

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF-1
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

THESE

Présentée par:
M^{me} **Nawal BOUNAB**

En vue de l'obtention du diplôme de
DOCTORAT EN SCIENCES
Option: **Chimie Appliquée**

THEME:

Synthèse et caractérisation de ligands bases de Schiff pyridiniques et leurs complexes de métaux de transition – Etude électrochimique, élaboration d'électrodes modifiées et tests d'efficacités électro-catalytiques

Soutenue le: 13/01/2020 devant le jury composé de:

KAABOUB Lekhmici	Président	Professeur	UFAS Sétif-1
BOUCHAMA Abdelaziz	Examineur	Professeur	UFAS Sétif-1
HABA Hamada	Examineur	Professeur	UNIV Batna-1
BAHLOUL Ahmed	Examineur	Professeur	UMBEL BBA
AGGOUN Djouhra	Rapporteur	MCA	UFAS Sétif-1
HARKAT Hassina	Co-Rapporteur	Professeur	UNIV Batna-2
OURARI Ali	Invité	Professeur	UFAS Sétif-1

A MES PARENTS

A MON MARI

A MES PROCHES :

KHADIDJA SADIJA, RITEDI HOUDA ET MAYSSA
NESRINE.....

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire d'Electrochimie d'Ingénierie Moléculaire et de Catalyse Rédox (LEIMCR) de la Faculté de Technologie de l'Université Ferhat ABBAS Sétif-1.

*J'adresse mes vifs remerciements au Professeur **Ali OURARI**, de l'Université de Setif-1- pour son encadrement. Sa disponibilité, sa rigueur, ses conseils précieux, son assistance, sa patience, enfin qu'il trouve ici l'expression de mon respect profond pour la confiance qu'il m' a accordée pendant la réalisation de ma thèse.*

*Je remercie encore **Djouhra AGGOUN**, Maître de conférences, pour avoir corrigé ma thèse. Ses conseils de rédaction ont été très précieux.*

*Je voudrais le remercier Professeur **Hassina HARKAT** pour son aide, sa qualité humaine et pour ma présence au laboratoire de batna.*

*Que Monsieur le Professeur Lekhmici **KAABOUB**, de l'Université F. ABBAS- Sétif-1, trouve l'expression de ma profonde reconnaissance d'avoir accepté de présider ce jury.*

*Je remercie vivement Messieurs **HABA Hamada**, Professeur à l'Université de batna-1-, **Abdelaziz BOUCHAMA**, Professeur de la Faculté des Sciences de l'Université F. ABBAS- Sétif-1, Ahmed **BAHLOUL** Professeur à l'Université Mohammed El Bachir El-IBRAHIMI Bordj Bou Arreridj d'avoir accepté de juger ce travail.*

*Je ne saurais pas oublier de remercier mon collègue **Wassila DERAFA**, qui a toujours été là pour moi. Leur soutien inconditionnel et leur encouragement a été d'une grande aide.*

*Je ne saurais pas oublier les services d'analyses par DRX de **Soufiane BOUACIDA**, Professeur à l'Université Oum-El-Bouaghi.*

*Je ne peux pas oublier de témoigner de ma reconnaissance à toutes et à tous mes collègues les docteurs et les doctorants du laboratoire LEIMCR ainsi que le personnel technique parmi eux **Bouzid KETFI**, **Razika BENRAMDHANE**, et **Hamza BEZZI** pour*

leurs aides, leurs conseils, leurs suggestions et pour leurs encouragements, à la réalisation de ce travail.

Mes remerciements s'adressent l'ensemble du personnel technique de laboratoire LEIMCR de l'Université Ferhat ABBAS de Sétif-1 pour leur disponibilité et leur gentillesse.

Mes remerciements les plus chaleureux à ma mère pour m'avoir soutenue pendant l'accomplissement de ce travail par son amour.

*Mes remerciements les plus importants à mon mari de son aide, sa grande patience et son amour et la grande compréhension de mes filles : **Khadidja, Ritedj** et **Nesrine**. Qu'ils m'excusent pour tous les désagréments que j'ai pu leur causer.*

*Un grand merci pour ma sœur Amina et ses filles : **Hadjer, Asma, Aya** et **Selma** pour leurs encouragements et leurs soutiens, encore merci.*

Enfin, je ne pourrais terminer sans remercier tous ceux qui, de près ou de loin, m'ont permis de mener à bien ce travail. Qu'ils soient assurés de ma profonde amitié.

Abréviations

Liste des abréviations

AFM: Microscopie à force atomique.

CCM: Chromatographie sur couche mince.

CH₃CN: Acétonitrile.

CHN : Analyse élémentaire.

Cu(L₁)(Py)(Cl₂): Complexe base de Schiff de cuivre non symétrique.

Cu(L₂)(Py)(Cl₂) : Complexe base de Schiff de cuivre non symétrique.

CV (Cyclic Voltammetry): Voltammétrie Cyclique.

DMF: N,N-diméthylformamide.

DMSO: Diméthylsulfoxyde.

DRX: Diffraction des rayons-X.

ED: Ethylènediamine.

ECS: Electrode au calomel saturé.

EM: Electrode modifiée.

EtOH: Ethanol.

Et₂O: Ether diéthylique.

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

E_{pa}: Potentiel de pic anodique.

E_{pc}: Potentiel de pic cathodique.

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

FTO: Oxyde de fluor-étain.

IR: Infra-rouge.

ITO : Oxyde d'indium et d'étain (en anglais: indium tin oxide).

MeOH: Méthanol.

Ni(L₃)(Py)(Cl₂): Complexe base de Schiff de nickel non symétrique.

Py : pyridine.

Rdt: Rendement.

TBABF₄: Tétrabutylammonium tetrafluoroborate.

UV-Vis: Spectroscopie ultraviolet visible.

XPS : Spectrométrie photo-électronique X.

Table des matières

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	1
Bibliographie.....	3

CHAPITRE I

Etude Bibliographique

I.1.INTRODUCTION.....	4
I.1.1. Définition.....	4
I.2. EXEMPLES SUR LA SYNTHÈSE DES COMPLEXES BASES DE SCHIFF.....	5
I.3. PROPRIÉTÉS ELECTROCHIMIQUES DES COMPLEXES BASES DE SCHIFF	11
I.4. APPLICATIONS A LA CATALYSE ÉLECTROCHIMIQUE.....	21
I.5.CONCLUSION.....	27
Bibliographie	27

CHAPITRE: II

Synthèse et Caractérisation des Complexes Base de Schiff Non Symétriques de Cu(II) et de Ni(II)

II.1. INTRODUCTION.....	29
II.2. SYNTHÈSE DES COMPLEXES BASE DE SCHIFF DE CUIVRE ET DE NICKEL	29
II.2.1. Synthèse des complexes de cuivre: Cu(L₁)(Py)(Cl₂) et Cu(L₂)(Py)(Cl₂)	29
II.2.2. Synthèse du complexe Cu(ED)(Py)₂(ClO₄)₂	30
II.2.3. Synthèse du complexe Ni(L₃)(Py)(Cl₂).....	31
II.2.4. Analyse physicochimique des complexes synthétisés.....	32
II.3. CARACTÉRISATION SPECTROSCOPIQUE DES COMPLEXES SYNTHÉTISÉS.....	33
II.3.1. La spectrophotométrie ultraviolet visible (UV-Vis).....	33
II.3.1.1. Spectres UV-Vis des complexes Cu(L₁)(Py)(Cl₂) et Cu(L₂)(Py)(Cl₂)	33
II.3.1.2. Spectre UV-Vis du complexe Cu(ED)(Py)₂(ClO₄)₂	34
II.3.1.3. Spectre UV-Vis du complexe Ni(L₃)(Py)(Cl₂).....	35
II.3.2. La spectroscopie infrarouge.....	36
II.3.2. 1. Spectre infrarouge de Cu(L₁)(Py)(Cl₂)	36
II.3.2.2. Spectre infrarouge de Cu(L₂)(Py)(Cl₂).....	37

II.3.2.3. Spectre infrarouge de $\text{Cu(ED)(Py)}_2(\text{ClO}_4)_2$	38
II.3.2.4. Spectre infrarouge de $\text{Ni(L}_3\text{)(Py)(Cl}_2\text{)}$	38
II.3.3. Spectroscopie photo-électronique aux rayons X (XPS).....	39
II.4. ETUDE PAR DIFFRACTION DES RAYONS-X (DRX) DE Cu(ED)_2 $(\text{Py})_2(\text{ClO}_4)$	42
II.4.1. Enregistrement des intensités.....	43
II.4.2. Description de la structure.....	43
II.4.3. Liaisons et angles.....	47
II.5. ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE	50
II.5.1. Comportement thermique des complexes	50
II.5.1.1. Complexe $\text{Cu (L}_1\text{)(Py)(Cl}_2\text{)}$	50
II.5.1.2. Complexe $\text{Cu (L}_2\text{)(Py)(Cl}_2\text{)}$	52
II.5.1.3. Complexe $\text{Ni(L}_3\text{)(Py)(Cl}_2\text{)}$	53
II.6. CONCLUSION.....	54
Bibliographie.....	55

CHAPITRE III:

Etude Electrochimique et Elaboration des Electrodes Modifiées

III.1. INTRODUCTION.....	57
III.2. ÉLECTROPOLYMERISATION DES COMPLEXES SYNTHÉTISÉS	57
III.2.1. Résultats et expérimentaux.....	58
III.2.2. Etude électrochimique du complexe $\text{Cu(L}_1\text{)(Py)(Cl}_2\text{)}$	58
III.2.2.1. Voltammetrie cyclique.....	58
III.2.2.2. Modification de l'électrode de carbone vitreux (CV).....	61
III.2.2.3. Rendements de polymérisation des films élaborés	64
III.2.2.4. Etude cinétique du système $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$	65
III.2.2.5. Modification de l'électrode de l'ITO	67
III.2.2.6. Modification de l'électrode de FTO	68
III.2.2.7. Analyse par microscopie à force atomique (AFM).....	69
III.2.3. Le comportement électrochimique de complexe $\text{Ni(L}_3\text{)(Py)(Cl}_2\text{)}$	71
III.2.3.1. Modification de l'électrode de carbone vitreux (CV).....	73
III.2.3.2. Modification de l'électrode de l'ITO	76
III.3. CONCLUSION.....	77
Bibliographie.....	78

Chapitre IV

Application en électrocatalyse

IV.1.INTRODUCTION.....	79
IV.2.LA REDUCTION DES HALOGENURES D'ALKYLES.....	79
IV.3. ELECTROREDUCTION DE 1,4-DIBROMO BUTANE	80
IV.3.1. Catalyse homogène	80
IV.3.2. Catalyse hétérogène.....	81
IV.3.3. L'effet de la vitesse.....	82
IV.3.4. Mécanisme proposé pour l'électro-réduction de 1,4-dibromobutane.....	84
IV.4. L'OXYDATION DES ALCOOLS	86
IV.4.1. L'oxydation électrocatalytique du méthanol par le complexe de nickel	87
IV.4.1.1.Catalyse homogène.....	87
IV.4.1.2.Catalyse hétérogène.....	88
IV.5.CONCLUSION.....	89
Bibliographie.....	90

ANNEXE

Méthodes d'analyse et dispositif expérimental

V.1. INTRODUCTION.....	91
V.2. TECHNIQUES ET METHODES EXPERIMENTALES.....	91
V.2.1. Chromatographie sur couche mince (CCM)	91
V.2.1.1. Description d'une analyse par CCM selon l'ordre chronologique.....	92
V.2.2. Spectroscopie d'absorption infrarouge (IR).....	93
V.2.2.1. Définition	93
V.2.2.2. Principe	93
V.2.2.3. Application	93
V.2.3. Spectroscopie d'absorption ultra-violette et visible (UV-Vis)	93
V.2.4. La voltammétrie cyclique (VC).....	94
V.2.4.1. Principe	94
V.2.5. Définition le point de fusion	96
V.2.6. Diffraction aux rayons-X (DRX)	96
V.2.7. Spectrométrie photo-électronique X.....	97
V.2.8. microscopie à force atomique.....	98
V.3. APPAREILLAGES ET INSTRUMENTATIONS.....	98

V.3.1. Chromatographie sur couche mince.....	98
V.3.2. Spectroscopie infrarouge.....	99
V.3.3. Spectrophotométrie UV-Visible.....	99
V.3.4. La voltammétrie cyclique.....	99
V.3.5. Point de fusion	100
V.3.6. DRX.....	100
V.3.7. XPS.....	101
V.3.8.AFM.....	101
V.4. PROPRIETES DES SOLVANTS ET DES PRODUITS CHIMIQUES UTILISÉS	101
V.4.1. Propriétés des solvants.....	102
V.4.2. Propriétés des réactifs.....	102
V.4.4. Électrolyte-support.....	103
Bibliographie.....	103
CONCLUSION GENERALE	105

LISTE DES FIGURES

Figure I.1: *Formules des complexes et des ligands de Co(III). BPh₄⁻ omis.*

Figure I.2: *Complexe de nickel préparé par F.M. Morad et al.*

Figure I.3: *Série de complexes bases de Schiff symétriques de cobalt.*

Figure I.4: *Structure de ligand (H₂L) et ces complexes de Fe, Ni et Zn.*

Figure I.5: *Structures globales des complexes de fer.*

Figure I.6: *Voltammogramme cyclique de complexe de cuivre (2) dans l'acétonitrile à vitesse de balayage de 100 mV/s).*

Figure I.7. *Présentation ORTEP du ligand au pont benzène et son complexe de manganèse correspondant.*

Figure 1.8: *Voltammogramme cyclique du complexe à vitesse de balayage de 0,2 Vs⁻¹, en utilisant du ferrocène comme référence.*

Figure I.9: *Des ligands dérivés de N'-benzoylthiourées.*

Figure I.10: (a) *Voltammogrammes cycliques d'oxydation d'hydrazine 10⁻²M dans une solution contenant du NaOH 0,1M (v=100 mV/s) sur carbone vitreux et carbone vitreux modifiée par poly-[NiL₂]. (b) Voltammogrammes cycliques d'une électrode de platine et Pt/poly-[NiL₂] en présence de 0,1M NaOH + 0,5% méthanol (v=100mV/s). (c) Voltammogrammes cycliques sous N₂ et CO₂ d'une électrode de platine modifiée par film de poly-[NiL₂], dans DMF+ 0,1M TBAP à 100 mV/s.*

Figure I.11: *Voltammétrie Cyclique de [Cu (cdditbutsalen)] sur le carbone vitreux à vitesse de balayage de 50 mV s⁻¹.*

Figure I.12: *Voltammogrammes cycliques d'une électrode de carbone vitreux modifiée par ligands tétradentates DHSalophen : a) 3,4-DHSalophen, b) 2,5- DHSalophen, c) 2,3-DHSalophen, dans une solution phosphate (0,1M, pH=7), v=100mV/s.*

Figure I.13: *Voltammogrammes cycliques d'une électrode de carbone vitreux modifiée par film de 3,4-DH Salophen dans une solution phosphate (0,1M, pH=7,5), en absence (c) et en présence (d) de 0,1 mM d'hydrazine à 25 mV/s.*

Figure I.14: *Synthèse de N,N'-bis(2,5-dihydroxybenzylidene)-1,2-diamino benzène.*

Figure I.15: *Electropolymérisation de [Ni(II)-DHSalophen]²⁺ (0,1mM) sur carbone vitreux dans une solution aqueuse (0,1M NaOH) à 100mV/s.*

Figure I.16: (A) *Voltammogramme cyclique obtenu sur une électrode de carbone vitreux (CV) dans une solution aqueuse (NaOH 0,1M) (a) et en présence 0,1M de méthanol (b).*

(B) Voltammogramme cyclique d'une électrode (CV) modifiée par $[Ni(II)\text{-DHS}]^{2+}$ (a1) et en présence 0,1M de méthanol (b1), $v = 20\text{ mV/s}$.

Figure I.17: *Le Poly- $[Cu(L_1)(ClO_4)]$, Poly- $[Cu(L_2)(ClO_4)]$, Poly- $[Ni(L_1)(ClO_4)]$, film obtenue sur l'électrode de carbone vitreux CV.*

Figure II.1: *Spectres UV-Visibles des deux complexes $Cu(L_1)(Py)(Cl_2)$ (A) et $Cu(L_2)(Py)(Cl_2)$ (B).*

Figure II.2: *Spectre UV-Visible de complexe $Cu(ED)(Py)_2(ClO_4)_2$ synthétisé.*

Figure II.3: *Spectre UV-Visible de complexe $Ni(L_3)(Py)(Cl_2)$ synthétisé.*

Figure II.4: *Spectre infrarouge de $Cu(L_1)(Py)(Cl_2)$.*

Figure II.5: *Spectre infrarouge de $Cu(L_2)(Py)(Cl_2)$.*

Figure II.6: *Spectre infrarouge de $Cu(ED)(Py)_2(ClO_4)_2$.*

Figure II.7: *Spectre infrarouge de $Ni(L_3)(Py)(Cl_2)$.*

Figure II.8: *Spectre générale et les spectres XPS à haut résolution des niveaux C-1s, N-1s, O-1s, Cl-2p, Cu-2p du complexes de bases de Schiff $Cu(L_1)(Py)(Cl_2)$, $Cu(L_2)(Py)(Cl_2)$.*

Figure II.9: *Représentation de la géométrie moléculaire de la molécule avec le schéma d'étiquetage des atomes. Les ellipsoïdes de déplacement sont dessinés au 50% niveau de probabilité. Les atomes H sont représentés comme de petites sphères de rayons arbitraires.*

Figure II.10: *Les polyèdres alternés de complexe de cuivre sont visualisés par un axe montrant des tétraèdres ClO_4 en vert et des octaèdres CuN_4O_2 en jaune. La liaison hydrogène $[N-H \cdots O]$ est en ligne pointillée (rouge).*

Figure II.11: *Courbes ATG et ATD du complexe $Cu(L_1)(Py)(Cl_2)$.*

Figure II.12: *Courbes ATG et ATD du complexe $Cu(L_2)(Py)(Cl_2)$.*

Figure II.13: *Courbes ATG et ATD du complexe $Ni(L_3)(Py)(Cl_2)$ à 10°C/min sous atmosphère d'argon.*

Figure III.1: *Voltammogramme de (10^{-3} M) de $Cu(L_1)(Py)(Cl_2)$ dans une solution de DMF + $TBABF_4$ (10^{-1} M) sous atmosphère de N_2 entre +1800 et -1800 mV/ECS à une vitesse de balayage de 100 mV/s.*

Figure III.2: *Voltammogrammes de 10^{-3} M de $Cu(L_1)(Py)(Cl_2)$ dans le DMF contenant 0.1 M $TBABF_4$ entre: (A) -0.2 à +1.0 et (B) +0 à -1.8 V/ECS a une vitesse de balayage 100 mV s^{-1} .*

Figure III.3: Voltammogrammes de $\text{Cu}(\text{L}_1)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$ dans 10^{-3} M de DMF contenant 0.1 M TBABF_4 à différentes vitesse de balayage entre -200 et +1000 mV pour (A) et entre 0 et -1800 mV/ECS (B).

Figure III.4: Représentation graphique des potentiels des pics anodiques et cathodiques (E_{pa}/E_{pc}) en fonction de $\text{Log } v$ et les courants de pics Anodiques et cathodiques (I_{pa}/I_{pc}) en fonction de $(v^{1/2})$ pour le poly- $\text{Cu}(\text{L}_1)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$.

Figure III.5: Poly- $\text{Cu}(\text{L}_1)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$ films obtenus sur électrode de carbone vitreux CV dans des solutions de DMF contenant 0,1 M TBABF_4 et 10^{-3} M de monomère $\text{Cu}(\text{L}_1)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$ par cyclage répétitif de 0,0 à +1,2 (A) puis de 0 à -1,8 V/ECS (B) en utilisant une vitesse de balayage 100 mV s^{-1} .

Figure III.6: Electropolymérisation du monomère de $\text{Cu}(\text{L}_1)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$ par balayage répétitif de 50 cycles entre 0 et -1,8 V/ECS, sur électrode de carbone vitreux (CV) de 3 mm, dans une solution du DMF contenant 10^{-1} M en TBABF_4 et 10^{-3} M de $\text{Cu}(\text{L}_1)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$ sous atmosphère d'azote à vitesse de balayage de 100 mV/s .

Figure III.7: Evolution de l'intensité du courant des pics en fonction du nombre de cycles.

Figure III.8: Voltammogrammes de poly- $\text{Cu}(\text{L}_1)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$ dans 10^{-3} M de DMF contenant 0.1 M TBABF_4 à différentes vitesse de balayage entre -200 et -1800 mV/ECS.

Figure III.9: Les potentiels des pics anodiques et cathodiques (E_{pa}/E_{pc}) en fonction de $\text{Log } v$ et les courants de pics anodiques et cathodiques (I_{pa}/I_{pc}) en fonction de $(v^{1/2})$ pour le poly- $\text{Cu}(\text{L}_1)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$.

Figure III.10: Electropolymérisation du monomère de $\text{Cu}(\text{L}_1)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$ par balayage répétitif de 50 cycles entre 0 et -1,8 V/ECS, sur électrode d'ITO, dans une solution du DMF contenant 10^{-1} M en TBABF_4 et 10^{-3} M de complexe de cuivre sous atmosphère d'azote en utilisant la vitesse de balayage de 100 mV .

Figure III.11: Electropolymérisation du monomère de $\text{Cu}(\text{L}_1)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$ par balayage répétitif de 50 cycles entre 0 et -1,8 V/ECS, sur électrode d'FTO, dans une solution du DMF contenant 10^{-1} M en TBABF_4 et 10^{-3} M de $\text{Cu}(\text{L}_1)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$ sous atmosphère d'azote en utilisant la vitesse de balayage de 100 mV .

Figure III.12: Images AFM obtenues pour les films polymérisés à partir de poly $\text{Cu}(\text{L}_1)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$ à: 50 cycles; sur électrodes ITO (A) et FTO (B).

Figure III.13: Courbe de voltammétrie cyclique de $\text{Ni}(\text{L}_3)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$ (10^{-3} M) dans une solution aqueuse + NaCl (10^{-1} M) et NaOH (2.10^{-1} M) sous N_2 entre -1800 et +1800 mV/ECS à une vitesse de balayage de 100 mV/s .

Figure III.14: Courbes d'oxydoréduction de complexe $\text{Ni}(\text{L}_3)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$ sur une électrode de carbone vitreux dans une solution aqueuse 10^{-3}M de complexe, 2.10^{-3}M de NaOH à vitesse de balayage 100 mV/s .

Figure III.15: (A) Electropolymérisation du monomère de $\text{Ni}(\text{L}_3)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$ par balayage répétitif entre -600 et $+800\text{mV/ECS}$, 100 cycle à $V = 100\text{ mV/s}$, solution aqueuse contenant 10^{-3}M de complexe, 2.10^{-1} M NaOH , 10^{-1}M NaCl , $\text{pH} = 11$ sur électrode de carbone vitreux B : l'intensité des courants de pic anodiques (cercle) et cathodiques (carrée) en fonction de nombre de cycles.

Figure III.16: Courbe de voltammétrie cyclique de l'électrode modifiée après rinçage de dépôt de film de poly $\text{Ni}(\text{L}_3)(\text{Py})(\text{Cl}_2)/\text{CV}$ dans une solution exempte de monomère à $v = 100\text{ mV/s}$.

Figure III.17: Voltammogramme cyclique de complexe de $\text{Ni}(\text{L}_3)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$ par des balayages répétitifs 50 cycles dans une solution aqueuse contenant 2.10^{-1} M de NaOH et 10^{-3} M en monomère à $v = 100\text{ mV/s}$, sur une électrode d'ITO.

Figure IV.1: Voltammogrammes cycliques, obtenu à 100 mV s^{-1} pour l'électroréduction de 1,4-dibromobutane sur électrode de CV dans des solutions de DMF contenant $0,1\text{M}$ de TBABF_4 en phase homogène.

Figure IV.2: Voltammogramme Cyclique, enregistré à 100 mV s^{-1} de l'électroréduction de 1,4-di bromobutane sur une électrode de CV/poly $\text{Cu}(\text{L}_1)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$ dans des solutions DMF contenu de 0.1 M TBABF_4 dans la phase hétérogène.

Figure IV.3: (A) Cyclovoltammogramme de poly- $\text{Cu}(\text{L}_1)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$ comme électrode de travail dans 0.1 M TBABF_4 avec différentes vitesses de balayage entre 0.0 to -1.8 V/ECS et à vitesse de balayage de 100 mVs^{-1} utilisés différent concentrations de 1,4-dibromobutane: $3\mu\text{M}$, $4\mu\text{M}$, $5\mu\text{M}$ et $6\mu\text{M}$; (B) voltammogrammes cycliques de poly- $\text{Cu}(\text{L}_1)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$, enregistré pour une solution de $3\mu\text{M}$ de 1,4-dibromobutane utilisé différent vitesse de balayage. (C) potentiels des pics anodiques et cathodiques (E_{pa}/E_{pc}) en fonction de $\text{Log}v$; (D) les courants des pics anodiques et cathodiques (I_{pa}/I_{pc}) en fonction de ($v^{1/2}$).

Figure IV.4: Voltammogramme cyclique de complexe de $\text{Ni}(\text{L}_3)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$ dans une solution aqueuse contenant 10^{-3}M de monomère 2.10^{-1} M de NaOH , à différent concentration de méthanol à vitesse de balayage 100 mV/s .

Figure IV.5: Voltammogramme d'électrode modifiée par un dépôt de poly- $\text{Ni}(\text{L}_3)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$ dans une solution aqueuse contenant 2.10^{-1} mol de NaOH , $a=2\mu\text{l}$, $b=4\mu\text{l}$, $c=6\mu\text{l}$, $d=8\mu\text{l}$,

e=10μl, f=12, g=14, h=16, i=18, j=20, k=22, l=24, m=26, n=28, p=30, q=40μl de méthanol à vitesse de balayage 100 mV/s.

Figure V.1: *La chromatographie sur couche mince (CCM).*

Figure V.2: *Voltampérogramme cyclique et ses principes.*

Figure V.3: *Représentation schématique du processus de photo-ionisation et un mécanisme de relaxation possible.*

Figure V.4: *Spectrophotomètre IR [Shimadzu série IRAffinity].*

Figure V.5: *Spectrophotomètre UV-Visible [Shimadzu série UV-1800].*

Figure V.6: *Montage utilisé pour la voltammétrie cyclique.*

Figure V.7: *L'appareil de Banc Kofler.*

Figure V.8: *Structure moléculaire du TBABF₄.*

LISTE DES SCHEMAS

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

Schéma I.2: *Synthèse du complexe base de Schiff symétrique par P. Feiffer et al.*

Schéma I.3: *Réaction de formation d'un complexe de cuivre.*

Schéma I.4: *Réaction globale de la synthèse des ligands de Mandal et al.*

Schéma I.5: *Schéma réactionnel de synthèse de deux ligands de type NNN et NNNN.*

Schéma I.6: *Structure des complexes base de Schiff de manganèse.*

Schéma I.7: *Formation des complexes de Cu(II) et de Ni(II).*

Schéma I.8: *Complexe de nickel NiL_2 .*

Schéma I.9: *Les complexes bases de Schiff de Ni(II) et Cu(II).*

Schéma I.10: *Synthèse des cyclams modifiés.*

Schéma I.11: *Réaction générale de synthèse du complexe d'oxovanadium.*

Schéma I.12: *Des ligand HBacabza (HL^1) non symétriques, le complexe d'acétate de cuivre (II), le complexe d'azoture de cuivre (II) et son isomère hydrolytiquement réarrangées.*

Schéma I.13: *Synthèse des isomères de dihydroxy Salophene (DH Salophen).*

Schéma I.14: *Schéma réactionnel de formation des complexes de A. Ourari et al.*

Schéma II.1: *Réaction de synthèse des complexes base de Schiff de $Cu(L_1)(Py)(Cl_2)$, $Cu(L_2)(Py)(Cl_2)$.*

Schéma II.2: *Réaction de formation de complexe de $Cu(ED)(Py)_2(ClO_4)_2$ (1).*

Schéma II.3: *Réaction de formation de complexe base de Schiff $Ni(L_3)(Py)(Cl_2)$.*

Schéma IV.1: *Mécanisme d'électroréduction de 1,4-dibromobutane proposée par P.W. Raess et al.*

LISTE DES TABLEAUX

Tableau II.1: *Caractéristiques physico-chimiques des complexes.*

Tableau II.2: *Tableau de référence XPS avec N 1s et C 1s les énergies de liaison pour les espèces aliphatiques. Les intervalles de l'énergie de liaisons E_L sont établis à partir des données de la littérature ainsi que celles de nos propres mesures.*

Tableau II.3: *Montre les intervalles d'énergie de liaison (EL) XP C 1s et N 1s établies à partir des données de la littérature sur les espèces aromatiques.*

Tableau II.4: *Données Cristallographiques du complexe.*

Tableau II.5: *Longueurs de liaison sélectionnées (Å °).*

Tableau II.6: *Géométrie de liaison hydrogène (Å °).*

Tableau V.1: *Les solvants utilisés.*

Tableau V.2: *Les réactifs utilisés pour la synthèse des complexes.*

Tableau V.3: *Les sels d'acétates utilisés pour la synthèse des complexes.*

Introduction

Générale

La chimie joue un rôle central au sein des sciences par son importance économique et son omniprésence dans notre vie quotidienne. Elle contribue de façon déterminante aux besoins de l'humanité en médicaments, en énergie, et en communications. Elle fournit des matériaux à la physique et à l'industrie, des modèles et des substrats à la biologie et à la pharmacologie, des propriétés et des procédés aux sciences et aux techniques. Aujourd'hui, la chimie organique s'étend à un grand nombre de molécules biologiques, aux inorganiques et aux macromolécules. Elle crée des édifices plus ou moins complexes jusqu'à l'élaboration d'une chimie supramoléculaire qui s'intéresse non pas à ce qui se passe dans les molécules, mais aussi elle est fondée sur des interactions diverses entre molécules et explique leurs propriétés [1].

Actuellement, les bases de Schiff portent le nom de leur inventeur Hugo Schiff (1834-1915) qui fut le premier chimiste à synthétiser ce type de composés. Parmi les composés organiques les plus couramment utilisés [2]. Depuis, nous devons faire remarquer que la synthèse de ces composés caractérisés par la fonction azométhine constitue un thème de recherche d'actualité qui ne cesse d'attirer de nombreuses équipes de recherche à travers le monde [3]. Cela est dû principalement à l'importance et à la diversité des applications de ce type de composés dans le domaine biologique à cause de leurs propriétés antibactériennes, antimicrobiennes et anticancéreuses [4-7] et en industrie dans la lutte contre la corrosion [8]. Ces ligands peuvent aussi avoir une vaste application dans le domaine du traitement des eaux à cause de leur grande capacité de complexation des métaux de transition [9].

Cependant, et au cours des dernières années, la chimie des complexes de métaux de transition est d'intérêt majeur et s'est intensifiée dans diverses directions comme la synthèse organique [10], la catalyse [11], les médicaments et comme des capteurs moléculaires [12]. En plus de ses larges applications dans le domaine pharmacologique [13].

Par conséquent, les chercheurs doivent mettre en valeur de nouvelles méthodologies de synthèse en montrant leur intérêt pour la préparation de nouveaux matériaux et de molécules ayant des activités électrocatalytiques prouvées. Le défi, toujours d'actualité, est le développement de méthodes de synthèse efficaces qui permettraient d'accéder à des structures plus ou moins complexes le plus directement possible. La possibilité de former des complexes dans lesquels un ligand est associé à un métal de transition suscite l'espoir d'obtenir des nouvelles propriétés qui varient en fonction du centre métallique et des ligands utilisés. Ces ligands peuvent être diversifiés afin d'obtenir les caractéristiques désirées.

Les travaux de recherche présentés dans ce manuscrit se focalisent sur la synthèse de nouveaux complexes base de Schiff de cuivre et de nickel. Trois complexes ont été synthétisés et caractérisés dérivés de 2-hydroxy-1-naphtaldéhyde, 2-acétylpyridine, l'éthylènediamine, chlorure de cuivre bihydraté, chlorure de nickel hexahydraté, perchlorate de cuivre hexahydraté dans le méthanol ou l'éthanol comme solvant. Les rendements des réactions sont acceptables. Les propriétés de coordination avec les métaux de transition, les propriétés catalytiques vis-à-vis de l'oxydation de méthanol pour le complexe de nickel, la réduction électrocatalytique de ces complexes base de Schiff vis-à-vis des halogénures d'alkyle ont été examinés et discutés.

Le présent manuscrit s'articule autour de quatre chapitres :

Une introduction générale est nécessaire pour définir les différentes notions qui sont rattachées aux différents sujets traités dans cette thèse.

Le premier chapitre, présente une étude bibliographique sur la synthèse des complexes bases de Schiff non symétriques des métaux de transition, leurs caractéristiques physicochimiques, comportement électrochimique et leurs applications en électro-catalyse.

Dans le deuxième chapitre, une étude expérimentale sur la synthèse des complexes de cuivre et de nickel contenant un noyau pyridinique dans ces structures, la caractérisation des complexes par les méthodes physicochimiques usuelle comme l'ultraviolet visible (UV-Vis), l'infrarouge (IR), l'analyse élémentaire (AE) et la spectrométrie photo-électronique X (XPS). Ainsi une analyse thermogravimétrique (ATG) et analyse thermogravimétrique différentielle (ATD) de ces nouveaux complexes.

Dans un troisième chapitre, nous nous exposerons les résultats de l'étude du comportement électrochimique des complexes synthétisés pour la détermination de leurs caractéristiques électrochimiques.

Enfin, le quatrième chapitre, donne une description sur l'application concernant la réduction électrocatalytique des halogénures d'alkyle dans un milieu organique et l'oxydation électrocatalytique de méthanol dans un milieu aqueux par les électrodes modifiées par des films des complexes synthétisés.

Enfin, une conclusion qui résume l'essentiel des résultats présents dans cette thèse et suivie par des perspectives qui tracent la continuation de ce travail de recherche.

Les techniques expérimentales employées lors de la synthèse et la préparation des différents matériaux moléculaires impliqués dans nos travaux de recherches sont aussi décrits.

Bibliographie

- [1] B. Tilbragimova, K. M. Beketov, E. Weber, J. Supramol. Chem., 2002, 2, 353.
- [2] H. Schiff, B.F. Watkins, J.R. Behling, E. Karic, A.L. Miller, J. An. Chimie, Pharmaceutics chimique, 1975, 97, 35- 49.
- [3] B.H. Al-Zaidi, M.M. Hasson, A.H. Ismail, J. Appl. Pharm. Sci., 2019, 9(04), 045.
- [4] A.S. Burlov, V.G. Vlasenko, Yu.V. Koshchienko, N.I. Makarova, A.A. Zubenko, Yu. D. Drobin, L.N. Fetisov, A.A. Kolodina, Ya.V. Zubavichus, A.L. Trigub, S.I. Levchenkov, D.A. Garnovskii, Polyhedron, 2018, 154, 65.
- [5] M.A. Mumit, Md. Al-Amin-Al- Azadul Islam, Md. Chanmiya Sheikh, R. Miyatake, Md. Omar Ali Mondal, Md. Ashraful Alam, J. Mol. Struct., 2019, 1178, 583.
- [6] K.P. Balasubramanian, K. Parameswari, V. Chinnusamy, R. Prabhakaran, K. Natarajan, Spectrochim. Acta Part A, 2006, 65, 678.
- [7] Z. Saedi, E. Hoveizi, M. Roushani, S. Massahi, M. Hadian, K. Salehi, J. Mol. Struct., 2019, 1176, 207.
- [8] S. Şafaka, B. Durana, A. Yurta, G. Türkoğlu, Corros. Sci., 2012, 54, 251.
- [9] M. Khorshidifard, H.A. Rudbari, Z. Kazemi-Delikani, V. Mirkhani, R. Azadbakht, J. Mol. Struct., 2015, 1081, 494.
- [10] M. Khorshidifard, H.A. Rudbari, B. Askari, M. Sahihi, M.R. Farsani, F. Jalilian, G. Bruno, Polyhedron, 2015, 95, 1.
- [11] M.R. Maurya, A.K. Chandrakar, S. Chand, J. Mol. Cat. Chem., 2007, 278, 12.
- [12] M.L. Low, Synthesis, characterization and bioactivities of dithiocarbamate Schiff base ligands and their metal complexes. Organic chemistry. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2014.
- [12] N.E. El Hassani, Conception et Réalisation de Capteurs et de Biocapteurs Electrochimiques à Base de Nanomatériaux pour le Contrôle de la Qualité en Agroalimentaire et pour l'Analyse Biomédicale. Chimie analytique. Université de Lyon; Université Moulay Ismaïl (Meknès, Maroc). Faculté des sciences, 2018.
- [13] G. Murtaza, A. Mumtaz, F.A. Khan, S. Ahmad, S. Azhar, M. Najam-UL-Haq, M. Atif, S.A. Khan, A. Maalik, F. Alam and I. Hussain, A REVIEW, Acta Pol. Pharm., 2014, 71, 531.

CHAPITRE I:

Etude

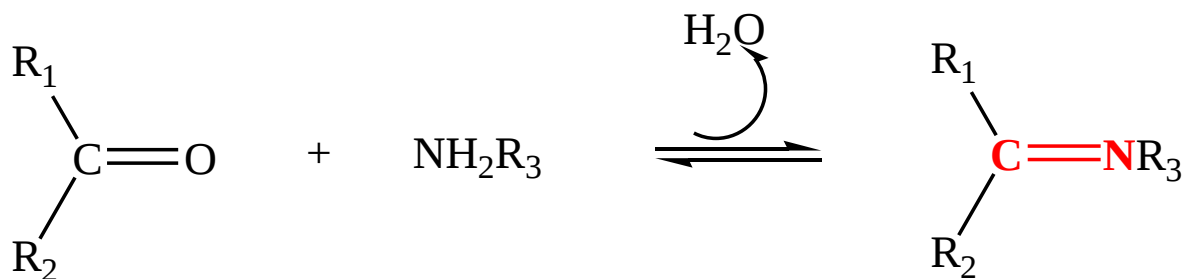
Bibliographique

I.1.INTRODUCTION

Les bases de Schiff sont d'intérêt important dans la chimie de coordination [1]. Ces composés peuvent former des liaisons de coordinence en particulier avec les métaux de transition. Les recherches actuelles sont focalisées sur les propriétés électrochimiques des films des polymères des complexes des métaux de transition. Ces matériaux peuvent donc être utilisés comme agents modificateurs pour produire chimiquement ou électro-chimiquement des électrodes modifiées. Une des méthodes la plus réussite pour la formation d'ultra minces films polymériques des complexes des métaux des transitions est l'électropolymérisation. Nous allons reporter dans ce chapitre un nombre des études synthétiques et électrochimiques qui utilise les complexes des métaux de transition bases de Schiff contenant des ligands ou des groupes fonctionnels comme la pyridine.

I.1.1. Définition

Une base de Schiff est définie comme tout produit comportant une fonction imine. Les bases de Schiff sont formées par une condensation d'aldéhyde ou cétone avec une amine primaire, suivie de l'élimination d'une molécule d'eau selon le schéma suivant :



R_1 , R_2 et R_3 : peuvent-être des alkyles ou aryles.

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

Les complexes symétriques sont essentiellement ceux qui sont obtenus par la condensation d'amines symétriques ou de diamines avec deux molécules identiques du composé carbonylé. A cet effet, on peut noter que les premières séries de complexes de base de Schiff, décrites par Pfeiffer et al. [2]. Les premiers complexes de cette famille furent obtenus selon la réaction suivante:

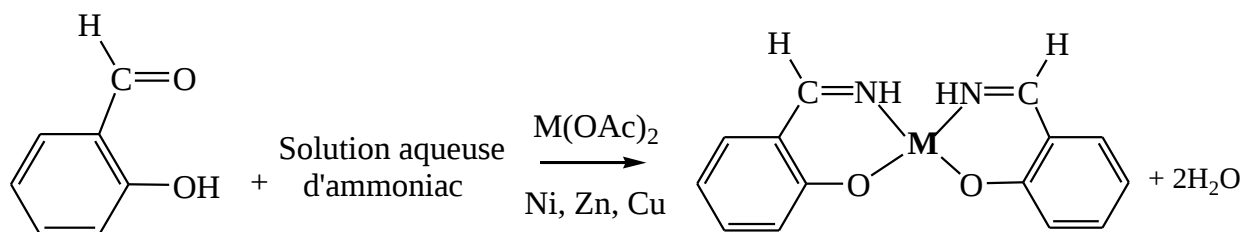


Schéma I.2: Synthèse du complexe base de Schiff symétrique par Pfeiffer et al.

Les complexes bases de Schiff non symétriques ont attiré l'attention de nombreux chercheurs dans le monde au cours de ces dernières années et ce, à cause de leurs applications dans plusieurs domaines : biologie, analyse, catalyse et électro-catalyse. Le non symétrie de ces composés peut être approché de deux manières générant deux catégories de composés ; celle des complexes bases de Schiff asymétriques (munis d'un ou de plusieurs carbones asymétriques) et celle des complexes bases de Schiff non symétriques (présentant une dissymétrie structurale). L'obtention de ces complexes non symétriques nécessite la synthèse de demi-unités ligands ou demi-unités complexes. A ce niveau, on note fondamentalement l'existence de différentes voies de synthèse permettant l'accès à ces complexes bases de Schiff non symétriques.

