système lent.

Les courants de pics anodiques I_{pa} sont proportionnels à la racine carrée de la vitesse de balayage (Fig. 43 A). Ceci prouve que nous sommes en présence d'un processus de diffusion.

Les potentiels des pics E_{pa} sont proportionnels au logarithme de la vitesse de balayage *v* (Fig. 43 B). D'après la littérature^{[89] [95]}; ceci peut être dû à la résistance élevée du polymère dans le cœur d'électrode, ce qui indique que le système est lent et que le processus est limité par la cinétique de transfert de charge.

[89] M. Revenga-Parra, T. Garcia, E. Lorenzo, et F. Pariente ; Sens.and Actu. B 130 (2008) 730-738.

[95] E. Laviron ; J. Electroanal. Chem.101 (1) (1979) 19-28.

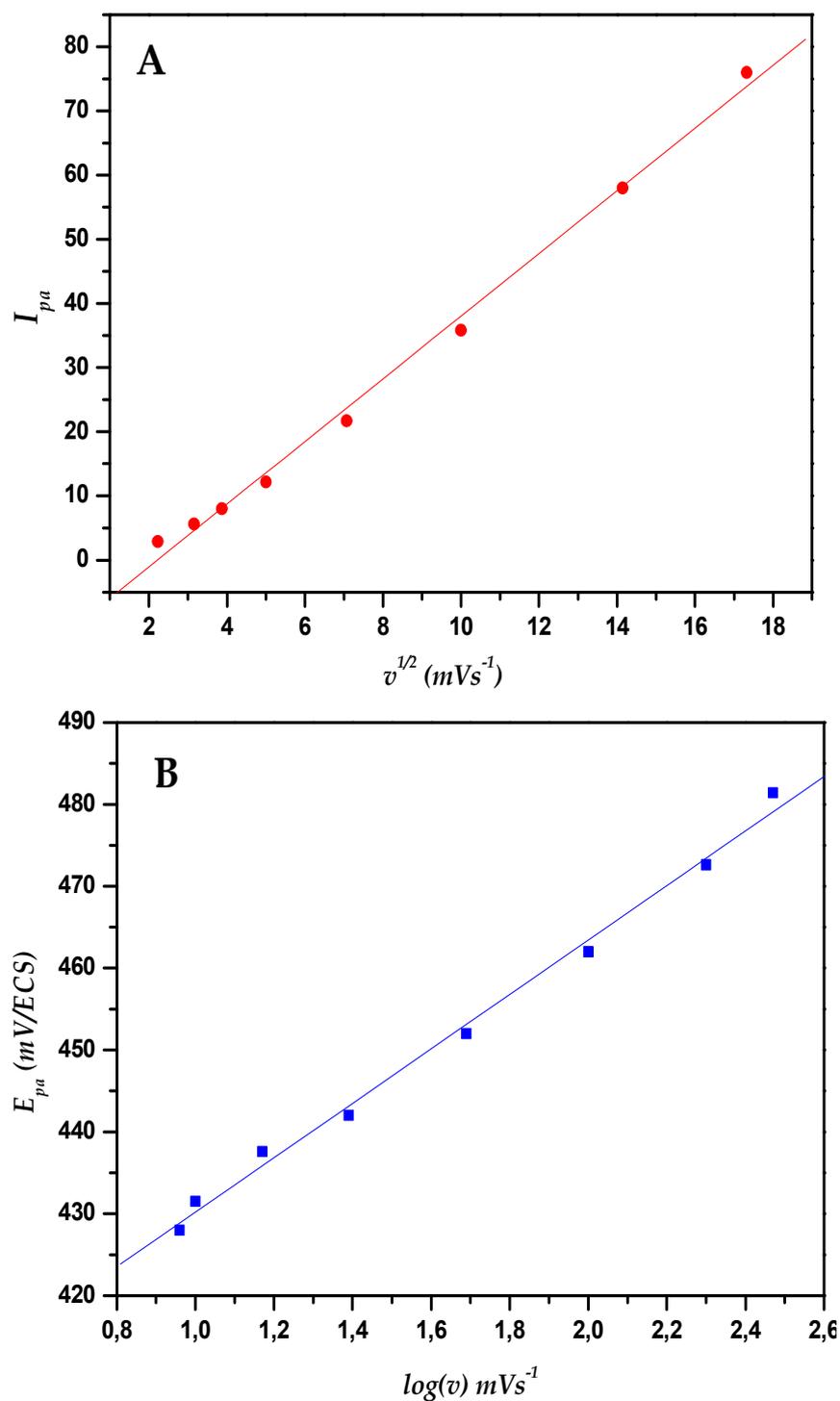


Figure 43: L'étude cinétique du comportement électrochimique de l'EPGPSL-Cu(II)
 (A) Evolution des courants anodiques I_{pa} en fonction de la racine carré de la vitesses de balayage, (B) Evolution des potentiels anodiques E_{pa} en fonction du $\log v$.

IV.2. L'oxydation électrocatalytique du méthanol sur l'EPGPSL-Cu(II)

L'oxydation électrocatalytique du méthanol a été effectuée sur l'électrode modifiée en utilisant le polystyrène fonctionnalisé par le ligand (EPGPSLH₂) ainsi que sur l'électrode modifiée dans laquelle le ligand est coordonné par le métal Cu (EPGPSL-Cu(II)) dans un milieu alcalin 0.1 M NaOH en opérant à une vitesse de balayage $v=15\text{mV/ECS}$. Les résultats spécifiques obtenus pour un balayage de potentiel allant de +200 à +700 mV/ECS sont représentés dans la figure 44 suivante :

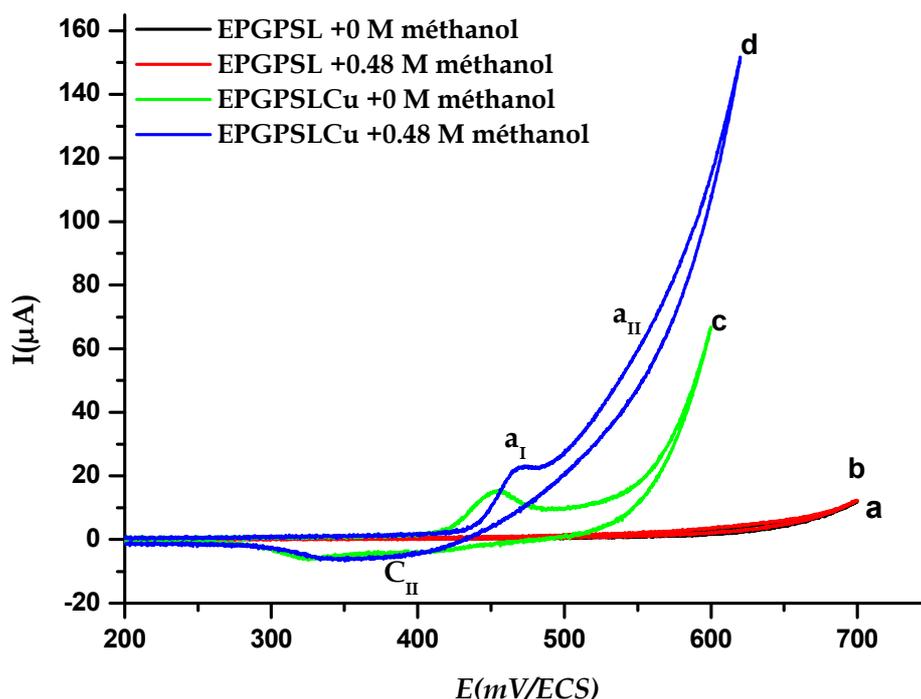


Figure 44: Repense électrochimique de l'EPGPSLH₂ dans 0.1 M NaOH à $v = 15 \text{ mVs}^{-1}$ pour (a) 0.0 M méthanol, (b) 0.48 M méthanol et l'EPGPSL-Cu(II) pour (c) 0.0 M méthanol, (d) 0.48 M méthanol.

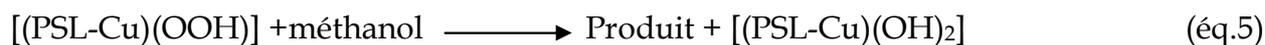
La réponse électrochimique de l'EPGPSLH₂ en l'absence du méthanol est représentée dans la Fig. 44 (courbe a). L'addition de 0.48 M de méthanol dans la solution alcaline n'a donné aucun effet sur la réponse électrochimique de l'EPGPSLH₂ Fig. 44 (courbe b), tandis que la réponse électrochimique de l'EPGPSL-Cu(II) dans la même solution, Fig. 44 (Courbe c), montre un pic anodique vers +450 mV/ECS et un pic cathodique à +350 mV/ECS formant un couple rédox Cu(II)/Cu(III). L'évolution de la

réaction générant le dégagement d'oxygène est observée au voisinage de +700 mV/ECS.

La courbe « d » de cette figure représente la réponse électrochimique de notre électrode en présence de 0.48 M du méthanol en opérant à une vitesse de balayage de 15 mVs⁻¹. Cette figure montre de façon claire l'effet électrocatalytique de l'oxydation du méthanol et ce, par une très forte exaltation de la vague d'oxydation appartenant au courant de pic I_{pa} du couple rédox Cu(II)/Cu(III), suivie par une augmentation brusque du courant dans les potentiels plus anodique (zone aII). Cette augmentation de courant est probablement attribuable au courant catalytique de l'oxydation du méthanol. Ceci est soutenu par un enregistrement successif des voltamogrammes en faisant augmenter la concentration du méthanol (voir la figure 45).

En comparant les courbes « c » et « d » de la figure 44, on observe que les potentiels d'oxydation E_{paII} est légèrement déplacé vers les potentiels les plus anodiques par rapport E_{paI} . Ceci peut être attribué à un courant électrocatalytique exprimant l'oxydation de molécules du méthanol sur des sites catalytiques localisées sur la surface de l'électrode modifiée. Quant aux molécules du méthanol qui sont oxydées par les sites catalytiques se trouvant à l'intérieur du solide de l'électrode modifiée, ils montrent alors un courant électrocatalytique I_{paII} qui apparaît à des valeurs de potentiels légèrement supérieurs.

Dans ce cas, on note une différence nette avec l'électrode modifiée de nickel dans la mesure où le pic de réduction Cu(III) en Cu(II) n'est pas clairement visible sur ce voltamogramme. Ceci montre bien que les espèces Ox cuivre subissent une réaction chimique rendant la réaction non réversible et par conséquent les sites catalytiques Cu(II) ne sont régénérés. On peut dire donc que l'agent modificateur **(PSL-Cu)(II)** se trouvant à la surface ou à l'intérieur de l'électrode joue le rôle d'un catalyseur vis-à-vis de l'oxydation du méthanol en solution de 0.1 M NaOH. Cette réaction d'oxydation se produit alors selon l'équation suivante :



Il est à noter que ce processus réactionnel est accompli selon un mécanisme EC^[94].

Nous avons vu précédemment dans le chapitre 1 de cette partie 2 que le mécanisme d'oxydation du méthanol dans les solutions alcalines sur des électrodes de cuivre ou des électrodes modifiées par des complexes de cuivre a été rapporté par plusieurs auteurs^[93] ^[94]. Nous rappelons que ces auteurs ont mentionné que le méthanol est inactif sur les électrodes massives du cuivre à de bas potentiels pour des raisons de difficultés d'adsorption de ses molécules sur la surface du cuivre^[99]. Par conséquent, le méthanol s'adsorbe mieux sur la surface des électrodes modifiées par des oxydes de cuivre ou par d'autres agents modificateurs tels que les complexes de métaux de transition bases de Schiff possédant des états de valence inférieure. Dans ce cas, le méthanol s'oxyde plus loin par les espèces de Cu(III) qui sont produites à des potentiels plus positifs et jouent le rôle de médiateurs rédox dans l'oxydation du méthanol^[100] ^[101].

D'après ces auteurs, le mécanisme proposé pour l'oxydation électrocatalytique du méthanol dans les solutions alcalines est présenté comme suit:



Sur la base de cette observation, le rôle catalytique de Cu(III) pour l'oxydation de méthanol est évident comme il a été déjà proposé précédemment par **Fleischmann et coll.**^[98].

IV.2.1. L'effet de concentration du méthanol

La figure 45 représente les voltamogrammes de l'EPG**PSL-Cu(II)** en variant la concentration du méthanol de 0.012 M à 1.6 M comme est montré ci-dessous:

[94] R. Ojani, J.B.Raof, Y. Ahmady-Khanghah; *Electrochimica Acta* 56 (2011) 3380–3386.

[93] H. Heli, M. Jafarian, M.G. Mahjani, et F. Gobal; *Electro. Acta* 49 (2004) 4999–5006.

[94] R. Ojani, J.B.Raof, Y. Ahmady-Khanghah; *Electrochimica Acta* 56 (2011)

[99] L. D. Burke, K. J. O'Dwyer; *J. Electrochim. Acta*, 36 (1991) 1937.

[100] J. M. Marioli, T. Kuwana; *J. Electrochim. Acta*, 37 (1992) 1187.

[101] B. Wells, D.C. Johnson; *J. Electrochem. Soc.*, 137 (1990) 2785.

[98] M. Fleischmann, K. Korinek, D. Pletcher, *J. Electroanal. Chem.* 31 (1971)39.

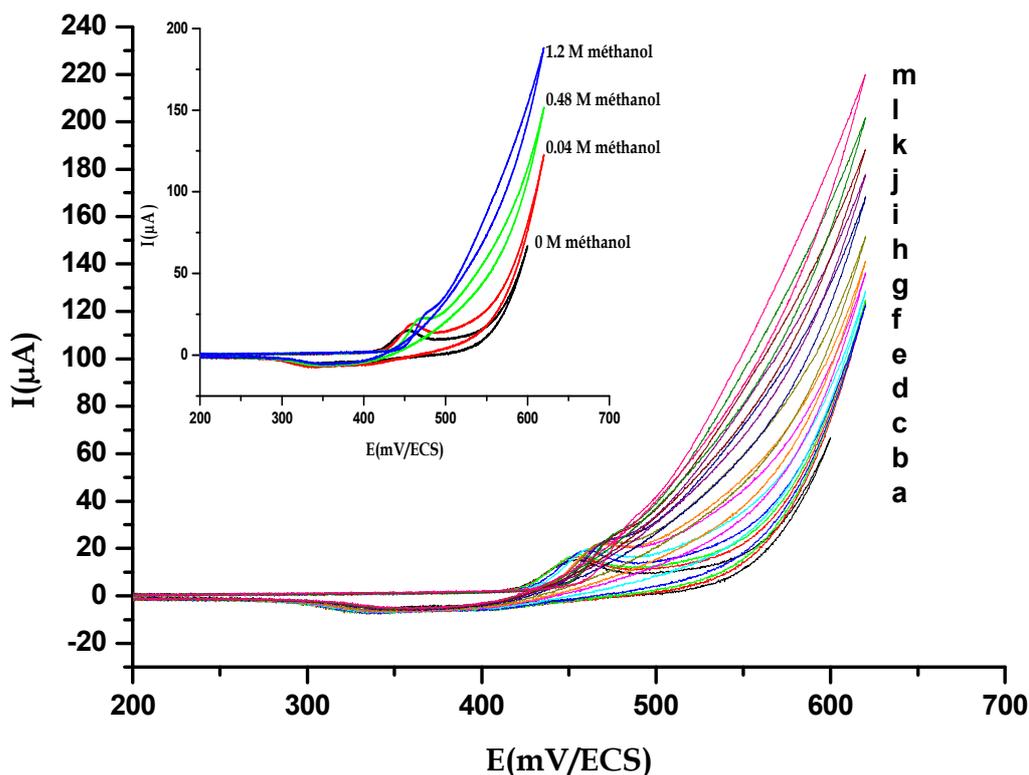


Figure 45: Voltammogrammes cycliques enregistrés sur l'EPGPSL-Cu(II) pour l'oxydation électrocatalytique du méthanol à vitesse de balayage 15 mVs^{-1} à différentes concentration de méthanol: (a) 0 M, (b) 0.01 M, (c) 0.02 M, (d) 0.04 M, (e) 0.09 M, (f) 0.19 M, (g) 0.29 M, (h) 0.48 M, (i) 0.72 M, (g) 0.97 M, (k) 1.2 M, (l) 1.4 M, (m) 1.6 M respectivement.

Il est clairement observé sur ces courbes que lors de l'augmentation de la concentration en méthanol, son oxydation se développe dans la région de formation d'espèces catalytiques Cu(III) où apparaît le courant électrocatalytique à E_{aII} correspondant à I_{paII} . Dans ce cas, il est probable que l'espèce Cu(III) soit l'élément moteur qui accélère de façon efficace l'oxydation du méthanol.

Cependant, les courbes tracées en fonction de l'élévation de la concentration du méthanol montrent, initialement, la vague d'oxydation des espèces Cu(II) en Cu(III) suivie d'un courant électrocatalytique dont l'intensité va en augmentant en générant ainsi un courant infini. Ces courbes permettent de noter, à de fortes concentration, la disparition de la vague assignée à l'oxydation des espèces Cu(II) en Cu(III) et ce au détriment la vague suivante exprimant le courant électrocatalytique de l'oxydation du méthanol.