I.2. EXEMPLES SUR LA SYNTHÈSE DES COMPLEXES BASES DE SCHIFF

F.Z. Chiboub Fellah et al. [3] ont synthétisé une série des complexes bases de Schiff de Cu(II) selon la méthode gabarit (méthode Template). Ces composés sont obtenus à partir des demi unités complexes qui sont préparées par condensation d'un dérivé carbonyle (cétone ou aldéhyde) et un sel de cuivre, suivie par une saturation de la coordinence du cuivre par des ligands comme la pyridine ou l'imidazole pour pouvoir ensuite faire réagir le mélange avec le diamine selon le schéma réactionnel suivant:

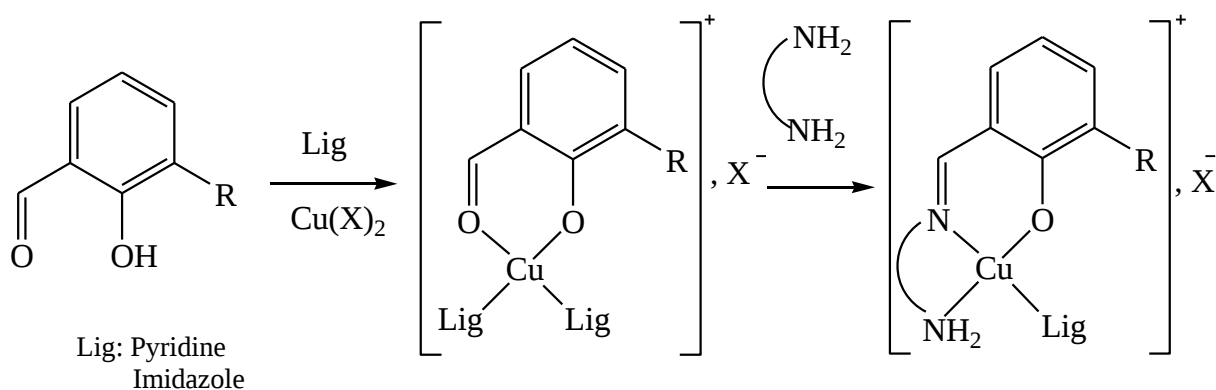


Schéma I.3: Réaction de formation d'un complexe de cuivre.

Huit complexes bases de Schiff non-symétriques ont été synthétisés et identifiés à partir des différentes demi-unités complexes. Cette voie de synthèse est limitée aux demi-unités complexes de cuivre. Par ailleurs, nous avons montré la possibilité de réaliser la synthèse des demi-unités complexes de nickel par cette méthode [3].

M. Amirnasr et al. [4] ont synthétisé deux séries de complexes du type $[\text{Co}^{\text{III}}\{(\text{naph})_2\text{dien}\}(\text{amine})]\text{BPh}_4$ $\{(\text{naph})_2\text{dien} = \text{bis-(2-hydroxy-1-naphthalimine)-N-diethylenetriamine dianion et amine} = \text{pipéridine (1), pyrrolidine (2), pyridine (3), N-methylimidazole (4)}\}$, et $[\text{Co}^{\text{III}}\{(\text{naph})_2\text{dpt}\}(\text{amine})]\text{BPh}_4$ $\{(\text{naph})_2\text{dpt} = \text{bis-(2-hydroxy-1-naphthalimine)-N-dipropylenetriamine dianion, et amine} = \text{pipéridine (5), 3-méthylpyridine (6)}\}$ et ont effectué la caractérisation par des analyses élémentaires, IR, UV-Visible, et spectroscopie RMN ^1H . Les propriétés spectroscopiques et électrochimiques de ces complexes sont également étudiées.

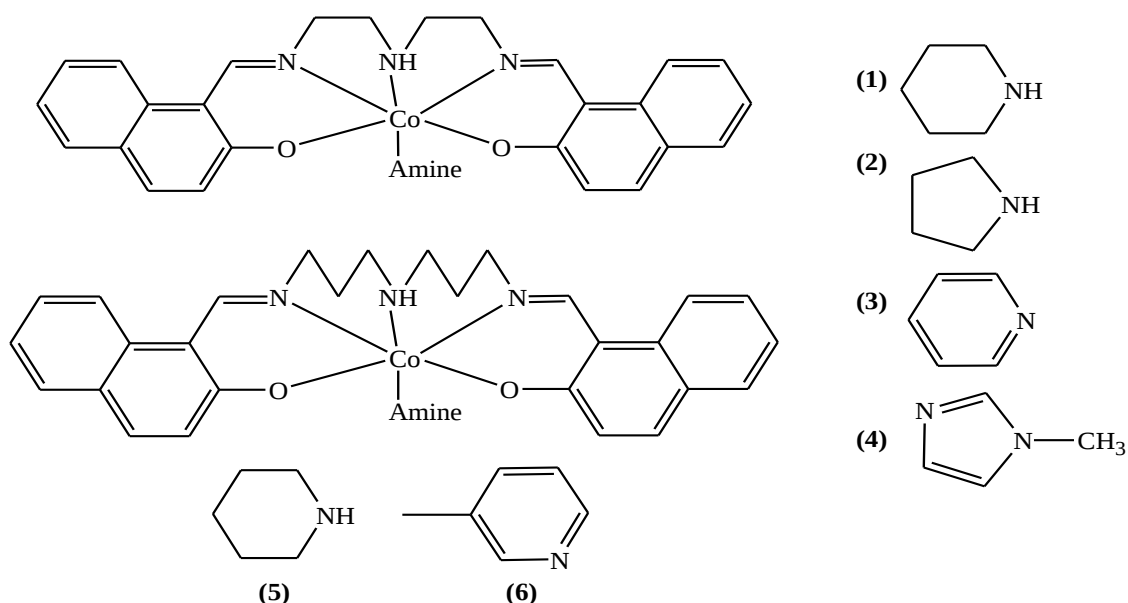


Figure I.1: Structure de complexe base de Schiff synthétisé par M. Amirnasr et al [4].

F.M. Morad et al. [5] ont préparé un complexe de nickel à base de Schiff dérivée d'un salicylaldéhyde avec l'acide o-aminobenzoïque. Différentes techniques d'analyses ont été employées afin de déterminer la structure du complexe résultant. L'analyse élémentaire a montré la formation du complexe de formule $[\text{NiLOH}] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Les spectres IR et UV-visible, ont suggéré une géométrie plane carrée ou le ligand se coordonne à l'ion Ni(II) de manière tridentée. La valeur du moment magnétique a montré un caractère diamagnétique du complexe et les mesures de la conductance molaire ont révélé la nature non électrolytique du complexe formé.

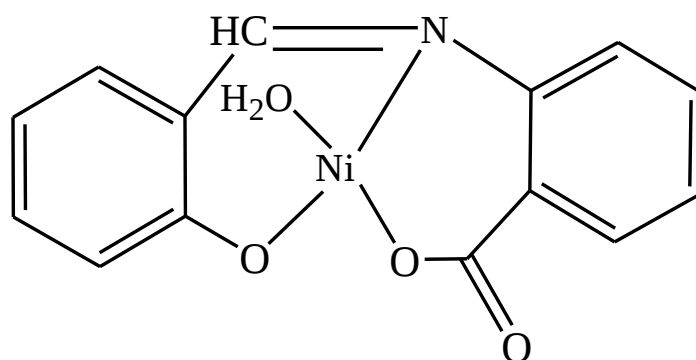


Figure I.2: Complexe de nickel préparé par F.M. Morad et al.

Une série de complexes de cobalt de type salen base de Schiff Co (salen) [salen: N, N'-bis (salicylidène) éthylène diamine] Co, (CH_3 salen) [N, N' bis x méthyle salicylidène) éthylène diamine] Co, (4 salen) [N, N'-4-hydroxysalicylidène) éthylène diamine] a été étudié par Kaisa Lervinen et coll. [6] comme catalyseur pour l'activation de l'oxygène dans l'oxydation de 3,4-Dimethoxyphenyl)méthanol en milieu aqueux.

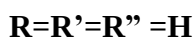
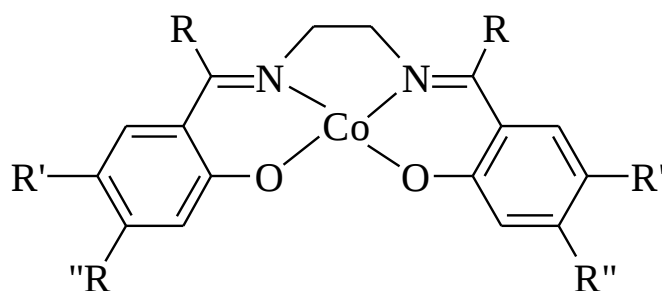


Figure I.3: Série de complexes bases de Schiff symétriques de cobalt.

Des complexes du ligand base de Schiff N,N'-bis(2-hydroxynaphthalidène)phénylène - 1,2-diamine avec les ions métalliques M (M = Ni(II), Zn(II) et Fe(II)) ont été synthétisés et caractérisés par UV-Visible, IR, RMN, analyse élémentaire et mesures magnétiques de susceptibilité. Les complexes de Ni(II) et de Zn(II) sont diamagnétiques tandis que le complexe de Fe(II) s'avère de nature paramagnétique. En se basant sur des études effectuées et tenant compte des géométries favorables, la structure plane carrée pour les complexes de Ni(II) et de Zn(II) et la géométrie pyramidale à base carrée pour le complexe de Fe(II), ont été proposé [7].

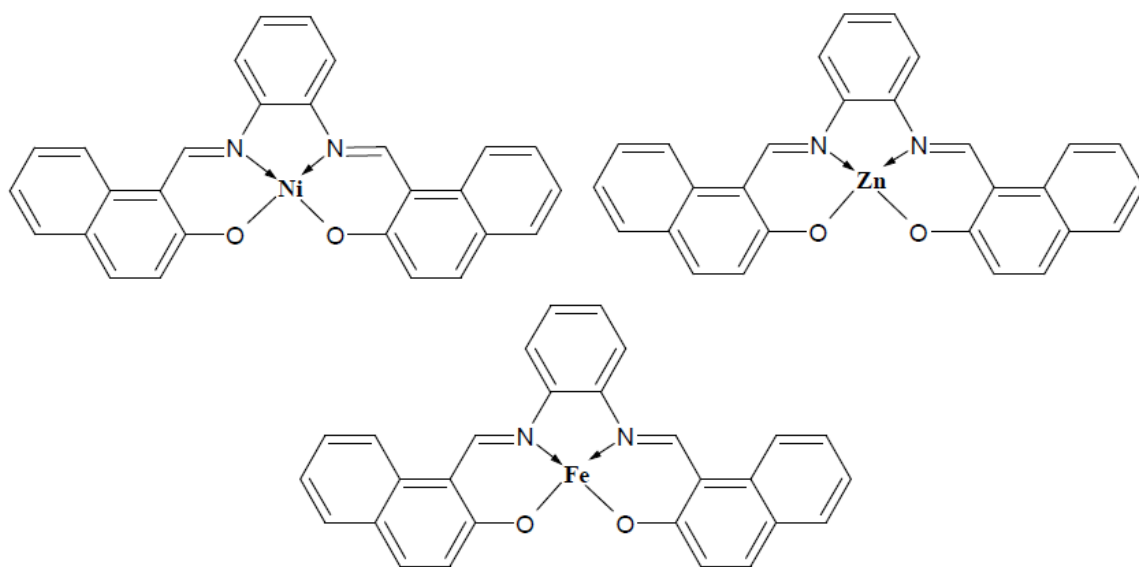


Figure I.4: Structure des complexes de Fe, Ni et Zn.

Mandal et al. [8] ont préparé deux ligands base de Schiff tétradentates de type NNNO à partir du salicylaldéhyde et le pyrazole carbohydrazide. La réaction globale de la synthèse est illustrée sur le **schéma I.4** ci-après:

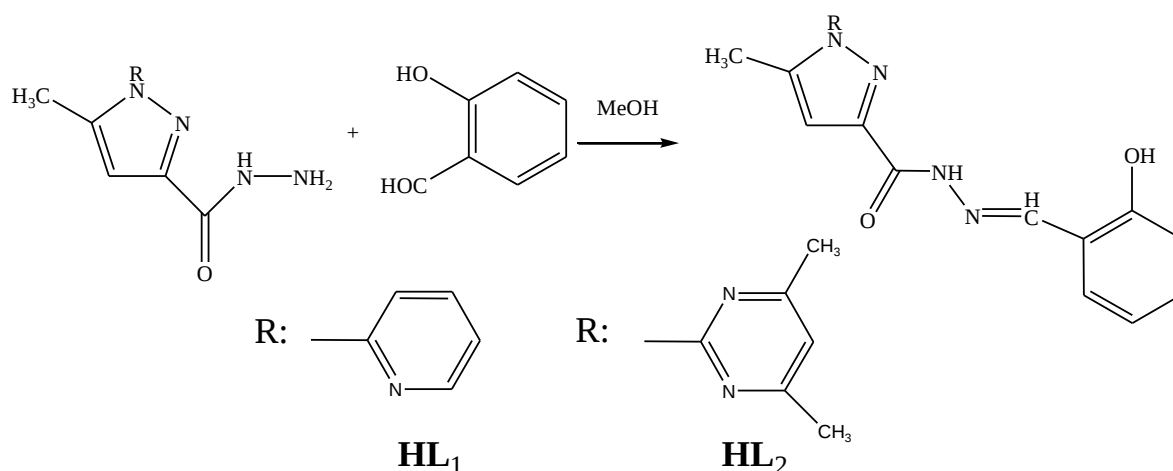


Schéma I.4: Réaction globale de la synthèse des ligands de Mandal et al.

Deux ligands bases de Schiff ont été préparés par la condensation de la 2-hydroxy-1-naphtaldéhyde avec l'*o*-phénylène-diamine ou l'éthylène-diamine dans un rapport molaire de 2:1 dans le méthanol par Bhattacharjee et al. [9] avec des rendements de 78 et 73 % respectivement. Les auteurs ont procédé à la métallation des bases de Schiff par les sels de fer avec des rendements molaires de l'ordre de 67 et 62 %. La structure globale des deux complexes est donnée dans la figure I.5 ci-après.

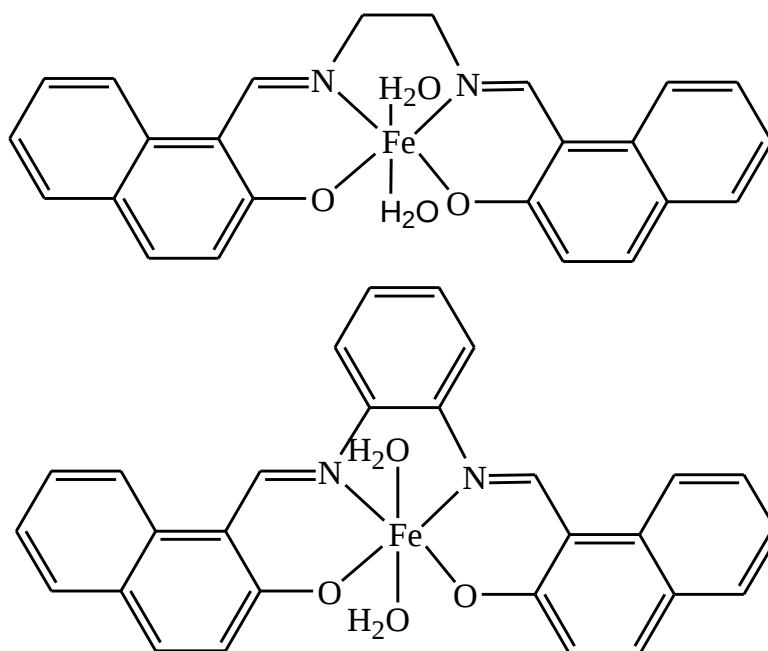


Figure I.5: Structures globales des complexes de fer.

Banerjee et al. [10] ont synthétisé des complexes de nickel(II) incorporant des ligands de pyridyl, imine et amine et possédant des propriétés de chélation. Notons que la condensation de ces produits de départ est facile. Ainsi, le 2-acétylpyridine avec l'éthylène

diamine produisent deux ligands: le 1-amino-4-(2-pyridyl) 3-azapent-3-ene (**A**) et le 2,7-bis-(2-pyridyl)-3,6-diazaocta-2,6-diene (**B**). Ce travail a pour objet de réduire les difficultés liées à la synthèse des demi-unités en fabriquant des complexes de métaux de transition avec ces espèces.

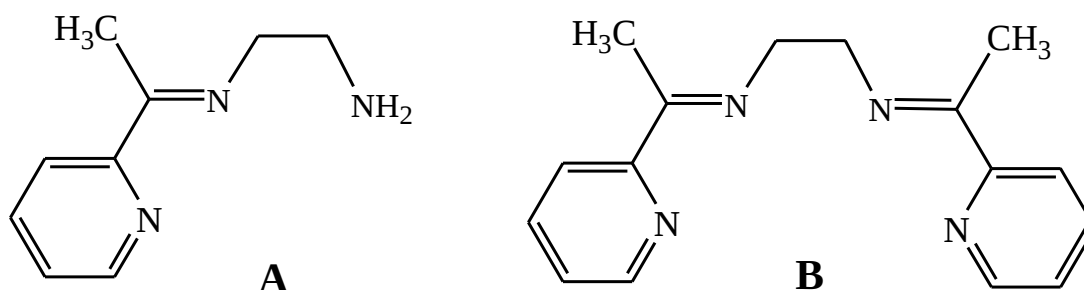


Schéma I.5: Schéma réactionnel de synthèse de deux ligands de type NNN et NNNN.

A. Ramachandraiah et al. [11] ont synthétisé des ligands tétradentate 4,4'-bis(salicylidèneimino)diphénylméthane (sal-dadpmX) (X= H, CH₃, OCH₃, Cl) et leurs complexes de Cu(II), Ni(II), Co(II) et dioxouranium(VI). Ils ont montré que ces ligands forment des complexes binucléaires de géométrie pseudo-tétraédrique avec le cuivre, des complexes polynucléaires avec le Ni (II), Co (II) et de géométrie octaédrique pour le dioxouranium(VI).

L'équipe de Tong et al. [12] ont préparé une série des complexes de manganèse salophen (**Schéma I.6**) par une manière simple comme il est montré ci-dessous.

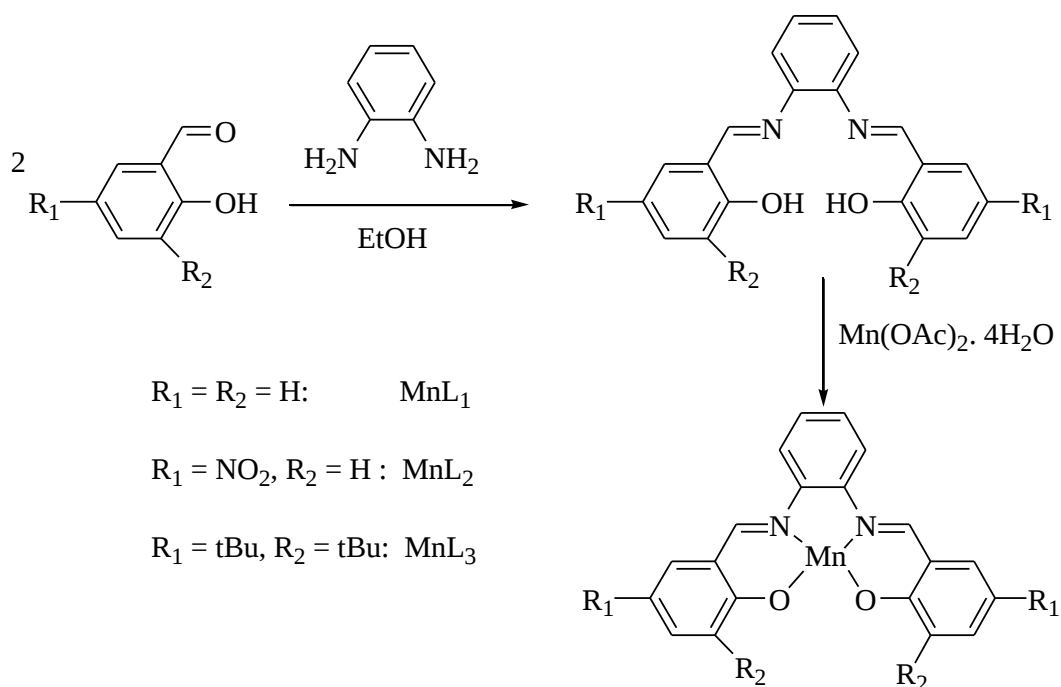


Schéma I.6: Structure des complexes base de Schiff de manganèse.

I.3. PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES DES COMPLEXES BASES DE SCHIFF

Apurba Biswas et al. [13] ont préparé quatre complexes, $[\text{Ni}(\text{L}_1)]\text{ClO}_4$ (**1**), $[\text{Cu}(\text{L}_1)]\text{ClO}_4$ (**2**), $[\text{Ni}(\text{L}_2)]\text{ClO}_4$ (**3**), et $[\text{Cu}(\text{L}_2)]\text{ClO}_4$ (**4**) à partir de la synthèse de deux nouveaux ligands de base de Schiff dérivé à partir de , $[\text{HL}_1 = 4\text{-}\{2\text{-}[(\text{pyridin-2-ylméthyl})\text{-amino}] \text{méthylamino}\} \text{pentan-2-one}$ et $\text{HL}_2 = 4\text{-}[2\text{-}(1\text{-pyridine-2-yl-méthyl-amino})\text{méthylamino}] \text{pentan-2-one}]$ par réduction des bases de Schiff tétradentate non symétriques correspondantes dérivées de 1: 1: 1 de la condensation de 1,2-éthanediamine, l'acétylacétone et de la pyridine-2-carboxaldéhyde / 2-pyridineacétyle (Schéma I.7) ci-dessous :

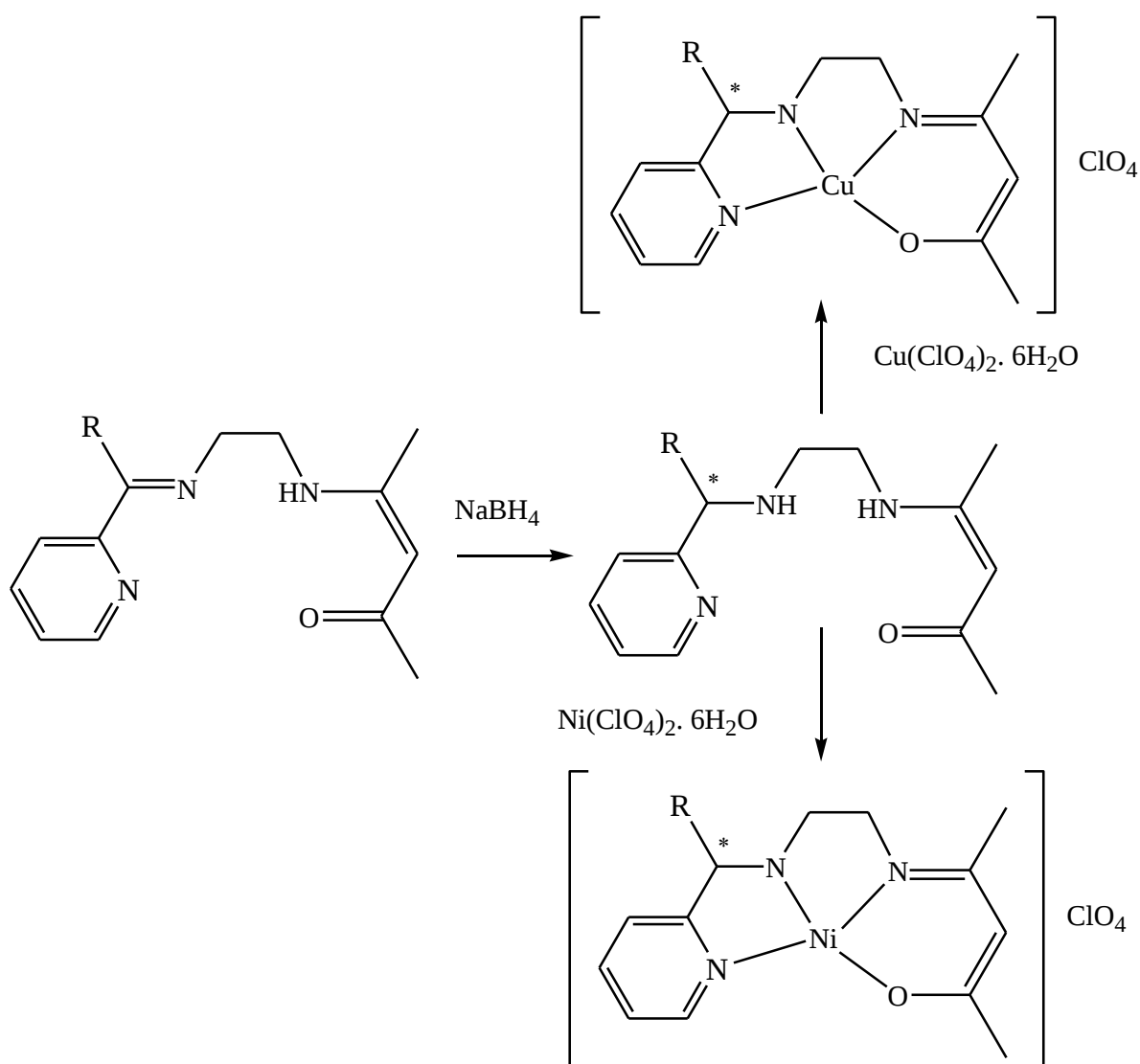


Schéma I.7: Formation des complexes de Cu(II) et de Ni(II).

La voltammétrie cyclique des deux complexes de Cu(II) (2 et 4) présentent à la fois deux couple redox irréversible (Cu(II)/Cu(I); Epc, -1,00 et -1,04 V) et (Cu(III)/Cu(II); Epa, +1.22 et +1.17 V) respectivement. Les espèces Cu(I) générés électrochimiquement pour les deux complexes sont instables et subissent une dismutation (**Figure I.6**) [13].

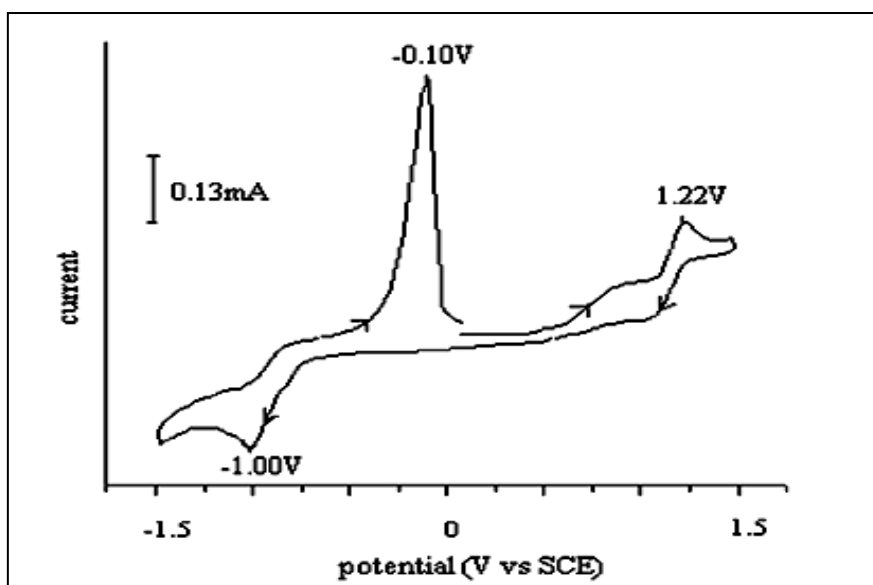


Figure I.6: Voltammogramme cyclique de complexe de cuivre (2) dans l'acétonitrile à vitesse de balayage de 100 mV/s).

Ángeles et al. [14] ont préparé une série de complexes de manganèse base de Schiff par condensation d'une diamine appropriée (1,2-diaminoéthane, le 1,2-diamino-2-méthylethane, 1,2-diamino-2,2-diméthyléthane, le 1,2-diphenylenediamine, le 1,3-diaminopropane, le 1,3-diamino-2,2-diméthylpropane) avec le 3-méthoxy-2-hydroxybenzaldéhyde et 3-éthoxy-2-hydroxybenzaldéhyde.

Les auteures ont procédé à l'étude cristallographique du ligand au pont benzène et son complexe de manganèse correspondant. La structure cristalline du complexe est représentée dans la figure I.7, celle-ci cristallise dans le système triclinique.

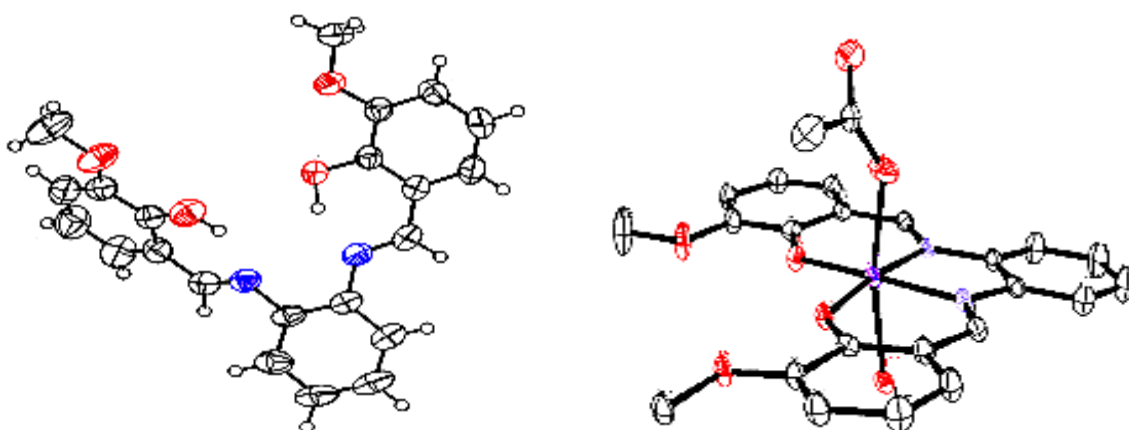


Figure I.7. Présentation ORTEP du ligand au pont benzène et son complexe de manganèse correspondant.

Les propriétés électrochimiques des complexes ont été suivies par voltammétrie cyclique dans le DMF. Les propriétés oxydoréductrices des complexes de manganèse(III) offrent des systèmes quasi-réversibles du couple rédox $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{II}}$ relatifs à la réduction du $\text{Mn}(\text{III}) \rightarrow \text{Mn}(\text{II})$ et à l'oxydation du $\text{Mn}(\text{II}) \rightarrow \text{Mn}(\text{III})$. Leur utilisation comme métalloenzymes [15]. Ces métalloenzymes facilitent une variété de réactions, y compris les réactions rédox (effectuée peroxydases). L'activité peroxydase des complexes a été suivie par l'oxydation de l'acide 2,2'-azino-bis(3-éthylbenzothiazoline)-6-sulfonique à un pH de 6,8 en solution aqueuse.

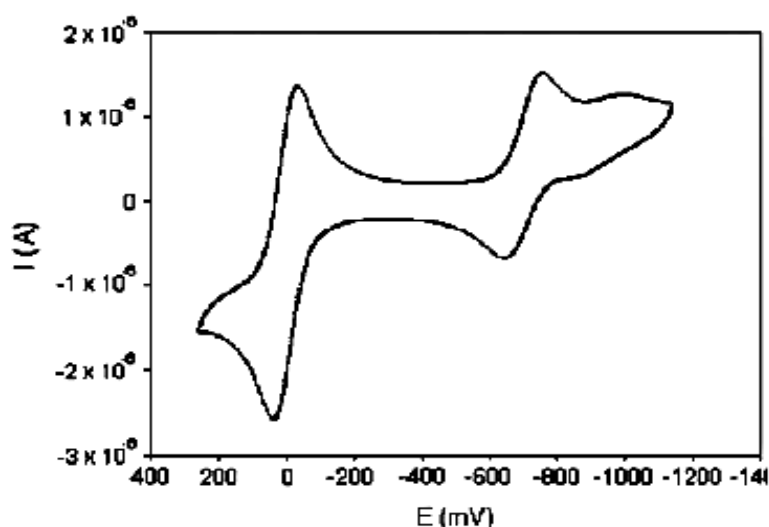
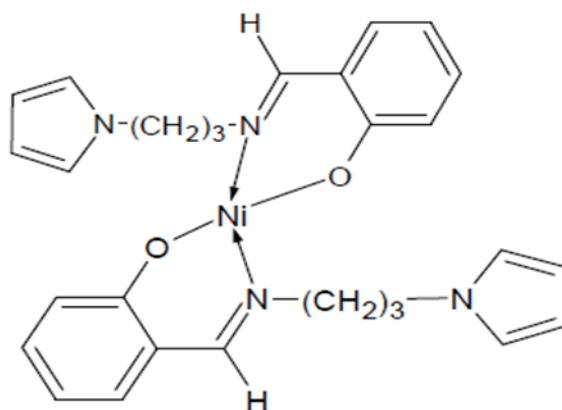


Figure 1.8: Voltammogramme cyclique du complexe de manganèse à vitesse de balayage de $0,2 \text{ Vs}^{-1}$, en utilisant du ferrocène comme référence.

En 1998, J. Losada et al. [15] ont préparé un complexe base de Schiff bidentate de nickel sur lequel est fixé un noyau pyrrolique (**Schéma I.8**). Ce monomère a été utilisé pour l'obtention des électrodes modifiées à base de polypyrrole qui ont été ensuite appliquées à l'électrooxydation du méthanol et de l'hydrazine.

Schéma I.8: Complexe de nickel NiL_2 .

Le travail réalisé par J. Losada et al. en 2000 [16] rapporte les propriétés électrochimiques, la synthèse et la polymérisation électrooxydative de plusieurs complexes de nickel(II) et de cuivre(II) avec N'-benzoylthiourées contenant des groupes pyrrole (Schéma I.8).

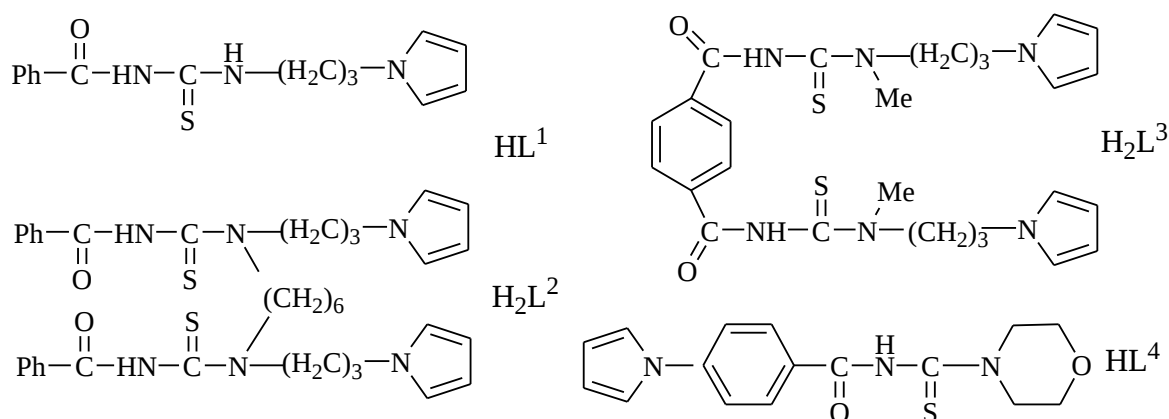


Figure I.9: Des ligands dérivés de N'-benzoylthiourées.

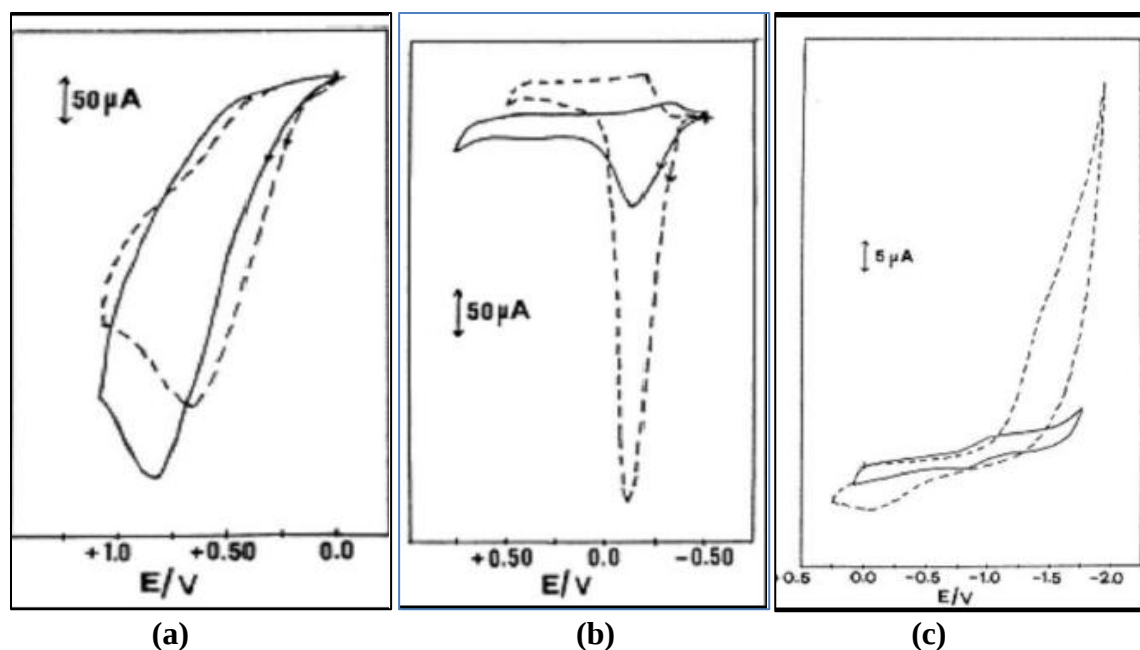


Figure I.10: (a) Voltammogrammes cycliques d'oxydation d'hydrazine $10^{-2}M$ dans une solution contenant du NaOH 0,1M ($v=100$ mV/s) sur carbone vitreux (—) et carbone vitreux modifiée par poly-[NiL₂] (----). (b) Voltammogrammes cycliques d'une électrode de platine(—) et Pt/poly-[NiL₂] (----). en présence de 0,1M NaOH + 0,5% méthanol ($v=100$ mV/s). (c) Voltammogrammes cycliques sous N₂ (—) et CO₂ (----) d'une électrode de platine modifiée par film de poly-[NiL₂], dans DMF+ 0,1M TBAP à 100 mV/s.

Un nouveau ligand base de Schiff a été préparé par condensation de méthyl-2{N- (2'-amino-éthane))-amino-1-cyclopentènedithiocarboxylate et le 3,5-di-*tert*-butyl-2-hydroxybenzaldéhyde, et leur complexes de cuivre et de nickel ont été synthétisé par Saeid Menati et al. [17], selon le schéma I.9 réactionnelle suivant :

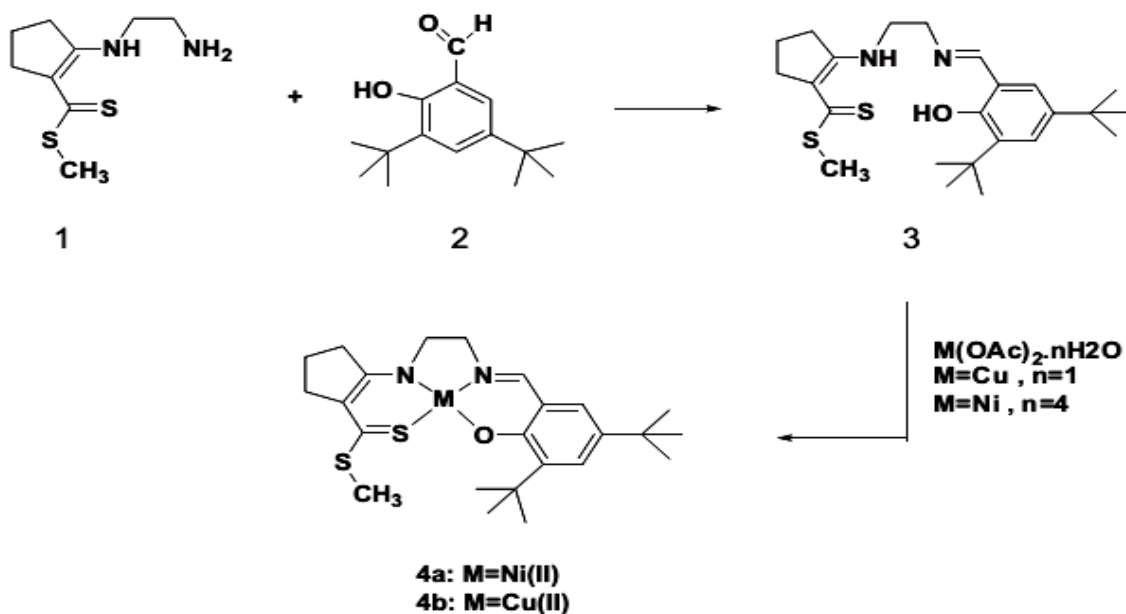


Schéma I.9: Les complexes bases de Schiff de Ni(II) et Cu(II).

Un voltammogramme cyclique de [Cu(cdditbutsalen)] sur l'électrode CV a été enregistré comme le montre la **figure I.11**. Un couple rédox réversible avec $E^0 = 0,19$ V par rapport à Ag | AgCl pour le complexe de cuivre a été observé.