En ce qui concerne le tracé du courant catalytique I_{paII} en fonction de la concentration, nous avons procédé de la manière suivante. Compte de l'obtention de courant électrocatalytique avec des intensités infinies, nous avons choisi de façon arbitraire une valeur de potentiel d'oxydation $E_{pa}=+550$ mV/ECS qui nous a permis de déterminer les courants électrocatalytiques correspondants aux concentrations du méthanol. Ceci nous a alors permis d'obtenir la courbe donnée sur la figure 46 suivante :

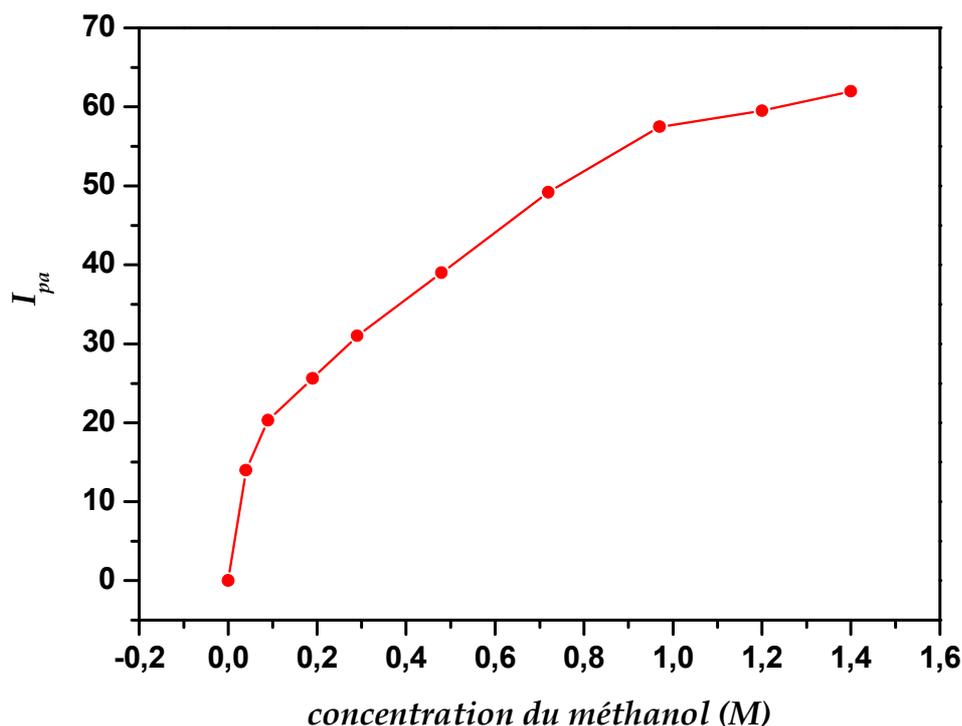


Figure 46 : L'effet de concentration du méthanol sur le courant de pic catalytique.

De cette figure, nous observons qu'au fur et à mesure que la concentration en méthanol augmente, le courant catalytique augmente linéairement, ceci est observé dans les faibles concentrations du méthanol. Tandis qu'aux concentrations élevées, nous observons l'apparition d'un palier qui pourrait être expliqué à la saturation des sites catalytiques de l'électrode modifiée. Ce phénomène est observé aussi dans le cas de l'électrode modifiée du nickel, ce qui implique que le processus est gouverné par un régime diffusionnel, et par conséquent, la réaction d'oxydation semble présenter une étape limitante par le nombre de sites catalytiques Cu(III) de l'électrode modifiée. De ce fait on peut dire que la concentration en méthanol excède de cette limite et le processus

d'oxydation peut être limité par le processus catalytique d'origine et son taux dépend de la réaction entre le méthanol et l'espèce de Cu(III), présentant dans le polymère.

Enfin, il est à signaler que l'effet catalytique observé avec les deux électrodes (EPGPSL-Ni(II) et EPGPSL-Cu(II)), ne donne pas exactement le même comportement puisque les performances électrocatalytiques observées (le courant électrocatalytique) pour l'électrode modifiée au nickel ont pu être évaluées avec plus de précision que celles enregistrées pour les électrodes modifiées par le cuivre. Mais on note que l'allure de ces courbes sont pratiquement similaires dans les deux cas, on observe la non régénération des sites catalytiques M(II) suggérant au éventuel empoisonnement par les molécules du dioxyde de carbone (CO₂).

IV.2.2. L'effet de vitesse de balayage sur le courant de pic

Des voltamogrammes cycliques de l'EPGPSL-Cu(II) en présence de méthanol de 0.15 M enregistrés à différentes vitesses de balayage sont présentés dans la figure 47 suivante :

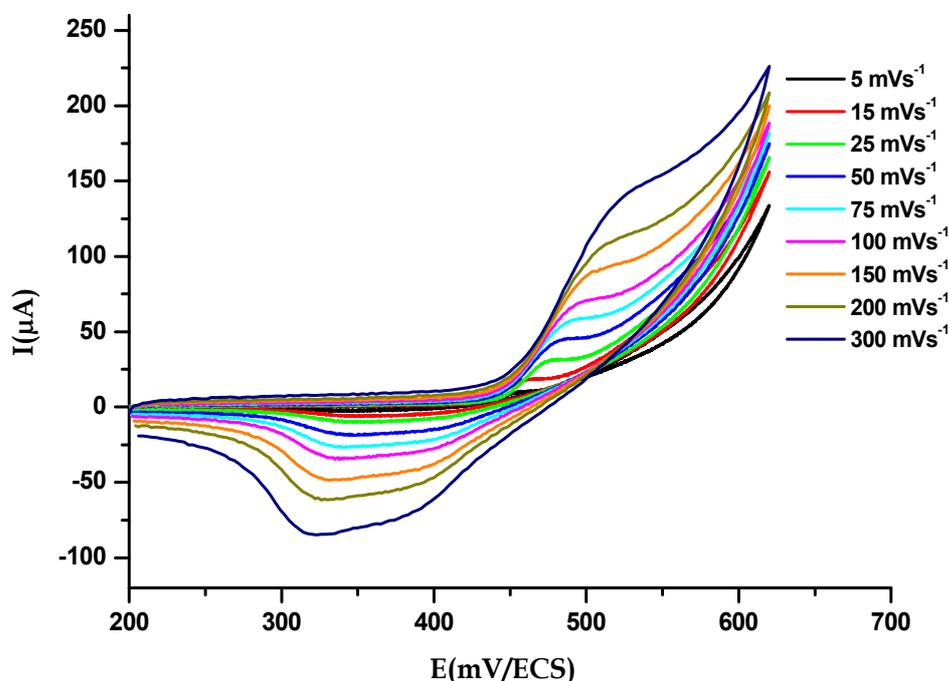


Figure 47: Voltamogrammes cycliques de l'EPGPSL-Cu(II) dans la présence de 0.3 M d'isopropanol, dans 0.1 M NaOH à $v= 5, 15, 25, 50, 75, 100, 200, 300 \text{ mVs}^{-1}$ respectivement.

De cette figure, on observe qu'avec l'augmentation de la vitesse de balayage, le potentiel d'oxydation de Cu(II) en Cu(III) et le potentiel d'oxydation catalytique du méthanol se déplace vers des valeurs de potentiels plus anodiques. Ceci peut être expliqué qu'il y a une limitation cinétique dans la réaction chimique entre les sites rédox de l'**EPGPSL-Cu(II)** et les molécules du méthanol et ce lorsque les vitesses de balayage deviennent élevées. Ceci indique aussi que l'oxydation hétérogène du méthanol sur l'**EPGPSL-Cu(II)** n'est pas une réaction rapide. En outre, on remarque que le courant anodique du couple rédox Cu(II)/Cu(III) augmente avec l'élévation des vitesses de balayage, tandis qu'une diminution d'intensités de courants catalytiques (I_{paII}) indiquant l'oxydation du méthanol. En effet, à des vitesses de balayage élevées, le processus d'oxydation des molécules du méthanol n'a pas suffisamment de temps pour se produire et par conséquent cette réaction devient très limitée. Aussi, il est à noter en conséquence que le transfert électronique entre les molécules du substrat et les sites catalytiques devient relativement difficile. Donc on peut conclure que le processus de transformation de Cu(II)/Cu(III) est beaucoup plus rapide que celui de l'oxydation du méthanol.

VI.3. Conclusion

La nouvelle électrode à pâte de graphite, modifiée en utilisant le polystyrène fonctionnalisé par le complexe de cuivre (**EPGPSL-Cu(II)**), montre une bonne activité électrocatalytique vis-à-vis à l'oxydation du méthanol.

Les espèces Cu(III) formées, à la surface de l'électrode **EPGPSL-Cu(II)** dans un milieu alcalin, se sont révélées comme catalyseur efficace pour la transformation du méthanol en dioxyde de carbone (alcool, aldéhyde, acide et dioxyde de carbone). Nous avons pu constater que ce processus d'oxydation est contrôlé par la diffusion en particulier à faible concentration en alcool tandis qu'il est plutôt régi par une réaction catalytique se produisant entre l'alcool et les sites Cu(III) à des concentrations plus élevée.

Il est à signaler que les courants électrocatalytiques (I_{paII}), dans le cas du cuivre, apparaissent comme courants infinis sans pour autant montrer la régénération des sites

catalytiques Cu(II). L'élévation infinie de ces courants dénote une contradiction car d'une les courant électrocatalytiques sont très importants exprimant une très forte activité électrocatalytique et de l'autre côté la régénération des espèces Cu(II) ne sont pas observées sur le voltamogramme. Ceci suggère probablement, à notre avis, que ces sites sont plutôt régénérés avec une cinétique faisant en sorte que la voltammétrie cyclique n'arrive pas à enregistrer le transfert électronique.

D'une manière générale, ces deuxièmes résultats d'électrocatalyse montrent que le complexe de cuivre soutenu dans le polystyrène et intégré dans l'électrode en pâte de graphite a une bonne activité électrocatalytique vis-à-vis à l'oxydation du méthanol.

V. Conclusion de la partie 2

Au cours de cette étude, nous avons observé un certain nombre de différences entre le comportement électrochimique des métaux étudiés notamment l'ampleur des courants et des potentiels des systèmes rédox correspondants ; à savoir :

- En premier lieu, on note que les courants associés aux couples rédox du nickel et du cuivre s'expriment essentiellement par des courants sensiblement plus élevés dans le cas du nickel lorsqu'ils sont comparés à ceux du cuivre.

Electrode modifiée	EPGPSL-Ni(II)	EPGPSL-Cu(II)
E_{pa} (mV/ECS)	+401	+437.6
E_{pc} (mV/ECS)	+283	+314.6
I_{pa} (μ A)	+135	+8
I_{pc} (μ A)	-46	-2

- D'autre part, l'activité électrocatalytique de ces deux catalyseurs présente quelques similitudes au niveau de l'allure des voltamogrammes mais, les courants électrocatalytiques semblent être mieux définis dans le cas du nickel que dans le cas du cuivre et ce, dans la réaction d'oxydation du méthanol.

Références bibliographiques de la partie 2

- [1] E. K. Van den Beuken, et B. L. Feringa; *Tetrahedron*, 54(1998) 12985.
- [2] A.M. El-Menshawy, I.M. Kenawy, et A. A. El-Asmy; *J. Hazardous Materials*, 173 (2010) 523–527.
- [3] Y. Changa, Y. Lv, F. Lu, et F. Zha, Z. Lei ; *J. Molec. Catal.*, 320 (2010) 56–61.
- [4] K.C. Gupta, A.K.Sutara, et C. Lin ; *J. Coord. Chem.*, 253 (2009) 1926–1946.
- [5] M. Moghadam, S. Tangestaninejad, V. Mirkhani, I. M.poor-baltork, N. Sirjanian, et S. Parand; *Bioorg. & Medicinal Chem.*, 17(2009) 3394–3398.
- [6] M. R. Maurya, et S. Sikarwar; *J. Molec. Catal.*, 263 (2007) 175–185.
- [7] M. Fujihira, I. Rubinstein, et J. F.Ruslingarticle ; *Encyclopedia of Electrochemistry*, Institue de Technologie Tokyo, Japan.V10 (2007)1-2.
- [8] R. F.Lane et A.T.Hubbard; *J. Phys. Chem*, 77(1973) 1401.
- [9] B. F. Wathins, J. R. Behling, E. Kariv et L. L. Miller; *J. Am. Chem. Soc*, 97(1975)3549.
- [10] P. R. Roses, L. Wier et R. W. Murray; *Anal.Chem*, 47(1975)1882.
- [11] A. Merz et A. Bard ; *J. Am. Chem. Soc*, 100(1978)3222.
- [12] M. Kaneko et D. Woehrle; *Adv. Polymer. Scien.*, 84 (1988) 141-228.
- [13] H. O. Finklea; *Electroanal. Chem.*, 19 (1996) 109-335.
- [14] A. J. Downard; *Electroanalysis*, 12 (2000) 1085-96.[15] R.W. Murray; *Annu. Rev. Maer .scien.*, 14 (1984)145.
- [15] R.W. Murray; *Annu. Rev. Maer .scien.*, 14 (1984)145.
- [16]E. Steckhan, *Topics in Current Chemistry*, Springer-Verlag Berlin HeidelbergV 152(1990)60.
- [17] M. Colilla, M. A. Mendiola, J. R. Procopio, et M.T. Sevilla ; *Electroanalysis* 11(2005)17.
- [18] D. Mac Innes, J. M. A. Dury, P. J. Nigrey, D. P. Nairus, A. G. Mac Diamid et A.J. Heeger; *J.Chem.soc,Chem.Commun.*, (1981)317.
- [19] R. J. Brt, G. J. Leich et G. J. Picett ; *J. Chem. soc. Chem. Commun.*, (1976) 940.
- [20] J. B. Kerr et L. L. Miller; *Electroanal. Chem.*, 101(1979) 263.
- [21] J. Devynck et F. Bedioui; *J. Phys. III*, 4 (1994) 131-146.
- [22] R. N. Adams; *Anal. Chem*, 30 (1958) 1576.
- [23] K. Ravichandran et R. P. Baldwin; *Anal. Chem.*,55 (1983) 1586-91.

- [24] T. Kuwana, W. G French; *Anal. Chem.*, 36 (1964) 24.
- [25] D. Bauer, Ph. Gaillochet ; *J. Electrochimica Acta*, 19 (1974) 597.
- [26] B. Ngom; Thèse doctorat, Université Paris XII , (1982).
- [27] F. Bedioui, E. Briot ; *Topics Electrochem.*, 4 (1997) 87.
- [28] M. C. Brage, M. Lamache D. Bauer ; *Analisis*, 6 (1978) 284.
- [29] L. Idrissi; Thèse doctorat, Université M. V Agdal Rabat – Maroc, (2006).
- [30] F. Bedioui; *Technique de l'ingénieur*, 3 (1999) 2126.
- [31] T. Kuwana, W.H. French, *Anal. Chem.*, 36 (1964) 241–242.
- [32] M. A. Kamyabi , et F. Aghajano ; *J. Electroanal. Chem.*, 614 (2008) 157–165.
- [33] B. Rezaei , M. Ghiaci, M. E. Sedaghat; *Sens.and Actu., B* 131 (2008) 439–447.
- [34] M. Aklilu, M. Tessema, et M. Redi-Abshiro ; *Talanta*, 76 (2008) 742–746.
- [35] S.A. Wring, J. P. Hart, B. P. Birch; *Anal. Chim. Acta*, 229 (1990) 63–70.
- [36] B. Nalini, et S. S. Narayanan, *Electroanalysis*, 10 (1998) 779–183.
- [37] A. Abbaspour, et S. M. M. Moosavi ; *Talanta*, 56 (2002) 91–96.
- [38] H. M. Abu-Shawish, et S. M. Saadeh; *J. Anal. Scie. and Spec.*, 52,(2007)225-232.
- [39] A. Abbaspour , M. Asadi, A. Ghaffarinejad, et E. Safaei; *Talanta*, 66 (2005) 931–936.
- [40] R. Ojani, J. B. Raouf, S. R. H. Zavvaramahalleh; *Electr. Acta*, 53 (2008) 2402–2407.
- [41] M. Diaw ; Thèse Doctorat, Université Paris VI, (1990).
- [42] R. Ojani, J. B. Raouf, S. Zamani; *Talanta*, 81 (2010) 1522–1528.
- [43] I. Corb, F. Manea, C. Radovan, A. Pop, G. Burtica, P. Malchev, S. Picken, et J. Schoonman; *Sensors*, 7 (2007) 2626-2635.
- [44] Y. Zhang, J. B. Zheng; *Electr. Acta*, 52 (2007) 7210–7216.
- [45] P. Nigamb, S. Mohana, S. Kundub, et R. Prakasha; *Talanta*, 77 (2009) 1426–1431.
- [46] L. Zheng, et J. F. Song; *Anal. Biochem.*, 391 (2009) 56–63.
- [47] A. Abbaspour , et M. A. Kamyabi; *J. Electroanal. Chem.*, 576 (2005) 73–83.
- [48] J. B. Raouf, N. Azizi, R. Ojani, S. Ghodrati, M. Abrishamkar, et F. Chekin; *inter. J. Hydrogen Energy* XXX (2010) 1- 6.
- [49] H. Lin, X. Wang, H. Hu, B. Chen, et G. Liu; *Solid State Scie.*, 11 (2009) 643–650.
- [50] A. Abbaspour, M. Asadi, A. Ghaffarinejad, et E. Safaei; *Talanta*, 66 (2005) 931–936.
- [51] L. A. Ramos, É. T. G. Cavalheiro, et G. O. Chierice; *Il Farmaco*, 60 (2005) 149–155.
- [52] S. Shahrokhiana, M. Karimia, et H. Khajehsharifib; *Sensors and Actuators*, B 109