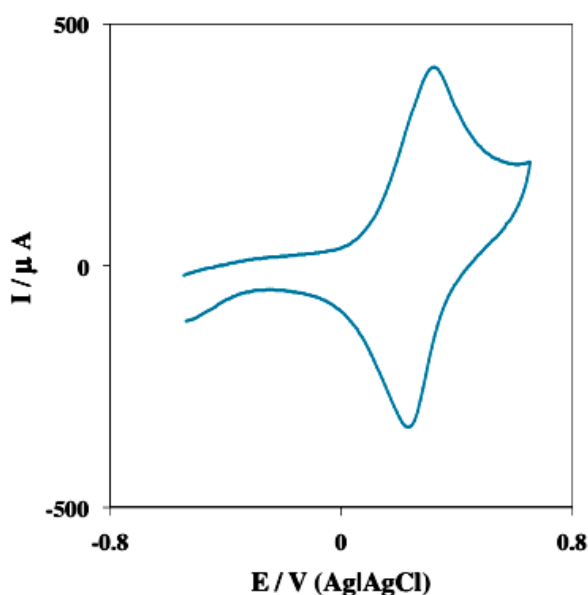


Figure I.11: Voltammétrie Cyclique de [Cu (cdditbutsalen)] sur le carbone vitreux à vitesse de balayage de 50 mV s^{-1} .

La synthèse d'un précurseur de pyrrole est la première étape de la préparation d'un macrocycle monosubstitué représenté dans le **Schéma I.10**. Le tosylate, un bon groupe partant

pour les réactions de substitution, a été choisi comme le groupe de terminaison de la chaîne alkyle de façon covalente à l'azote du noyau aromatique. La première étape dans la préparation de ce composé est la synthèse de l'alcool correspondant, N-(5-pentanol)pyrrole. Deux méthodes différentes ont été utilisées : (i) la réaction du 5-amino-1-pentanol sur le cis-2-butène-1,4-diol ; (ii) la réaction du 5-amino-1-pentanol sur 2,5-diméthoxytétrahydrofurane. L'alcool est ensuite tosylé par l'action du chlorure de toluène sulfonyle, dans la pyridine à 0°C. Le pyrrole modifié réagit pendant 2 h avec un grand excès de cyclam dans le DMF à 110°C. Même si le pyrrole tosylate est obtenu avec un rendement plus élevé suivant la première méthode (50%), la seconde approche (35%) est préférée, car le premier est un long processus [18].

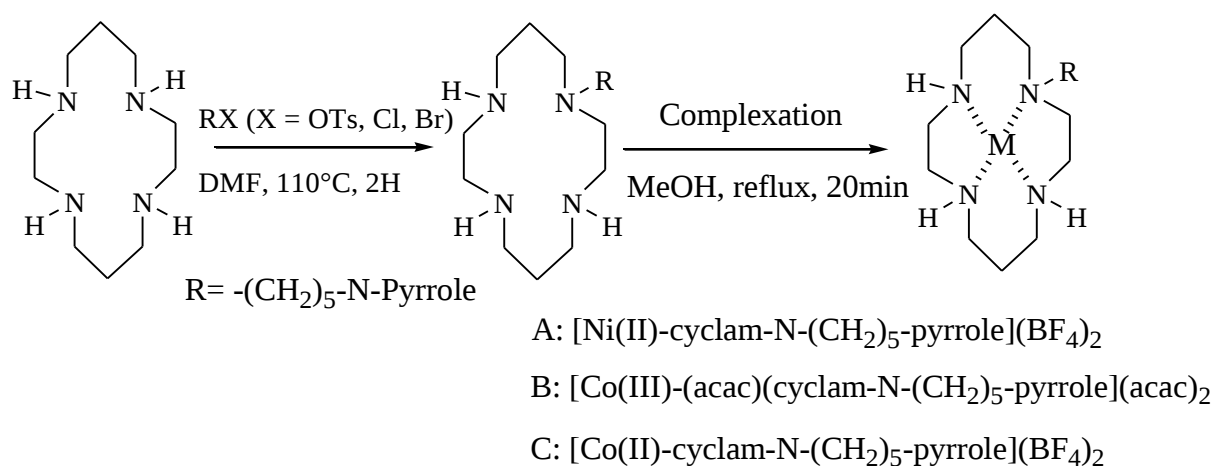


Schéma I.10: Synthèse des cyclams modifiés.

Après complexation du ligand avec les sels du nickel(II) ou du cobalt(II), les complexes ont été caractérisés par RMN¹H, diffraction des rayons-X, UV-Vis, IR-TF et l'analyse élémentaires et thermiques. L'utilisation de ce composé dans la préparation des électrodes modifiées est également décrite. La morphologie de la surface des films a été caractérisée par microscopie à force atomique (AFM). L'analyse de l'AFM a montré des dépôts globulaires voisins dans les conditions expérimentales. L'électropolymérisation de ces complexes par voltammétrie cyclique montre le système rédox de Ni(III)/Ni(II). Les électrodes de carbone vitreux modifiées par le complexe de cobalt sont électroactives pour la réduction électrocatalytique de dioxygène en milieu acide et à la réduction d'ions nitrate.

Erçag et al. [19] ont synthétisé et caractérisé un ligand préparé par la condensation d'une demi-unité d'aldéhyde, le 2-hydroxy-naphtaldéhyde avec le 3,4-diaminobenzophénone

et son complexe d'oxovanadium correspondant. Le schéma général de cette synthèse est illustré par le **schéma I.11** ci-après. Les deux réactifs se condensent dans le méthanol au reflux, un précipité se forme après 3 heures de réaction pour donner le ligand, le rendement de cette réaction est de 85 %.

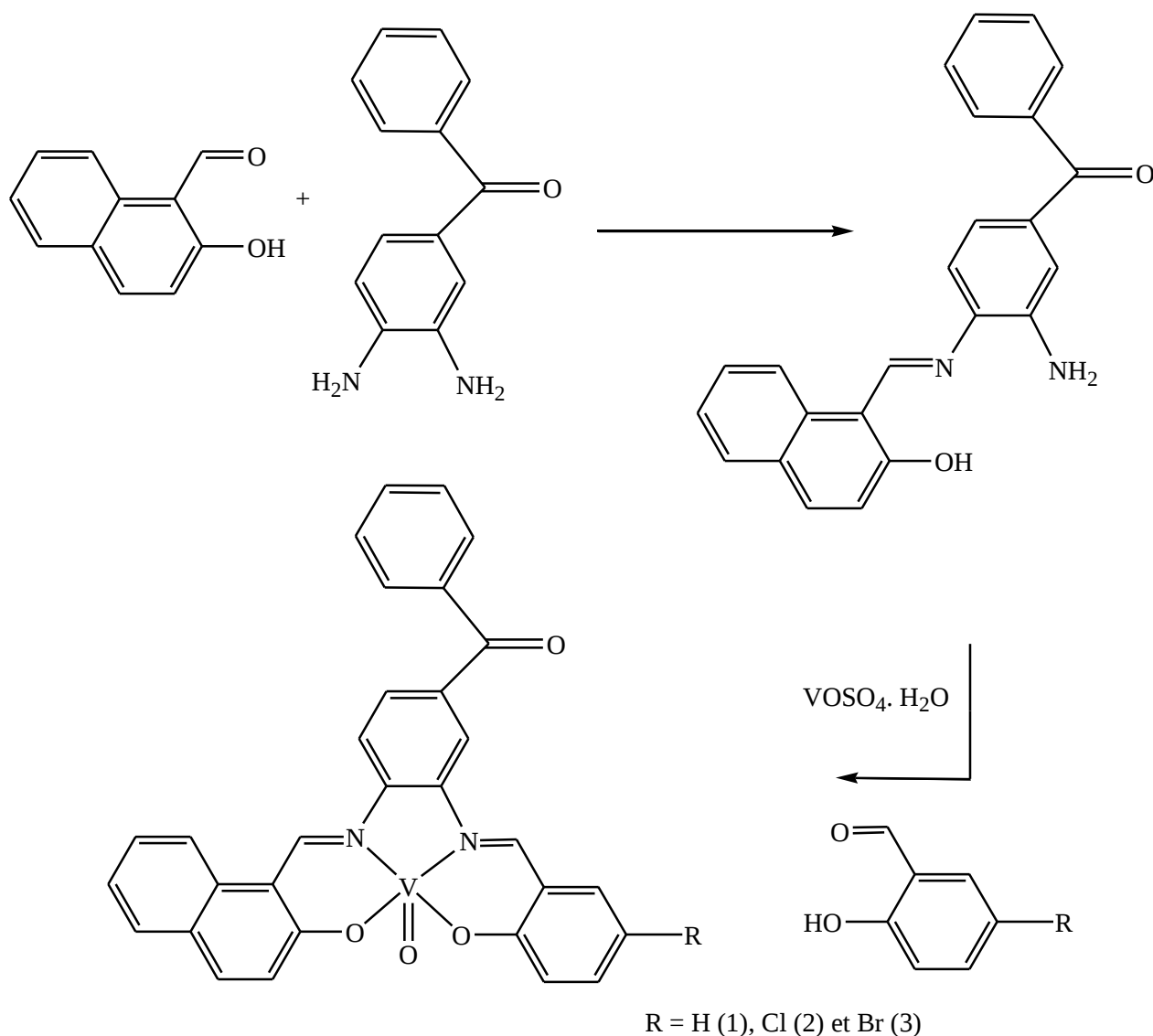


Schéma I.11: Réaction générale de synthèse du complexe d'oxovanadium.

L'étude électrochimique du complexe a pour objectif d'observer les effets de la substitution sur les propriétés redox du complexe de VO^{IV} . La voltammétrie cyclique a été réalisée dans le dichlorométhane CH_2Cl_2 et le diméthylesulfoxyde DMSO en présence du TBAP comme électrolyte support à la température ambiante.

Les complexes d'oxovanadium ont montrés un couple redox V^{IV}/V^V réversible au potentiel de demi-vague $E^{1/2}$ avoisinant les 0.70 V/ECS. Les rapports du courant de pic anodique sur le courant de pic cathodique I_{pa}/I_{pc} avoisinent l'unité à différentes vitesses de balayage, par contre les ligands montrent un comportement irréversible ($I_{pa}/I_{pc}=0.4$) à 100 mV/s avec un $\Delta E_p = |E_{pa} - E_{pc}|$ avoisinant les 80 mV.

En substituant le groupement salicyaldéhyde par le groupement hydroxynaphtaldéhyde, le processus redox subit un déplacement vers la potentiel positif, la présence de groupement Cl, Br ou OH sur le noyau salicyaldéhyde n'affecte pas la position du couple redox de V^{IV}/V^V .

S. Meghdadi et al. [20] ont synthétisé et caractérisé par analyse élémentaire et les méthodes spectroscopiques, une nouvelle base de Schiff non symétrique HL^1 , et ses complexes de cuivre (II) $[Cu_2L^1_2(OAc)_2]$ (1) et $[Cu_2L^2_2(N_3)_2] \cdot 2H_2O$ (2) avec HBacabza HBacabza = 3- (2-aminobenzylimino) -1-phénylbutane-1-one sous forme HL^1 et son isomère hydrolytiquement réarrangé 3- (2-aminométhylphényleneimino) -1-phénylbutane-1-one sous forme HL^2 . La réorganisation de HL^1 à HL^2 se produit dans un procédé d'hydrolyse-condensation ultérieure dans la réaction de HL^1 avec $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ et de NaN_3 comme présenté dans le Schéma réactionnelle **I.12** ci-dessous :

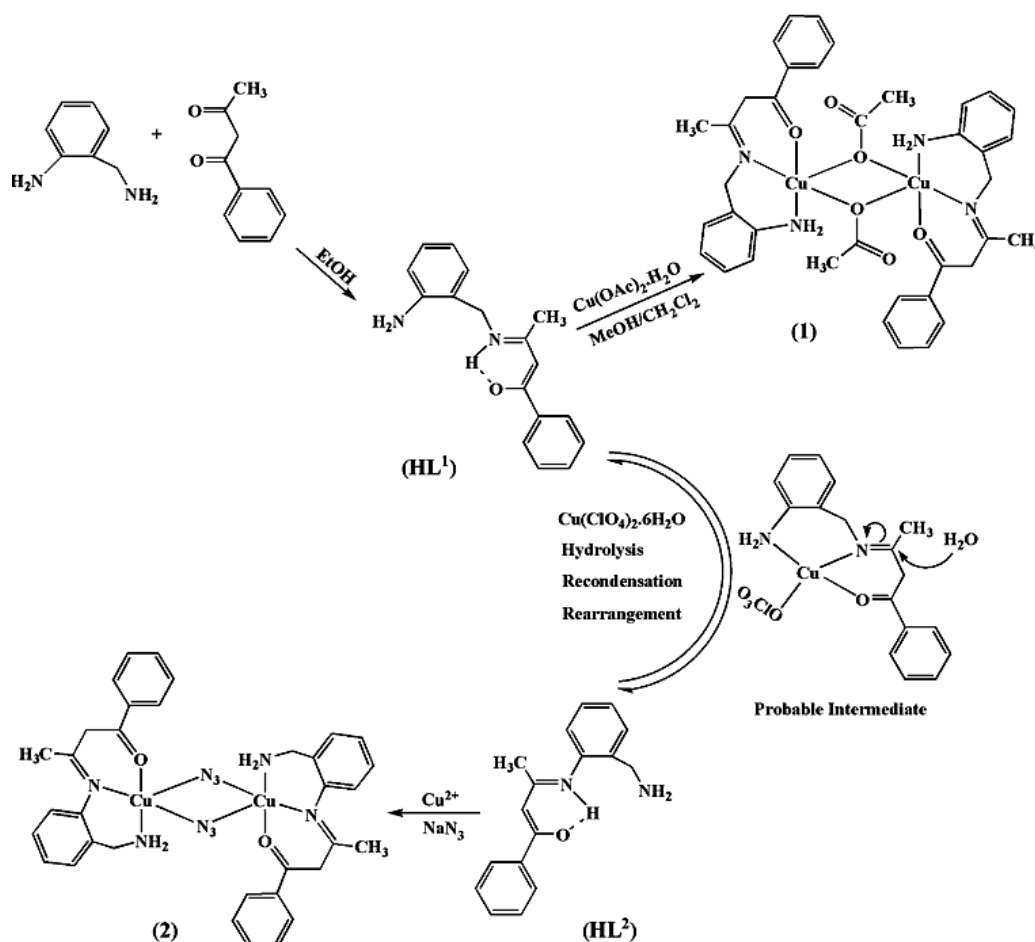


Schéma I.12: le ligand HBacabza (HL^1) non symétrique, le complexe d'acétate de cuivre (II), le complexe d'azoture de cuivre (II) et son isomère hydrolytiquement réarrangés.

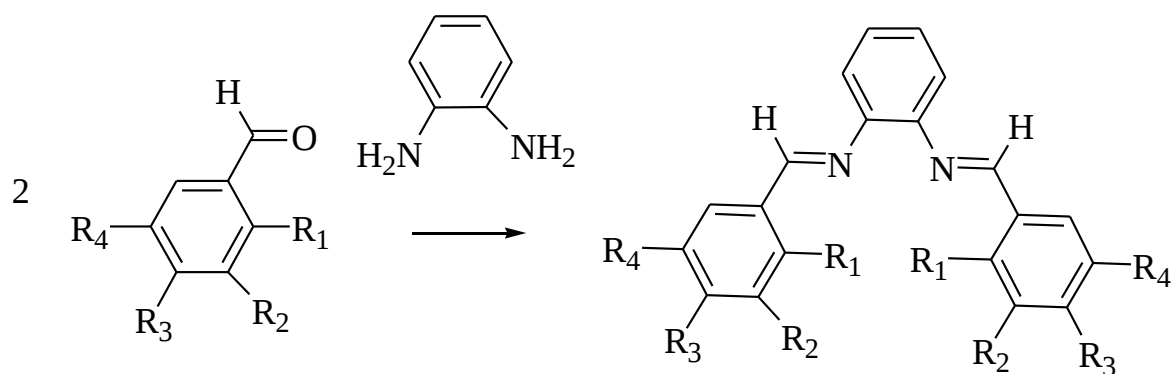
Les études de voltammétrie cyclique de ces complexes dans le N, N-diméthylformamide indiquent que le procédé de réduction correspondant à $Cu(II)/Cu(I)$ est électrochimiquement irréversible dans le complexe **1**, vraisemblablement en raison des changements structuraux au cours de la réaction d'oxydo-réduction, et quasi-réversible dans le complexe **2**.

I.4. APPLICATIONS A LA CATALYSE ÉLECTROCHIMIQUE

La catalyse est le phénomène de modification notable de la vitesse d'une réaction chimique par l'action d'une substance appelée catalyseur. La catalyse peut aussi avoir un effet sur la sélectivité d'une réaction chimique dans le cas de réactions concurrentes en favorisant la production d'un produit plutôt qu'un autre. D'un point de vue mécanistique, il existe plusieurs catégories de catalyseurs homogènes [21]. Par ailleurs, les résultats obtenus par voltammétrie cyclique peuvent présenter une bonne corrélation entre l'activité catalytique observée et l'approche et l'orientation du catalyseur vis-à-vis du substrat. Bien que l'électrocatalyse de réactions organiques ait été une des principales motivations dans le développement des électrodes modifiées. Les propriétés catalytiques des films sont le plus souvent caractérisées par les modifications dans les voltammogrammes qui en résultent particulièrement dans le cas des petites molécules comme la réduction des halogénures d'alkyle et l'oxydation des alcools.

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

M. Revenga-Parra et coll. [22] ont synthétisé différents ligands bases Schiff par action de 1,2-diaminobenzène sur des dérivés du salicylaldéhyde à savoir :



Ligands	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
H ₂ L ¹	OH	OH	H	H
H ₂ L ²	OH	H	H	OH
H ₂ L ³	H	OH	OH	H

Schéma I.13: Synthèse des isomères de dihydroxy Salophene (DH Salophen).

Ces ligands sont caractérisés par RMN du proton, analyse élémentaire, spectroscopie de masse et voltammétrie cyclique. Ils ont montré une activité catalytique très efficace pour les réactions d'oxydation de l'hydrazine.

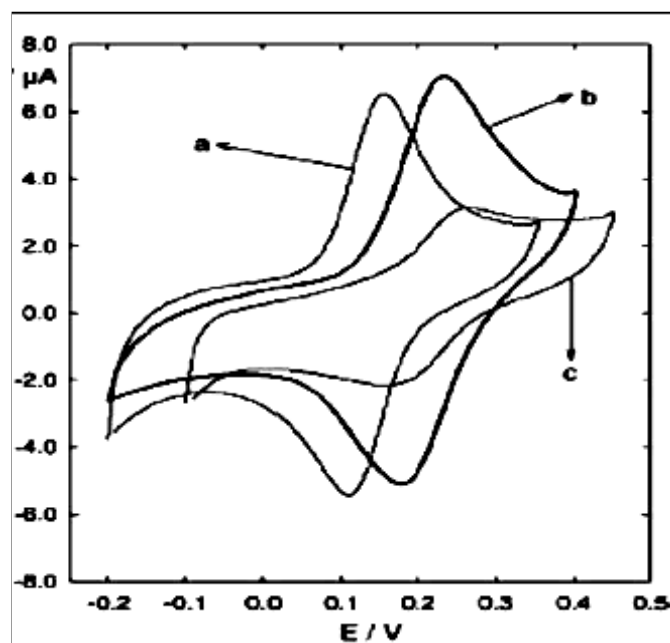


Figure I.12: Voltammogrammes cycliques d'une électrode de carbone vitreux modifiée par ligands tétradentates DHSalophen : a) 3,4-DHSalophen, b) 2,5- DHSalophen, c) 2,3-DHSalophen, dans une solution phosphate (0,1M, pH=7), $v=100\text{mV/s}$.

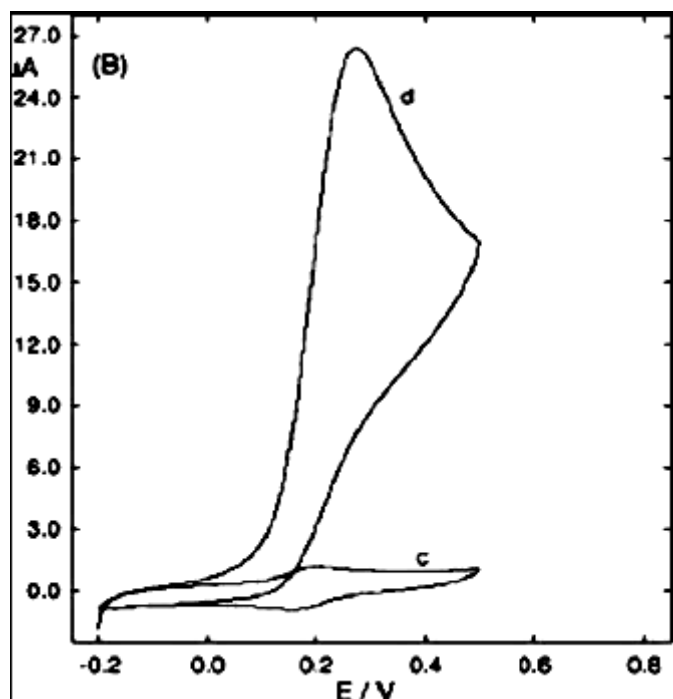


Figure I.13: Voltammogrammes cycliques d'une électrode de carbone vitreux modifiée par film de 3,4-DH Salophen dans une solution phosphate (0,1M, pH=7,5), en absence (c) et en présence (d) de 0,1 mM d'hydrazine à 25 mV/s.

En 2007, M.R. Parra et al. [23] ont effectué un travail sur la modification d'une électrode de carbone vitreux à l'aide d'un complexe de nickel: $\text{Ni}^{\text{II}}-(\text{N},\text{N}'\text{-bis}(2,5\text{-dihydroxybenzylidène})\text{-}1,2\text{-diamino benzène})$ [Ni(II)-DHS] (**Figure I.14**). Ce dernier est électropolymérisé dans un milieu basique NaOH (0,1M), le complexe formé présente une activité électrocatalytique forte vers l'oxydation du méthanol.

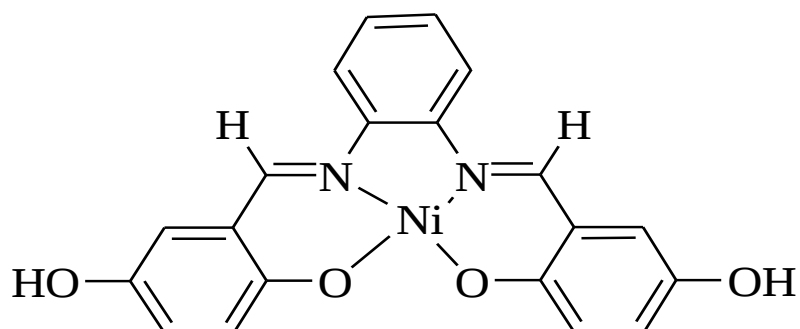


Figure I.14: Synthèse d'un complexe de nickel à base de *N,N'*-bis(2,5-dihydroxybenzylidène)-1,2-diamino benzène.

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

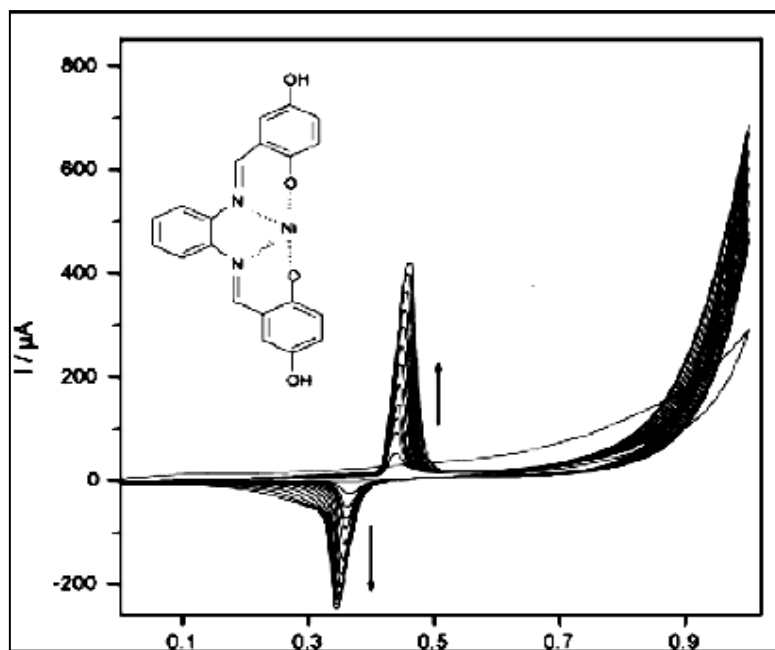


Figure I.15: *Electropolymérisation de $[\text{Ni(II)}-\text{DHSalophen}]^{2+}$ (0,1mM) sur carbone vitreux dans une solution aqueuse (0,1M NaOH) à 100mV/s.*

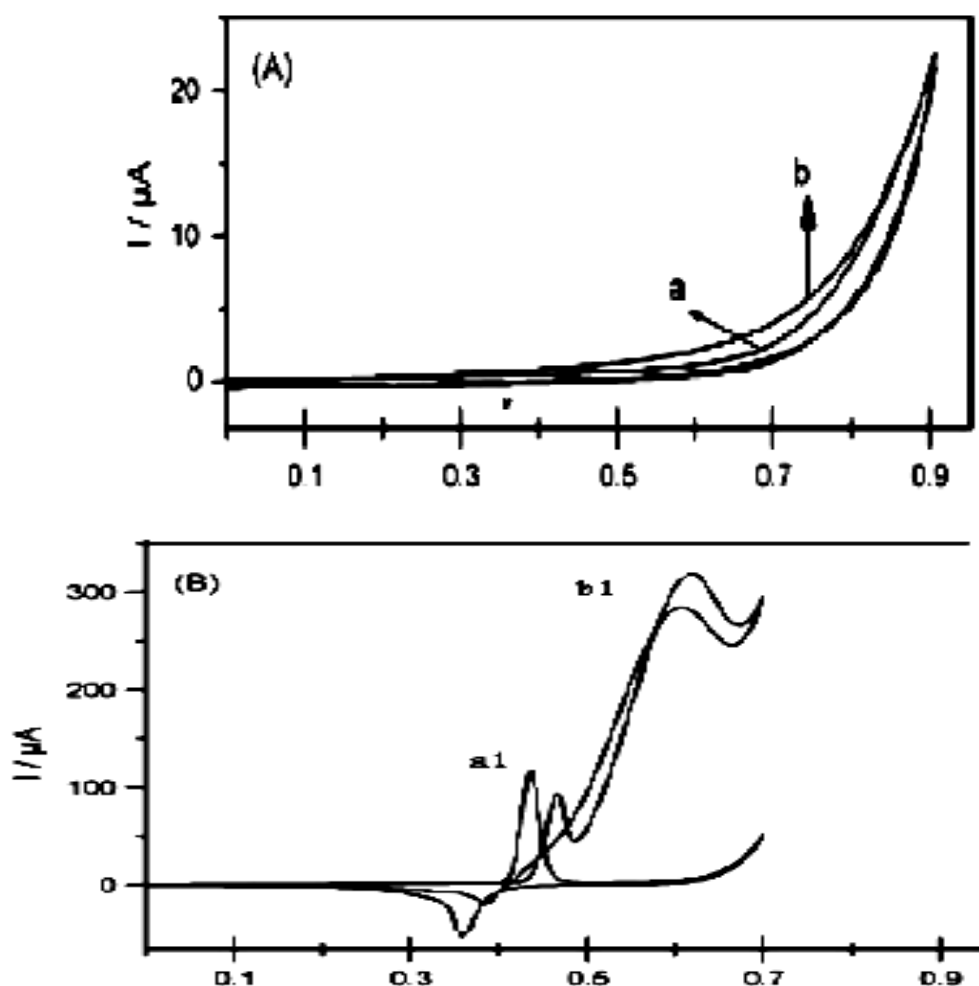


Figure I.16: (A) Voltammogrammes cycliques obtenu sur une électrode de carbone vitreux (CV) dans une solution aqueuse (NaOH 0,1M) (a) et en présence 0,1M de méthanol (b). (B) Voltampérogramme cyclique d'une électrode (CV) modifiée par $[Ni(II)-DHS]^{2+}$ (a1) et en présence 0,1M de méthanol (b1), $v= 20mV/s$.

A. Ourari et al. [24] ont préparé des nouvelles bases de Schiff non symétriques utilisant l'acide déhydroacétique et des diamines (éthylène diamine, 1,2-diaminopropane). Les complexes sont utilisés dans plusieurs applications comme la modification des différents substrats carbone vitreux, ITO, FTO pour former des polymères conducteurs. Ceci permet de construire des électrodes modifiées à partir de la structure moléculaire des complexes qui est donné ci-dessous

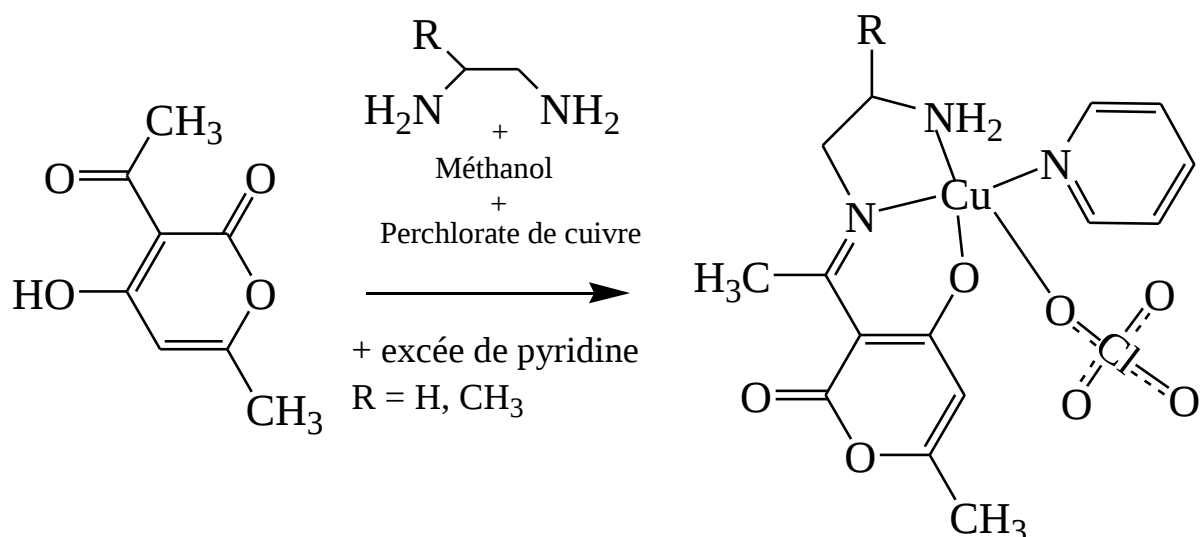


Schéma I.14: Schéma réactionnel de formation des complexes synthétisés par A. Ourari et al. [24].

Trois complexes bases de Schiff non symétriques dérivés de l'acide déhydroacétique ont été synthétisés et caractérisés par analyses spectrales IR, UV-Vis, AE et XPS. Les auteurs ont étudié l'électropolymérisation des complexes base de Schiff de cuivre et de nickel synthétisés.

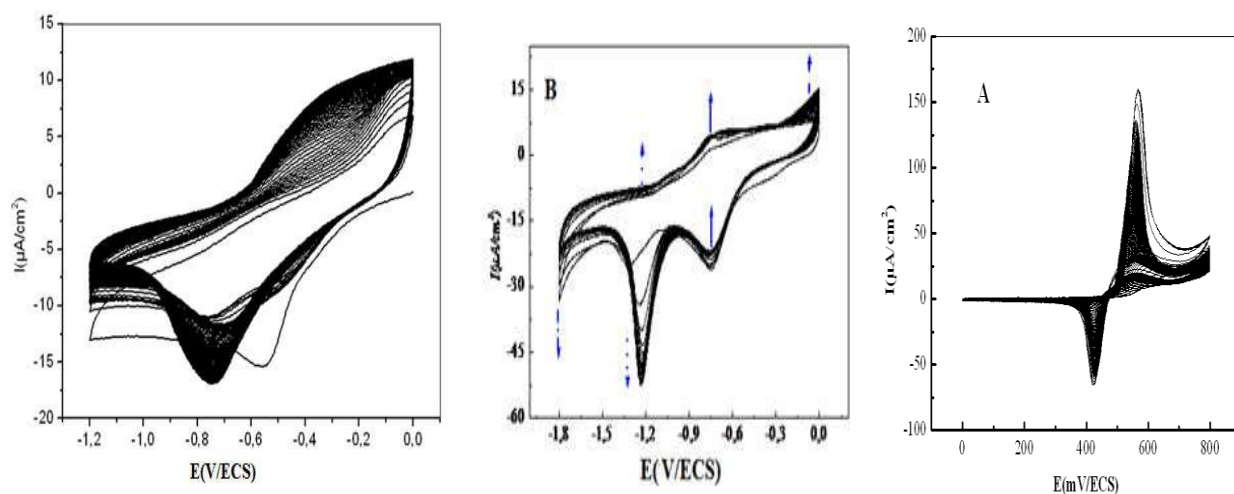


Figure I.17: Le Poly-[Cu(L₁)(ClO₄)], Poly-[Cu(L₂)(ClO₄)], Poly-[Ni(L₁)(ClO₄)], film obtenue sur l'électrode de carbone vitreux CV.

Les électrodes modifiées à partir des complexes de cuivre ainsi préparées par A. Ourari et al. sont révélées efficaces comme catalyseurs dans l'électroréduction des halocarbones comme le bromocyclopentane et l'iodobenzène alors que ceux du nickel ont été appliqués à l'oxydation des alcools comme le méthanol, l'éthanol et le 2-propanol.

A. Zouaoui et al. [25] ont préparé une électrode modifiée à base des microparticules de nickel ont été dispersées dans des films de polymères échangeurs d'anions enduits sur des électrodes de carbone par électropolymérisation oxydante d'un monomère pyrrole-alkylammonium. L'incorporation de nickel métallique dans des films polymères a été effectuée par électroréduction de polymère dans des électrolytes aqueux contenant des complexes nickel-oxalate. Le processus de dépôt de métal a été examiné par voltampérométrie. La microscopie électronique à balayage a montré une dispersion de particules métalliques avec des tailles allant de 700 à 1200 nm. L'hydrogénation électrocatalytique d'une variété de cyclohexanones et de cyclohexénones au niveau de ces matériaux d'électrode a été réalisée avec de bons rendements en courant et en produit.

S. O. Yaman et al. [26] ont synthétiser un complexe de nickel avec le ligand N,N'-bis(3,5-di-tertbutylsalicylidène)poly-méthylènediamines, l'étude électrochimique a montré la présence de deux états d'oxydation de nickel (I) et (III). Ces deux états jouent un rôle très important dans les réactions d'hydrogénation et plusieurs réactions catalytiques rédox.

I.4. CONCLUSION

Cette étude bibliographique permet d'illustrer l'importance des complexes bases de Schiff des métaux de transition. Il est à noter que la littérature est plus riche par les complexes métaux de transition-bases de Schiff symétriques que leurs homologues non symétriques, avec leurs diverses applications.

L'intérêt de la synthèse des ligands type base de Schiff et leurs complexes de métaux de transition en catalyse homogène ou hétérogène, est principalement dû à leurs applications dans l'oxydation d'oléfines, les réactions d'époxydation, la réduction des halocarbones et aussi l'oxydation des alcools. La stabilité et l'efficacité catalytique offrent à ces composés des applications potentielles, ce qui fait que leur synthèse ne cesse de s'accroître.

Bibliographie

- [1] A.F. Diaz, K.K. Nanazawa et G.P. Gardini, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1979. 635.
- [2] P. Pfeiffer, E. Buchholz, O. Bauer, J. Pract. Chem, 1931, 129, 163.

- [3] These F.Z. Chiboub Fellah, 2008, P 15.
- [4] M. Amirasr, F. Fadaee, K. Mereiter, *Inorg. Chim. Acta*, 2011, 371, 6.
- [5] F.M. Morad, M.M.E. Ajaily, S. Ben Gweirif, *J. Sci. Appl.*, 2007, 1, 72.
- [6] A. Pui, I. Berdan, I. Morgenstern-Badarau, A. Gref, M. Perrée-Fauvet, *Inorg. Chem. Acta*, 2001, 320, 197.
- [7] H.C.S. Kumar, B.R. Bhat, B.J. Rudresha, R. Ravindra, R. Philip. *Chem. Phy. Let*, 2010, 494, 95.
- [8] T.N. Mandal, S. Roy, A.K. Barik, S. Gupta, R.J. Butcher et S.K. Kar, *Polyhedron*, 2008, 27, 3267.
- [9] C.R. Bhattacharjee, P. Goswami, P. Mondal, *Inorg. Chim. Acta*, 2012, 387, 86.
- [10] S. Banerjee, J. Gangopadhyay, C. Lu, Jiu-Tong Chen, and A. Ghosh, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2004, 2533.
- [11] A. Ramachanderaiah, P. Nageswararao et M. Ramaiah, *Ind. J. Chem.*, 1989, 28, 309.
- [12] J. Tong, Y. Zhang, Z. Li et C. Xia, *J. Mol. Cataly. A: Chem.*, 2006, 249, 47.
- [13] A. Biswas, M.G.B. Drew, A. Ghosh, *Polyhedron*, 2010, 29, 1029.
- [14] V.F.M. Ángeles, R.M.M. Bermejo, F.G. Isabel, G.R. Gustavo, R.D.M. Jesús, M. Maneiro, *J. Inorg. Biochem.*, 2011, 105, 1538.
- [15] J. Losada, I. Del Peso et L. Beyer, *J. Electroanal. Chem*, 1998, 447, 147.
- [16] J. Losada, I. del Peso, L. Beyer. *Inorg. Chem. Acta*, 2001, 321, 107.
- [17] S.S. Menati, A. Azadbakht, A. Taeb, A. Kakanejadifard, H. R. Khavasi, *Spectrochim. Acta Part A*, 2012, 97, 1033.
- [18] E. Simon, E. Sablé, H. Handel, M. L'Her, *Electrochim. Acta*, 1999, 45, 855.
- [19] A. Erçağ, M. Şahin, A. Koca, *Coordination Chem.*, 2013, 66, 1635.
- [20] S. Meghdadi, K. Mereiter, V. Langer, A. Amiri, R.S. Erami, A.A. Massoud, M. Amirasr, *Inorg. Chim. Acta*, 2012, 385, 31.
- [21] A. Deronzier, J.C. Moutet, *Acc. Chem. Res*, 1989, 22, 249.
- [22] M.R. -Parra, E. Lorenzo et F. Pariente, *Sens. Actuators*, 2005, B107, 678.
- [23] M. R.-Parra, E. Lorenzo, F. Pariente, *Sens. Actuators*, 2008, B130, 730.
- [24] A. Ourari, W. Derafa, D. Aggoun, *RSC Adv.*, 2015, 5, 82894.
- [25] A. Zouaoui, O. Stéphane et A. Ourari, *Electro. Acta*, 2000, 46, 49.
- [26] S. O.-Yaman, V. T. Kasumov et A. M. Onal, *Polyhedron*, 2005, 24, 1821.

CHAPITRE II:

Synthèse et Caractérisation des Complexes Base de Schiff Non Symétriques de Cu(II) et de Ni(II)

II.1. INTRODUCTION

Les complexes bases de Schiff ont été connus depuis longtemps [1]. Une base de Schiff est formée avec une condensation d'une amine primaire avec une cétone ou un aldéhyde. Cette réaction conduit à la formation d'une fonction imine caractérisant la base de Schiff. Dans ce chapitre nous présentons la synthèse des complexes de cuivre et de nickel bases de Schiff. La formation de ces complexes symétriques est assez facile [2-4], cependant l'objectif principal de notre travail est la synthèse des complexes bases de Schiff non symétriques de cuivre et de nickel. L'obtention de ces complexes nécessite la synthèse de demi-unité ligand ou demi-unité complexe, la synthèse de cette dernière est comptée sur l'effet template. Il faut noter que la formation de ces complexes est liée à l'intervention d'un ligand monodenté (pyridine) et de respecter un mode opératoire très précis qui respecte l'ordre des réactifs [5].

Le travail décrit ci-après a pour but essentiel l'obtention des complexes bases de Schiff non symétriques de cuivre et de nickel, nous nous sommes inspirés des travaux de A. Ourari et coll. [6-8]. Ces complexes non symétriques sont obtenus par effet Template, ils sont formés en ajoutant à des quantités équimolaires d'un sel métallique (1 mmole) avec une demi unité ligand (le 2-hydroxy-1-naphtaldéhyde, l'acétyl pyridine) avec un excès de pyridine puis une mmole d'une diamine, préalablement dissoute dans le méthanol ou l'éthanol absolue, est additionnée au mélange réactionnel.

II.2. SYNTHÈSE DES COMPLEXES BASE DE SCHIFF DE CUIVRE ET DE NICKEL

II.2.1. Synthèse des complexes de cuivre : $\text{Cu}(\text{L}_1)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$ et $\text{Cu}(\text{L}_2)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$

La synthèse des complexes de cuivre a été réalisée par une réaction chimique, comme le montre le schéma II.1. Ces complexes ont été obtenus en mélangeant des quantités équimolaires de 2-hydroxy-1-naphtaldéhyde 0,172 g (1 mmol) avec un sel cuivrique (chlorure de cuivre di-hydraté 0,206 g (1 mmol) dans une solution de méthanol (10 ml). A ce mélange on a ajouté un excès de pyridine 0,158 g (2 mmol,) puis 0,060 g (1 mmol) de 1,2-éthylène diamine ou 0,075g de 1,2-propylènediamine a été dissous de la même manière dans le même milieu. Après deux heures de réaction, un précipité bleu a été observé et récupéré par filtration. Il a été purifié par des nettoyages successifs avec du méthanol et de l'éther di-

éthylque refroidi et lavé pour la deuxième fois avec de l'acétonitrile puis séché sur du CaCl_2 en donnant des bons rendements.