- (2005) 278–284.
- [53] M. Shamsipur, A. Soleymanpour, M. Akhond, H. Sharghi, M. A. Naseri; *Analytica Chimica Acta*, 450 (2001) 37–44.
- [54] R. Crabtree, *The Organometallic Chemistry Of The Transition Metals*; New Jersey, Canada, Edit.4(2005)235.
- [55] R. Crabtree, *The Organometallic Chemistry Of The Transition Metals*; New Jersey, Canada, Edit.4(2005)235.
- [56] D. Astruc, *Organometallic Chemistry and Catalysis*, Edit. Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2007)351-353.
- [57] M. Newcomb, D. Aebischer, R. Shen, R. E. P. Chandrasena, P. F. Hollenberg, et M. J. Coon; *J. Am. Chem. Soc.*, 125 (2003) 6064-6065.
- [58] Ortiz de Montellano, P.R. (ed.), Plenum Press, N-Y, (1995).
- [59] C. Pierre; *These Doctorat, Université Bordeaux I*, (2001).
- [60] V. S. Bagotsky, *Fundamentals Of Electrochemistry*; Edit. 2 (2006)521-522.
- [60] V. S. Bagotsky, *Fundamentals Of Electrochemistry*; Moscow, Russia, Edit. 2 (2006)521-522
- [62] T. Bein, et P. A. Euzel; *Chem., Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 1692.
- [63] Z. Li, et T.E. Mallouk; *J. Phys. Chem.*, 91 (1987) 643.
- [64] L. Gaillon, F. Bedioui, J. Devynck, P. Battioni, L. Barloy, et D. Mansuy; *J. Electroanal. Chem.*, 303 (1991) 283.
- [65] X.S. Tan, et W.X. Tang, J. Chen, P.J. Zheng; *Polyhedron*, 15 (1996) 2087.
- [66] M. Masteri-Farahani, F. Farzaneh, et M. Ghandi; *Catal. Commun.*, 8 (2007) 6–10.
- [67] M. Masteri-Farahani, N. Tayyebi; *J. Mol. Catal. Chem.*, 348 (2011) 83– 87.
- [68] Y. Zidane, A. Ourari, Th. Bataille, Ph. Hapiot, et D. Hauchard; *J. Electroanal. Chem.*, 641 (2010) 64–70.
- [69] N. Herron, C.A. Tolman, et G.D. Stucky; *Inorg. Chim. Acta*, 100 (1985)135.
- [70] F. Bedioui, E. De Boysson, J. Devynck, et J. K. J. Balkus; *J. Chem. Soc, Farad. Trans.*, 87 (1991) 3831.
- [71] B. De Vismes, F. Bedioui, J. Devynck, M. Perree-Fauvet, et C. Biedcharreton; *Nouv. J. Chim.*, 10 (1986) 81.
- [72] J. Devynck, et F. Bedioui; *J. Phys III*; 4 (1994) 131-146.

- [73] M. R. Maurya, S. Sikarwar; J. Mole. Catal.A: Chem., 263 (2007) 175–185.
- [74] S. Sueto, S. Nishiyama, S. Tsuruya, M. Masai; J. Chem. Soc., Faraday Trans., 93(1997) 659.
- [75] J. John, M.K. Dalal, R.N. Ram; Stud. Surf. Sci. Catal., 110 (1997) 1165.61.
- [76] R. A. Sheldon, I. W. C. E. Arends, et A. Dijkstra; Catal. Today, 57(2000) 157.
- [77] R. Anderson, K. Griffin, P. Johnston, P.L. Alsters; J. Adv. Synth. Catal., 345 (2003) 517.
- [78] M. Musawir, P. N. Davey, G. Kelly, et I. V. Kozhenikov; J. Chem. Commun., (2003) 1414.
- [79] T. Iwasita; J. Electrochim. Acta, 47 (22–23) (2002) 3663–3674.
- [80] H. Heli, M. Jafarian, M. G. Mahjani, F. Gobal; J. Electrochim. Acta, 49 (27) (2004)4999–5006.
- [81] P.V. Samant, J.B. Femandes; J. Power Sources, 79(1) (1999) 114–118.
- [82] A. N. Golikand, S. Shahrokhian, M. Asgari, M. Ghannadi Maragheh, L. Irannejad, A. Khanchi; J. Power Sources, 144 (1) (2005)21–27.
- [83] M. Jafarian, R.B. Moghaddam, M.G. Mahjani, F. Gobal; J. Appl. Electrochem., 36 (8) (2006) 913–918.
- [84] M. Jafarian, M. G. Mahjani, H. Heli, F. Gobal, H. Khajehsharifi, M.H. Hamed; J. Electrochim. Acta, 48 (23) (2003) 3423–3429.
- [85] A. Ciszewski, G. Milczarek, J. Electroanal. Chem. 413 (1–2) (1996) 137–142.
- [86] A. Ciszewski; Electroanalysis, 7 (12) (1995) 1132–1135.
- [87] S. Trevin, F. Bedioui, M. Villegas, G. Gomez, C. Bied-Charreton; J. Mater. Chem., 7 (6) (1997) 923–928
- [88] G. Roslonek, J. Taraszewska; J. Electroanal. Chem., 325 (1–2) (1992) 285–300.
- [89] M. Revenga-Parra, T. Garcia, E. Lorenzo, et F. Pariente ; Sens.and Actu. B 130 (2008) 730–738.
- [90] A. Santasalo-Aarnio, Y. Kwon, E. Ahlberg, K. Kontturi, T. Kallio, et M.T.M. Koper ; Electr. Commun., 13 (2011) 466–469 .
- [91] Sh. J. Liu; Elec. Acta, 49 (2004) 3235–3241.
- [92] E. Steckhan, Topics in Current Chemistry, Edit. Springer-Verlag Berlin HeidelbergV 142(1987)102-103.

- [93] H. Heli, M. Jafarian, M.G. Mahjani, et F. Gopal; *Electr. Acta*, 49 (2004) 4999–5006.
- [94] R. Ojani, J. B. Raoof, Y. Ahmady-Khanghah; *Electr. Acta*, 56 (2011) 3380–3386.
- [95] E. Laviron ; *J. Electroanal. Chem.*101 (1) (1979) 19–28.
- [96] J. Taraszewska, G. Roslonek; *J. Electroanal. Chem.*, 364 (1994) 209.
- [97] R. M. Abdel Hameed , K. M. El-Khatib; *Inter. J. hydrogen energy* 35 (2010) 2517–2529.
- [98] M. Fleischmann, K. Korinek, D. Pletcher; *J. Electroanal. Chem.*,31 (1971)39.
- [99] L. D. Burke, K. J. O’Dwyer; *J. Electrochim. Acta*, 36 (1991) 1937.
- [100] J. M. Marioli, T. Kuwana; *J. Electrochim. Acta*, 37 (1992) 1187.
- [101] B. Wells, D.C. Johnson; *J. Electrochem. Soc.*, 137 (1990) 2785.

Partie expérimentale

I. Appareillages, solvants et réactifs

I.1. Electrochimie

• Solvants, électrolytes et produits

Nous avons utilisés comme solvants dans toutes les études électrochimiques l'eau distillée par un appareil GFL, HCl (produit fluka), le KCl et le NaOH comme électrolyte support (produits Fluka). Graphite et Nujol pour la préparation des électrodes à pâte de graphite.

Le méthanol, l'éthanol, et l'isopropanol, sont des alcools produits Sigma Aldrich pour l'électrocatalyse.

• Appareillage

L'appareillage est constitué d'un ensemble potentiostat/galvanostat 301/10 de type PGZ 301- Voltalab 10 (Radiométer)- associé par un micro-ordinateur. Une interface électrochimique type IMT 301 doté d'un logiciel Voltmaster 4.



Figure 1: Dispositif expérimental présente le montage de l'étude électrochimique.

Le système conventionnel à trois électrodes est utilisé pour l'enregistrement des courbes de voltamétrie cyclique, et pour les électrocatalyses. Les études sont réalisées dans une cellule électrochimique à trois électrodes de 10 ml.

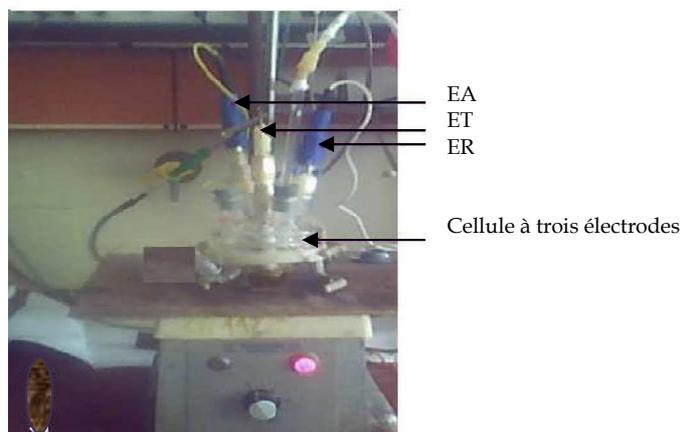


Figure 2: Dispositif expérimental présente cellule à trois électrodes.

- L'électrode de référence (ER) est une électrode de calomel saturé en KCl ; (Hg/HgCl₂).
- L'électrode auxiliaire (EA) est constituée d'un fil de platine.
- Les électrodes de travail utilisées pour tracer les courbes de voltamétrie cyclique sont des électrodes modifiées à pâte de graphite de surface $3.14 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2$, élaborés suivant la méthode décrite dans le paragraphe ci-dessous. Toutes ces électrodes sont polies avec une feuille blanche lisse.

Les électrodes modifiées sont préparés en mélangeant la pâte précédemment préparé avec des portions 70% pâte de graphite, 30% polystyrène fonctionnalisé par le ligand ou par le complexe du nickel ou de cuivre), le choix de ce rapport est fait après une étude (voir chapitre 2. partie 2).

1.2. Spectroscopie

• Absorption IR:

Les spectres IR ont été tracés sur un spectromètre IR Shimadzu, FTIR - 84005. Les spectres sont enregistrés à partir d'échantillons solides à environ 1 % en masse dans une pastille de KCl pour les polymères et dans le CCl₄ pour le ligand.

• UV-visible:

Le spectre d'absorption UV-Vis a été réalisé sur un spectromètre UV300 UV-Vis. de type UNICAM.

II. Elaboration et Caractérisation des électrodes à pâte de graphite

II. 1. Préparation des électrodes modifiées à pâte de graphite

La procédure générale de préparation de notre électrodes est semblable a des travaux de recherche^{[1] [2] [3]}, les électrodes à pâte de graphite non modifiées sont préparées en mélangeant dans un mortier la poudre de graphite pure avec une quantité d'huile minérale (Nujol) (70%.30%). Ces produits sont mélangés à main pendant un temps jusqu'à l'obtention d'une pâte homogène.

La pâte mixée est ensuite mise en forme dans un corps d'électrode, qui est dans notre cas des seringues de polyéthylène de 3 ml, découpés dans le bout par une lame avec une profondeur de 2.5 mm et 2 mm de diamètre. Une surface lisse est obtenue en appliquant une pression par une broche de même diamètre de l'électrode comme le montre dans la figure 3. Le contact électrique est fait en fixant un fil de cuivre sur le piston de seringue, en forçant en bas et de l'extrémité de la pâte.

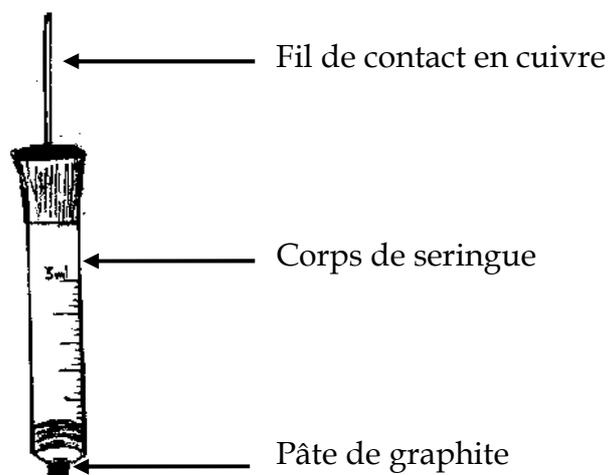


Figure 3: L'électrode à pâte de graphite.

[1] M.A. Kamyabi, F.Aghajanloo; J.Electroanalytical Chemistry 614 (2008) 157-165

[2] P. Nigamb, S. Mohana, S. Kundub, et R. Prakasha; Talanta 77 (2009) 1426-1431.

[3] S. Shahrokhiana, M. Karimia, et H. Khajehsharifib; Sensors and Actuators B 109 (2005) 278-284.

III. Synthèses et caractérisations de ligand L et de polystyrène fonctionnalisé par les complexes (PSLH₂, PSL-Ni(II), et PSL-Cu(II))

• Produits et solvant de synthèse

Nous avons utilisés comme solvants pour la synthèse, le DMF, le dioxane, l'éthanol absolu et le dichlorométhane, qui sont des produits Fluka. Comme produit nous avons utilisés le N,N'bis(3-aminopropyl)amine, et l'aldéhyde salicylique qui sont des produit Aldrich. Tous ces solvants et produits utilisés sans purification. Le chlorométhyle polystyrène (Merrifield Polymer) réticulé avec 5.5% DVB; de porosité 16-50 mesh, 5.5 mmole Cl/g c'est une résine produit Fluka (Buchs, Switzerland). Les sels métalliques utilisés sont : l'acétate de cuivre quat hydraté, l'acétate de nickel tétrahydraté sont des produits Fluka.

III.1. Synthèses et caractérisations de ligand LH₂

La synthèse de ce ligand est adaptée d'un protocole de la littérature [4] [5]. On dissout 0.104 mole (15 ml) de N,N'bis (3-aminopropyl) amine dans 50 ml d'éthanol absolu, que l'on place dans un ballon de 250 ml. Cette solution est soumise à une agitation magnétique. Ensuite, on ajoute 25.35g (0.208 mole) d'aldéhyde salicylique dissout dans 100 ml de l'éthanol absolu. Avec une pipette pasteur on l'ajoute goûte à goûte de la diamine. Dès que le contact des deux composés est réalisé, on observe une coloration jaune. Ensuite, le montage est porté au reflux pendant 3 heures à 50 C°. Après on élimine l'éthanol par évaporation sous pression réduite. Ainsi le ligand résultant est obtenu sous forme d'une huile visqueuse de couleur jaune. Le rendement de la réaction a été estimé à 90.76%.

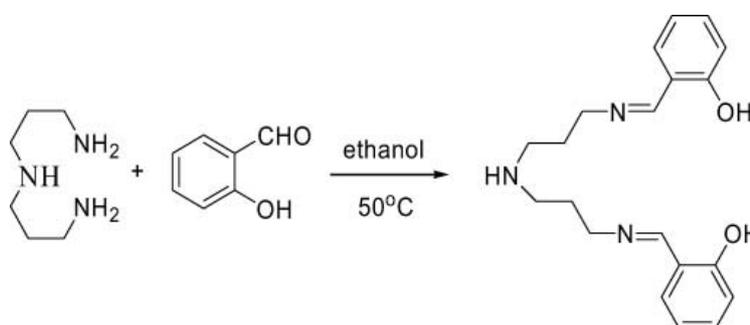


Schéma 1: Préparation du ligand base de Schiff LH₂.

[4] N.CHaref, L. Arrar, A. Ourari, R. M. Zalloum, et M. S. Mubarak; *J.Macro.Scie., et Pure and App. Chem.* 47 (2010) 177-184.

[5] W.M.Coleman, R.K Boggeess, J.W. Hughes, et L. T. Taylor; *Inorg. Chem.* 20 (1981)1253-1258.

III.1.a. La chromatographie sur couche mince

La pureté du ligand **LH₂** a été contrôlée par chromatographie sur couche mince (C.C.M) en utilisant des plaques en gel de silice, l'éluant étant un mélange dichlorométhane/méthanol avec un rapport de 9/1 (V/V), une tache jaune concentrée relative au ligand **LH₂** est observée avec un facteur de rétention de 0,6.

III.1. b. La spectroscopie infrarouge

Le spectre du ligand **LH₂**, expose les principales bandes caractéristiques de vibration représentées au niveau du Tableau 1.

*Tableau 1: Principales bandes caractéristiques de l'IR pour le ligand **LH₂**.*

Fonction	Bande d'absorption ν (cm ⁻¹)	Intensité
NH, OH	3300, 3500	Moyenne
CH aromatique	1400, 1450	faible
CH aliphatique	2850	Moyenne
C=N	1640	Forte
C=C	1500	Moyenne
C-N	1280	Moyenne
C-O	1150	Moyenne

III.1.c. La spectrophotométrie UV-Vis.

Les valeurs sont résumées dans le tableau 2

*Tableau 2: Valeurs numériques de λ_{max} , Absorbance (A), et ϵ_{max} pour le ligand **LH₂**.*

	λ_{max}	Absorbance (A)	ϵ_{max} (mole ⁻¹ L cm ⁻¹)
Ligand L	316	1.070	10700

III.2. Synthèses et caractérisations du polystyrène fonctionnalisé par le ligand (PSLH₂), et de polystyrène fonctionnalisé par les complexes de nickel et de cuivre (PSL-Ni(II), et PSL-Cu(II)).

III.2.1. PSLH₂

Ce polymère est obtenu en suivant le même protocole de la littérature^{[4][6]}, qui a impliqué de laisser le chlorométhyle polystyrène commercialisé (4g) à gonfler dans le

[4] N. CHaref, L. Arrar, A. Ourari, R. M. Zalloum, et M. S. Mubarak; *J.Macro.Scie., et Pure and App. Chem.* 47 (2010) 177-184.