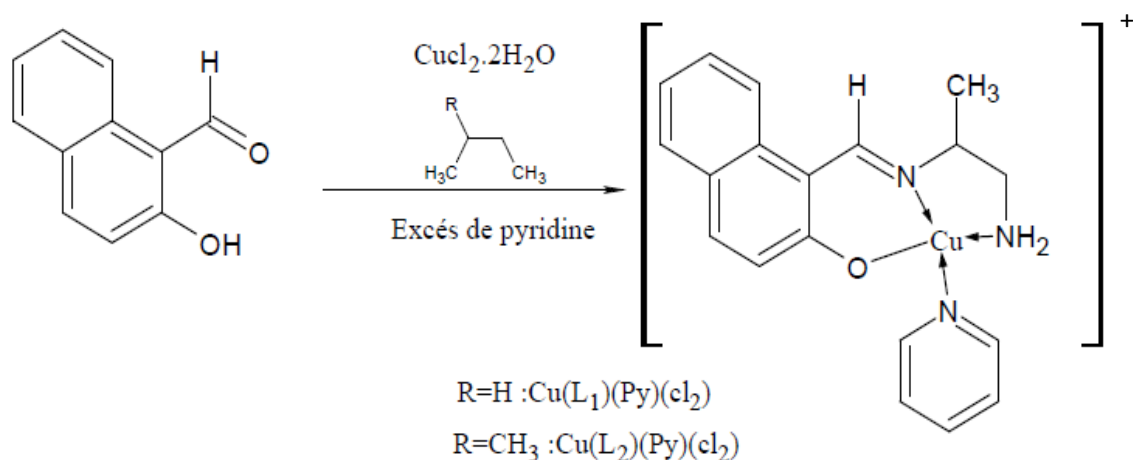


Schéma II.1: Réaction de synthèse des complexes base de Schiff de $\text{Cu}(\text{L}_1)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$, $\text{Cu}(\text{L}_2)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$.

II.2.2. Synthèse du complexe $\text{Cu}(\text{ED})(\text{Py})_2(\text{ClO}_4)_2$

Le composé a été obtenu lors du mélange de 2-hydroxy-6-[3-(1H-pyrrol-1-yl)propoxy]acétophénone et le perchlorate de cuivre hexahydraté ($\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) dans une solution de méthanol puis en ajoutant un excès de pyridine ensuite l'éthylène diamine. Ce travail a été consacré sur la synthèse de demi-unités pour la préparation d'une base de Schiff non symétrique [9]. Les produits résultants sont un complexe symétrique (1) et un complexe base de Schiff symétrique (2) qui n'était pas attendu. Ainsi, il semble que la formation préférentielle d'un complexe de cuivre inattendu est probablement due à l'absence de réchauffement du mélange lors de la première étape ou à l'affinité plus élevée, l'ion cuivre vers les amines précédemment [10]. Ceci est conforme à l'effet donneur élevé de ces deux amines, tel qu'il est indiqué dans l'étude de la synthèse de composés de coordination à l'aide d'amines aliphatiques [11] et d'amines aromatiques telles que les ligands bipyridine [12].

Nous présentons ici la synthèse du composé à partir de mode opératoire suivant:

0,259 g (1 mmol) de 2-hydroxy-6-[3-(1H-pyrrol-1-yl)propoxy]acétophénone et 0,373 g (1 mmol) de perchlorate de cuivre hexahydraté et un excès de pyridine ont été dissous dans 12 ml de méthanol. Cette solution a été placée dans ballon à trois cols. Dans une solution de méthanol (8 ml) contenant 0,60 g (1 mmol) de l'éthylène diamine. Ce mélange a été maintenu sous atmosphère d'azote pendant 2 heures. Un précipité mauve a été observé et récupéré par

filtration, abondamment lavé avec du méthanol et les cristaux appropriés étaient obtenue par évaporation lente du filtrat.

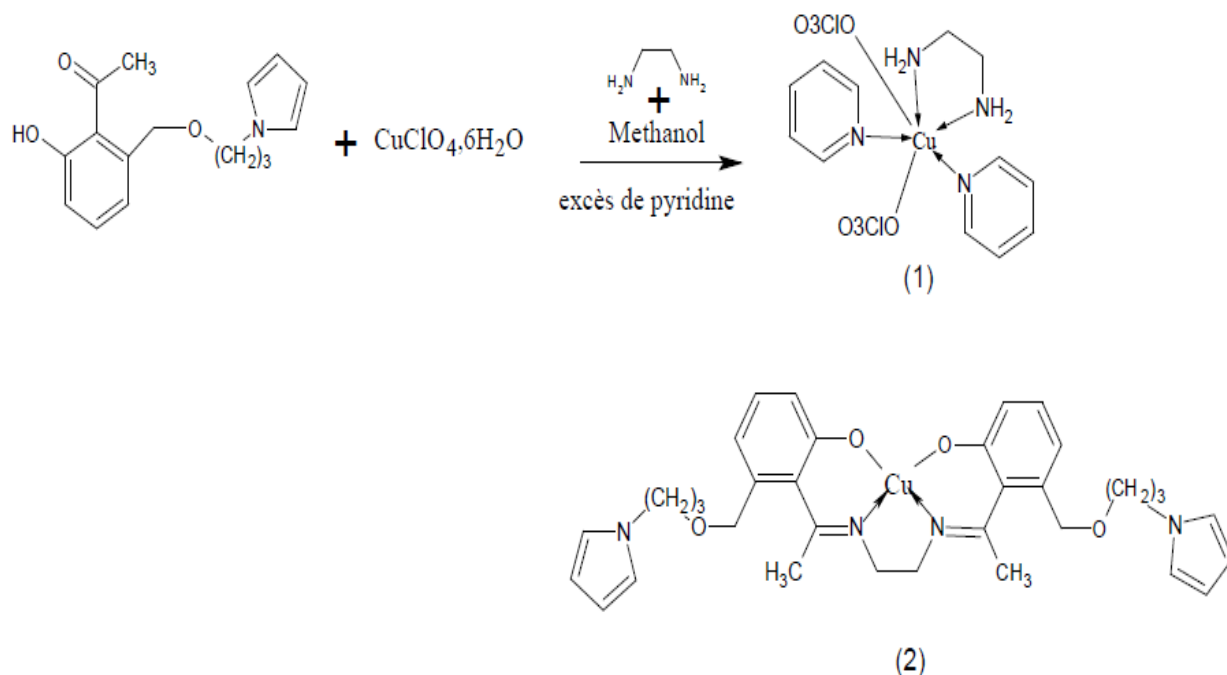


Schéma II.2: Réaction de formation des deux complexes symétriques de $\text{Cu(ED)(Py)}_2(\text{ClO}_4)_2$ (1) et Cu(II)L (2).

II.2.3. Synthèse du complexe $\text{Ni(L}_3\text{)(Py)(Cl}_2\text{)}$

Ce complexe de nickel a été préparé de la même manière que celle utilisée pour les complexes de cuivre en mélangeant 1 mmole d'acétylpyridine (121.14 mg) et 1 mmole de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (235 mg) dissoutes dans 10 ml de méthanol. Puis, 2 mmole de pyridine (158 mg) et 1 mmole de diamine (éthylènediamine) (60 mg). Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation magnétique et à température ambiante pendant deux heures. Ensuite, le mélange est abandonné pendant deux semaines nécessaires pour la formation de produit marron visqueux. Ce dernier est lavé par l'éthanol et recristallisé dans l'éthanol/éther. Ainsi, le rendement obtenu est de 40 %.

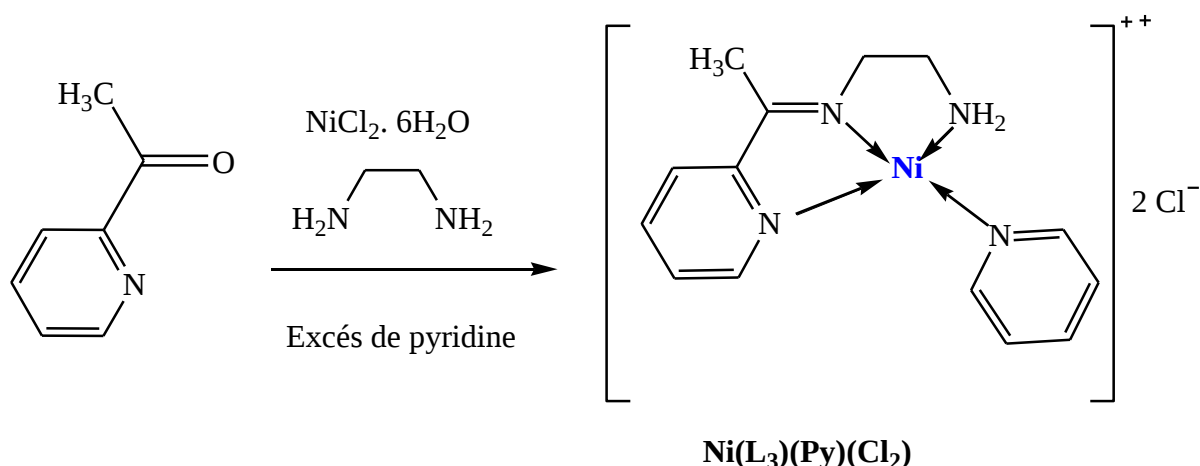


Schéma II.3: Réaction de formation de complexe base de Schiff Ni(L₃)(Py)(Cl₂).

II.2.4. Analyse physicochimique des complexes synthétisés

La pureté des complexes synthétisés a été contrôlée par chromatographie sur couche mince (CCM) en utilisant le dichlorométhane/éthanol de rapport (9/1) comme éluant, on a dans ce cas obtenu des facteurs de rétention, $R_f = 0.65, 0.62, 0.55$ et 0.30 des complexes **Cu(L₁)(Py)(Cl₂)**, **Cu(L₂)(Py)(Cl₂)**, **Cu(ED)(Py)₂(ClO₄)₂** et **Ni(L₃)(Py)(Cl₂)**, respectivement. Nous remarquons que les températures de fusion des complexes dépassent $260\text{ }^{\circ}\text{C}$, ce qui confirme la stabilité des structures de nos complexes. Par conséquent, on peut dire qu'ils sont tout stables à la température ambiante et peuvent être stockés pendant une longue période. De même, les valeurs expérimentales observées de l'analyse élémentaire CHN sont en accord avec les valeurs théoriques. On note la présence de cinq molécules d'eau et une molécule d'acétonitrile dans le complexe de **Cu(L₁)(Py)(Cl₂)**, la présence de deux molécules d'acétonitrile et trois molécules d'eau dans le complexe de **Cu(L₂)(Py)(Cl₂)**. Dans le cas du complexe **Ni(L₃)(Py)(Cl₂)**, on note la présence d'une molécule de méthanol et deux molécules d'eau.

Les principales caractéristiques physico-chimiques de ces complexes base de Schiff sont données dans le **tableau II.1** ci-dessous.

Tableau II.1: Caractéristiques physico-chimiques des complexes.

Complexes	Couleur	Rdt* %	Rf**	Pf*** °C	Analyse élémentaire Obt. (Cal.) %		
					C	H	N
Cu (L₁)(Py)(Cl₂) (C ₁₈ H ₁₉ N ₃ OCl ₂ Cu).CH ₃ CN. 5H ₂ O	Poudre vert	80	0.65	>260	43.00 (43.04)	5.09 (5.56)	10.70 (10.04)
Cu (L₂) (Py) (Cl₂) (C ₁₉ H ₂₁ N ₃ OCl ₂ Cu).2CH ₃ CN .3H ₂ O	Poudre vert	73	0.62	>260	43.80 (43.67)	5.26 (5.71)	12.26 (12.13)
Ni(L₃)(Py)(Cl₂) (C ₁₄ H ₁₈ N ₄ Cl ₂ Ni). CH ₃ OH. 2H ₂ O	Poudre marron	40	0.30	>260	41.67 (41.00)	5.88 (5.91)	12.06 (12.75)

* Rdt : Rendement = (La masse pratique) / (La masse théorique)*100

** Rf : rapport frontale = (Hauteur de tache) / (Hauteur du front du solvant).

*** Pf : Point de fusion.

II.3. CARACTERISATION SPECTROSCOPIQUE DES COMPLEXES SYNTHETISES

II.3.1. La spectrophotométrie ultraviolet visible (UV-Vis)

Les spectres électroniques des complexes synthétisés enregistrés en solution dans le diméthylsulfoxyde (DMSO) (Figures II.1, II.2 et II.3) et dans le domaine 200-800 nm présentent les bandes suivantes:

II.3.1.1. Spectres UV-Vis des complexes Cu(L₁)(Py)(Cl₂) et Cu(L₂)(Py)(Cl₂)

Les spectres électroniques enregistrés dans le DMSO, affichent les caractéristiques les plus importantes entre 250 et 400 nm (Figure II.1). La bande d'absorption intense observée à 314 nm pour **Cu(L₁)(Py)(Cl₂)** est attribuable aux transitions (n-π*) de groupement azométhine (CH=N) [15]. Les bandes faible vers 389 nm pour **Cu(L₁)(Py)(Cl₂)** (Figure II.1A) et vers 382 nm pour **Cu(L₂)(Py)(Cl₂)** (Figure II.1B) peuvent être attribuées à un transfert de charge entre le ligand et le métal (L/M) [16]. Les transitions électroniques, sous forme d'épaulements observés dans la région visible entre 500 et 800 nm pour les deux

complexes ont été attribuées aux faibles transitions d-d et expriment le fait que l'atome de cuivre est bien coordonné au ligand [17].

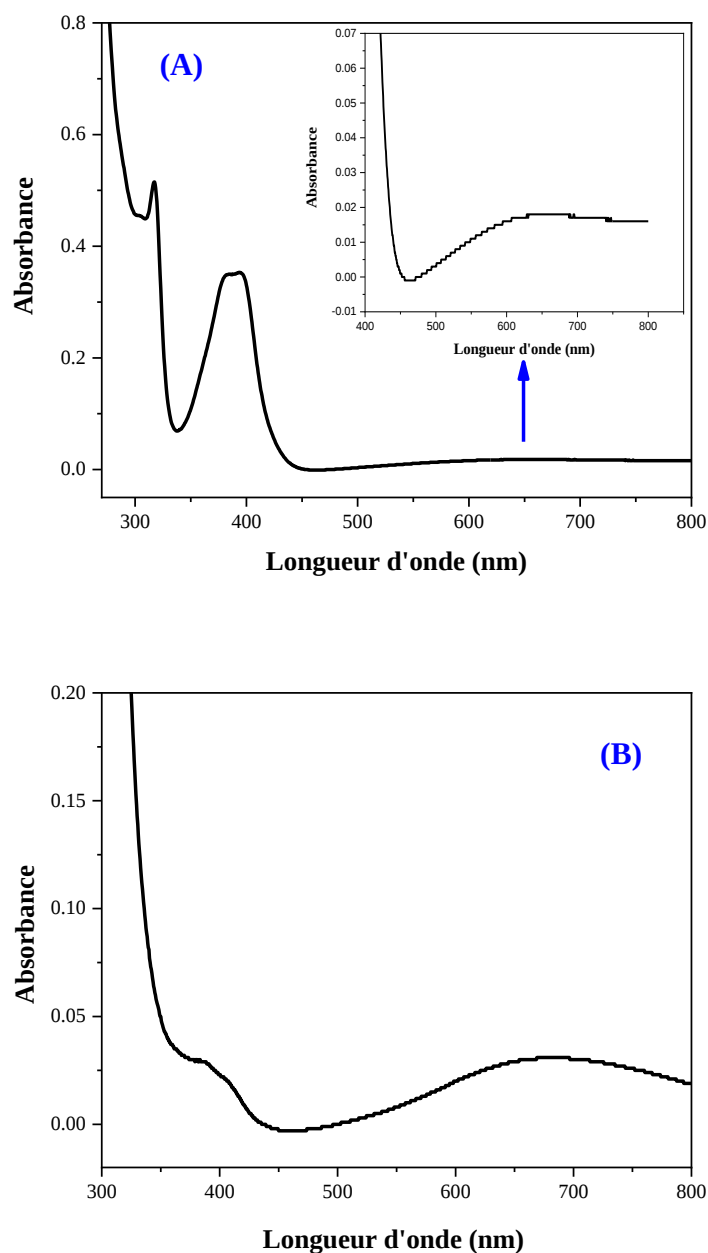


Figure II.1: Spectres UV-Visibles des deux complexes $\text{Cu}(\text{L}_1)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$ (A) et $\text{Cu}(\text{L}_2)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$ (B).

II.3.1.2. Spectre UV-Vis du complexe $\text{Cu}(\text{ED})(\text{Py}_2)(\text{ClO}_4)_2$

Concernant le complexe $\text{Cu}(\text{ED})(\text{Py}_2)(\text{ClO}_4)_2$, une bande d'absorption intense a été observée à 290 nm résultant des transitions électroniques de type $\pi - \pi^*$ caractérisant la double liaison C=C du système aromatique. La transition électronique observée dans la

région visible autour de 560 nm a été attribuée aux faibles transitions d-d. Le spectre électronique de ce complexe est donné ci- dessous:

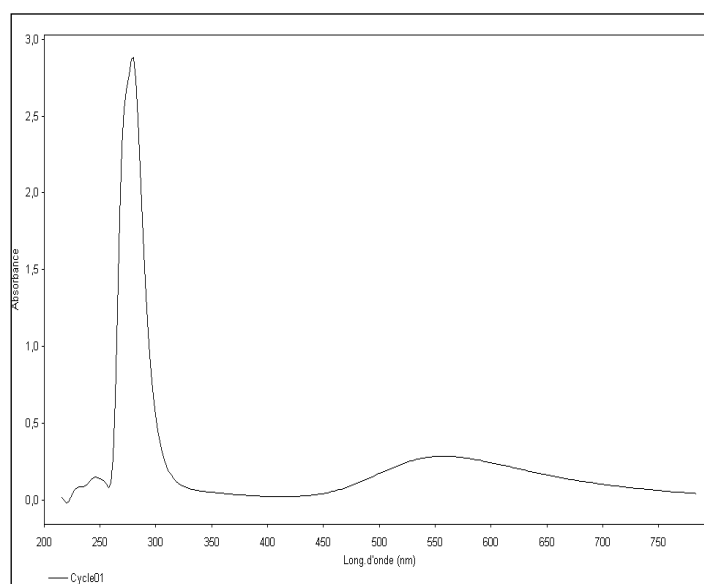


Figure II.2: Spectre UV-Visible de complexe $\text{Cu(ED)(Py}_2\text{)(ClO}_4\text{)}_2$ synthétisé.

II.3.1.3. Spectre UV-Vis du complexe $\text{Ni(L}_3\text{)(Py)(Cl}_2\text{)}$

Le spectre électronique UV-visible de ce complexe présente une bande caractéristique à la longueur d'onde $\lambda_{\text{max1}} = 280$ nm d'une absorbance de 1.39. Cette bande est attribuée, aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ ($\text{C}=\text{C}$). Une deuxième bande caractéristique à la longueur d'onde $\lambda_{\text{max2}} = 310$ nm due aux transitions $n \rightarrow \pi^*$ de la fonction $\text{C}=\text{N}$. Un transfert de charge ligand (TCLM) a été observé à 435 nm. La transition électronique observée à 565 nm a été attribuée aux faibles transitions d-d.

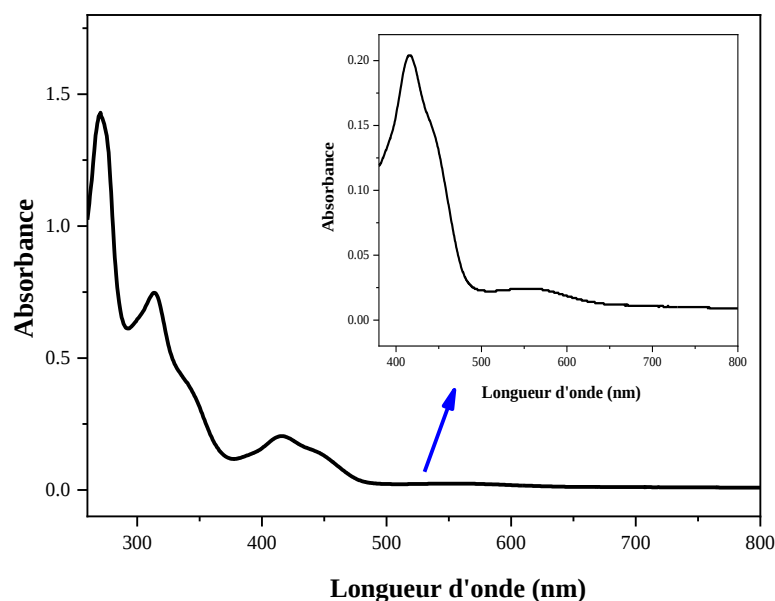


Figure II.3: Spectre UV-Visible de complexe $Ni(L_3)(Py)(Cl_2)$ synthétisé.

II.3.2. La spectroscopie infrarouge

Les spectres IR des composés synthétisés ont été enregistrés à l'état solide sous forme de pastille dans le KBr. Le but principal d'utilisation de la spectroscopie IR est d'identifier les groupements fonctionnels, ainsi que certaines bandes caractéristiques. Les spectres IR fournissent des informations précieuses concernant la nature du groupe fonctionnel lié à l'atome de métal.

II.3.2. 1. Spectre infrarouge de $Cu(L_1)(Py)(Cl_2)$

Le spectre IR du complexe de cuivre montre une bande d'absorption forte de groupement azométhine $\nu(C=N)$ à 1620 cm^{-1} [18]. Les bandes d'absorption à 3417 et 3465 cm^{-1} sont attribuées à la vibration $\nu(NH_2)$ [19]. De plus, les bandes observées à 1156 et 1180 cm^{-1} sont effectuées au groupement (C-O) du naphtholates [20-22]. La formation des liaisons M-O et M-N a été renforcée par l'apparition des bandes $\nu(M-N)$ et $\nu(M-O)$ dans les régions $439-520$ et $550-620\text{ cm}^{-1}$, respectivement [23].

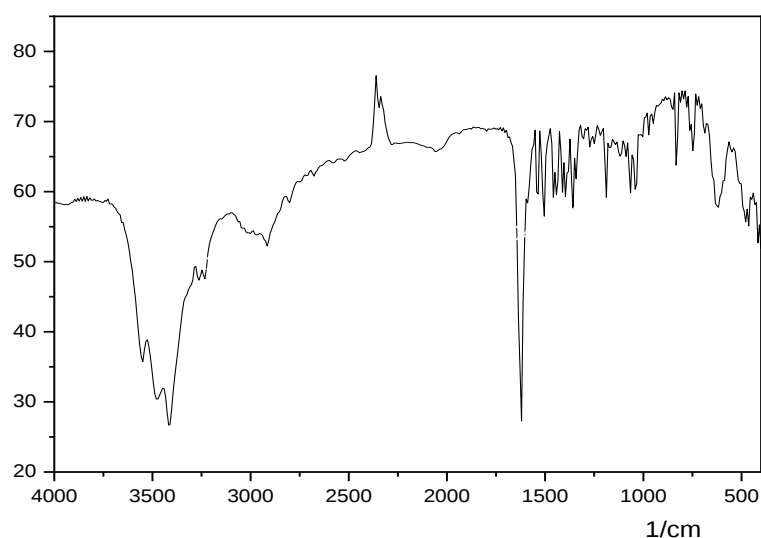


Figure II.4: Spectre infrarouge de $\text{Cu}(\text{L}_1)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$.

II.3.2.2. Spectre infrarouge de $\text{Cu}(\text{L}_2)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$

Le spectre IR du complexe de cuivre $\text{Cu}(\text{L}_2)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$ montre une bande d'absorption forte de groupement imine ou azométhine $\nu(\text{C}=\text{N})$ à 1620 cm^{-1} [18]. Les bandes d'absorption à 3410 et 3450 cm^{-1} respectivement sont attribuées à la vibration $\nu(\text{NH}_2)$. Les bandes observées à 1156 et 1180 cm^{-1} ne sont respectivement effectuées au groupement $(\text{C}-\text{O})$ du naphtholate. L'apparition des bandes $\nu(\text{M}-\text{N})$ et $\nu(\text{M}-\text{O})$ dans les régions $455-495$ et $624-670\text{ cm}^{-1}$, respectivement [23].

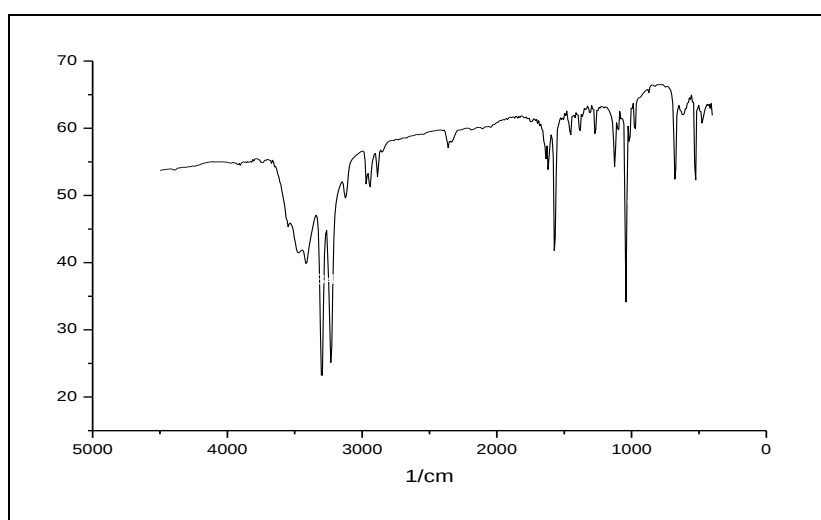


Figure II.5: Spectre infrarouge de $\text{Cu}(\text{L}_2)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$.

II.3.2.3. Spectre infrarouge de $\text{Cu(ED)(Py)}_2(\text{ClO}_4)_2$

Le spectre IR du complexe de $\text{Cu(ED)(Py)}_2(\text{ClO}_4)_2$ montre deux bandes d'absorption sont attribuées à la vibration $\nu(\text{NH}_2)$ à 3475 et 3383 cm^{-1} . Le complexe montre une bande à 1089 cm^{-1} suggérant la présence de l'ion perchlorate comme contre anion [24]. De plus, la formation des liaisons M-O et M-N a été renforcée par l'apparition des bandes $\nu(\text{M-N})$ et $\nu(\text{M-O})$ dans les régions $450\text{-}520$ et $524\text{-}670\text{ cm}^{-1}$, respectivement.

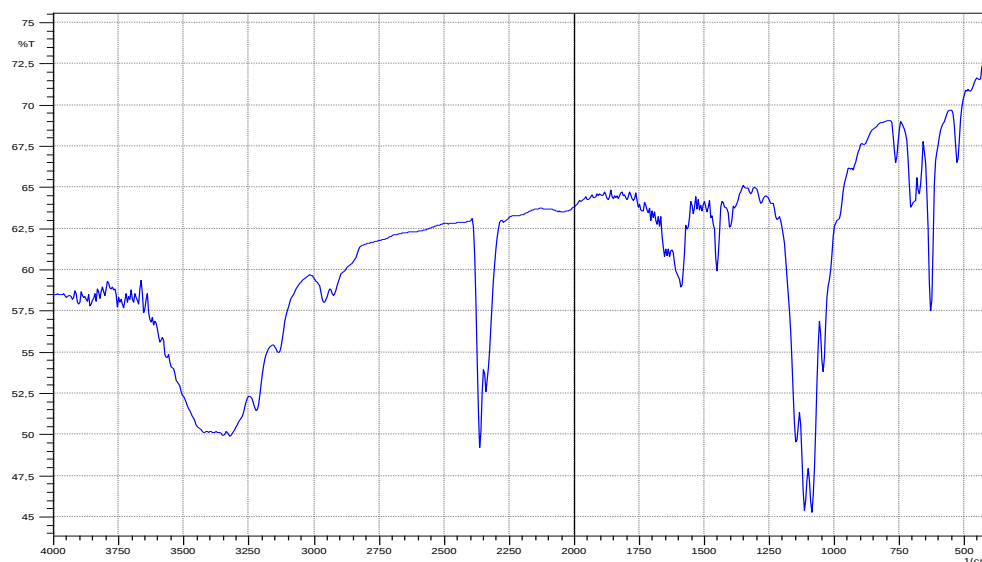


Figure II.6: Spectre infrarouge de $\text{Cu(ED)(Py)}_2(\text{ClO}_4)_2$.

II.3.2.4. Spectre infrarouge de $\text{Ni(L}_3\text{)(Py)(Cl}_2\text{)}$

Le complexe montre deux bandes à 3365 et 3275 cm^{-1} dans son spectre IR. L'apparition de ces deux bandes dans cette région est due à la vibration de l'amine libre $\nu(\text{NH}_2)$ [25]. Egalement une bande d'absorption forte apparaît à 1575 cm^{-1} est attribuée au groupement azométhine C=N de la base de Schiff [26]. Le complexe montre une bande à 1005 cm^{-1} suggérant la présence de chlore comme contre-anion. La formation des liaisons Ni-N sont confirmé par l'apparition des bandes $\nu(\text{M-N})$ dans la région $400\text{ à }600\text{ cm}^{-1}$ [27]. Cela indique que les atomes d'azote d'azométhine sont impliqués dans la coordination.

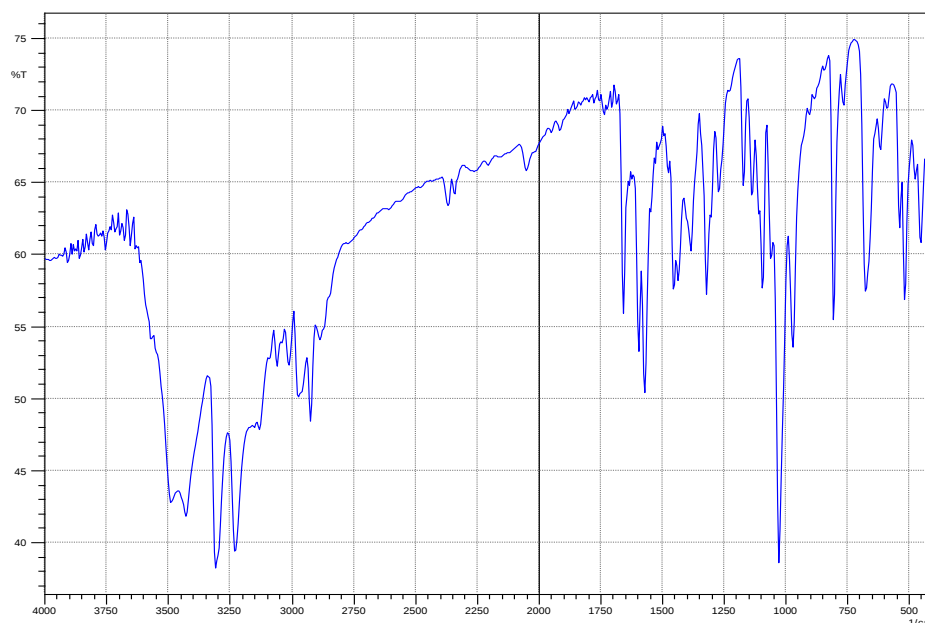


Figure II.7: Spectre infrarouge de $\text{Ni}(\text{L}_3)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$.

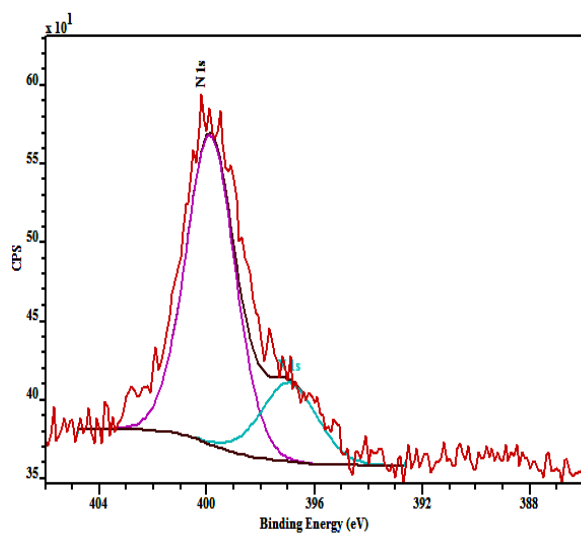
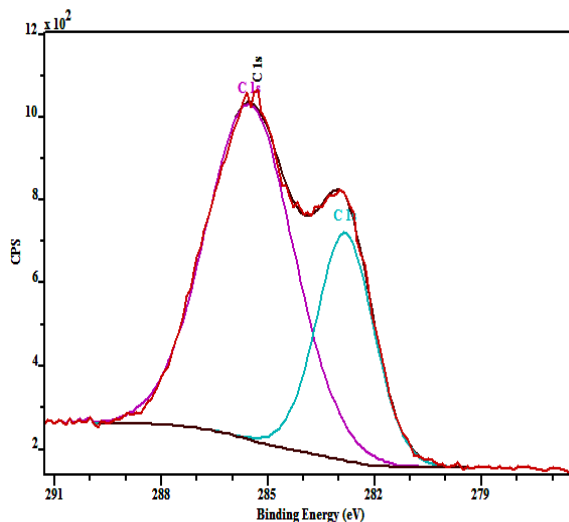
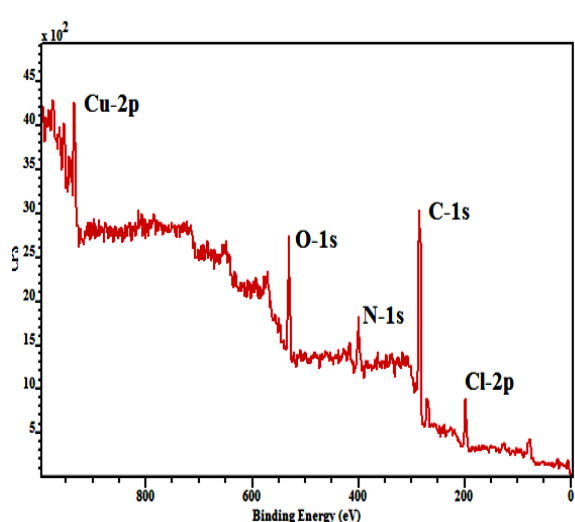
II.3.3. Spectroscopie photo-électronique aux rayons X (XPS)

Les intervalles de l'énergie de liaisons E_L établis à partir des données de la littérature pour les espèces aliphatiques et aromatiques sont résumés dans les deux **tableaux II.2 et II.3** [28-32].

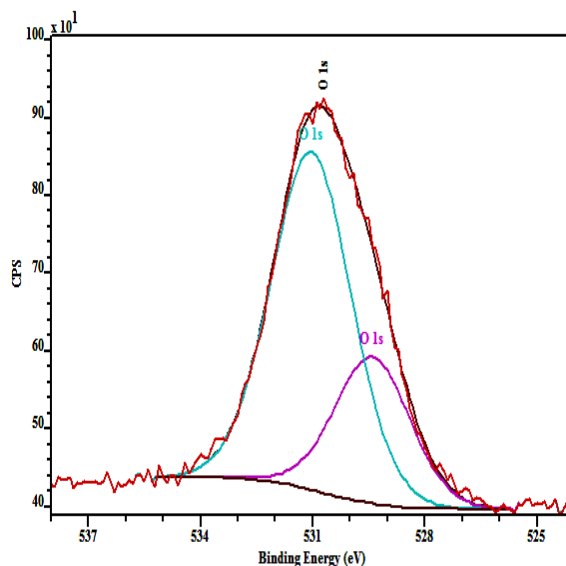
Les données de balayage XPS pour les complexes base de Schiff $\text{Cu}(\text{L}_1)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$ et $\text{Cu}(\text{L}_2)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$ sont présentés dans la **Figure II.8**. Cette figure montre que le pic principal C1s peut être déconvolué en deux composants principaux. Les résultats de l'analyse semi-quantitative XPS des couches de surface sont en accord avec les compositions de l'échantillon. Les environnements d'électrons 2p des métaux de cuivre et de Ni et les valeurs pour les 1s de carbone, d'azote, d'oxygène, et les énergie de liaison d'électrons 2p de chlore sont représenté dans les spectres générales de L'XPS de $\text{Cu}(\text{L}_1)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$ et $\text{Cu}(\text{L}_2)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$; (C-1s, N-1s, O-1s, Cl-2p et Cu-2p) [30].

La position du pic à 282,8 eV qui contribuent aux atomes de carbone (C=C) dans les cycles benzéniques La formation de l'azométhine imine est vérifiée par la présence de carbone attaché à l'azote à 285,5 eV [33]. Le pic N-1s (**Figure II.8 (b)**) présente deux composantes principales qui, en raison de NH et N=C, sont respectivement d'environ 397 et 399 eV. Dans les spectres d'étude des produits chimiques de solides $\text{Cu}(\text{L}_1)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$, les pics de la région O-1s à 529 eV et 531,4 eV, ont été attribués aux atomes d'oxygène du groupe hydroxyle **Figure II.8 (c)**. De plus, le pic pour le chlore (Cl 2p) illustré à la **figure II.8 (d)** est directement lié au cuivre métal, déconvolué par des pics doubles à 195 eV qui est attribué au

Cl 2p_{3/2} et 200 eV pour Cl 2p_{1/2} 22. La **figure II.8 (e)** montre que le spectre a deux pics principaux dus à Cu-2p_{3/2} et Cu-2p_{1/2} à 938 et 957 eV, respectivement, et que les pics de la région Cu-2/p autour de 946 et 966 eV dans l'énergie de liaison plus élevée par rapport au pic principal [32].



B



C

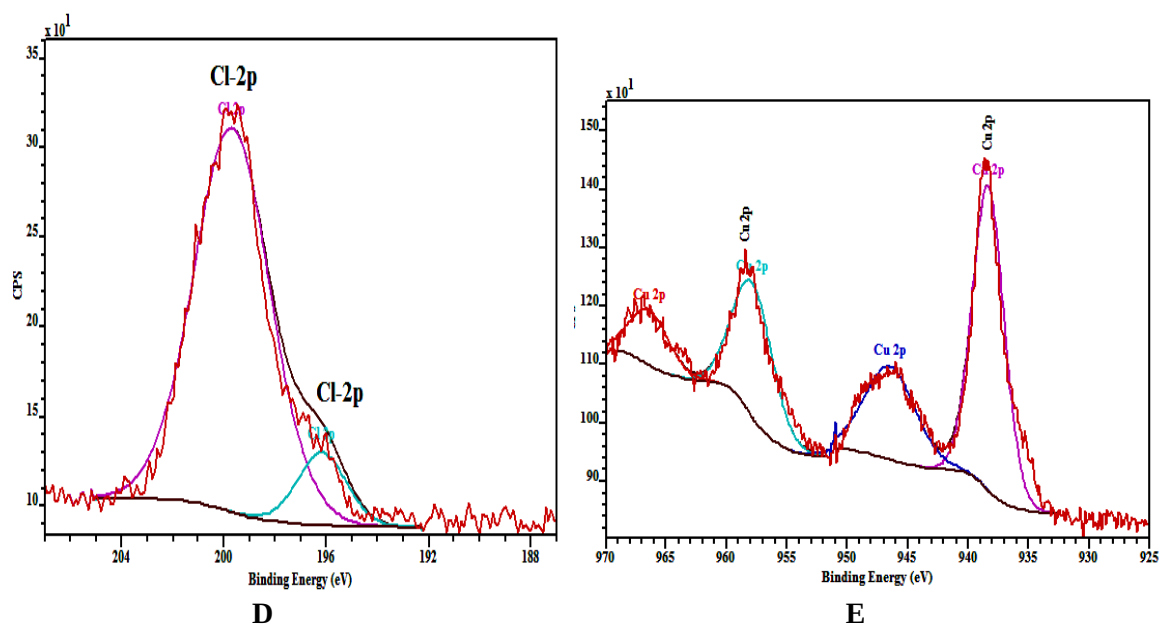


Figure II.8: Spectre générale et les spectres XPS à haut résolution des niveaux C-1s, N-1s, O-1s, Cl-2p, Cu-2p du complexes de bases de Schiff $\text{Cu}(\text{L}_1)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$, $\text{Cu}(\text{L}_2)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$.

Tableau II.2: Tableau de référence XPS avec N 1s et C 1s les énergies de liaison pour les espèces aliphatiques. Les intervalles de l'énergie de liaisons E_L sont établis à partir des données de la littérature ainsi que celles de nos propres mesures.

Les fonctions organiques	L'énergie de liaison
N=C	397.8-399.0 [28,29]
N≡C	398.0
N=C=C	398.8 [29]
NH ₂	399.1-399.6 [28]
NHC=O	400.3-400.7
---NH ₂ /NH ₃ ⁺	400.9-401.7
C-Si	284.4 [29]
C-C, C-H	285
C-COOH (β-COOH)	285.2 [30]
C-N	285.7-286.0 [28, 30, 31]
C=N/C≡N	286.5-286.7 [28, 29]
C-O	286.2-286.7 [28,29, 30,31]
C=O	287.6-287.9 [28]

Amide	287.9-288.3	[30, 31]
COOH	289.3-290.5	[30]
COOR	289.4	

Tableau II.3: Montre les intervalles d'énergie de liaison (EL) XP C 1s et N 1s établies à partir des données de la littérature sur les espèces aromatiques.

Les fonctions organiques	L'énergie de liaison
N=C	397.8-399 [32]
NH₂	399.0-399.3 [32]
NHC=O	400.3-400.7
---NH₂/NH₃⁺	400.6-401.9
C-Si	284.4
C-C, C-H + C_{arom}	285 + 284.3
C-N	285.7-286.0 [30]
C=N/C≡N	286.5-286.7
C-O	286.2-286.7
C=O	287.6-287.9
Amide	287.9-288.3
COOH	289.3-290.5

II.4. ETUDE PAR DIFFRACTION DES RAYONS-X (DRX) DE Cu(ED)₂(Py)₂(ClO₄)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique expérimentale de choix pour caractériser la structure tridimensionnelle d'un composé à l'état cristallin. Bien entendu, la diffraction des rayons X sur un échantillon monocristallin reste la technique la plus efficace quant à la détermination de sa structure cristallographique, car l'information structurale ne peut être obtenue complètement à partir de la diffraction sur poudre. Il faut tout de même noter qu'il n'est toujours pas facile d'obtenir le monocristal désiré pour une étude fondamentale. L'obtention des monocristaux pour le complexe nous a permis de déterminer les structures moléculaires par DRX à l'aide du diffractomètre Bruker Apex-II CCD ou Nonius Kappa CCD. Dans cette partie, nous présentons et discutons la résolution structurale pour le complexe Cu(ED)₂(Py)₂(ClO₄) ayant donné des monocristaux.

II.4.1. Enregistrement des intensités

Les intensités diffractées par un monocristal de dimensions (0.17 x 0.15 x 0.13 mm³) ont été mesurées à l'aide du diffractomètre automatique Nonius Kappa CCD utilisant la radiation monochromatique K α de Mo (λ = 0.71073 Å) à la température 295 K. Les mesures ont été effectuées dans le domaine angulaire allant de 1.0-28.7 °.

II.4.2. Description de la structure

Le complexe a été cristallisé par évaporation lente du méthanol à température ambiante. Le complexe cristallise dans un système monoclinique de groupe d'espace C₂/c. Les paramètres de maille sont: a = 7.997 (1) Å, b = 17.238(2) Å, c = 14.206(1) Å, β = 100.551 (1) °, de volume V = 1853.0(3) Å³ et Z = 4 (nombre de motifs par maille).

Dans le complexe, [Cu(ClO₄)₂(C₂H₈N₂)(C₅H₅N)₂], le contre cation est situé sur un double axe de rotation et est coordonné par quatre atomes de N et deux O dans un tétragonal de géométrie octaédrique déformée (**Fig. II.9**). L'emballage en cristal peut être décrits comme tétraèdres pour ClO₄ et octaèdres pour CuN₄O₂ en alternance en zigzag le long de l'axe c (**Fig. II.10**). La structure est stabilisé par les liaisons hydrogène N-H...O et C-H...O intermoléculaires, ainsi que les interactions π - π [distance = 3,7179 (15) Å].

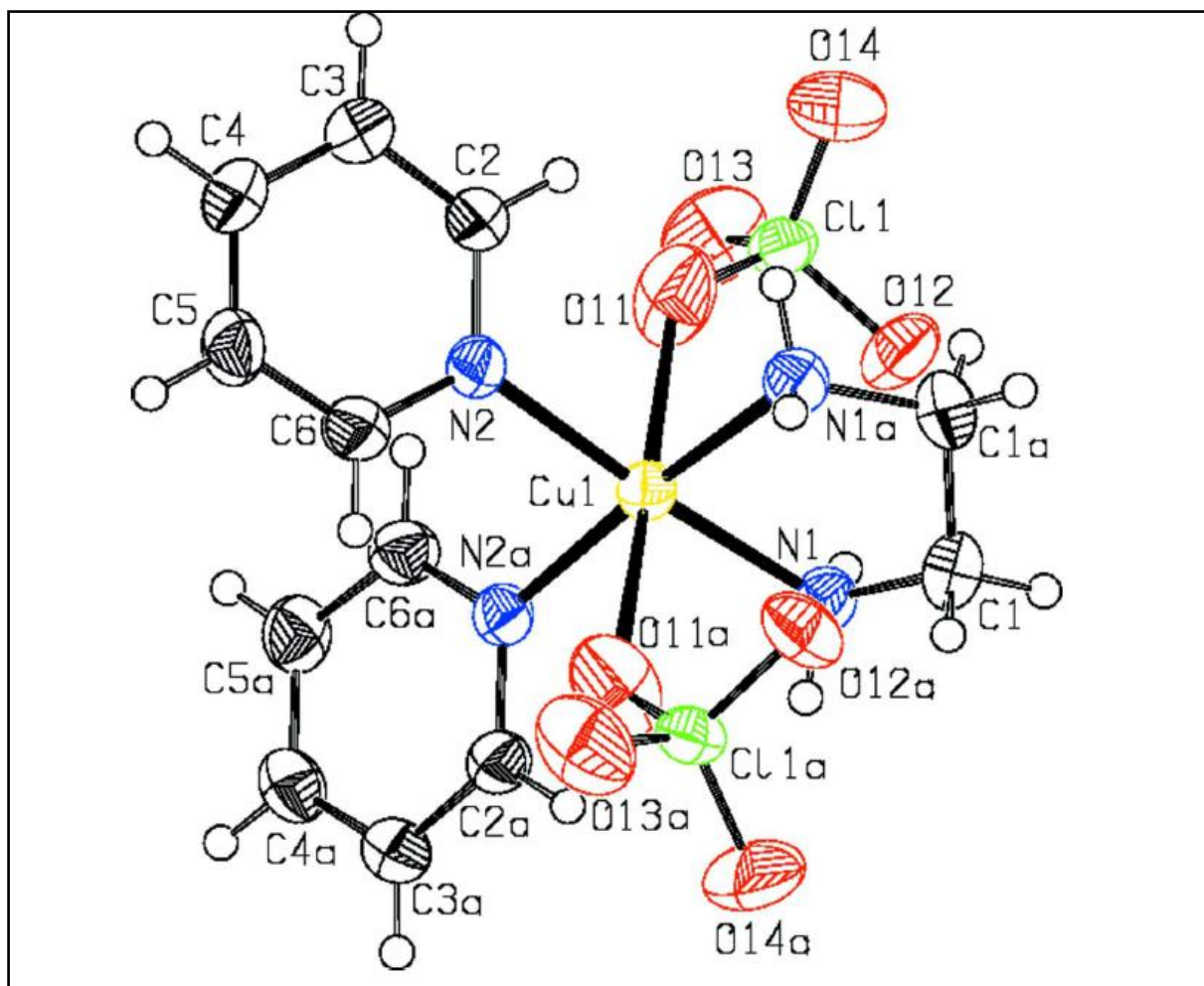


Figure II.9: Représentation de la géométrie moléculaire de la molécule avec le schéma d'étiquetage des atomes. Les ellipsoïdes de déplacement sont dessinés au 50% niveau de probabilité. Les atomes H sont représentés comme de petites sphères de rayons arbitraires.

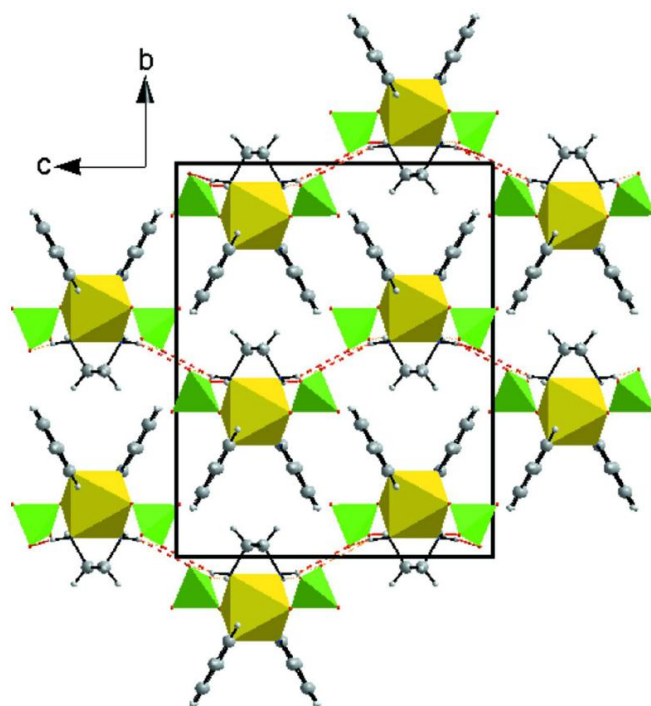


Figure II.10: Les polyèdres alternés de complexe de cuivre sont visualisés par un axe montrant des tétraèdres ClO4 en vert et des octaèdres CuN4O2 en jaune. La liaison hydrogène [N-H ... O] est en ligne pointillée (rouge).

La détermination des structures cristallines consiste en général à comparer les intensités des réflexions observées expérimentalement, avec les intensités des réflexions calculées à partir d'un modèle proposé. Pour vérifier la convergence des deux modèles, des facteurs de reliabilités sont définis par:

$$R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} \quad wR2 = \left[\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2} \right]^{1/2}$$

Plus la concordance entre le Fo et le Fc est meilleure plus les valeurs de R1 et de wR2 tendent vers l'unité, c'est-à-dire qu'au cours des affinements, les facteurs de reliabilité R1 et R2 doivent être minimisés. Le facteur de pondération w est utilisé pour mieux juger la convergence entre le modèle expérimental et le modèle théorique proposé. Son expression est donnée pour le complexe:

$$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0907P)^2 + 1.252P] \quad \text{ou} \quad P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$$

Le facteur défini par **GooF** (Goodness of Fit) permet d'apprécier la qualité de l'affinement effectué. Plus sa valeur est petite plus l'affinement est bon.

Tableau II.4: Données Cristallographiques du complexe.

Formule Moléculaire	[Cu(ClO ₄) ₂ (C ₂ H ₈ N ₂) (C ₂ H ₅ N) ₂]
Masse Moléculaire	480.74g
Température (K)	295
Radiation λ	0.71073Å ^o
Système Cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	C2/C
$a/\text{Å}$	7.697(1)
$b/\text{Å}$	17.238(2)
$c/\text{Å}$	14.206(1)
α°	100.551(1)
β°	100.551(1)
γ°	100.551(1)
$V/\text{Å}^3$	1853.0(3)
Z	4
D_x (mg m ⁻³)	1.723
Dimension du cristal (mm ³)	0.17 x 0.15 x 0.13
Description du cristal	prisme
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	1.52
$F(0\ 0\ 0)$	980
Réflexions mesurées/indépendantes	2400, Rint = 0.026
Borne de variation (h, k, l)	-10→10, -21→23, -19→19
Tétra _{limit}	2.9-28.7 ^o
Nombre de données observées, $I > 2\sigma(I)$	2117
Nombre de variables	124
Nombre de restreintes	0
S	1.08
Maximum; minimum $\Delta\rho$ (e Å ⁻³)	0.87,-0.75
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.047
$wR(F^2)$	0.136

II.4.3. Liaisons et angles

Les liaisons et les angles entre les atomes du complexe sont donnés dans le tableau II.3 ci-après.

Tableau II.5: Longueurs de liaison sélectionnées (Å °).

N1-Cu1	2.017(2)
N2-Cu2	2.0206(19)
O11-Cu1	2.613(3)

On définit la liaison hydrogène par trois variables:

La distance donneur-hydrogène: **D-H**.

L'interaction hydrogène-accepteur: **H...A**.

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

Les atomes de H restants ont été localisés sur les cartes de Fourier mais introduits dans des positions calculées et traitées comme à monter sur leurs atomes parents (C et N) avec C-H = 0,97 Å (méthylène) ou 0,93 Å (aromatique) et N-H = 0,90 Å avec $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,2U_{\text{eq}}(\text{C ou N})$.

Tableau II.6: Géométrie de liaison hydrogène (Å °).

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
N1-H1C...O12	0.90	2.44	3.2135(3)	144
N1-H1C...O12 ⁱ	0.90	2.50	3.247(3)	140
N1-H1D...O14 ⁱⁱ	0.90	2.23	3.111(4)	166
C2-H2...O11 ⁱ	0.93	2.53	3.076(3)	118
C5-H5...O13 ⁱⁱⁱ	0.93	2.57	3.208(4)	126

Coordonnées atomiques fractionnaires et paramètres de déplacement isotrope ou isotropes équivalents (Å²)

	<i>X</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso} */ <i>U</i> _{eq}
C1	1.0960 (4)	1.02744 (14)	0.77477 (19)	0.0420 (5)
H1A	1.1727	1.0316	0.7279	0.050*
H1B	1.1191	1.0711	0.8183	0.050*
C2	0.6763 (3)	0.78272 (14)	0.66706 (18)	0.0373 (5)
H2	0.6232	0.8232	0.6946	0.045*

C3	0.5711 (3)	0.72425 (15)	0.6214 (2)	0.0434 (5)
H3	0.4492	0.7256	0.6176	0.052*
C4	0.6494 (4)	0.66365 (15)	0.5815 (2)	0.0443 (6)
H4	0.5815	0.6230	0.5514	0.053*
C5	0.8304 (4)	0.66431 (15)	0.5869 (2)	0.0453 (6)
H5	0.8862	0.6242	0.5603	0.054*
C6	0.9274 (3)	0.72536 (15)	0.63244 (18)	0.0413 (5)
H6	1.0489	0.7261	0.6348	0.050*
N1	1.1296 (3)	0.95373 (12)	0.82833 (15)	0.0375 (4)
H1C	1.0923	0.9576	0.8846	0.045*
H1D	1.2463	0.9437	0.8405	0.045*
N2	0.8526 (3)	0.78360 (11)	0.67335 (14)	0.0331 (4)
O11	0.7648 (4)	0.86617 (14)	0.8613 (2)	0.0731 (8)
O12	0.8304 (3)	0.97537 (13)	0.95701 (16)	0.0552 (5)
O13	0.6922 (4)	0.86854 (17)	1.0120 (2)	0.0783 (9)
O14	0.5379 (3)	0.9459 (2)	0.8925 (3)	0.0996 (11)
Cl1	0.70478 (7)	0.91475 (3)	0.93029 (4)	0.0372 (2)
Cu1	1.0000	0.86690 (2)	0.7500	0.03224 (18)

Paramètres de déplacement atomique (Å²)

	U11	U22	U33	U12	U13	U23
C1	0.0521 (15)	0.0313 (11)	0.0429 (12)	−0.0063 (10)	0.0091 (11)	−0.0030 (9)
C2	0.0338 (11)	0.0349 (11)	0.0425 (12)	0.0019 (8)	0.0053 (9)	−0.0036 (9)
C3	0.0361 (12)	0.0412 (13)	0.0515 (14)	−0.0038 (9)	0.0043 (10)	−0.0029 (10)
C4	0.0472 (14)	0.0382 (13)	0.0462 (13)	−0.0093 (10)	0.0048 (11)	−0.0065 (10)
C5	0.0515 (15)	0.0365 (12)	0.0500 (14)	0.0010 (10)	0.0154 (11)	−0.0102 (10)
C6	0.0352 (12)	0.0423 (13)	0.0469 (13)	0.0015 (9)	0.0089 (10)	−0.0059 (10)
N1	0.0377 (10)	0.0357 (10)	0.0373 (9)	−0.0011 (8)	0.0022 (8)	−0.0035 (8)
N2	0.0334 (9)	0.0302 (9)	0.0347 (9)	−0.0003 (7)	0.0031 (7)	−0.0025 (7)
O11	0.0894 (19)	0.0654 (16)	0.0759 (16)	−0.0184 (12)	0.0450 (15)	−0.0287 (12)
O12	0.0490 (11)	0.0538 (12)	0.0612 (12)	−0.0194 (9)	0.0058 (9)	−0.0112 (10)
O13	0.085 (2)	0.091 (2)	0.0637 (16)	−0.0214 (14)	0.0274 (14)	0.0171 (13)
O14	0.0421 (13)	0.085 (2)	0.154 (3)	0.0104 (13)	−0.0286 (16)	−0.007 (2)

Cl1	0.0288 (3)	0.0418 (3)	0.0406 (3)	-0.00471 (19)	0.0051 (2)	-0.0045 (2)
Cu1	0.0302 (3)	0.0291 (3)	0.0357 (3)	0.000	0.00142 (16)	0.000

Paramètres géométriques (Å, °)

C1-N1	1.479 (3)	C6-N2	1.342 (3)
C1-C1i	1.517 (5)	C6-H6	0.9300
C1-H1A	0.9700	N1-H1C	0.9000
C1-H1B	0.9700	N1-H1D	0.9000
C2-N2	1.343 (3)	N1-Cu1	2.017 (2)
C2-C3	1.379 (3)	N2-Cu1	2.0206 (19)
C2-H2	0.9300	O11-Cu1	2.613 (3)
C3-C4	1.379 (4)	O11-Cl1	1.428 (2)
C3-H3	0.9300	O12-Cl1	1.427 (2)
C4-C5	1.381 (4)	O13-Cl1	1.425 (3)
C4-H4	0.9300	O14-Cl1	1.406 (2)
C5-C6	1.381 (4)	Cu1-N1i	2.017 (2)
C5-H5	0.9300	Cu1-N2i	2.0206 (19)
N1-C1-C1i	107.61 (17)	C1-N1-H1D	109.8
N1-C1-H1A	110.2	Cu1-N1-H1D	109.8
C1i-C1-H1A	110.2	H1C-N1-H1D	108.3
N1-C1-H1B	110.2	C6-N2-C2	118.1 (2)
C1i-C1-H1B	110.2	C6-N2-Cu1	121.47 (17)
H1A-C1-H1B	108.5	C2-N2-Cu1	120.30 (15)
N2-C2-C3	122.6 (2)	Cl1-O11-Cu1	139.39 (15)
N2-C2-H2	118.7	O14-Cl1-O13	109.3 (2)
C3-C2-H2	118.7	O14-Cl1-O12	110.42 (17)
C2-C3-C4	118.9 (2)	O13-Cl1-O12	109.67 (17)
C2-C3-H3	120.5	O14-Cl1-O11	110.5 (2)
C4-C3-H3	120.5	O13-Cl1-O11	108.03 (18)
C3-C4-C5	118.9 (2)	O12-Cl1-O11	108.87 (15)
C3-C4-H4	120.5	N1-Cu1-N1i	84.17 (12)
C5-C4-H4	120.5	N1-Cu1-N2i	93.31 (9)
C6-C5-C4	119.1 (2)	N1i-Cu1-N2i	175.59 (8)
C6-C5-H5	120.5	N1-Cu1-N2	175.59 (8)
C4-C5-H5	120.5	N1i-Cu1-N2	93.31 (9)
N2-C6-C5	122.4 (2)	N2i-Cu1-N2	89.42 (11)
N2-C6-H6	118.8	N1-Cu1-O11	89.85 (8)
C5-C6-H6	118.8	N1i-Cu1-O11	90.56 (10)

C1-N1-Cu1	109.36 (15)	N2i-Cu1-O11	93.06 (9)
C1-N1-H1C	109.8	N2-Cu1-O11	86.55 (8)
Cu1-N1-H1C	109.8		
N2-C2-C3-C4	0.8 (4)	C1-N1-Cu1-N2	-69.6 (10)
C2-C3-C4-C5	-1.3 (4)	C1-N1-Cu1-O11	-104.80 (17)
C3-C4-C5-C6	0.3 (4)	C6-N2-Cu1-N1	-179 (100)
C4-C5-C6-N2	1.3 (4)	C2-N2-Cu1-N1	-3.5 (11)
C1i-C1-N1-Cu1	39.1 (3)	C6-N2-Cu1-N1i	125.50 (19)
C5-C6-N2-C2	-1.8 (4)	C2-N2-Cu1-N1i	-58.60 (19)
C5-C6-N2-Cu1	174.2 (2)	C6-N2-Cu1-N2i	-51.04 (17)
C3-C2-N2-C6	0.7 (4)	C2-N2-Cu1-N2i	124.9 (2)
C3-C2-N2-Cu1	-175.34 (19)	C6-N2-Cu1-O11	-144.1 (2)
Cu1-O11-Cl1	-O14 107.9 (3)	C2-N2-Cu1-O11	31.77 (19)
Cu1-O11-Cl1-O13	-132.5 (3)	Cl1-O11-Cu1-N1	17.1 (3)
Cu1-O11-Cl1-O12	-13.5 (4)	Cl1-O11-Cu1-N1i	-67.1 (3)
C1-N1-Cu1-N1i	-14.22 (12)	Cl1-O11-Cu1-N2i	110.4 (3)
C1-N1-Cu1-N2i	162.14 (16)	Cl1-O11-Cu1-N2	-160.4 (3)

II.5. ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE

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

II.5.1. Comportement thermique des complexes

II.5.1.1. Complexe Cu(II) (L_1)(Py)(Cl₂)

Le comportement thermique du complexe **Cu(L_1)(Py)(Cl₂)** a été étudié en fonction de la température. Les courbes ATG et ATD du complexe de cuivre sont illustrés à la **figure II.11**. Le complexe est stable jusqu'à 145°C. Au-dessus de cette température, il se décompose en trois étapes dans une plage de température. La première étape de décomposition du complexe se produit à 145-190°C avec un faible pic de ATD à 189 °C dû à une perte de poids de (Obs. = 10,51%, Calc. = 10,80%) a assigné à la molécule d'acétonitrile (CH₃CN) et une molécule

d'eau. La deuxième étape à 200-225°C avec un fort pic DTG à 217 °C avec perte de masse (Obs. = 17,10%, Calc. = 17,60%) correspond à l'élimination de 4 molécule d'eau (H₂O). La dernière étape est apparue à 280-570 °C et correspondait à la décomposition du reste de la molécule. Avec la formation de CuO comme produit final [37]. Cette étape est associée à un pic de ATD à 520°C.

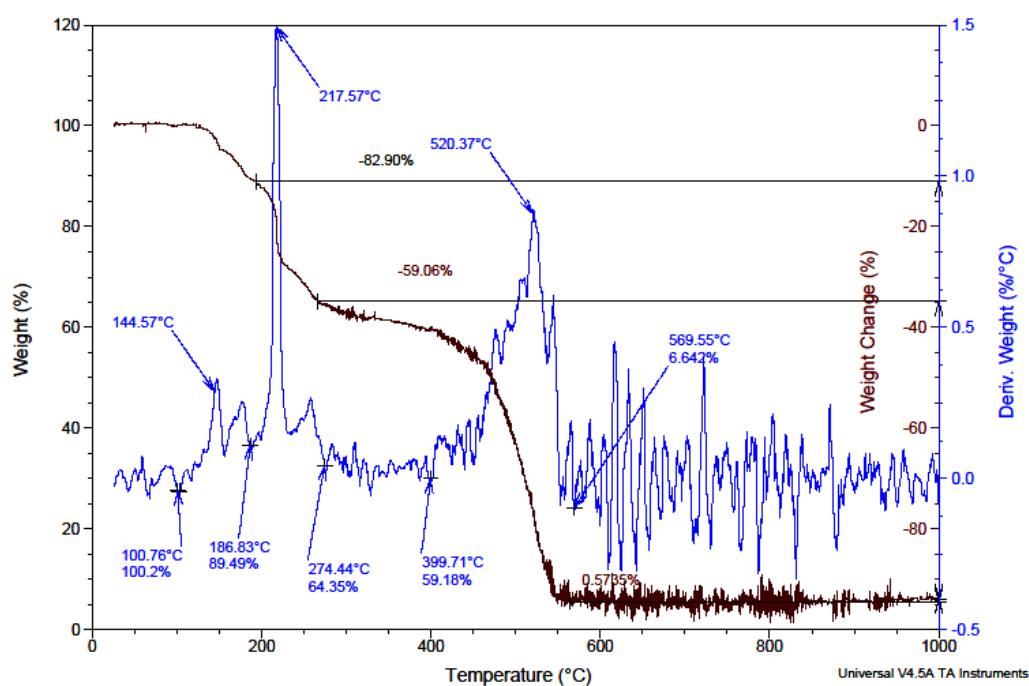
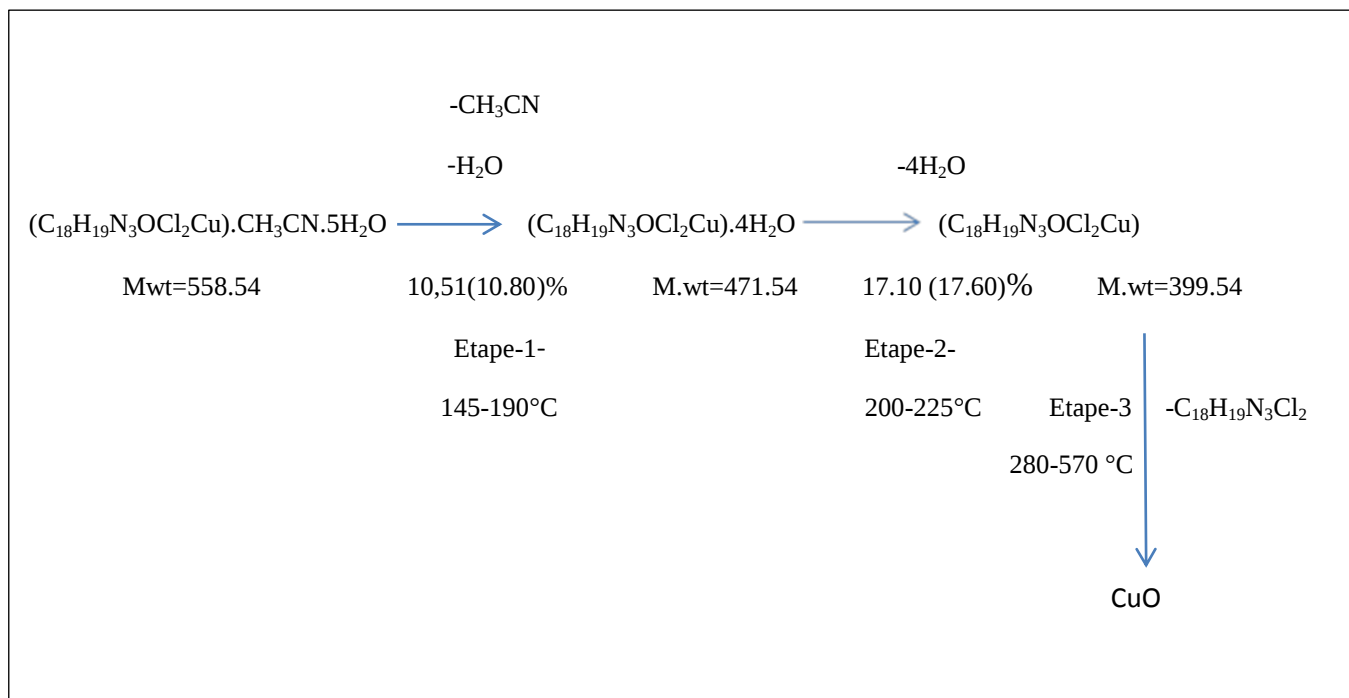


Figure II.11: Courbes ATG et ATD du complexe Cu(L₁)(Py)(Cl₂).

II.5.1.2. Complexe $\text{Cu}(\text{L}_2)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$

Les courbes de l'ATG et l'ATD qui en résultent pour le complexe $\text{Cu}(\text{L}_2)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$ sont représentés sur la **Figure II.12**. Ainsi que les pertes de masses obtenues à partir de la courbe de l'ATG a révélé une perte de masse de 3,99% (calculé 3,31%) dans la plage de température de 227 à 230°C, qui peut être attribuée à la perte d'une molécule d' H_2O . une perte de 16,17% (calculé 16,87%) entre 260 et 326°C est attribuée à la perte de deux molécules d'eau et deux molécule d'acétonitrile .et la dernière perte située à des température très élevée de 62,86% (calculé 62,75%) dans la gamme 500°-600°C est due de la perte des reste de la molécule et l'apparence d'oxyde de cuivre.

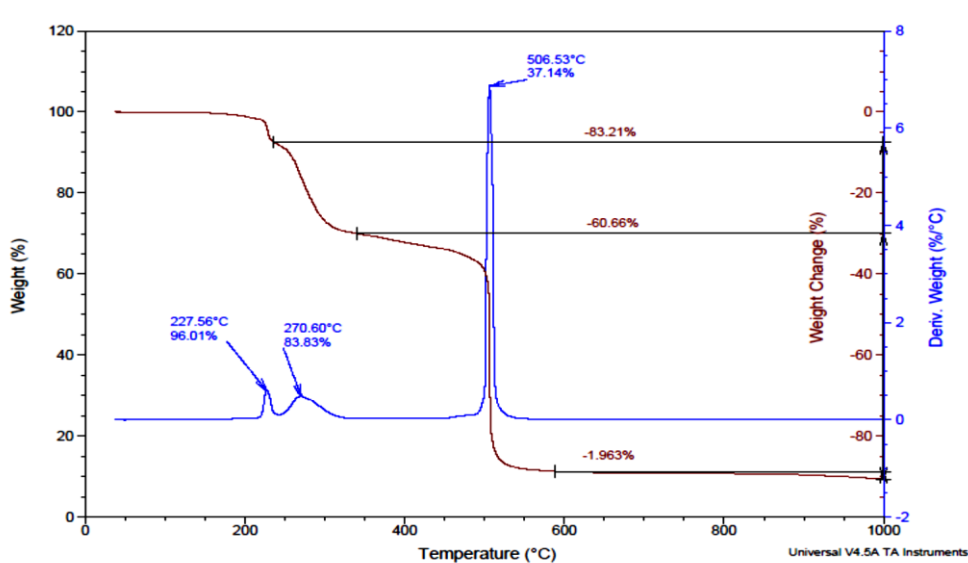
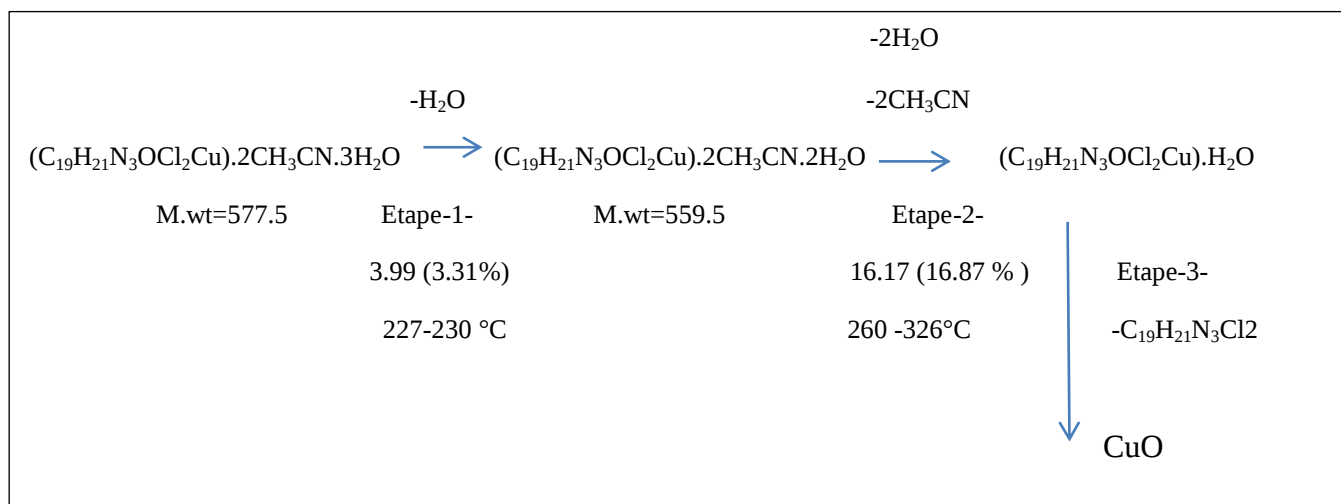


Figure II.12: Courbes ATG et ATD du complexe $\text{Cu}(\text{L}_2)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$.



II.5.1.3. Complexe $Ni(L_3)(Py)(Cl_2)$

A partir de 140°C le complexe commence à décomposer. Dans la plage de température de 135 à 150 le complexe de $Ni(L_3)(Et)(Py)(Cl_2)$ perd plusieurs fragments (CH_3OH , $2H_2O$, pyridine) comme il est indiqué par la perte de masse en pourcentage de 26.31% (calculé 26,24%). La deuxième étape à 170-255°C avec perte de masse (Obs. = 38,17%, Calc. = 38,60%) correspond à l'élimination de 2 molécule de chlore(Cl_2) et éthylène diamine. Suit par une décomposition entre 300 et 370°C de 69,92% (calculé 69,62%), ce qui conduit finalement à la production d'oxydes de nickel [38].

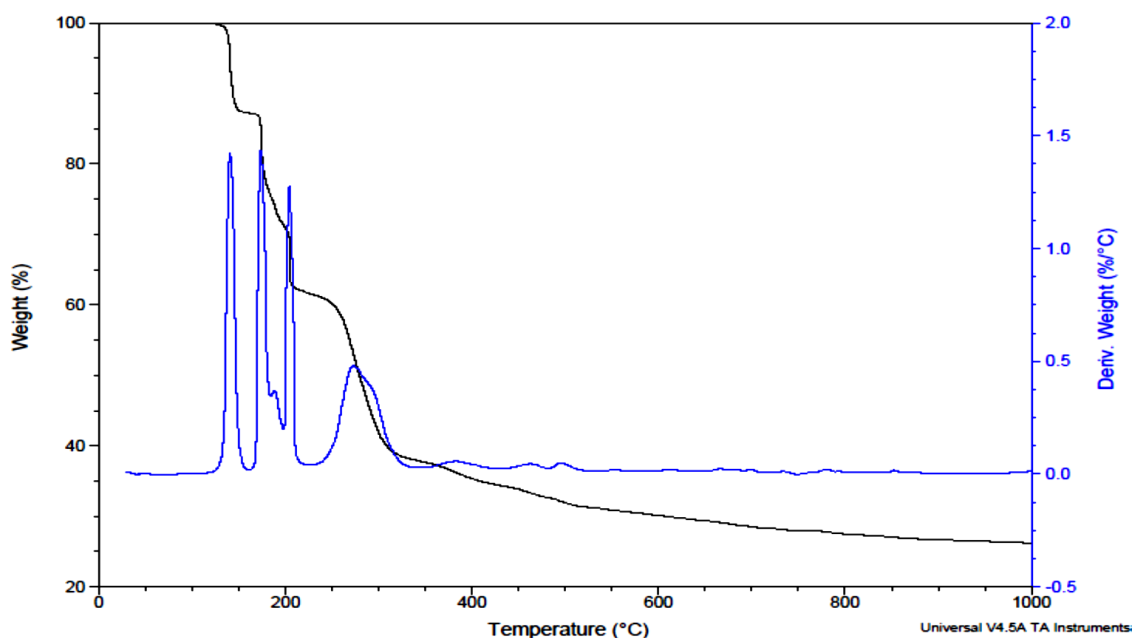
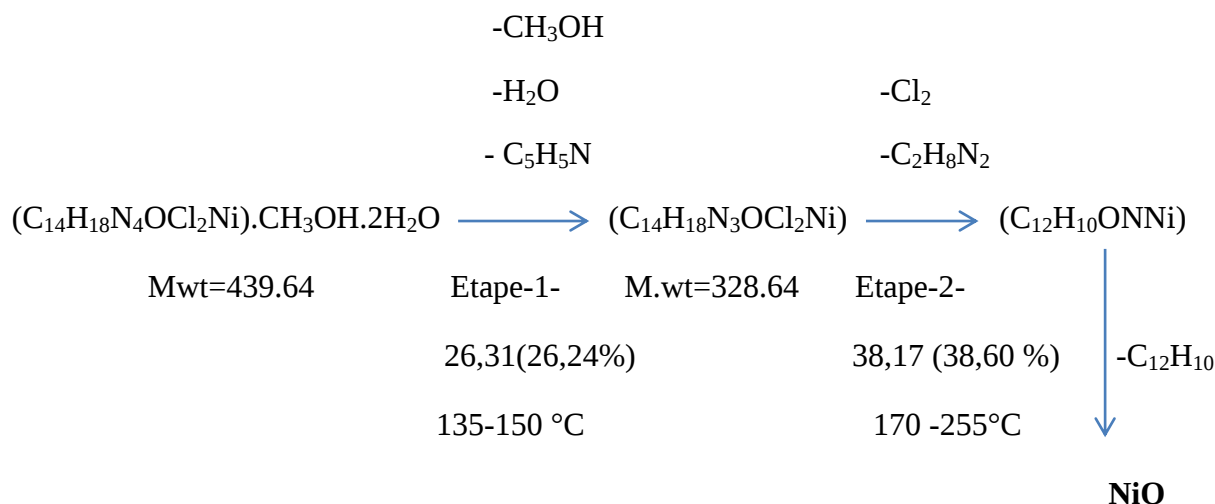


Figure II.13: Courbes ATG et ATD du complexe $Ni(L_3)(Py)(Cl_2)$ à 10°C/min sous atmosphère d'argon.



II.6. CONCLUSION

Trois complexes bases de Schiff non symétriques ont été synthétisés avec des bons rendements. La pureté des produits de synthèse est démontrée par les différentes techniques spectroscopiques. Les analyses spectrales IR, UV-Vis, AE et XPS nous ont permis de caractériser et d'identifier toutes les structures. L'interprétation des différents spectres des complexes est conforme aux structures proposées.

L'analyse par spectroscopie infra rouge et par spectroscopie de photoélectron-X (XPS) confirme la présence de la liaison imine $\text{C}=\text{N}$ et la liaison amine $\text{C}-\text{NH}_2$ à la fois dans les complexes bases de Schiff **$\text{Cu}(\text{L}_1)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$** et **$\text{Cu}(\text{L}_2)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$** et le complexe de nickel **$\text{Ni}(\text{L}_3)(\text{Et})(\text{Py})(\text{Cl}_2)$** .

La présence des solvants dans les structures des complexes **$\text{Cu}(\text{L}_1)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$** , **$\text{Cu}(\text{L}_2)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$** et **$\text{Ni}(\text{L}_3)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$** est identifiée par l'analyse élémentaire.

Le complexe de **$\text{Cu}(\text{ED})(\text{Py})_2(\text{ClO}_4)_2$** de couleur bleu adopte une géométrie octaédrique, cristallise dans le système monoclinique de groupe d'espace **$\text{C}2/c$** . la stabilité de cette structure est assurées par des liaisons hydrogène intramoléculaires et intermoléculaires.

L'étude thermique soit pour l'ATG ou l'ATD montre que les trois complexes sont stables à des températures supérieures à 100°C.

Bibliographie

- [1] J-P. Costes, F. Dahan, J-P. Laurent, *Inorg. Chem.*, 1995, 34, 3102.
- [2] J-P. Costes, A. Dupuis, J-P. Laurent, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1998, 735.
- [3] R. Koner, G-H. Lee, Y. Wang, H-H. Wei, S. Mohanta, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2005, 1500.
- [4] W-K. Lo, W-K. Wong, W-Y. Wong, J. Guo, K-T. Yeung, Y-K. Cheng, X. Yang, R.A. Jones, *Inorg. Chem.*, 2006, 45, 9315.
- [5] J.P. Costes, *Bulletin de la Société Chimique de France*, 1986, 1, 78.
- [6] N. Bounab, A. Ourari, W. Derafa, D. Aggoun, *J. Fund. Appl Sci.*, 2019, 11(1), 492.
- [7] A. Ourari, D. Aggoun, L. Ouahab, A, *Inorg. Chem. Commun.*, 2013, 33, 118.
- [8] A. Ourari, W. Derafa, D. Aggoun, *RSC Adv.*, 2015, 5, 82894.
- [9] J.P. Costes, F. Dahan, M.B.F. Fernandez, M.I.F. Garcia, A.M. Garcia Deibe, & J. Sanmartin, *Inorg. Chim. Acta*, 1998, 274, 73.
- [10] J. Moncol, P. Seglă, D. Mikloš, A. Fischer, & K. Marian, *Acta Cryst.*, 2008, E64, m509.
- [11] G. Sing, S. Premfelix, & D.K. Padney, *Thermochim. Acta*, 2004, 411, 61.
- [12] C.M. Elliot, & E.J. Herchenhart, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, 104, 7519.
- [13] J.F. Watts, J. Wolstenholme, "An introduction to surface analysis by XPS and AES", 2003, John Wiley & Sons Ltd, England.
- [14] C. Malitesta, I. Losito, L. Sabbatini, P.G. Zambonin, *J. Electron Spectros.*, 1998, 97, 199.
- [15] X.H. Lu, Q.H. Xia, H.J. Zhan, H.X. Tuan, P. Ye, K.X. Su and G. Xu, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2006, 250, 62.
- [16] F. Karipcin, B. Dede, S. Percin-Ozkorucuklu and E. Kabalcilar, *Dyes Pigm.*, 2010, 84,14.
- [17] R. Bikas, H.H. Monfared, T. Lis and M. Siczek, *Inorg. Chem. Commun.*, 2012, 15,151.
- [18] C. Rimington, *Biochem. J.*, 1960, 75, 620.
- [19] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 6th edn, 2009.
- [20] P. Talukder, S.S.S. Mitra, L. Dahlenberg, C Desplanches, J.P. Sutter, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2006, 329, 329.
- [21] A.A. Osowole, G.A. Kolawole, O.E. Fagade, *Inorg. Met. Org. Chem.*, 2005, 35, 829.
- [22] M.M. Abd-Elzar, *J. Chin. Chem. Soc.*, 2001, 48, 153.
- [23] K. Nakamoto, *Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds*, part B: applications in coordination, organometallic, and bioinorganic. Chemistry. Wiley. New York, 1997.
- [24] C. Malitesta, I. Losito, L. Sabbatini, P.G. Zambonin, *J. Electron Spectros.*, 1998, 97, 199.