[6] M. R. Maurya, et S. Sikarwar; *J. Molecular Catalysis A: Chemical* 263 (2007) 175-185.

dioxane (60 ml). La base de Schiff (**LH₂**) est alors ajoutée en excès trois fois molaires de la capacité du chlore. Le mélange réactionnel est chauffé sous agitation dans un bain d'huile à 90 C° pendant 48 h. Après le refroidissement à la température ambiante, le polymère de couleur jaune est filtré et lavé avec de l'eau distillée, puis lavé par extraction de Soxhlet avec le dioxane pendant 24 h, et ensuite séché dans l'étuve.

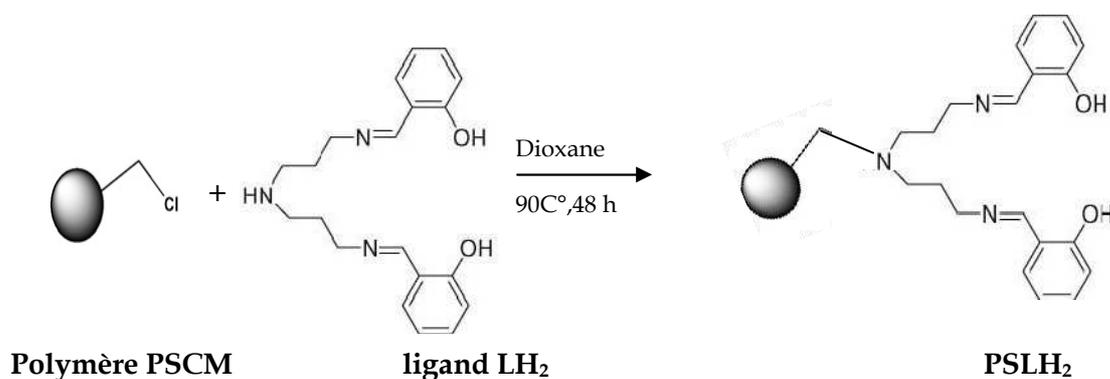


Schéma 2: Préparation de polystyrène fonctionnalisé par la base de Schiff **LH₂**.

III.2.1. a. La spectroscopie infrarouge

Le spectre du polymère **PSLH₂**, donne les principales bandes caractéristiques de vibrations représentées au niveau du Tableau 3.

Tableau 3: Principales bandes caractéristiques de l'IR pour la résine **PSLH₂**.

Fonction	Bande d'absorption ν (cm ⁻¹)	Intensité
OH	3400	Moyenne
CH aromatique	1400, 1450	Moyenne
CH aliphatique	2850	Faible
C=N	1660	Forte
C=C	1540, 1510	Moyenne
C-N	1270	Moyenne
C-O	1100, 1150	Faible

III.2.2. PSL-Ni(II)

La méthode de complexation du nickel dans le polystyrène fonctionnalisé par le ligand **PSLH₂** est similaire que dans les protocoles de la littérature^{[6] [7] [8]}. Dans un

[6] M. R. Maurya, et S. Sikarwar; J. Molecular Catalysis A: Chemical 263 (2007) 175–185.

[7] D.Kumar, P. K. Gupta et A.S.yamal; J.Chem.Sci.117(2005) 247-253.

[8] K.C. Gupta, A. K. Sutar, et C. C. Lin ; Coor. Chem. Rev.253 (2009) 1926–1946.

ballon de 100 ml on met 0.445 g de polymère **PSLH₂** (1 mmol) et laissé gonfler dans 15 ml de DMF pendant 24 h avec 0.168 g de KOH (3mmoles) qui est dissout dans une très petite quantité d'eau distillée. Ensuite, on ajoute 0.74 g d'acétate de nickel tétrahydraté (3 mmole) dissous dans 15 ml de DMF. Le mélange réactionnel est soumis sous agitation magnétique au reflux dans un bain d'huile pendant 24 h. Après le refroidissement du mélange réactionnel à température ambiante, on filtre le polymère de couleur vert et le lave avec le DMF chaud suivi par l'éthanol chaud et ensuite séché dans l'étuve.

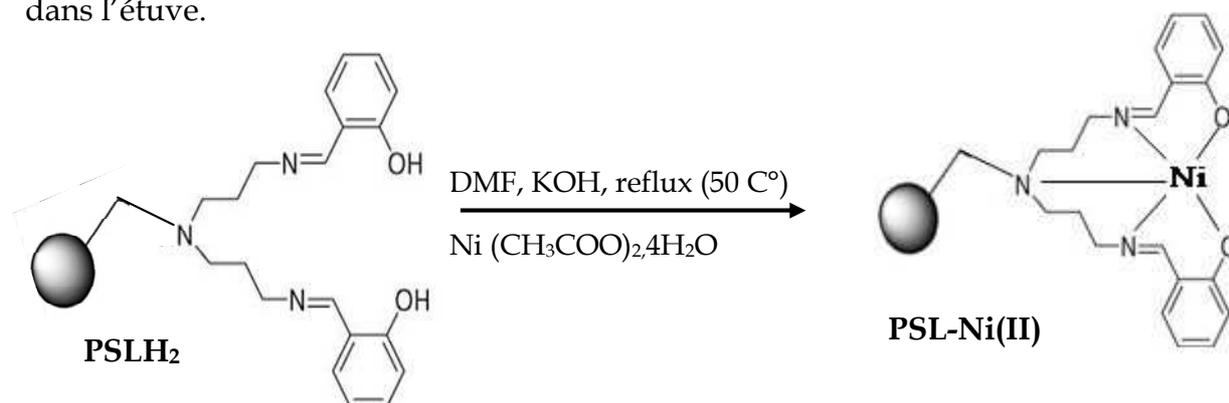


Schéma 3: Préparation de **PSL-Ni(II)**.

III.2.2. a. La spectroscopie infrarouge

Le spectre de la résine **PSL-Ni(II)**, donne les principales bandes caractéristiques de vibrations regroupées dans le Tableau 4.

Tableau 4: Principales bandes caractéristiques de l'IR pour la résine **PSL-Ni(II)**.

Fonction	Bande d'absorption ν (cm ⁻¹)	Intensité
OH	3400	Moyenne
CH aromatique	1400, 1450	Moyenne
CH aliphatique	2850	Faible
C=N	1660	Forte
C=C	1540, 1510	Moyenne
C-N	1270	Moyenne
C-O	1100, 1150	Faible
M-O	650	Faible
M-N	600	Faible

III.2.3. PSL-Cu(II)

Ce polymère est obtenu en suivant le même protocole que celui utilisé pour synthétiser le polymère **PSL-Ni(II)**, en utilisant l'acétate de cuivre tétrahydraté comme sel de complexation.

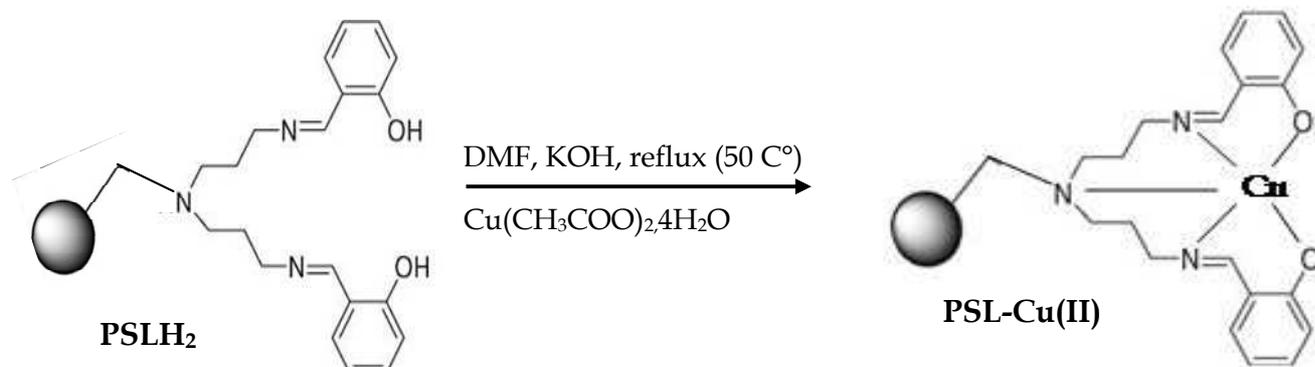


Schéma 2 : Préparation de *PSL-Cu(II)*.

III.2.3. a. La spectroscopie infrarouge

Le spectre du polymère **PSL-Cu(II)**, donne les principales bandes caractéristiques de vibrations regroupées au niveau du Tableau 5.

Tableau 5: Principales bandes caractéristiques de l'IR pour la résine *PSL-Cu(II)*.