- [25] S.F. Hung, X.H. Liang, H.C. Fang, X.L. Zhan, Z.Y. Zhou, L. Chen, Y.P. Cai, *Trans. Met. Chem.*, 2009, 34, 115.
- [26] M. Morshedi, M. Aminasr, A.M.Z. Slawin, J.D. Woollins and A.D. Khalaji, *Polyhedron*, 2009, 28, 167.
- [27] B. Samanta, J. Chakraborty, C. R. Choudhury, S. K. Dey, D. K. Dey, S. R. Batten, P. Jensen, G. P. A. Yap and S. Mitra, Z. Cimerman, R. *Struct. Chem.*, 2007, 18, 33.
- [28] D. Matoga, J. Szklarzewicz, R. Grybo, K. Kurpiewska, W. Nitek, *Inorg. Chem.*, 2011, 50, 3501.
- [29] F. Truica-Marasescu, M.R. Wertheimer, *Plasma Processes Polym.*, 2008, 5, 44.
- [30] S. Rangan, F. Bournel, J.J. Gallet, S. Kubsky, K. Le Guen, G. Dufour, F. Rochet, F. Sirotti, G. Piaszenski, R. Funke, M. Knepe, U. Köhler, *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, 12899.
- [31] F. Pippig, A. Holländer, *Appl. Surf. Sci.*, 2007, 253, 6817.
- [32] D. Briggs, D.M. Brewis, R.H. Dahm, I.W. Fletcher, *Surf. Interface Anal.*, 2003, 35, 156.
- [33] A.G. Shard, J.D. Whittle, A.J. Beck, P.N. Brookes, N.A. Bullett, R.A. Talib, A. Mistry, D. Barton, S.L. McArthur, *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108, 12472.
- [34] N.E. Eltayeb, S.G. Teoh, J.B-J. Teh, H-K. Fun, K. Ibrahim, *Acta Cryst.*, 2007, E63.
- [35] J. Gradinaru, A. Forni, V. Druta, F. Tessore, S. Zecchin, S. Quici, N. Garbalau, *Inorg. Chem.*, 2007, 46, 884.
- [36] G.M. Sheldrick, *Acta Cryst.*, 2008, A64, 112.
- [37] S. Amer, N. El-Wakiel, H. El-Ghamry, *J. Mol. Struct.*, 2013, 1049, 326.
- [38] S.A. Patil, S.N. Unki, A.D. Kulkarni, V.H. Naik, P.S. Badami, *J. Mol. Struct.*, 2011, 985, 330.

CHAPITRE III:

Etude Electrochimique et Elaboration des Electrodes Modifiées

III.1. INTRODUCTION

Les recherches dans les propriétés électrochimiques de films des complexes des métaux de transition ont ouvert un champ à la convergence entre deux domaines riches: l'électrochimie de l'électrode modifiée [1-3] et les systèmes conjugués [4]. Par conséquent, les applications des électrodes modifiées en électrocatalyse, stockage d'énergie, le stockage de l'information, electroanalyse dans la détection de petites molécules ou de biomolécules, et des capteurs ont été enrichies par les polymères conducteurs.

Au cours de XIX^{ème} siècle, l'électrochimie a permis de mettre en place des procédés électrolytiques dans l'industrie. Les connaissances théoriques ont évolué principalement au cours de la deuxième moitié du même siècle. Puis, au début du XX^{ème} siècle que la théorie de la cinétique électrochimique est développée, de nombreux travaux ont été réalisés conduisant à la connaissance actuelle des processus électrochimiques. L'électrochimie permet d'analyser les liens qui existent entre la chimie et l'électricité. Elle traite des réactions ou interviennent un ou plusieurs électrons, en particulier les réactions d'oxydoréduction en milieux aqueux ou organique.

Les travaux de recherche ont stimulé l'utilisation de la voltammétrie cyclique en tant que technique pour étudier les relations structure/réactivité de cette classe de composés, cette relation est d'une grande importance pour évaluer la réactivité des sites actifs. Les complexes bases de Schiff synthétisés dans notre travail ont fait l'objet de cette étude électrochimique par voltammétrie cyclique dans le DMF comme solvant dans le cas de complexe de cuivre et de l'eau dans le cas de complexe de nickel et sur carbone vitreux comme électrode de travail. Cette étude nous a permis d'illustrer les propriétés des complexes synthétisés et de préparer et caractériser des électrodes modifiées par des films des complexes synthétisés en particulier le complexe de **Cu(L₁)(Py)(Cl₂)** et le complexe de **Ni(L₃)(Py)(Cl₂)** ayant des propriétés électrochimiques importantes.

III.2. ÉLECTROPOLYMERISATION DES COMPLEXES SYNTHETISES

L'étude électrochimique des complexes base de Schiff de cuivre et de nickel non symétriques a été menée par voltammétrie cyclique, l'oxydation électrochimique ou la

réduction de ces complexes conduit à la formation des films polymériques et la modification des électrodes de carbone vitreux, ITO et FTO, ainsi que leurs caractérisations par AFM.

III.2.1. Résultats et expérimentaux

Les deux monomères utilisés **Cu(L₁)(Py)(Cl₂)** et **Ni(L₃)(Py)(Cl₂)** ont été discuté dans le chapitre II. Le perchlorate de tétrabutylamoniumtetrafluoroborate (TBABF₄) et le (diméthylformamide) DMF anhydre 99.9 % sont fourni par Sigma-Aldrich. Avant chaque mesure, les solutions sont désaérées par barbotage d'azote pendant 15 minutes. Durant l'expérience, un flux d'azote est maintenu à la surface de la solution. Les solutions d'études étaient préparées par dissolution des complexes dans un volume de 5 ml de diméthylformamide (DMF), la concentration en espèce électroactive était toujours de 10⁻³ M. quant à la concentration du (TBABF₄), elle était dans toutes nos expériences 100 fois la concentration du complexe, égale à 0.1M. Les solutions électrolytiques sont préparées par dissolution de NaOH 1M dans l'eau distillée (pH=11). La vitesse de balayage utilisé pour les tracés des voltammogrammes cycliques était constante et égale 100 mV/s.

III.2.2. Etude électrochimique du complexe Cu (L₁)(Py)(Cl₂)

III.2.2.1. Voltammétrie cyclique

L'étude électrochimique du complexe **Cu(L)(Py)(Cl₂)** en solution de DMF a été enregistrée dans le domaine de potentiel allant de -1800 à +1800 mV/ECS. Le voltammogramme obtenu montre l'apparition de quatre vagues d'oxydation du côté anodique lors du balayage aller à Epa₁ = -650, Epa₂ = - 260, Epa₃ = + 495 Epa₄= +1220 mV/ECS. Les vagues d'oxydation Epa₁, Epa₂ peuvent être attribuées aux oxydations successives du cuivre Cu(0) en Cu(I) et Cu(I) en Cu(II), respectivement [5-7]. Pour la vague Epa₃, elle exprime la dissolution du cuivre. Enfin, Epa₄ est une vague que l'on peut probablement assigner à l'oxydation de groupement amine (NH₂). Au balayage retour, nous avons observé trois vagues de réduction successives correspondant à Epc₁ = +940, Epc₂ = +392 et Epc₃ = -862 mV/ECS. La première vague Epc₁ et la deuxième Epc₂ peuvent être assignées aux réductions successives du cuivre Cu(II) en Cu(I) et Cu(I) en Cu(0). En ce qui concerne la vague Epc₃,

elle est attribué à la réduction du ligand notamment la fonction azométhine (imine) (**Figure III.1**).

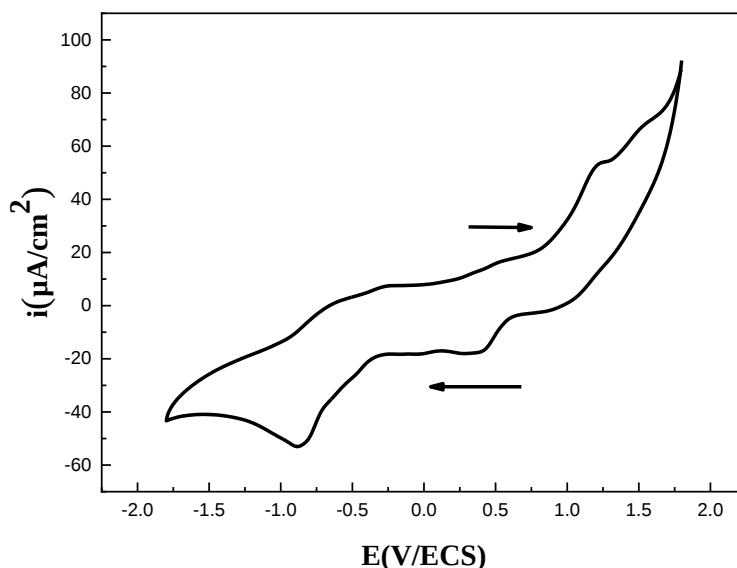


Figure III.1: Voltammogramme de (10^{-3} M) de $\text{Cu}(\text{L}_1)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$ dans une solution de DMF + TBABF_4 (10^{-1} M) sous atmosphère de N_2 entre +1800 et -1800 mV/ECS à une vitesse de balayage de 100 mV/s.

Le voltammogramme cyclique enregistré dans le domaine de potentiel entre -0.2 et +1.0 V (**Figure III.2**, courbe A), montre le couple redox $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{III}}$ à $E_{1/2} = 0.34$ V/ECS. Avec (ΔE_p) égale à 160 mV, bien que la valeur théorique de ΔE_p d'un processus d'électron soit égale ou légèrement supérieur à 60 mV [8]. Cette grande différence entre les valeurs théoriques et expérimentales serait due à un comportement quasi-réversible du couple redox $\text{Cu}^{\text{III}}/\text{Cu}^{\text{II}}$. En conséquence, cela indique un processus de transition redox relativement lent et/ou un processus d'échange d'électrons à l'interface entre l'électrode et les centres redox du cuivre. Ce qui implique que ces processus électrochimiques sont principalement contrôlés par diffusion. Avec une réponse potentielle négative, le voltammogramme cyclique de ce complexe de cuivre(II) a également montré un autre système redox quasi-réversible à $E_{1/2}$ égal à -0,87 V/ECS avec ($\Delta E_p = 100$ mV). Ce couple peut être référé au couple d'oxydoréduction $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ comme on peut le voir sur la **Figure III.2** (courbe B).

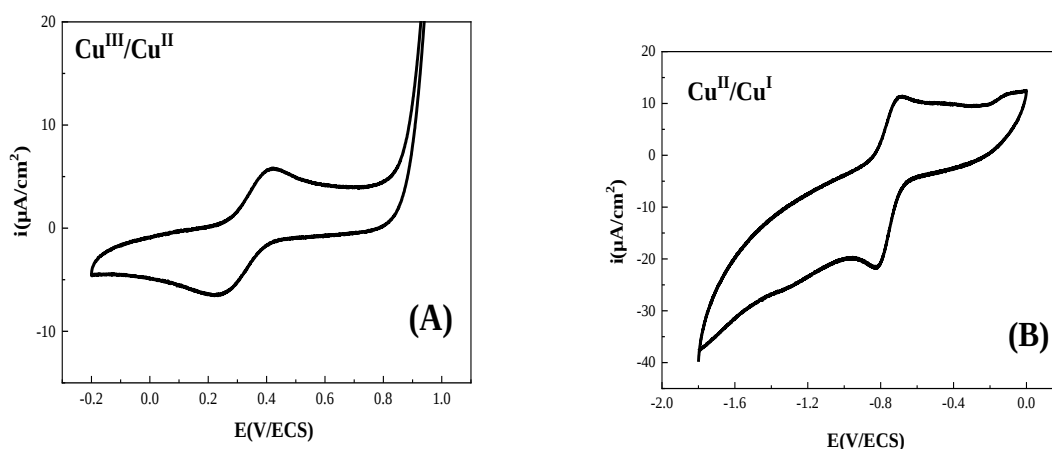


Figure III.2: Voltammogrammes de 10^{-3}M de $\text{Cu}(\text{L}_1)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$ dans le DMF contenant 0.1 M TBABF_4 entre: (A) -0.2 à $+1.0$ et (B) $+0$ à -1.8 V/ECS a une vitesse de balayage 100 mV s^{-1} .

Dans les voltammogrammes présentés dans la **figure III.3**, nous nous sommes intéressés aux variations de la vitesse de balayage concernant la vague d'oxydation du système $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{III}}$. Après avoir cerné le système rédox du système, nous avons tenté d'observer l'évolution des potentiels et des rapports des courants anodiques et cathodiques en fonction des vitesses de balayage.

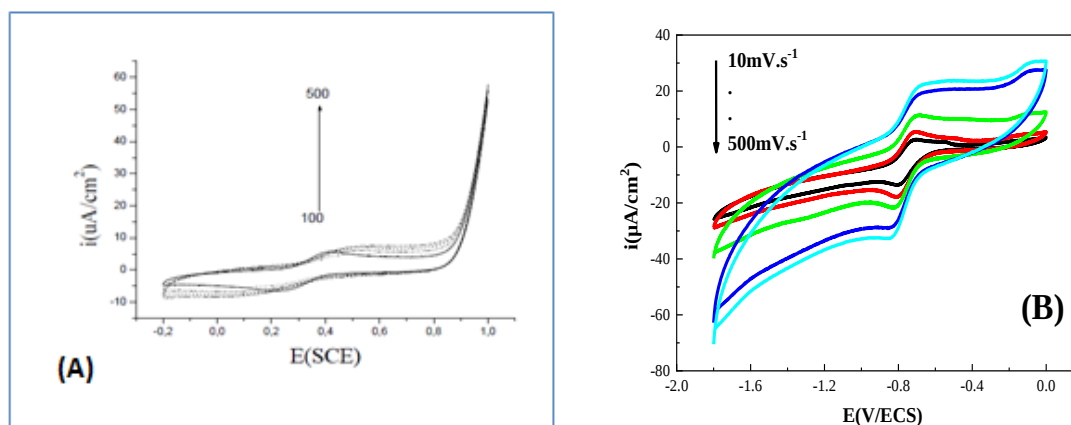


Figure III.3: Voltammogrammes de $\text{Cu}(\text{L}_1)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$ dans 10^{-3} M de DMF contenant 0.1 M TBABF_4 à différentes vitesses de balayage entre -200 et $+1000\text{ mV}$ pour (A) et entre 0 et -1800 mV/ECS (B).

La **figure III.4** donnée ci-dessous montre l'enregistrement des voltammogrammes entre -200 et +1000 mV en fonction des vitesses de balayage de 100 à 500 mV/s sous atmosphère d'azote. On note que la différence des potentiels de pic à pic $|\Delta E| = |E_{pc} - E_{pa}|$ va en diminuant au fur et à mesure que la vitesse de balayage devient faible. Ceci permet de suggérer que le système est un couple rédox quasi réversible. L'enregistrement des courbes à différentes vitesses de balayage montre une faible augmentation de l'intensité des pics en fonction de la vitesse de balayage. Ainsi, le tracé de la courbe $I_{pa} = f(v^{1/2})$ est une courbe linéaire tel qu'il est montré par la **figure III.4**. Ceci constitue alors une confirmation que le processus mis en jeu à la surface de l'électrode ce qui prouve qu'on est en présence d'un processus de diffusion.

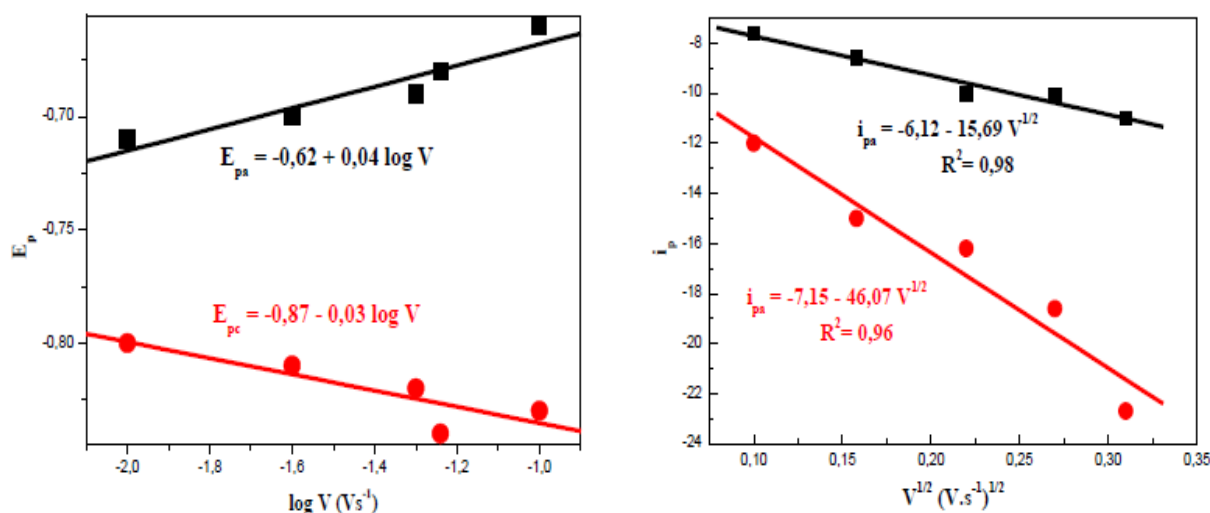


Figure III.4: Représentation graphique des potentiels des pics anodiques et cathodiques (E_{pa}/E_{pc}) en fonction de $\log v$ et les courants de pics Anodiques et cathodiques (I_{pa}/I_{pc}) en fonction de $(v^{1/2})$ pour le poly-Cu(L₁)(Py)(Cl₂).

III.2.2.2. Modification de l'électrode de carbone vitreux (CV)

La **figure III.5** montre l'évolution des voltammogrammes cycliques du complexe Cu(L₁)(Py)(Cl₂), enregistré dans une solution de DMF avec une électrode de carbone vitreux (Ø 3 mm) en utilisant 100 mV s⁻¹ comme vitesse de balayage. Lors des balayages répétitifs de potentiel entre 0,0 et 1,2 V (courbe A), l'oxydation montre une diminution du courant de pic indiquant probablement la passivation de surface de l'électrode.

L'électropolymérisation de Cu(L₁)(Py)(Cl₂) a également été réalisée par cyclage répétitif du potentiel entre +0,0 et -1,8 V/ECS. L'électropolymérisation de Cu(L₁)(Py)(Cl₂) a

été confirmé par l'augmentation continue de courant de pic avec de balayage répétitif . Ce procédé électrochimique produit un film électroactif de poly- $\text{Cu}(\text{L}_1)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$ sur la surface de l'électrode de carbone vitreux comme illustré dans la **Figure 5** (courbe **B**).

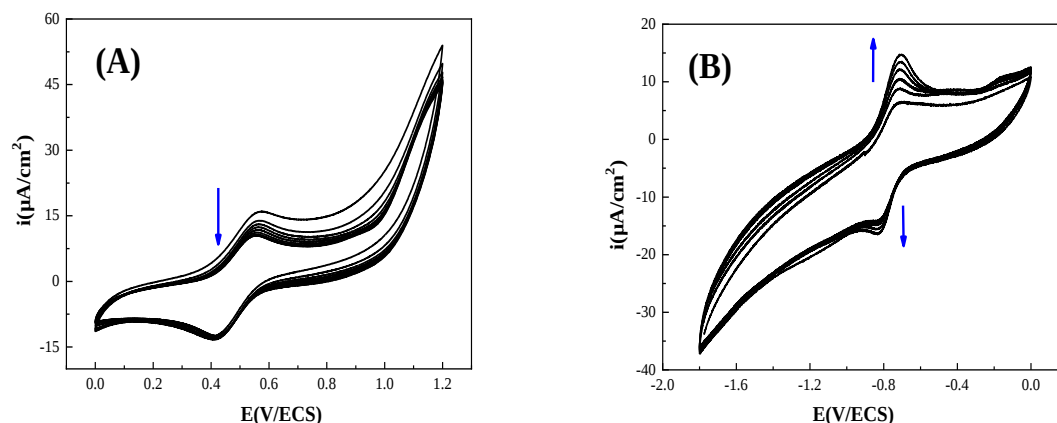


Figure III.5: Poly- $\text{Cu}(\text{L}_1)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$ films obtenus sur électrode de carbone vitreux CV dans des solutions de DMF contenant 0,1 M TBABF₄ et 10^{-3} M de monomère $\text{Cu}(\text{L}_1)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$ par cyclage répétitif de 0,0 à +1,2 (A) puis de 0 à -1,8 V/ECS (B) en utilisant une vitesse de balayage 100 mV s^{-1} .

Le voltammogramme ci-dessous (**Figure III.6**) correspond à la formation d'un film de poly- $\text{Cu}(\text{L}_1)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$ dans une solution de diméthylformamide (DMF) contenant 10^{-1} M de TBABF₄ et 10^{-3} M du monomère de $\text{Cu}(\text{L}_1)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$. La figure représente l'électropolymérisation de $\text{Cu}(\text{L}_1)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$ qui a été obtenu par balayage répétitif de 50 cycles entre 0 et -1,8 V/ECS, sur électrode de carbone vitreux avec une vitesse de balayage de 100 mV/s .

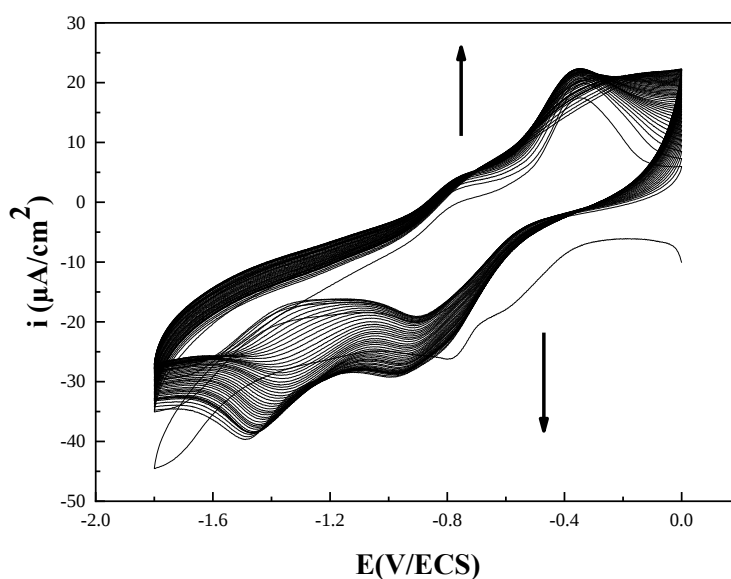


Figure III.6: *Electropolymérisation du monomère de $\text{Cu}(\text{L}_1)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$ par balayage répétitif de 50 cycles entre 0 et -1,8 V/ECS, sur électrode de carbone vitreux (CV) de 3 mm, dans une solution du DMF contenant 10^{-1}M en TBABF_4 et 10^{-3}M de $\text{Cu}(\text{L}_1)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$ sous atmosphère d'azote à vitesse de balayage de 100 mV/s.*

La modification de l'électrode de carbone vitreux par électropolymérisation de film de $\text{Cu}(\text{L}_1)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$ a été obtenue par balayage répétitif à 100 mV/s dans une solution du DMF contenant 10^{-1}M en TBABF_4 et 10^{-3}M de $\text{Cu}(\text{L}_1)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$ sous atmosphère d'azote. La **figure III.7** montre l'augmentation des pics anodiques et cathodiques du système rédox $\text{Cu}(\text{II})/\text{Cu}(\text{I})$ en fonction du nombre de cycles comme cela est rapporté dans la littérature [9]. Il est donc à noter que le polymère électrodéposé sur la surface de l'électrode de carbone vitreux est électroactif.

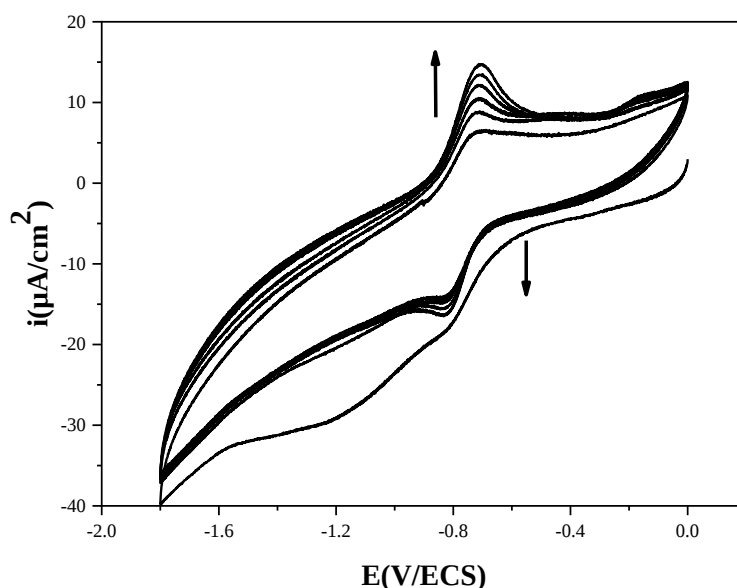


Figure III.7: Evolution de l'intensité du courant des pics en fonction du nombre de cycles.

III.2.2.3. Rendements de polymérisation des films élaborés

L'intégration du signal obtenu permet de calculer le rendement de la polymérisation mais on ne tient pas compte de l'éventuelle suroxydation du polymère. Ainsi, les rendements de polymérisation des films poly-**Cu(L₁)(Py)(Cl₂)** ne sont jamais égaux à 100%. L'intégration de cette charge permet de calculer la concentration en sites électroactifs par unité de surface notée « $\Gamma_{\text{réel}}$ » (Taux de recouvrement réel de l'électrode) en tenant compte du fait que 0,33 électrons sont consommés par motif de complexe lorsqu'il est sous forme polymère lors du processus réversible d'oxydoréduction de ce dernier. La charge limite imposée lors de la polymérisation permet de déterminer le recouvrement théorique de l'électrode noté « $\Gamma_{\text{théorique}}$ » en considérant que 2,33 électrons sont consommés par motif **Cu(L₁)(Py)(Cl₂)** lors de l'électrolyse. Le rapport de ces deux valeurs permet de calculer le rendement de la polymérisation noté $\eta = \Gamma_{\text{réel}} / \Gamma_{\text{théorique}}$ [10,11]. La concentration des sites électroactifs est calculée à l'aide de l'équation suivante de Faraday. $G = Q_{\text{ox}} / (nFA)$.

Après électrodéposition des films de poly-**Cu(L₁)(Py)(Cl₂)** sur la surface de l'électrode CV. L'électrode a été abondamment rincée de l'eau bi-distillée, de l'acétone puis au DMF.

Lorsque cette électrode est ensuite lessivée de ses espèces indésirables (minérales et organiques), elle est immédiatement transférée dans une autre solution électrolytique fraîche de DMF ne contenant pas de monomère. Cette électrode modifiée (ME) a été identifiée par les caractéristiques électrochimiques du polymère en utilisant la technique de voltampérométrie cyclique. Les résultats obtenus ont prouvé la présence du complexe de cuivre dans les matrices polymériques. Ainsi, l'efficacité de recouvrement par ces films électrodéposés de poly- $\text{Cu}(\text{L}_1)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$ a été estimé à l'aide de l'équation de Faraday $G = Q_{\text{ox}}/(nFA)$. Le taux de recouvrement de poly- $\text{Cu}(\text{L}_1)(\text{Py})(\text{Cl}_2) = 7.10^{-9} \text{ Mol/cm}^2$.

III.2.2.4. Etude cinétique du système $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$

Nous avons étudié la dépendance de la vitesse de balayage du couple rédox $\text{Cu}(\text{II})/\text{Cu}(\text{I})$, présenté comme électrode modifiée. Une large gamme de vitesses de balayage a été explorée en la faisant varier de 25 à 500 mVs^{-1} (voir la **figure III.8**). En outre, on peut voir que les courants d'oxydo-réduction augmentent avec l'augmentation du taux de balayage et les valeurs de potentiels anodiques se déplacent vers les potentiels plus positifs et le déplacement de courant de pic cathodique également vers les potentiels plus négatifs lorsque les vitesses de balayage sont augmentées [12]. Ceci peut être expliqué par la présence de l'espèce électroactive dans la masse du polymère nécessite plus d'énergie pour forcer le transfert électronique du film de polymère.

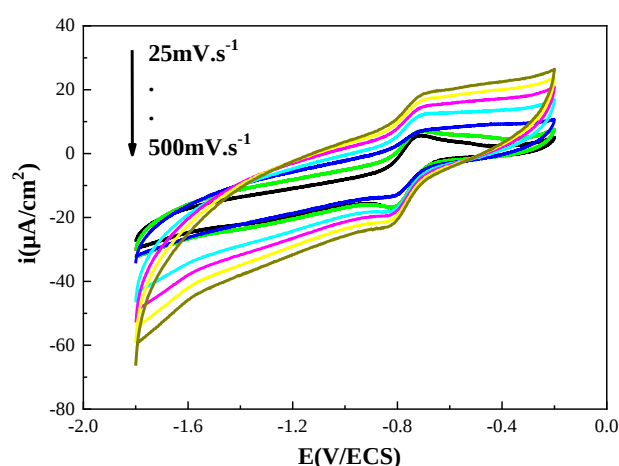


Figure III.8: Voltammogrammes de poly- $\text{Cu}(\text{L}_1)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$ dans 10^{-3} M de DMF contenant 0.1 M TBABF_4 à différentes vitesses de balayage entre -200 et -1800 mV/ECS.

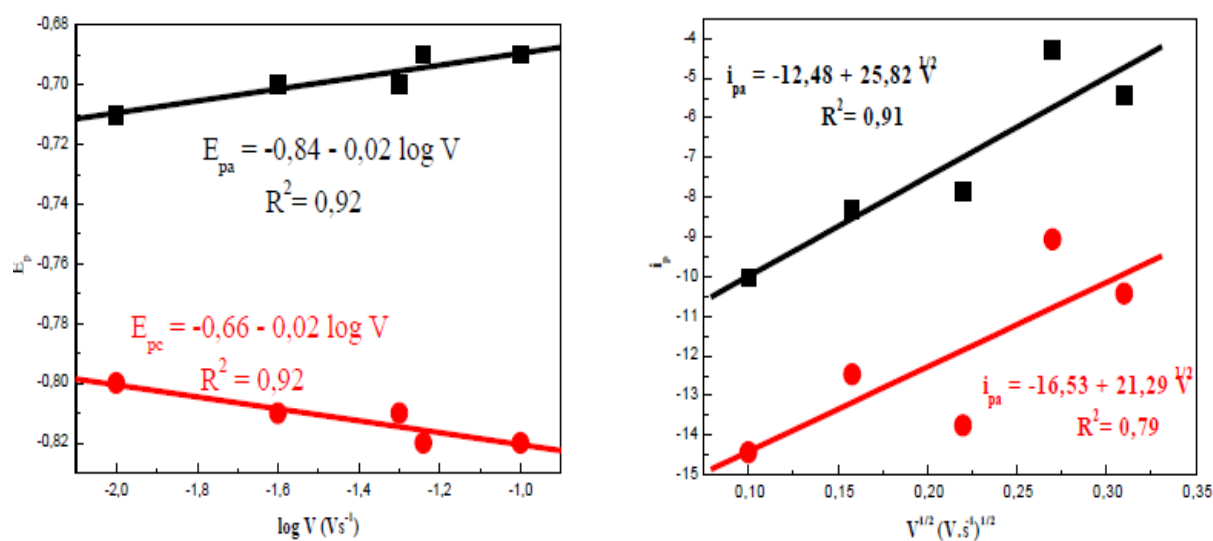


Figure III.9: Les potentielles des pics anodiques et cathodiques (E_{pa}/E_{pc}) en fonction de $\log V$ et les courants de pics anodiques et cathodiques (I_{pa}/I_{pc}) en fonction de $(v^{1/2})$ pour le $\text{poly-Cu(L}_1\text{)(Py)(Cl}_2\text{)}$.

III.2.2.5. Modification de l'électrode de l'ITO

Les films poly- $\text{Cu}(\text{L}_1)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$ sont aussi bien électrodéposés sur les électrodes optiquement transparentes comme celles en oxyde d'indium et d'étain (ITO). Ces expériences ont été réalisées exactement dans les mêmes conditions expérimentales avec des solutions de DMF 10^{-1} M TBABF_4 et 10^{-3} M de complexe de cuivre $\text{Cu}(\text{L}_1)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$. L'accumulation des films poly- $\text{Cu}(\text{L}_1)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$ a été la suivante caractérisé dans ces deux cas par une augmentation continue et nette des courants de pics ipa et ipc, obtenu pour chacun des cycles répétés produisant l'électrodéposition de l'élément sur les surfaces ITO [13].

L'électropolymérisation de $\text{Cu}(\text{L}_1)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$ qui a été obtenu par balayage répétitif de 50 cycles entre 0 et -1,8 V/ECS, sur électrode d'oxyde d'étain et d' indium (ITO), avec une vitesse de balayage de 100 mV/s (**Figure III.10**). La croissance du film poly- $\text{Cu}(\text{L}_1)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$ sur l'électrode de l'ITO a été réalisé et mise en évidence par l'augmentation des courants anodiques et cathodiques (i_{pa} , i_{pc}) du couples rédox $\text{Cu}(\text{II})/\text{Cu}(\text{I})$ et $\text{Cu}(\text{I})/\text{Cu}(0)$ [14,15].

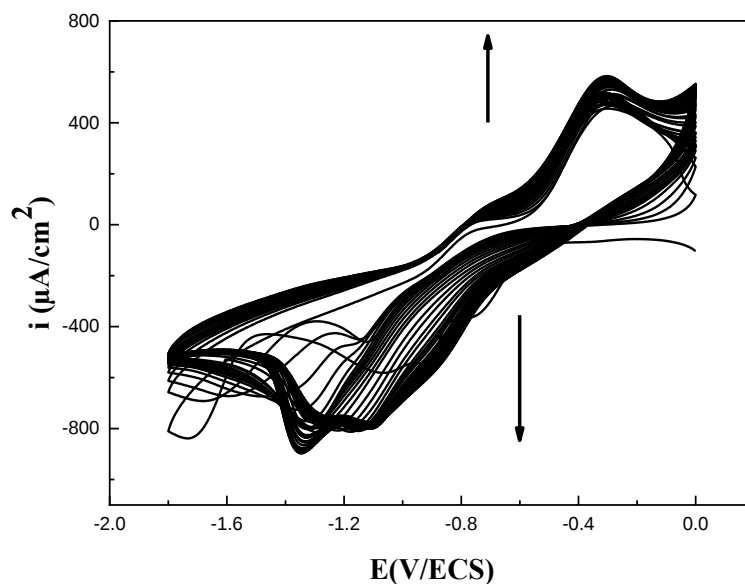


Figure III.10: *Electropolymérisation du monomère de $\text{Cu}(\text{L}_1)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$ par balayage répétitif de 50 cycles entre 0 et -1,8 V/ECS, sur électrode d'ITO, dans une solution du DMF contenant 10^{-1} M en TBABF_4 et 10^{-3} M de complexe de cuivre sous atmosphère d'azote en utilisant la vitesse de balayage de 100 mV.*

III.2.2.6. Modification de l'électrode de FTO

L'électropolymérisation de $\text{Cu}(\text{L}_1)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$ sur une électrode de FTO qui a été obtenu par cyclage de 50 cycles entre 0 et -1,8 V/ECS, sur électrode d'(FTO), avec une vitesse de balayage de 100 mV/s (**Figure III.11**). La croissance du film poly- $\text{Cu}(\text{L}_1)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$ sur l'électrode a été réalisé et mise en évidence par l'augmentation des courants anodiques et cathodiques (I_{pa} , I_{pc}) du couples rédox $\text{Cu}(\text{II})/\text{Cu}(\text{I})$ et $\text{Cu}(\text{I})/\text{Cu}(0)$ [16,17].

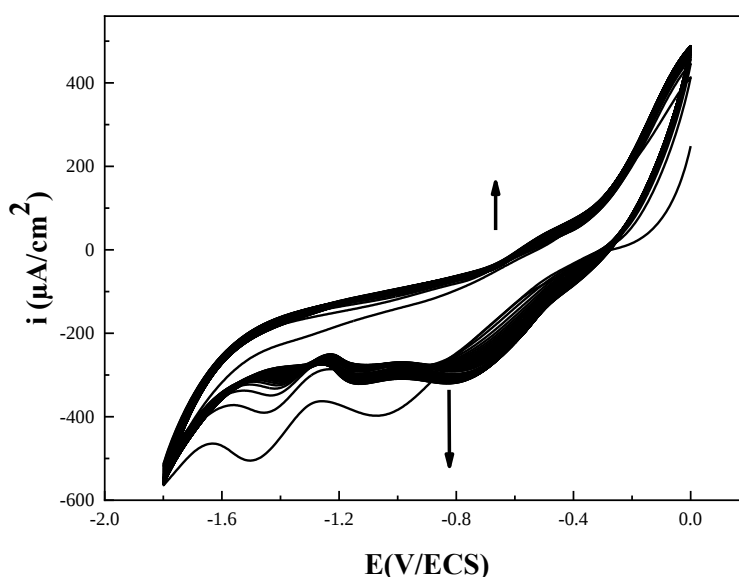


Figure III.11: *Electropolymérisation du monomère de $\text{Cu}(\text{L}_1)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$ par balayage répétitif de 50 cycles entre 0 et -1,8 V/ECS, sur électrode d'FTO, dans une solution du DMF contenant 10^{-1}M en TBABF_4 et 10^{-3}M de $\text{Cu}(\text{L}_1)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$ sous atmosphère d'azote en utilisant la vitesse de balayage de 100 mV.*

III.2.2.7. Analyse par microscopie à force atomique (AFM)

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

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

Les états morphologiques des films FTO et ITO ont été étudiés par microscopie de force atomique (AFM). D'après les micrographies obtenues présentées sur la **Figure III.12**, il est possible de constater ce qui suit a observé une augmentation importante des valeurs de rugosité et d'épaisseur de la pellicule par l'augmentation du nombre de balayages voltampérométriques. Par conséquent, il ressort clairement de l'analyse typique de la micrographie 3D AFM que la nucléation est produite avec des formes différentes sur la surface des électrodes.

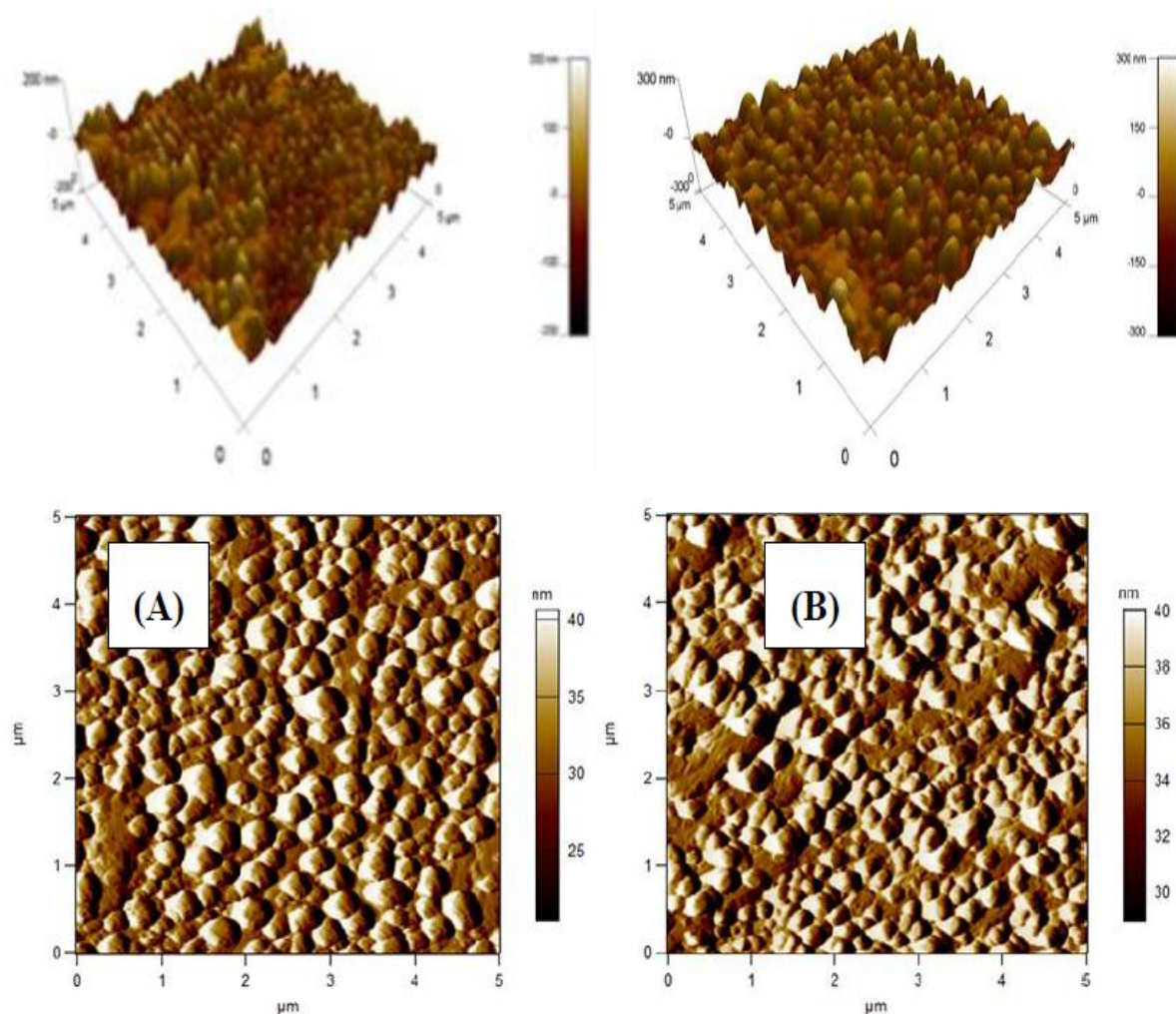


Figure III.12: Images AFM obtenues pour les films polymérisés à partir de poly $\text{Cu}(\text{L}_1)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$ à: 50 cycles; sur électrodes ITO (A) et FTO (B).

III.2.3. Le comportement électrochimique de complexe $\text{Ni}(\text{L}_3)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$

La **figure III.13** ci-dessous montre un pic d'oxydation à $E_{pa} = +557 \text{ mV/ECS}$ représente l'oxydation des espèces Ni(II) en Ni(III) [18]. Au balayage retour, on observe un pic de réduction qui apparaissent à $E_{pc} = 305 \text{ mV/ECS}$ il exprime la réduction des espèces Ni(III) en Ni(II) .

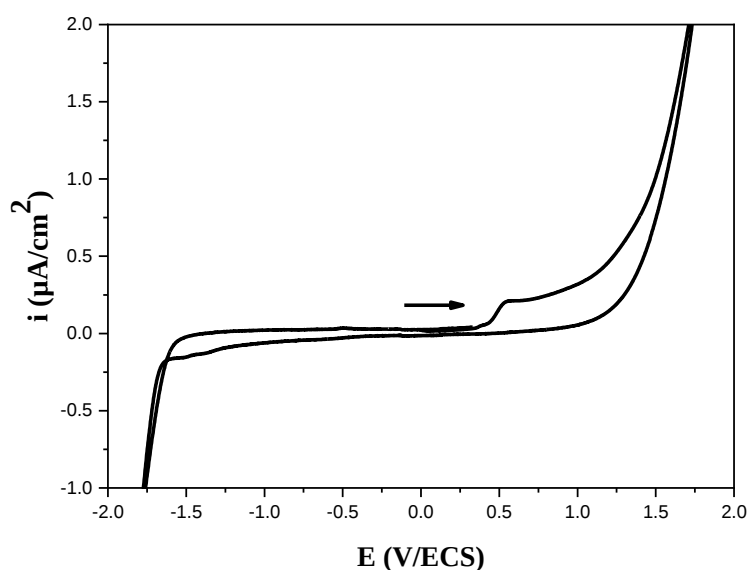


Figure III.13: Courbe de voltammétrie cyclique de $\text{Ni}(\text{L}_3)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$ (10^{-3} M) dans une solution aqueuse + NaCl (10^{-1} M) et NaOH (2.10^{-1} M) sous N_2 entre -1800 et $+1800 \text{ mV/ECS}$ à une vitesse de balayage de 100 mV/s .

Nous avons limité le domaine d'étude entre -600 à $+800 \text{ mV/ECS}$ pour pouvoir observer le couple rédox $\text{Ni(II)}/\text{Ni(III)}$ comme nous l'avons illustré dans la **figure III.14** suivante.

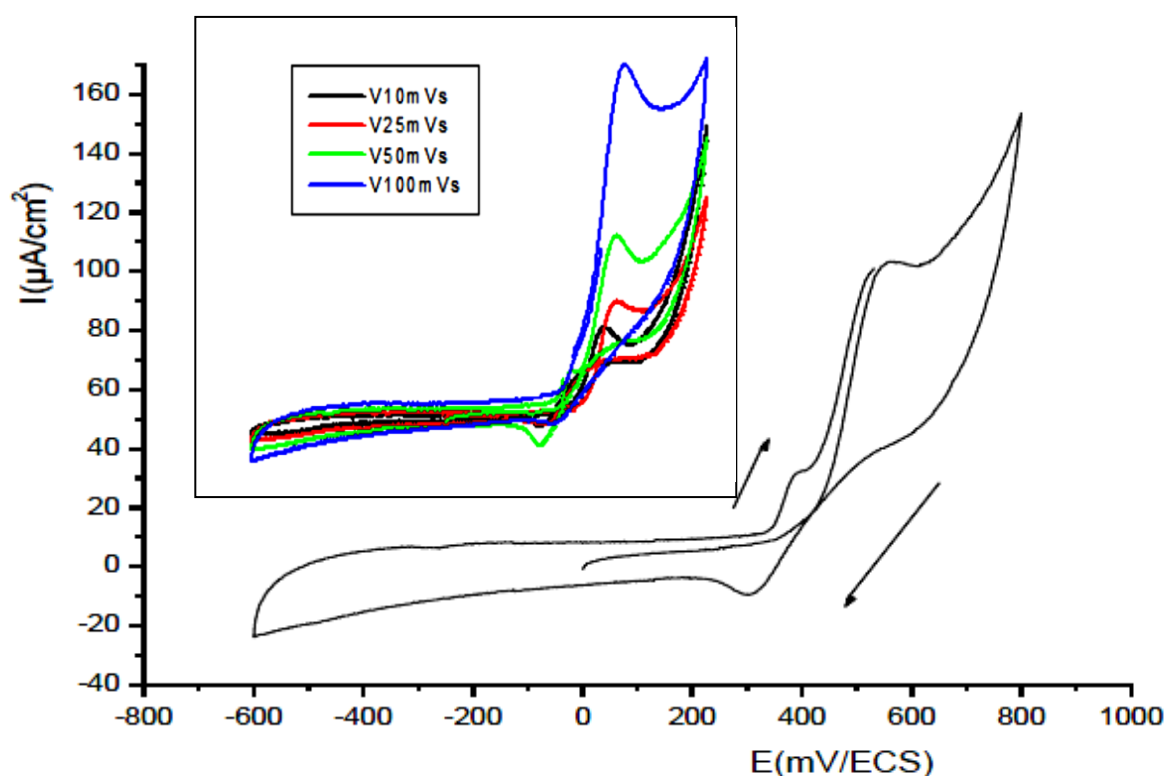


Figure III.14: Courbes d'oxydoréduction de complexe $\text{Ni}(\text{L}_3)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$ sur une électrode de carbone vitreux dans une solution aqueuse 10^{-3}M de complexe, $2 \cdot 10^{-3}$ de NaOH à vitesse de balayage 100 mV/s .

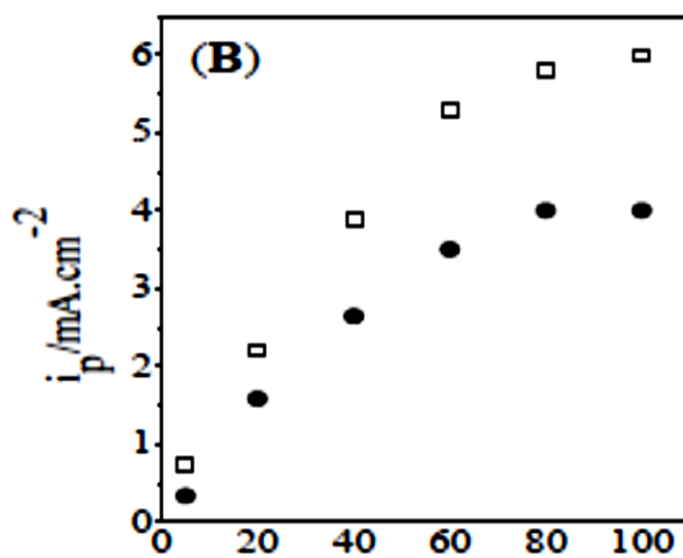
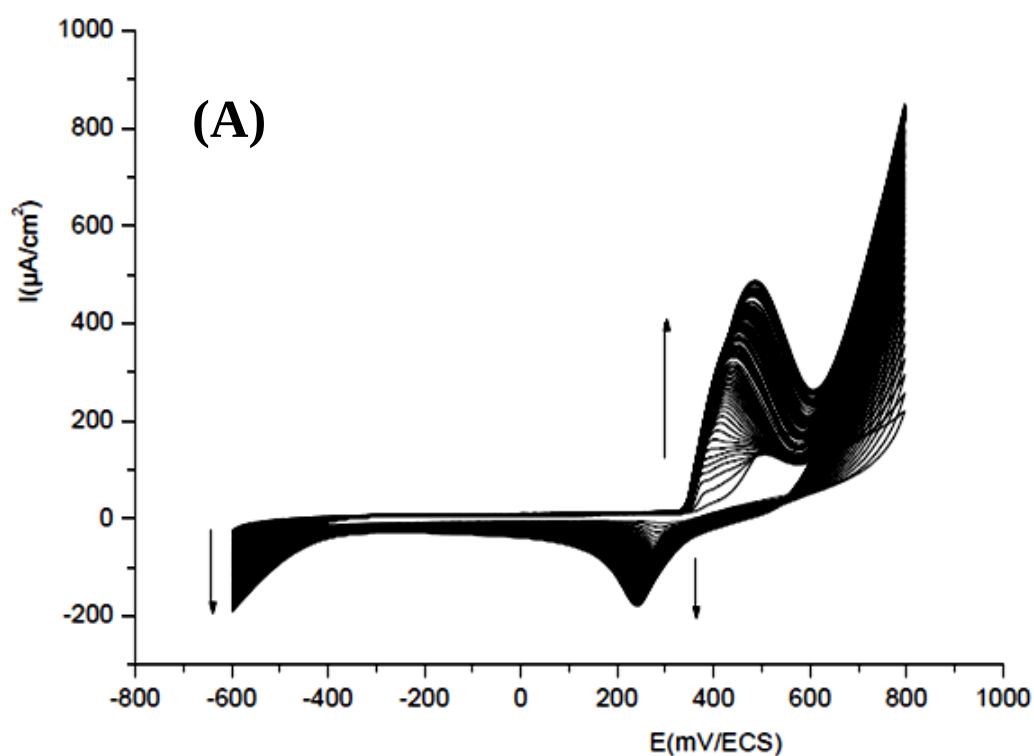
La courbe d'oxydoréduction du complexe de $\text{Ni}(\text{L}_3)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$ montre la présence d'un pic réversible appartenant au couple $\text{Ni}(\text{II})/\text{Ni}(\text{III})$. Ses vagues ox/red sont observées à $+557$ et $+305\text{ mV/ECS}$ respectivement. Dans ce cas, nous faisons remarquer l'apparition d'un nouveau pic anodique lors du deuxième cycle à $+383\text{ mV/ECS}$ qui peut être probablement attribué à l'oxydation des espèces réduites à des potentiels plus cathodiques.

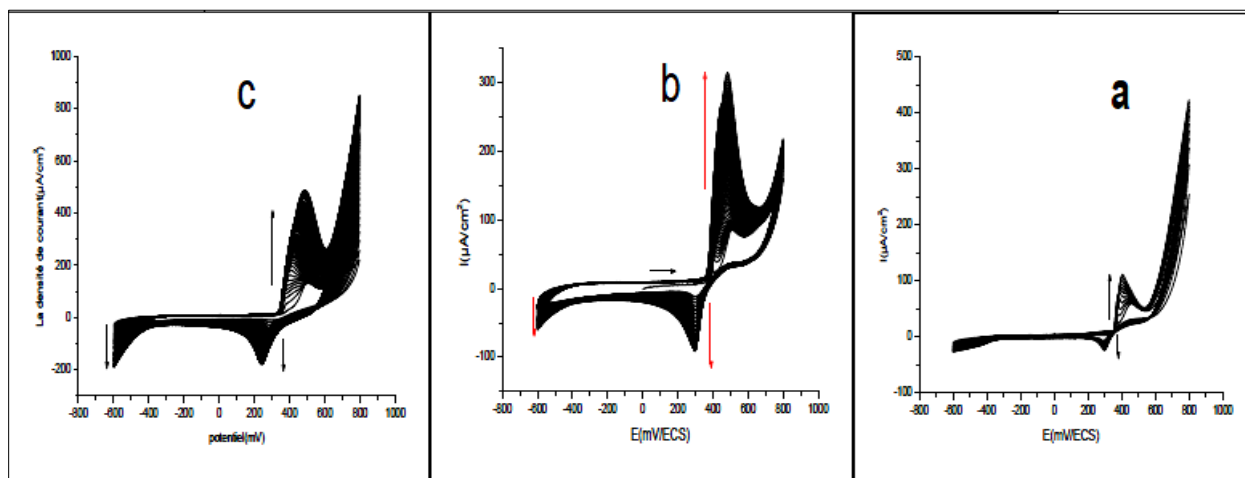
Ainsi, nous avons enregistré ce voltammogramme en faisant varier la vitesse de balayage: 10 mV/s , 25 mV/s , 50 mV/s et 100 mV/s . Ces enregistrements ont été réalisés dans les mêmes conditions. La gamme des potentiels varie entre -600 à $+800\text{ mV/ECS}$. Ces voltammogrammes permettent de rendre compte sur l'influence de la vitesse de balayage sur le couple redox $\text{Ni}(\text{II})/\text{Ni}(\text{III})$.

III.2.3.1. Modification de l'électrode de carbone vitreux (CV)

La modification de l'électrode de carbone vitreux CV a été effectuée par électropolymérisation de $\text{Ni}(\text{L}_3)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$ en solution aqueuse par voltammétrie cyclique en utilisant le balayage répétitive. Le potentiel a été varié de -0,6 à + 0,8 V: 100 cycles dans une solution de 0,1 mM de complexe $\text{Ni}(\text{L}_3)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$ et 0,1 M de NaOH aqueux (pH = 11) (**Figure III.15A**). La première réponse électrochimique de balayage attribuée à l'oxydation de Ni (II) en Ni (III). Les pics anodiques et cathodiques observés sont dus à la réaction d'oxydo-réduction du couple Ni(II)/Ni(III) dans le $\text{Ni}(\text{L}_3)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$ film polymère. L'oxydation de Ni(II) en Ni(III) dans le film se déroule à un potentiel de + 0.483 V et la réduction correspondante est observée autour de + 0.242 V montrant ainsi un déplacement vers les potentiels moins anodiques soient 74 mV sur la vague anodique et 52 mV sur la vague cathodique.

La **figure III.15B** montre l'apparition de l'augmentation de l'intensité de courant de pic en fonction de nombre de cycles. L'intensité du courant de pic augmente linéairement au cours des 20 premiers cycles d'électropolymérisation ce qui indique que le processus d'électropolymérisation progresse durant le cyclage du potentiel. Au stade initial (1-20 cycles), le film de nickel croît très lentement, cela peut être lié à des difficultés dans la nucléation d'une nouvelle phase formée par le composé de nickel [19,20].





(a=10, b=50, c=100cycles).

Figure III.15: (A) Electropolymérisation du monomère de $\text{Ni}(\text{L}_3)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$ par balayage répétitif entre -600 et +800mV/ECS, 100 cycle à $V = 100 \text{ mV/s}$, solution aqueuse contenant 10^{-3} M de complexe, $2 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ NaOH, 10^{-1} M NaCl, $\text{pH} = 11$ sur électrode de carbone vitreux B : l'intensité des courants de pic anodiques (cercle) et cathodiques (carrée) en fonction de nombre de cycles.

Le film polymère obtenu montre une forte adhérence à la surface de carbone vitreux. Lorsque le poly- $\text{Ni}(\text{L}_3)(\text{Py})(\text{Cl}_2)/\text{CV}$ électrode est transféré dans une solution de NaOH 0,1 M, ne contenant pas de monomère, les voltamogrammes cycliques obtenus montrent la réponse typique du couple redox $\text{Ni}(\text{II})/\text{Ni}(\text{III})$ (**Figure III.16**) [20]. Afin de vérifier la stabilité électrochimique du film polymère, le potentiel a été cycles continus de -0,6 à + 0,8 V/ECS à 100 mV s^{-1} et le voltamogramme cyclique a été enregistrée après 10 cycles.

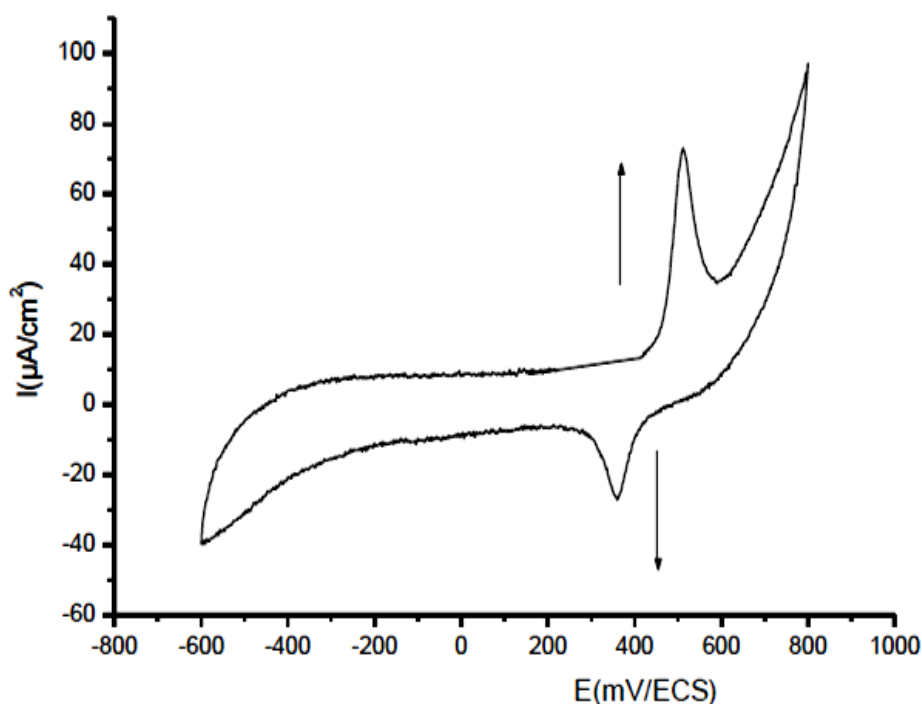


Figure III.16: Courbe de voltammétrie cyclique de l'électrode modifiée après rinçage de dépôt de film de poly- $\text{Ni}(\text{L}_3)(\text{Py})(\text{Cl}_2)/\text{CV}$ dans une solution exempte de monomère à $v = 100$ mV/s.

III.2.3.2. Modification de l'électrode de l'ITO

Les voltammogrammes cycliques représentés par la **figure III.17** ci-dessous montre l'électropolymérisation de 1mM de $\text{Ni}(\text{L}_3)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$ dans une solution alcaline de 0.2M NaOH sur une électrode d'ITO avec des balayages répétitifs de -0,6 à 0,8 V/ECS pour 50 cycles en opérant à 100 mVs^{-1} comme vitesse de balayage. Un pic d'oxydation du Ni(II) en Ni(III) obtenu à + 610 mV/ECS correspondant à l'oxydation du $\text{Ni}(\text{L}_3)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$ et par conséquent conduit à la formation du poly $\text{Ni}(\text{L}_3)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$ déposé à la surface de l'électrode. Au balayage retour, une vague de réduction située à un potentiel, $E_{\text{pc}} = +400$ mV/ECS correspondant à la vague de réduction du $\text{Ni}(\text{L}_3)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$. Concernant cette même vague appartenant aux films de polymère. Les potentiels des pics sont en accord avec ceux obtenus dans le dépôt électrolytique de Ni(II) sur l'électrode de carbone vitreux [21]. L'augmentation continue des intensités des pics de courant indique la formation d'un film sur l'électrode en raison de l'électropolymérisation anodique du complexe $\text{Ni}(\text{L}_3)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$.

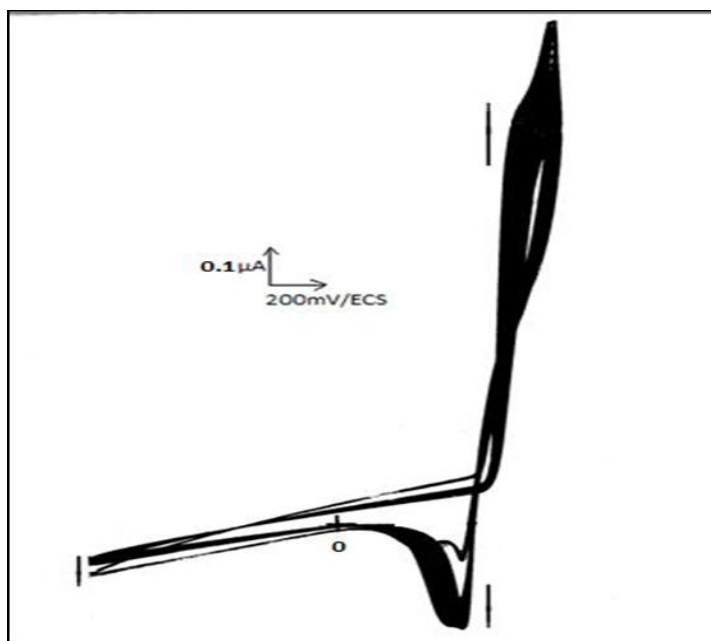


Figure III.17: Voltammogramme cyclique de complexe de $\text{Ni}(\text{L}_3)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$ par des balayages répétitifs 50 cycles dans une solution aqueuse contenant $2 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ de NaOH et 10^{-3} M en monomère à $v = 100 \text{ mV/s}$, sur une électrode d'ITO.

III.3. CONCLUSION

En conclusion de ce chapitre, la possibilité d'électropolymérisation des complexes bases de Schiff non symétriques de cuivre dans une solution de DMF et permet d'électropolymérisé de complexe de nickel dans une solution aqueuse $0,2 \text{ M}$ de NaOH .

Des films du $\text{poly-Cu}(\text{L}_1)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$ ont été synthétisé sur trois différents supports utilisé comme électrodes de travail le carbone vitreux (CV), l'ITO et l'FTO par électropolymérisation pour discuter des effets des substrats sur la performance électrochimique de polymère conducteur d'oxydo-réduction. Ainsi les films de poly $\text{Ni}(\text{L}_3)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$ a été déposé sur les surfaces des électrodes de CV et ITO.

L'analyse morphologique par Spectroscopie de force atomique (AFM) des films élaborées sur le substrat d'ITO et de FTO montrent bien le recouvrement de ces derniers par

le complexe base de Schiff non symétrique de cuivre utilisé comme monomères. Ainsi, ces nouveaux matériaux d'électrode couramment appelés électrodes modifiées EM.

Bibliographie

- [1] P. Moisy, F. Bedioui, Y. Robin, J. Devynck, J. Electroanal. Chem., 1988, 250, 191.
- [2] F. Bedioui, S. Trevin, J. Devynck, F. Lantoine, A. Brunet, and M.A. Devynck, Biosens. Bioelectron., 1997, 12, 205.
- [3] M. Pontie, H. Lecture, and F. Bedioui, Sens. Actuators B, 1999, 56, 1.
- [4] T. Nyokong, and F. Bedioui, J. Porphyrins Phthalocyanines, 2006, 10, 1101.
- [5] A. Ourari, D. Aggoun, L. Ouahab, Inorg. Chem. Commun., 2013, 33, 118.
- [6] D. Matoga, J. Szklarzewicz, W. Nitek, Polyhedron, 2012, 36, 120.
- [7] J. Losada, I.D. Peso, L. Beyer, Transit. Met. Chem., 2000, 25, 112.
- [8] A.H. Kianfar, S. Ramazani, R. Hashemi Fath and M. Roushani, Spectrochim. Acta, Part A 2013, 105, 374.
- [9] J.T. Lundquist Jr and R.S. Nicholson, J. Electroanal. Chem. 1968, 16, 445.
- [10] N.J. Morse, D.R. Rosseinsky, R.J. Mortimer, D.J. Walton, J. Electroanal. Chem., 1988, 255, 119.
- [11] Z. Gao, B. Chen, M. Zi, J. Electroanal. Chem., 1994, 365, 197.
- [12] D. Katsuki, T.J. Mol. Catal. A: Chem. 1996, 113, 87–107.
- [13] R.A. Sheldon and J.K. Kochi, Metal catalyse d'oxydation of organic compounds, Academic Press, New York, 1981.
- [14] D. Sasaki, H. Irie, R. Hamada, T. Suzuki, K. Katsuki. Tetrahedron, 1994, 50, 11827.
- [15] M.A. Azzem, Z.F. Mohamed, and H.M. Fahmy, J. Electroanal. Chem., 1995, 399, 121.
- [16] A. Ourari, D. Aggoun, L. Ouahab, Inorg. Chem. Commun., 2013, 33, 118.
- [17] J. Losada, I.D. Peso, L. Beyer, Transit. Met. Chem., 25 (2000) 112.
- [18] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G.M. Diarmid, C.K. Chiang et A.F. Heeger; J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1977, 578.
- [19] C. Berrios, M.S. Ureta-Zanartu, and C. Gutierrez, Electrochim. Acta, 2007, 53, 792.
- [20] C. Berrios, J.F. Marco, C. Gutierrez, and M.S. Ureta-Zanartu, J. Phys. Chem. B, 2008, 112, 12644.
- [21] D.J. Jeong, W.S. Kim, Y.K. Choi, Y.E. Sung, J. Electroanal. Chem., 2001, 511, 79.

Chapitre IV:

Application en électrocatalyse

IV.1. INTRODUCTION

Les complexes bases de Schiff non symétriques des métaux de transitions ont attirés l'attention de nombreux chercheurs à causes de leurs différents effets dans les réactions catalytiques. Au cours de ces dernières années, en y associant à ces composés des applications en catalyse, en électrocatalyse, en analyse dans le domaine de la détection des substances biologiques ou autres polluants de l'environnement. L'activité des laboratoires de catalyse hétérogène était d'ailleurs essentiellement focalisée sur l'étude des réactions et des catalyseurs chimiques.

IV.2. LA REDUCTION DES HALOGENURES D'ALKYLES

La réduction électrochimique des halogénures d'alkyles est irréversible et cinétiquement lente. Leurs réductions ont été l'objet de nombreuses études où les auteurs décrivent la possibilité de catalyser ces réactions par un réactif rédox.

Dahm et Peters [1] ont étudié l'effet catalytique de la réduction des halogénures organiques au niveau des électrodes de carbone enrobées avec des films anodiquement polymérisés de Ni(II)-salen.

Récemment, Choi et al. [2] ont étudié la réduction électro-catalytique de dioxygène aux électrodes de carbone modifiées avec des complexes base de Schiff de Cu(II). Ainsi, les complexes de cuivre utilisant des ligands du type porphyriniques et de tétraazacycloannulenes (Macrocycles) [3,4], bipyridine [5], etc.

Dans le même ordre d'idée, notons que Chen et al. [6] ont étudié la réduction électrocatalytique des nitrates (NO_2^-) par l'action des complexes de cuivre(II) en y associant plusieurs ligands et ont montré que l'espèce NO_2^- est réduite en NO_2 à travers un seul électron de réduction de couple Cu(II)/Cu(I).

Des efforts ont été consacrés à l'étude des réactions électrocatalysées par des complexes de métaux de transition [7]. En particulier, les réactions de réduction électrocatalytique des halogénures organiques catalysées par des complexes métalliques. La déshalogénéation catalysée par des composés organiques des métaux de transition a également été considérée comme un procédé d'élimination des polluants gênants de l'eau à usage domestique [8]. W. Philipp et al. [9] ont étudié la réduction électrocatalytique utilisant la

voltammétrie cyclique de 1-iodooctane par le nickel (I) salen électrogénéré sur l'électrode de carbone vitreux dans le diméthylformamide.

Récemment Ourari et al. [10-12] ont publié plusieurs articles concernant la réduction électrocatalytiques des halogénures d'alkyles. Ces études ont été réalisées en solution (électrocatalyse homogène) et avec des électrodes modifiées (électrocatalyse hétérogène) avec le bromocyclopentane, le 1-iodooctane et de l'iodobenzène. Quand l'halogénure d'alkyle est ajouté au système catalytique, le comportement électrochimique des espèces de métal(II) est modifiée, le courant de pic cathodique se trouve hautement exalté en raison de la réduction catalysée par les espèces métal(I) qui, en s'interagissant avec les molécules de l'halogénure d'alkyle, un phénomène catalytique est donc mis en évidence. Ainsi, le pic anodique tend progressivement à disparaître au détriment d'une augmentation importante du pic de courant cathodique attestant d'une activité catalytique. Il est à noter que la croissance de ce courant électrocatalytique semble être proportionnelle à la concentration du substrat ajoutée.

IV.3. ELECTROREDUCTION DE 1,4-DIBROMOBUTANE

Dans ce chapitre, les électrodes modifiées à partir des complexes bases de Schiff synthétisés précédemment ont été testés d'une part à la réduction des halogénures d'alkyle et d'une autre part à l'oxydation de méthanol.

L'étude catalytique par voltammétrie cyclique a été réalisée dans un milieu organique (DMF +TBABF₄) dans le cas de réduction de l'halogène d'alkyle ou dans un milieu alcalin (0.2 M NaOH, pH= 11) dans l'oxydation de l'alcool dans une cellule à un seul compartiment dotée de 3 électrodes conventionnelles. L'électrode de travail est l'électrode modifiée Cu(L₁)(Py)(Cl₂)/CV ou Ni(L₃)(Py)(Cl₂)/CV que nous avons préparé, l'électrode auxiliaire est un fil de platine et comme électrode de référence nous avons utilisé une électrode au calomel saturé (ECS).

IV.3.1. Catalyse homogène

La figure ci-dessous enregistrée entre 0.0 et -1200 mV/ECS sur l'électrode de carbone vitreux dans le DMF et 0,1 mol/l TBABF₄ à 100mV/s et 10⁻³ M de complexe de Cu(L₁)(Py)(Cl₂), le voltammogramme obtenu en phase homogène est présenté dans la **figure IV.1** montre une exaltation du pic de réduction i_{p_c} lors de l'utilisation du centre métallique comme catalyseur Cu(II). En utilisant le 1,4-dibromobutane comme substrat. La réaction

observée dans ce processus réactionnel ne peut pas être imputée à un processus de réduction direct du 1,4-dibromobutane puisque les réactions chimiques impliquées sont produites à des potentiels plus cathodiques et dans les mêmes conditions expérimentales. Ainsi, en l'absence du catalyseur, le 1,4-dibromobutane est électroréduit à une valeur de potentiel de -1.75 V/ECS alors qu'en présence du catalyseur, sa réduction se produit plutôt aux très faibles valeurs de potentiels (-0.80 V/ECS). La différence entre les deux valeurs de potentiels correspond à un gain significatif en potentiel (énergie) qui est estimée à $\Delta E_p = -0.95$ V. Ceci atteste qu'un important effet électrocatalytique peut être observé pour les courants de pic enregistrés dans les conditions catalytiques fonctionnant avec un couple rédox Cu(II)-L₁/Cu(I)-L₁[13].

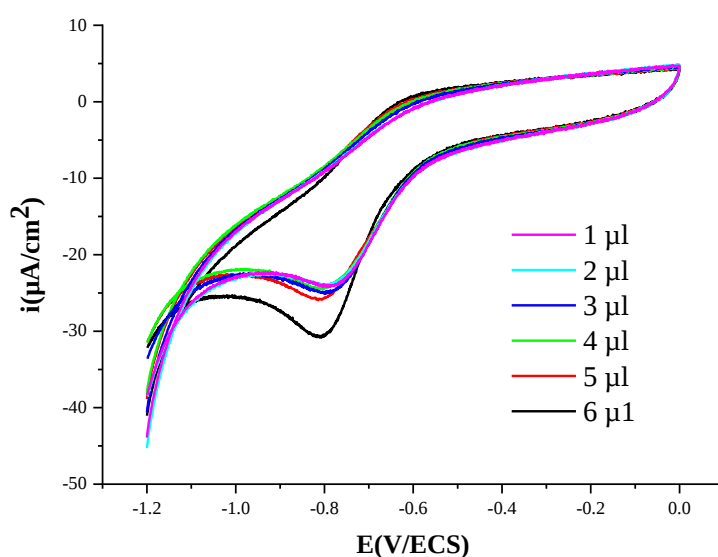


Figure IV.1: Voltammogrammes cycliques, obtenu à 100 mV s^{-1} pour l'électroréduction de 1,4-dibromobutane sur électrode de CV dans des solutions de DMF contenant 0,1M de TBABF₄ en phase homogène.

IV.3.2. Catalyse hétérogène

La réduction électrocatalytique hétérogène de 1,4-dibromobutane par une électrode de CV modifiée par un film de poly-Cu(L₁)(Py)(Cl₂) dans une solution de DMF présentée dans la **figure IV.2** ci-dessous.

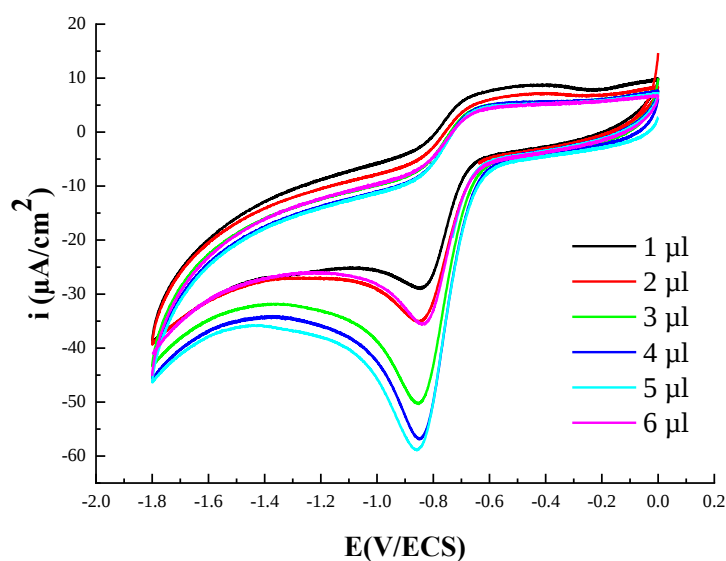


Figure IV.2: Voltammogramme Cyclique, enregistré à 100 mV s^{-1} de l'électroréduction de 1,4-dibromobutane sur une électrode de CV/poly $\text{Cu}(\text{L}_1)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$ dans des solutions DMF contenu de 0.1 M TBABF_4 dans la phase hétérogène.

Le voltammogramme cyclique obtenu par l'électrode de carbone vitreux modifiée par électrodéposition de poly- $[\text{Cu}(\text{L}_1)(\text{Py})(\text{Cl}_2)]$ dans des solutions de DMF est illustré dans la **Figure VI.2**. Le système redox $\text{Cu}(\text{II})/\text{Cu}(\text{I})$ apparié à -0.807 V/ECS sous atmosphère d'azote. Une augmentation significative est observée de courant i_{pc} accompagné avec une disparition totale de i_{pa} et un décalage dans la vague de potentiel de réduction induise à 70 mV comme gain de potentiel. Aussi, les films électrodéposés à partir des électrodes modifiées se sont révélés efficaces pour la réduction électrocatalytique du 1,4-dibromobutane. Il est à noter que les mêmes remarques sont également observées et confirment la présence d'une activité électrocatalytique significative en utilisant les électrodes modifiées en catalyse hétérogène.

IV.3.3. L'effet de la vitesse

La **Figure IV.3** montre bien l'effet de la vitesse de balayage lors de l'électroréduction de 1,4-dibromobutane. Dans ce cas, il est clairement observé une nette augmentation des courants de pics i_{pa} et i_{pc} appartenant au système redox $\text{Cu}(\text{II})\text{-L}_1/\text{Cu}(\text{I})\text{-L}_1$ et ce, au fur et à mesure la vitesse de balayage augmente, on observe une croissance dans les courants de pics attestant d'un phénomène catalytique. Ainsi, ces voltammogrammes ont été enregistrés en présence de 3 μM en 1,4-dibromobutane en utilisant un film du poly- $\text{Cu}(\text{L}_1)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$ comme

électrode modifiée. Cette figure montre que l'augmentation de la vitesse de balayage induit un déplacement du potentiel d'électroréduction de 1,4-dibromobutane. Notons que ces valeurs de potentiels se trouvent déplacées vers les potentiels les plus cathodiques suggérant que ce comportement électrocatalytique est en parfait accord avec un processus électrochimique lent pour une réaction de réduction de 1,4-dibromobutane en phase hétérogène et ce, en utilisant une électrode modifiée comme film de polymère électrodéposé à partir du monomère $\text{Cu}(\text{L}_1)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$.

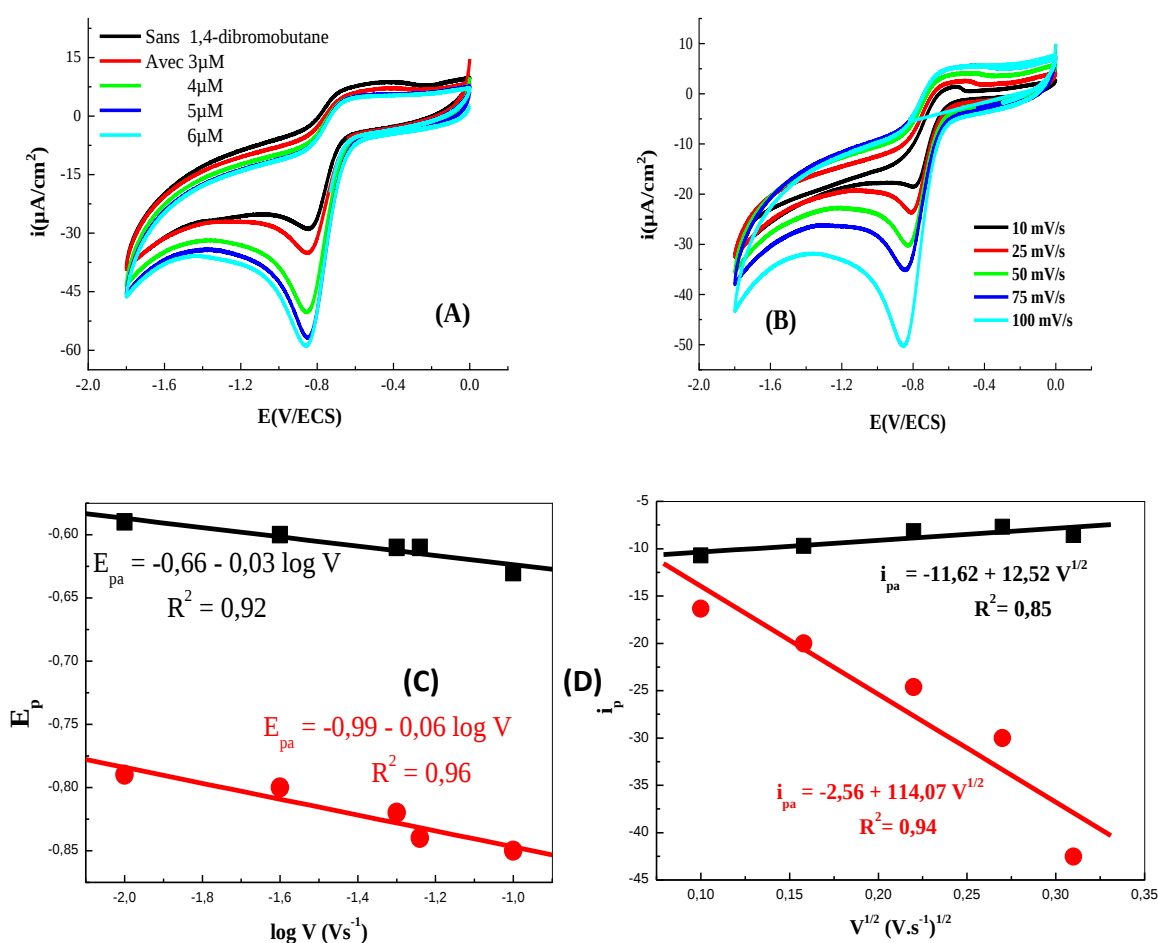


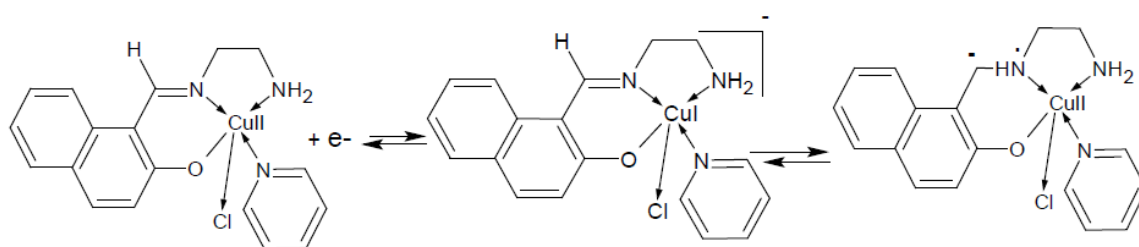
Figure IV.3: (A) Cyclovoltammogramme de $\text{poly-Cu}(\text{L}_1)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$ comme électrode de travail dans 0.1 M TBABF_4 avec différentes vitesses de balayage entre 0.0 to $-1.8 \text{ V}/\text{ECS}$ et à vitesse de balayage de 100 mVs^{-1} utilisés différentes concentrations de 1,4-dibromobutane: $3\mu\text{M}$, $4\mu\text{M}$, $5\mu\text{M}$ et $6\mu\text{M}$; (B) voltammogrammes cycliques de $\text{poly-Cu}(\text{L}_1)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$, enregistré pour une solution de $3\mu\text{M}$ de 1,4-dibromobutane utilisé différent vitesse de balayage. (C) potentiels des pics anodiques et cathodiques (E_{pa}/E_{pc}) en fonction de $\text{Log}v$; (D) les courants des pics anodiques et cathodiques (I_{pa}/I_{pc}) en fonction de $(v^{1/2})$.

La **figure IV.3 (C et D)** montre que l'effet de la vitesse de balayage vers l'électro-réduction du 1,4-dibromobutane est de très bon augure d'une efficacité élevée pour la réduction des hydrocarbures di bromés. La dépendance linéaire des courants de pics anodiques et cathodiques (ipa, ipc) avec la racine carrée de la vitesse de balayage ($v^{1/2}$) et les potentiels de pics anodiques et cathodiques (Epa, Epc) sont proportionnels au logarithme de la vitesse de balayage ($\log v$) ont également été présentés. Comme nous l'avons vu précédemment, ce comportement a probablement été attribué à un processus de transfert de charge lent, principalement contrôlé par diffusion.