Fonction	Bande d'absorption ν (cm ⁻¹)	Intensité
OH	3400	Moyenne
CH aromatique	1400, 1450	Moyenne
CH aliphatique	2850	Faible
C=N	1660	Forte
C=C	1540, 1510	Moyenne
C-N	1270	Moyenne
C-O	1100, 1150	Faible
M-O	650	Faible
M-N	600	Faible

Références bibliographiques de la partie 3

- [1] M.A. Kamyabi, F.Aghajanloo; *J. Electroanalytical Chemistry* 614 (2008) 157-165.
- [2] P. Nigamb, S. Mohana, S. Kundub, et R. Prakasha; *Talanta* 77 (2009) 1426-1431.
- [3] S. Shahrokhiana, M. Karimia, et H. Khajehsharifib; *Sen.and Actu. B* 109 (2005) 278-284.
- [4] N. CHaref, L. Arrar, A. Ourari, R. M. Zalloum, et M. S. Mubarak; *J. Macro. Scie., et Pure and App. Chem.* 47 (2010)177-184.
- [5] W.M.Coleman, R.K Boggeess, J.W. Hughes, et L. T. Taylor; *Inorg. Chem* 20(1981) 1253-1258.
- [6] M. R. Maurya, et S. Sikarwar; *J. Molecular Catalysis A: Chemical* 263 (2007) 175-185.
- [7] D. Kumar, P. K. Gupta et A.S.yamal; *J. Chem.Sci.*117 (2005) 247-253.
- [8] K.C. Gupta, A. K. Sutar, et C. C. Lin ; *Coor. Chem. Rev.*253 (2009) 1926-1946.

conclusion générale

Ce travail de recherche a été principalement axé sur l'élaboration, l'étude physicochimique et électrochimique de nouveaux types de matériaux catalytiques comme les complexes de métaux de transition bases de Schiff, immobilisés dans un polystyrène chlorométhylé. Ces matériaux catalytiques ont été préparés pour être exploités dans la réaction d'électrooxydation des alcools aliphatiques à chaîne courtes tels que le méthanol, l'éthanol, et isopropanol. Ainsi, au cours de ce travail, nous avons montré que les tests d'électrocatalyse, réalisés par des électrodes composites à pâte de graphite modifiés par deux catalyseurs (**PSL-Ni(II)** et **PSL-Cu(II)**), sont concluants vis-à-vis de l'oxydation des alcools cités précédemment.

Cependant, nous pouvons noter que l'effet catalytique observé avec les deux électrodes (**EPGPSL-Ni(II)** et **EPGPSL-Cu(II)**), ne donne pas exactement le même comportement puisque les performances électrocatalytiques observées (le courant électrocatalytique) pour l'électrode modifiée au nickel ont pu être évaluées avec plus de précision que celles enregistrées pour les électrodes modifiées par le cuivre.

En ce qui concerne le mécanisme d'oxydation électrocatalytique impliqué dans cette réaction. Ce dernier est contrôlé par diffusion pour les deux électrodes en question et ce, essentiellement pour les faibles concentrations d'alcool. Quant aux fortes concentrations, le processus réactionnel est plutôt régi par une réaction catalytique se produisant entre l'alcool et les sites M(III). En outre, la nature et le type d'alcool jouent un rôle très important dans le processus électrocatalytique aussi, notant que le courant catalytique est diminué quand la longueur de la chaîne aliphatique augmente.

Comme perspectives à ce travail, on peut envisager ce qui suit :

- Elargir ce travail aux autres métaux de transition comme le manganèse, le chrome, le vanadium, le ruthénium, le palladium etc.....
- Tenter de mettre au point d'autres formulations pour la fabrication de ce type d'électrodes modifiées.
- Réaliser les études électrochimiques sur ces nouveaux matériaux d'électrode.
- Mise en œuvre des tests catalytiques et électrocatalytiques à l'échelle analytique.
- Réalisation d'électrosynthèse de composés par électrolyse à l'échelle préparative.

Résumé : Un nouveau polystyrène fonctionnalisé par une base de Schiff; N,N'-bis(salicylidènepropylenetriamine)-N-para-aminomethylpolystyrène (PSLH₂) a été synthétisé par la réaction entre le poly(4-chlorométhylstyrène) commercial et le ligand base de Schiff N,N'-bis(salicylidènepropylenetriamine) (LH₂). Le polymère fonctionnalisé par les complexes à base de Schiff de nickel ou de cuivre a été synthétisé et caractérisé par spectroscopie IR. Puis, de nouvelles électrodes modifiées à pâte de graphite (EPGPSL-Ni(II), et EPGPSL-Cu(II)) ont été fabriquées en mélangeant la poudre de graphite et le catalyseur (PSL-Ni(II), ou PSL-Cu(II)) avec des portions 70%, 30% en poids respectivement. Ces électrodes présentent des réponses voltammétriques typiques des couples rédox Ni(II)/Ni(III) et Cu(II)/Cu(III). De plus, ces électrodes montrent une activité électrocatalytique intense et stable lors de l'oxydation du méthanol. Le courant catalytique est proportionnel à la concentration du méthanol.

Ces mêmes électrodes modifiées ont été testées vis-à-vis de la réaction d'oxydation d'autres alcools aliphatiques à chaîne courtes tels que l'éthanol et l'isopropanol. Dans ces deux cas, nous avons observés que les courants catalytiques présentent une linéarité dépendante de la concentration en alcools dissous dans la solution alcaline.

Mots clés: Electrodes à pâte de graphite; polystyrène fonctionnalisé-complexes base de Schiff; électrocatalyse; oxydation des alcools.

Abstract: A new polystyrene-supported Schiff base resin, N,N'-bis(salicylidènepropylenetriamine)-N-para-aminomethylpolystyrene (PSLH₂) has been synthesized through a reaction between the commercial poly(4-chloromethylstyrene) and Schiff base ligand as N,N'-bis(salicylidènepropylenetriamine) (LH₂). Thus, the polymer-supported with copper and nickel Schiff base complexes catalysts were synthesized in DMF and characterized by IR spectroscopy. The new modified carbon paste electrodes, (EPGPSL-Ni(II) and EPGPSL-Cu(II)), has been fabricated by mixing graphite paste with the catalyst (PSL-Ni(II), or PSL-Cu(II)) in the portions of 70, 30% (w/w) respectively. In alkaline solution, these modified electrodes present the typical voltammetric responses characterizing the redox couples of Ni(II)/Ni(III) and Cu(II)/Cu(III). In addition, these electrodes exhibit a potent and persistent electrocatalytic activity towards the oxidation of methanol. The electrocatalytic currents obtained are proportional to the concentration of methanol. As regard the oxidation of other aliphatic short chain alcohols such as ethanol and isopropanol using the MEs EPGPSL-Ni(II) and EPGPSL-Cu(II), a moderate electrocatalytic activity was evidenced. In all cases, the catalytic currents present linear dependences with the concentration of alcohol in alkaline solution.

Keywords: Carbon paste electrodes; Polystyrène-supported Schiff base complexes; electrocatalyse; alcohol oxydation.

ملخص: مبلمر جديد يتمثل في بولستيران مشعب بقاعدة Schiff (PSLH₂) أو N,N'-bis(salicylidènepropylenetriamine)-aminomethyl polystyrène. حضر بتفاعل قاعدة Schiff. ثم تم تحضير polystyrène 4-chlorométhylé تجاريا مع المبلمر المتوفر تجاريا bisalicylidènepropylenetriamine (LH₂). المحفز بتفاعل المبلمر المشعب بقاعدة Schiff مع المعادن الانتقالية للنحاس و النيكل في محلول الـ DMF الذي درس بمطياف الأشعة الحمراء (IR). الكترودات جديدة حضرت بمعجون الكربون والمحفزات (PSL-Ni(II)) و (PSL-Cu(II)) بنسب 70% و 30% على التوالي. في المحاليل القاعدية هذه الكترودات EPGPSL-Ni(II) و EPGPSL-Cu(II), أظهرت عن طريق الفولتمتري الحلقي ثنائيات الأكسدة و الإرجاع لكل من النيكل والنحاس Ni(II)/Ni(III) و Cu(II)/Cu(III). هذه الكترودات أظهرت كذلك فعالية تحفيزية قوية تجاه تفاعل أكسدة الميثانول حيث أن التيار المحفز تناسب طرديا مع تركيز الميثانول. هذه الكترودات أثبتت أيضا الفعالية التحفيزية تجاه كحولات خطية أخرى ذات سلسلة قصيرة مثل الإيثانول و الإيزوبروبانول. وفي كل الحالات التيار التحفيزي يتناسب طرديا مع تركيز الكحول في المحلول القاعدي.

كلمات مفتاحية: الكترودات معجون الكربون, بولستيران مشعب بمعدنات قواعد Schiff, تحفيز كهروكيميائي, أكسدة الكحولات.