IV.3.4. Mécanisme proposé pour l'électro-réduction de 1,4-dibromobutane

Le **schéma IV.1** présente le mécanisme réactionnel où il on montre les différentes étapes réactionnelles dans les quelles sont impliquées des effets donneurs de protons qui semblent gouverner ces réactions de réductions d'alkyles bihalogénés. Ces processus chimiques prennent en ligne de considération la possibilité de réduire électrochimiquement les liaisons type C-X par un simple transfert monoélectronique à partir du complexe de cuivre qui offre en plus un chemin réactionnel pouvant alkyler la liaison iminique (C=N) via espèces de cuivre(II) et ce, au cours du processus électrochimique. Ces faits peuvent être clairement résumés dans le schéma mécanistique proposé par P.W. Raess et al. (**Schéma IV.1**) [14].

La réduction électrocatalytique de 1,4-dibromobutane conduit probablement à la production d'un bromure d'alcène, ou un alcène.



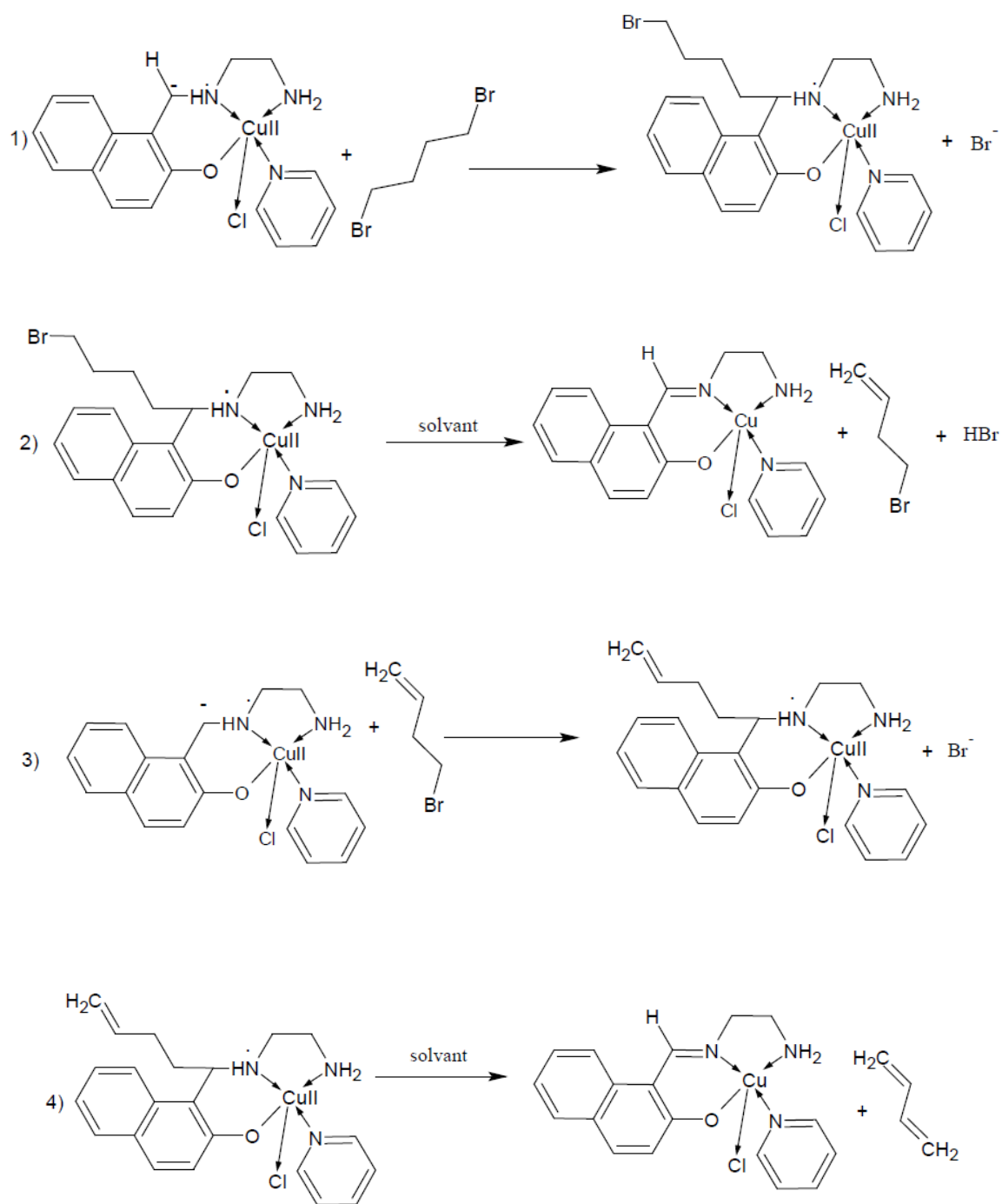


Schéma IV.1: Mécanisme d'électroréduction de 1,4-dibromobutane proposée par P.W. Raess et al.

IV.4. L'OXYDATION DES ALCOOLS

L'oxydation des alcools est l'une des réactions les plus importantes en chimie organique. L'élaboration de nouvelles méthodes opérant à température ambiante pour l'oxydation catalytique sélective des alcools en aldéhydes et en cétones est un objectif important en synthèse. Ainsi, de divers exemples pour l'oxydation catalytique des alcools sont décrits dans la littérature [15]. L'oxydation des alcools est un sujet d'une grande actualité en chimie spécialement dans le domaine de stockage de l'énergie qui permet de produire de l'hydrogène [16]. Ainsi, un grand nombre de recherches ont été effectuées pour l'oxydation électrocatalytique du méthanol et ses homologues de chaînes courtes sur une grande variété d'électrodes modifiées et non modifiées.

Les alcools aliphatiques de chaîne courte comme le méthanol, l'éthanol, et l'isopropanol qui peuvent s'oxyder sur des électrodes modifiées ou non contenant des ions de nickel et de cuivre dans un milieu alcalin. Ce milieu favorise la formation de l'hydroxyde de nickel ou de cuivre qui amorce la réaction d'oxydation des alcools suivant l'équation (1) et (2)



Au cours de la dernière décennie, il a été démontré que les électrodes modifiées par des complexes de nickel catalysent l'oxydation de plusieurs substrats. Le processus d'électrodéposition typique observé avec des dérivés de nickel était d'abord étudiée par Milczarek [17] en utilisant un catalyseur de Ni(II)-tétrakis(3-méthoxy-4-hydroxyphényl) porphyrine comme monomère. Le film conducteur obtenu a été utilisé pour l'oxydation électrocatalytique du méthanol et d'autres alcools simples [18,19]. Par ailleurs, différents complexes de nickel tels que Ni^{II}-salen [20], Ni^{III}-DHS [21] ont été utilisés comme agents oxydants dans des milieux alcalins, car sont capables de former des films polymères sur les surfaces des électrodes, et les électrodes modifiées résultantes ont montré aussi des propriétés catalytiques intéressantes en direction de l'électro-oxydation des alcools à chaîne courte.

Dans cette partie, notre objectif est de réaliser l'oxydation électrochimique de méthanol pour le complexe **Ni(L₃)(Py)(Cl₂)** dans un milieu alcalin 0,2M en NaOH.

IV.4.1. L'oxydation électrocatalytique du méthanol par le complexe de nickel

IV.4.1.1. Catalyse homogène

Nous nous sommes intéressés à réaliser une catalyse homogène de la réaction d'oxydation du méthanol par le complexe de $\text{Ni}(\text{L}_3)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$ par voltamométrie cyclique dans une solution aqueuse et 0,2M en NaOH et sur carbone vitreux comme électrode de travail, en utilisant différentes concentrations en méthanol. Les réponses électrochimiques obtenues pour un balayage de potentiel allant de 0.00 à 800 mV/ECS sont représentées dans la figure IV.4 suivante:

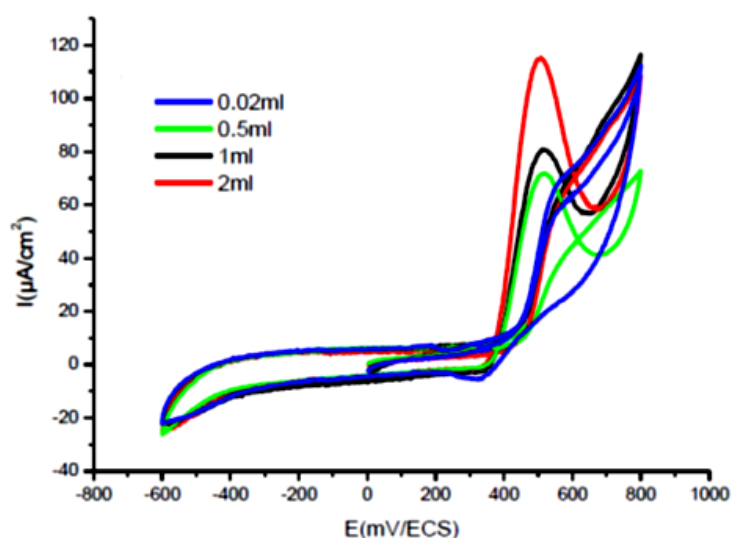
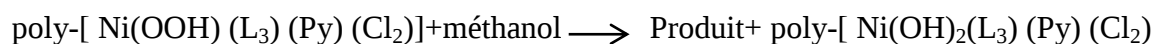
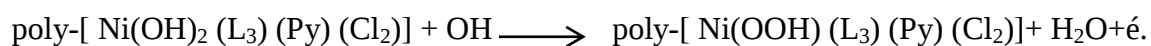


Figure IV.4: Voltammogramme cyclique de complexe de $\text{Ni}(\text{L}_3)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$ dans une solution aqueuse contenant 10^{-3} M de monomère 2.10^{-1} M de NaOH, à différentes concentrations de méthanol à vitesse de balayage 100 mV/s.

Les courbes de la figure IV.4 représentent la réponse électrochimique de l'électrode de poly- $\text{Ni}(\text{L}_3)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$ en présence de plusieurs concentrations du méthanol en opérant à une vitesse de balayage de 100 mVs^{-1} . Celle-ci indique un pic anodique (I_{p_a}) relativement plus intense que celui du système rédox $\text{Ni}(\text{II})/\text{Ni}(\text{III})$. Cette vague d'oxydation est probablement attribuable au courant catalytique de l'oxydation du méthanol. Ceci est prouvé par un enregistrement successif des voltammogrammes en faisant augmenter la concentration du méthanol. Le résultat obtenu est en parfait accord avec la littérature [22,23].

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 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 que l'agent modificateur ($\text{Ni}(\text{L}_3)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$) 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 0,2 M NaOH et selon un mécanisme électrochimique- Chimique dont les réactions sont données ci-après :



VI.4.1.2. Catalyse hétérogène

Les courbes de voltammétrie cyclique (**Figure IV.5**) représentent la réponse électrochimique de notre électrode en présence de plusieurs concentrations du méthanol en opérant à une vitesse de balayage de 100 mVs^{-1} . Celle-ci indique un pic anodique (I_{pa}) relativement important que celui du système rédox $\text{Ni}(\text{II})/\text{Ni}(\text{III})$. Le résultat obtenu est en parfait accord avec la littérature [24].

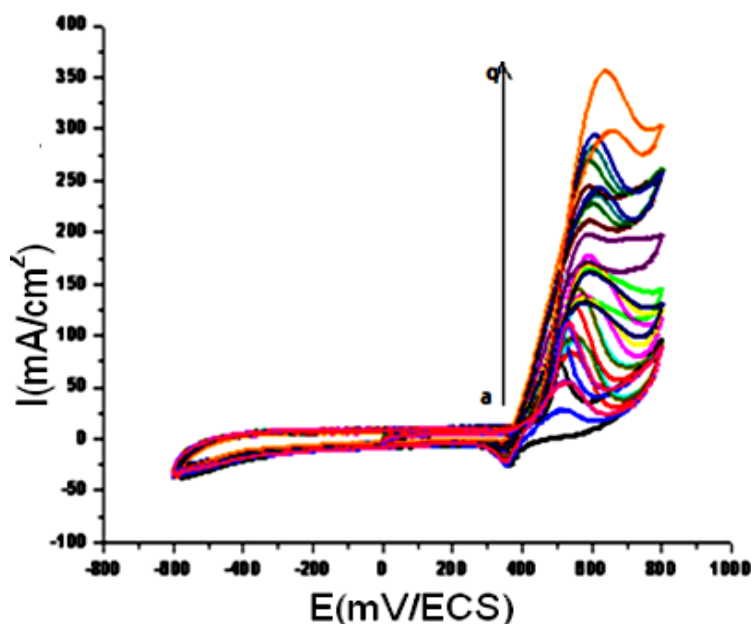


Figure IV.5: Voltammogramme d'électrode modifiée par un dépôt de $\text{poly-Ni}(\text{L}_3)(\text{Py})(\text{Cl}_2)$ dans une solution aqueuse contenant $2 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$ de NaOH, $a=2\mu\text{l}$, $b=4\mu\text{l}$, $c=6\mu\text{l}$, $d=8\mu\text{l}$, $e=10\mu\text{l}$, $f=12$, $g=14$, $h=16$, $i=18$, $j=20$, $k=22$, $l=24$, $m=26$, $n=28$, $p=30$, $q=40\mu\text{l}$ de méthanol à vitesse de balayage 100 mV/s .

Les courbes de processus d'électro-oxydation illustrés dans la **figure VI.5** montrent la présence d'un nouveau pic catalytique à +762 mV/ECS avec un courant de pic intense. Ce pic augmente avec la concentration du méthanol ce qui indique une possibilité de quantifier le processus électrochimique dans lequel le méthanol est impliqué dans un processus d'oxydation. Ce déplacement de potentiel d'oxydation du méthanol peut être expliqué par une résistance plus élevée qui s'oppose au transfert électronique entre les sites de Ni(II)-L₃ dans la matrice polymérique et ce, en raison de l'adsorption des molécules de méthanol aux centres métalliques Ni(II)-L₃ [25]. 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_{pc}) au déterminant de celle de l'oxydation. Ceci montre bien que les espèces Ox-Ni subissent une réaction chimique rendant la réaction non réversible. On peut dire que l'agent modificateur **Ni(L₃)(Py)(Cl₂)** 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 0,2M NaOH.

IV.5. CONCLUSION

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

- En phase homogène en le dissolvant dans des solvants organiques ou aqueuse.
- B- En phase hétérogène comme électrodes modifiées sous forme de films de polymère électrodéposés sur divers substrats tels que le carbone vitreux.

Les complexes à base de cuivre et de nickel : **Cu(L₁)(Py)(Cl₂)** et **Ni(L₃)(Py)(Cl₂)** ont subi des réactions d'électropolymérisation en vue d'élaborer des films de polymères conducteurs utiles en électrocatalyse en phase hétérogène comme électrodes modifiées.

Les électrodes modifiées ainsi préparées et contenant des métaux catalytiques tels que le cuivre et le nickel. Ceux du cuivre se sont révélés efficaces comme catalyseurs dans l'électroréduction des halocarbones comme 1,4-dibromobutane alors que ceux du nickel ont été appliqués à l'oxydation des alcools aliphatiques comme le méthanol.

Bibliographie

- [1] C.E. Dahm, D.G. Peters, J. Simonet, J. Electroanal. Chem., 1996, 410, 163.
- [2] K.Y. Choi, H.H. Lee, I.H. Suh, J.G. Kim, U.S. Shu, Inorg. Chim., 2001, 321, 221.
- [3] G. Roslonek, J. Taraszewska, J. Electroanal. Chem., 1992, 325, 285.
- [4] M. Fleischmann, K. Korinek, D. Pletcher, J. Electroanal. Chem., 2004, 31, 39.
- [5] H. Heli, M. Jafarian, M.G. Mahjani, F. Gobal, Electrochim. Acta, 2004, 49, 4999.
- [6] S.M. Chen, J. Electroanal. Chem., 1998, 457, 23.
- [7] A.A. El-Shafei, J. Electroanal. Chem., 1999, 471, 89.
- [8] H. Nonaka, Y. Matsumura, J. Electroanal. Chem., 2002, 520, 101.
- [9] P.W. Raess, M.S. Mubarak, M.A. Ischay, M.P. Foley, T.B. Jennermann, K. Raghavachari and D.G. Peters, J. Electroanal. Chem., 2007, 603, 124.
- [10] A. Ourari, D. Aggoun, L. Ouahab, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2014, 446, 190.
- [11] A. Ourari, W. Derafa, D. Aggoun, RSC Adv., 2015, 5, 82894.
- [12] A. Ourari, S. Messali, B. Bouzerafa, Y. Ouennoughi, D. Aggoun, M.S. Mubarak, L.M. Strawsine, D.G. Peters, Polyhedron, 2015, 97, 197.
- [13] D. Bhattacharya, M.J. Samide and D.G. Peters, J. Electroanal. Chem., 1998, 441, 103.
- [14] P.W. Raess, M.S. Mubarak, M.A. Ischay, M.P. Foley, T.B. Jennermann, K. Raghavachari and D.G. Peters, J. Electroanal. Chem., 2007, 603, 124.
- [15] R. Anderson, K. Griffin, P. Johnston, P.L. Alsters, J. Adv. Synth. Catal., 2003, 345, 517.
- [16] M. Musawir, P.N. Davey, G. Kelly, I.V. Kozhenikov, J. Chem. Commun., 2003, 1414.
- [17] S.-J. Liu, Electrochim. Acta, 2004, 49, 3235.
- [18] G. Roslonek, J. Taraszewska, J. Electroanal. Chem., 1992, 325, 285.
- [19] A. Ciszewski, and G. Milczarek, J. Electroanal. Chem., 1997, 426, 125.
- [20] S. Trevin, F. Bedioui, M. Villegas, G. Gomez, C. Bied-Charreton, J. Mater. Chem., 1997, 7, 923.
- [21] G. Roslonek, J. Taraszewska, J. Electroanal. Chem., 1992, 325, 285.
- [22] M. Revenga-Parra, T. Garcia, E. Lorenzo, F. Pariente, Sens. Actuators B, 2008, 130, 730.
- [23] A.N. Golikand, M.G. Maragheh, L. Irannejad, M. Asgari, Russ. J. Electrochem., 2006, 42, 167.
- [24] T.R.I. Cataldi, D. Centonze, G. Ricciardi, Electroanalysis, 1995, 7, 312.
- [25] M.E.P. MarKiewicz, D.M. Herbert, S.H. Bergens, J. Power sources, 2006, 161, 761.

ANNEXE

Méthodes d'analyse et dispositif expérimental

V.1. INTRODUCTION

Cette partie est consacrée à la description des différentes techniques expérimentales d'analyses utilisées pour la synthèse et la caractérisation des complexes de nickel et de cuivre ainsi que les produits chimiques (solvants et réactifs) utilisés dans ce manuscrit.

V.2. TECHNIQUES ET METHODES EXPERIMENTALES

Dans cette partie nous présentons quelques méthodes expérimentales d'analyses telles que la chromatographie sur couche mince (CCM), ultraviolet visible (UV-Vis), Infrarouge (IR), point de fusion (Pf), voltamperométrie cyclique (VC), diffraction des rayons-X (DRX), la spectrométrie photo-électronique X (XPS) et la microscopie à force atomique (AFM).

V.2.1. Chromatographie sur couche mince (CCM)

La chromatographie sur couche mince (CCM) repose principalement sur des phénomènes d'adsorption, la phase mobile est un solvant ou un mélange de solvants, qui progresse le long d'une phase stationnaire fixée sur une plaque de verre ou sur une feuille semi-rigide de matière plastique ou d'aluminium. Après que l'échantillon ait été déposé sur la phase stationnaire, les substances migrent à une vitesse qui dépend de leur nature et de celle du solvant [1].

Les principaux éléments d'une séparation chromatographique sur couche mince sont:

- ❖ **La cuve chromatographique:** Un récipient habituellement en verre, de forme variable, fermé par un couvercle étanche.
- ❖ **La phase stationnaire:** Une couche d'environ 0,25 mm de gel de silice ou d'un autre adsorbant, fixée sur une plaque de verre.
- ❖ **L'échantillon:** Environ un microlitre (1 μ L) de solution diluée (2 à 5 %) du mélange à analyser, déposé en un point repère situé au dessus de la surface de l'éluant.
- ❖ **L'éluant:** Un solvant pur ou un mélange qui migre lentement le long de la plaque en entraînant les composants de l'échantillon (**Figure V.1**).

V.2.1.1. Description d'une analyse par CCM selon l'ordre chronologique

a. Préparation de la cuve chromatographique

- Introduire l'éluant ou le mélange de solvants.
- Ajuster le niveau à environ 0,5 cm du fond de la cuve.
- Fermer le récipient (la cuve doit être saturée de vapeur de solvant).

b. Dépôt de l'échantillon sur la plaque

- Procéder au nettoyage de la plaque si nécessaire.
- Dissoudre l'échantillon dans un solvant approprié en solution de 2 à 5 %.
- Déposer environ 0,5 μL de la solution en un point situé à 1 cm de l'extrémité inférieure de la plaque; le diamètre de la tache doit être d'environ 2 mm pour la disposition de plusieurs produits.
- Sécher à l'aide d'un séchoir; éventuellement faire de nouvelles applications.

c. Développement du chromatogramme

- Placer la plaque dans la cuve en position verticale.
- Refermer le récipient.
- Lorsque le front du solvant se trouve à environ 1 cm de l'extrémité supérieure de la plaque, la retirer et marquer cette position (le trait être tracé à l'avance et servir de repère pour arrêter l'élution).

d. Révélation et calcul de R_f

- Sécher la plaque à l'aide d'un séchoir.
- Révéler les taches sous une lampe UV ou à l'aide d'un révélateur.
- Cercler les taches et pointer leur centre.
- Calculer les R_f . (**Figure V.1**).

$$R_f = d \text{ substance} / d \text{ solvant}$$

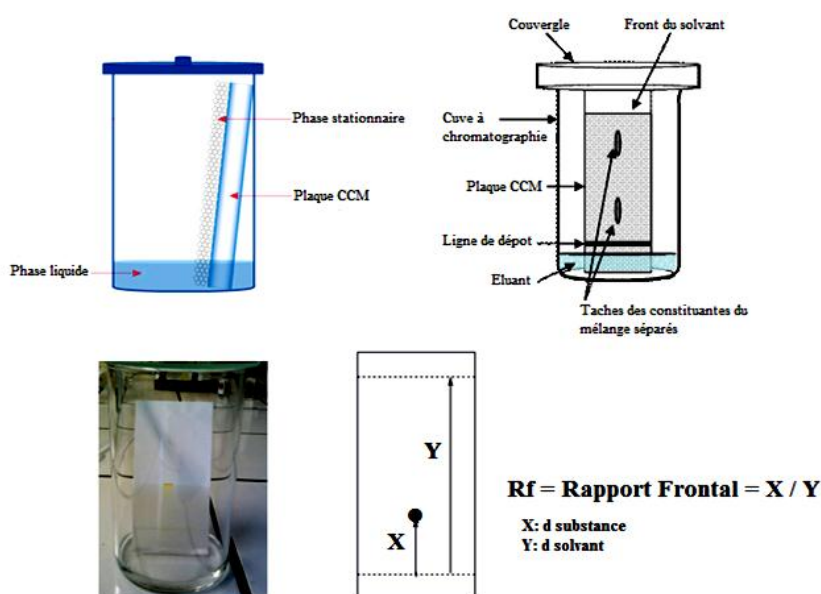


Figure V.1: La chromatographie sur couche mince (CCM).

V.2.2. Spectroscopie d'absorption infrarouge (IR)**V.2.2.1. Définition**

Le nom signifie (en dessous du rouge) (du latin infra {plus bas}), car l'infrarouge est une onde électromagnétique de fréquence inférieure à celle de la lumière rouge (et donc de longueur d'onde supérieure à celle du rouge). L'infrarouge est subdivisé en IR proche, IR moyen et IR lointain. Cette classification n'est cependant pas universelle: les frontières varient d'un domaine de compétence à l'autre sans que l'on ne puisse donner raison à qui que ce soit.

V.2.2.2. Principe

Le phénomène d'absorption dans l'infra rouge est lié à la variation de l'énergie de vibration moléculaire. Cette vibration du moment dipolaire. Les radiations infrarouges constituent la partie du spectre électromagnétique dont les longueurs d'onde sont supérieures à celle du visible et inférieures à celles des ondes radio-ultracourtes. En fait, le domaine qui représente le plus grand intérêt pour les chimistes est très limité et s'étend de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} .

V.2.2.3. Application

L'IR est une méthode d'analyse utilisée pour:

- ❖ L'identification des groupements fonctionnels d'un produit inconnu.
- ❖ Le suivi d'un processus réactionnel par l'observation de la disparition, ou de l'apparition des bandes caractéristiques d'un groupement fonctionnel.
- ❖ Le contrôle de la pureté d'un produit connu par l'absence de bande signalant la présence d'un composé étranger
- ❖ L'analyse quantitative des substances chimiques [2].

V.2.3. Spectroscopie d'absorption ultra-violette et visible (UV-Vis)

La spectroscopie d'absorption ultra-violette visible est essentiellement fondée sur le phénomène d'absorption d'énergie lumineuse par une substance. Les radiations électromagnétiques peuvent être variées, dans notre cas, nous nous intéresserons ici qu'à celles qui font intervenir le phénomène d'absorption. Lorsqu'une molécule absorbe une partie d'énergie de la radiation électromagnétique, cette absorption d'énergie est automatiquement accompagnée d'une transition électronique d'un niveau fondamentale à un niveau d'énergie supérieur. Ces changements dans la structure électronique se produisant à l'échelle moléculaire de la matière sont fidèlement décrits par la relation suivante:

$$E = E_2 - E_1 = h\nu \dots \dots \dots (1)$$

h: constante de planck = 6.25×10^{-34} J.s

ν: Fréquence (s^{-1})

Lorsqu'un rayonnement monochromatique traverse un milieu (une solution), une partie de son énergie peut être absorbée par ce milieu. A cet effet on trouve la loi de Beer Lambert qui s'exprime par la relation suivante :

$$I = I_0 e^{-2,3 \epsilon lc} \dots \dots \dots (2)$$

L'absorbance est donnée par la relation suivante :

$$A = \log (I/I_0) = \epsilon lc \dots \dots \dots (3)$$

Où:

ε: Coefficient d'extinction molaire.

L: Longueur de cuve (cm).

C: Concentration de la solution (mol/l).

I et I_0 sont les intensités du rayonnement respectivement avant et après le passage dans le milieu absorbant [3].

V.2.4. La voltammétrie cyclique (VC)

V.2.4.1. Principe

C'est une méthode potentiodynamique, consiste à appliquer à l'électrode de travail un potentiel variant linéairement en fonction du temps par rapport à une électrode de référence à partir d'un potentiel E_i jusqu'à limite E_f , puis à nouveau jusqu'à la valeur d'origine [4], suivant:

$$E_f = E_i \pm v.t$$

Ou :

V : La vitesse de balayage des potentiels exprimés en V/s

t : Le temps en secondes

Cette méthode permet notamment d'apprécier le degré de réversibilité des systèmes redox étudiés, de terminer, dans certains cas le mécanisme à électrode. La courbe $I = f(E)$ obtenue, est un voltampérogramme qui sert à l'analyse des réactions d'oxydoréduction, il peut présenter un pic anodique et un pic cathodique de courant pour un cycle complet de balayage (Figure V.2).

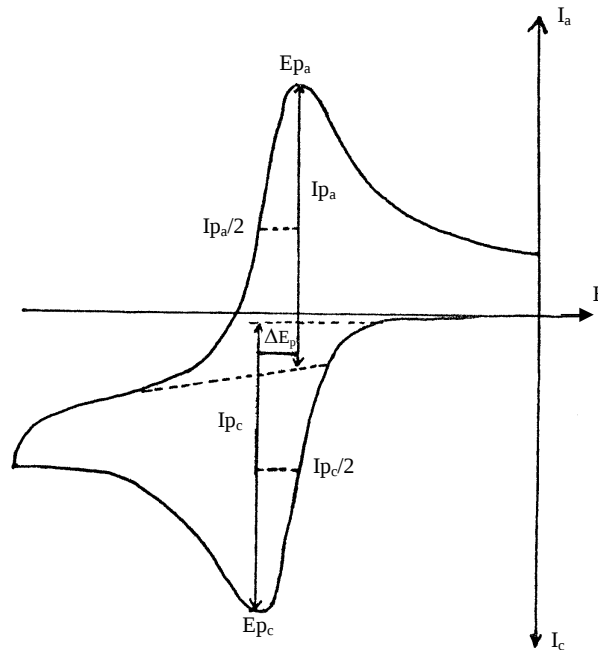


Figure V.2: Voltampérogramme cyclique et ses principes.

Nous rappelons ci-dessous les principes théoriques qui nous seront utile dans l'exploitation de nos résultats :

A. Expressions mathématiques des courants et des potentiels des pics

R.NICHOLSON [5] et J.SAVEANT [6], ont contribué à développer les relations décrivant la courbe expérimentale pour un balayage « aller-retour » pour les différents systèmes.

❖ Système rapide

$$I_p = 0.269.A.n^{3/2}.D_{ox}^{1/2}.C_{ox}^{1/2}$$

$$E_p = E_{1/2}(0.029/n)$$

❖ Système semi rapide

$$I_p = 0.269 .A.n^{3/2} .D_{ox}^{1/2} . C_{ox} . K.V^{1/2}$$

❖ Système lent

$$I_p = 0.2999 .A.(n\alpha)^{1/2} .A.C_{OX} .D_{OX} .V^{1/2}$$

Ou **Ip** : Intensité du pic.

Ep: potentiel du pic.

A: surface de l'électrode.

D_{ox} : coefficient de diffusion de l'espèce OX.

C_{ox} : concentration de l'espèce.

V : vitesse de balayage.

n : nombre d'électrons.

α : constante.

B. Cas d'un mécanisme où le transfert de charge est associé uniquement à un phénomène à l'électrode [7]

- ❖ Pour une adsorption, la courbe $I_p = f(E)$ présente une symétrie plus grande que dans le cas d'un transfert de charge rapide sans complication cette symétrie augmente avec l'accroissement de la vitesse de balayage et la diminution de la concentration de l'espèce électroactive.
- ❖ L'entité $I_p / V^{1/2}$ croît rapidement quand la vitesse de balayage augmente.
- ❖ La fonction I_p / C , croît si la concentration décroît, la validité de ce critère n'est possible que si le domaine de variation de concentration est assez large.
- ❖ Une adsorption forte est généralement facilement mise en évidence par l'apparition d'un pic secondaire. La position de ce dernier montre s'il s'agit de l'adsorption du réactif ou de son produit de réduction. Dans le cas contraire, on distingue les deux phénomènes par l'application du critère $|I_{pc}/I_{pa}| = f(V^{1/2})$.

V.2.5. Définition le point de fusion

Le point de fusion est une constante physique caractéristique d'un corps pur. Ce terme désigne le changement d'état d'un matériau quand celui-ci passe d'un état solide à un état liquide. Le point de fusion est la température exacte nécessaire à cette transformation et sa détermination est très importante puisqu'elle est hautement dépendante de la pureté du matériel testé. La détermination du point de fusion permet de caractériser le composé et ce par comparaison avec les valeurs des points de fusion des bases de données.

V.2.6. Diffraction aux rayons-X (DRX)

La diffractométrie de rayons-X est une technique d'analyse fondée sur la diffraction des rayons-X sur la matière. Cette technique repose sur le fait que la longueur d'onde des rayons-X est du même ordre de grandeur que les distances interatomiques dans les solides. C'est une condition nécessaire pour qu'une onde électromagnétique diffractée par les entités chimiques placées aux nœuds d'un cristal forme une figure de diffraction. Un atome soumis à un rayonnement X diffuse ce rayonnement dans toutes les directions. L'utilisation des propriétés de diffraction permet alors d'établir «la carte d'identité» d'un cristal. En effet, la mesure des angles de diffraction constructive et celle des intensités du rayonnement diffracté permettent de localiser la position des entités de la maille ainsi que les distances interatomiques.

V.2.7. Spectrométrie photo-électronique X

La Spectroscopie photo-électronique par rayons X (analyse XPS, abréviation de X-ray Photoelectron Spectroscopy), également appelée Spectroscopie électronique pour analyse chimique (ESCA, abréviation de (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) sert à déterminer la composition atomique quantitative et la composition chimique. C'est une technique analytique des surfaces avec un volume d'échantillonnage qui part de la surface pour aller à une profondeur approximative de 50 à 70 angströms. Alternativement, l'analyse XPS peut servir au profilage en profondeur par pulvérisation pour caractériser les couches minces en quantifiant les éléments du niveau de matrice comme fonction de profondeur. L'analyse XPS est une technique d'analyse élémentaire qui est unique en son genre pour donner des informations sur l'état chimique des éléments détectés. Le procédé travaille en irradiant un échantillon de rayons X monochromatiques, ce qui entraîne l'émission de photoélectrons dont les énergies sont caractéristiques des éléments qui se trouvent à l'intérieur du volume d'échantillonnage.

La spectroscopie de photoélectrons rayons X a été développée au milieu des années 1960 par Siegbahn et ses collègues de l'Université d'Uppsala, en Suède [8]. Dans l'XPS, les électrons sont libérés par l'échantillon à la suite d'un processus de photoémission. Un électron est éjecté à partir d'un niveau d'énergie atomique ou une bande de valence par un photon de rayons X, la plupart du temps à partir d'une source primaire d'Al-K α ou de Mg-K α , et son énergie cinétique est analysée par le spectromètre. Ensuite, les données présentées sous forme de graphique de l'intensité par rapport à l'énergie des électrons est de rayons X induite par le spectre photo-électronique (**Figure V.3**) [9].

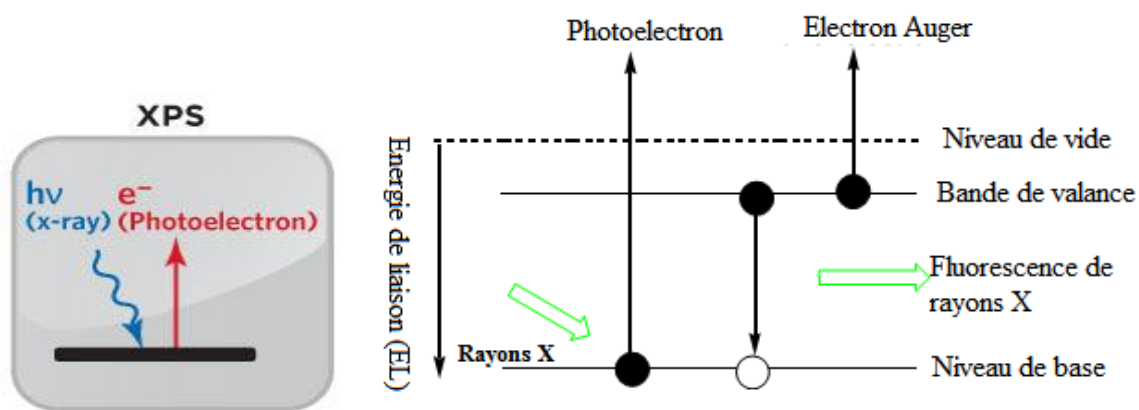


Figure V.3: Représentation schématique du processus de photo-ionisation et un mécanisme de relaxation possible.

➤ Principe

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

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

V.2.8. Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (en anglais Atomic Force Microscopy, AFM) repose sur l'interaction entre une sonde de taille nanométrique et la surface de l'échantillon. Elle permet de caractériser tous les types de surfaces, y compris non conductrices de l'électricité. Sa simplicité de mise en œuvre et la résolution exceptionnelle qu'elle offre dans les trois dimensions lui ont valu un essor fulgurant. Mais surtout, ses possibilités d'adaptations pour la mesure simultanée de la topographie et d'une grandeur physique auxiliaire l'ont imposée en quelques années comme un outil incontournable et polyvalent de caractérisation des surfaces de matériaux à l'échelle nanométrique.

V.3. APPAREILLAGES ET INSTRUMENTATIONS

V.3.1. Chromatographie sur couche mince

La pureté du ligand et de ses deux complexes synthétisés a été contrôlée sur couche mince en utilisant des plaques de silice (0.2 mm d'épaisseur) avec gel de silice 60 F254 (indicateur de fluorescence) sur aluminium (MACHERY-NAGEL). La révélation des produits réactionnels a été réalisée à une lampe UV 254 nm model UVGL.55.

V.3.2. Spectroscopie infrarouge

Les spectres IR ont été réalisés sur un appareil SHIMADZU série IRAffinity-1 (IR). Les échantillons solides ont été préparés sous forme de pastille en utilisant KBr.



Figure V.4: Spectrophotomètre IR [Shimadzu série IRAffinity].

V.3.3. Spectrophotométrie UV-Visible

Les spectres UV ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre UV-1800 SHIMADZU entre 200 à 800 nm. Les spectres électroniques des différents composés synthétisés sont enregistrés en solution de DMF de concentration 10^{-4} mol/l.



Figure V.5: Spectrophotomètre UV-Visible [Shimadzu série UV-1800].

V.3.4. La voltammétrie cyclique

L'étude électrochimique a été effectuée à la température ambiante en utilisant un Voltalab 40 (PGZ 301), piloté par un micro-ordinateur équipé d'un logiciel (Voltamaster 04 Software) qui rend possible de choisir la technique électrochimique et de fixer les paramètres souhaités. En

utilisant une cellule à un seul compartiment muni d'un couvercle permettant l'introduction de trois électrodes [5].

- L'électrode de travail est le carbone vitreux ($\varnothing = 3 \text{ mm}$).
- L'électrode de référence est une électrode au calomel saturé avec KCl (ECS).
- L'électrode auxiliaire est un fil de platine.

La solution de solvant/électrolyte système (diméthylformamide / tétrabutylammonium tetrafluoroborate) ($\text{DMF/ TBABF}_4 \cdot 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$). La **figure V.6** ci-dessous représente le montage expérimental utilisé en voltammétrie cyclique.

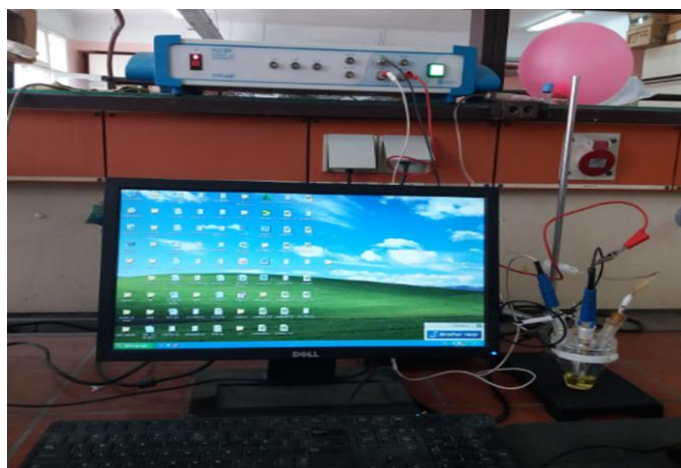


Figure V.6: Montage utilisé pour la voltammétrie cyclique.

V.3.5. Point de fusion

Les points de fusion ont été effectués avec une plaque chauffante (à gradient de température de 60 à 260 °C) appelée BANC KOFLER préalablement étalonnée.



Figure V.7: L'appareil de Banc Kofler.

V.3.6. DRX

Les mesures de DRX ont été réalisées en partie au service des Rayons-X de l'Université de Rennes 1, France). Les données sont récupérées à l'aide d'un diffractomètre Nonius Kappa équipé d'un détecteur bi-dimensionnel CCD, utilisant la radiation monochromatique Mo-K α

($\lambda=0,71073\text{\AA}$). La structure est résolue par la méthode directe et affinée par le logiciel SHELX. L'affinement de la structure s'effectue à l'aide du programme WinGX.

V.3.7. XPS

Les spectres XPS ont été obtenus avec le spectrophotomètre MULTILAB 2000 (THERMO VG) équipé d'une source de rayons X Al Ka (1486,6 eV) à l'Institut de chimie et procédés pour l'énergie, l'environnement et la santé (ICPEES - UMR 7515) du CNRS et de l'Université de Strasbourg. Les spectres générales et les spectres à haute résolution ont été enregistrés, dont l'analyseur d'énergie transmis a été fixé à (100 et 20 eV, respectivement). En mode constant (constant analyzer energy; CAE). La composition de l'échantillon a été calculée d'après les intensités des pics, les quelles ont été déterminées par plusieurs balayages suivis d'une correction linéaire pour la ligne de base et corrigées pour la fonction de transmission, la section efficace de photoémission et pour le libre parcours moyen des photoélectrons. Le programme CASAXPS avec une fonction Gaussienne-Lorentzienne et les soustractions Shirley de ligne de base a été utilisé pour la déconvolution des spectres XP. Le C 1s pic à 284,6 eV a été utilisé pour corriger l'effet de charge.

V.3.8. AFM

Le microscope à force atomique est un type de microscope à sonde locale permettant de visualiser la topographie de la surface d'un échantillon. Ce type de microscopie repose essentiellement sur l'analyse d'un objet point par point au moyen d'un balayage via une sonde locale, assimilable à une pointe effilée. Ce mode d'observation permet alors, de réaliser la cartographie locale des grandeurs physiques caractéristiques de l'objet sondé (force, capacité, intensité de rayonnement, courant...), mais également de travailler dans des environnements particuliers tels que les milieux sous vide, liquides ou ambiants.

V.4. PROPRIETES DES SOLVANTS ET DES PRODUITS CHIMIQUES UTILISÉS

Cette partie ci-dessous regroupe les différents solvants, les réactifs et les produits utilisés pour la synthèse des complexes de nickel et de cuivre.

V.4.1. Propriétés des solvants

Tableau V.1: Les solvants utilisés.

	Méthanol	DMF	ACETONE	Ethanol	Acétonitrile
Formule	CH ₃ OH	C ₃ H ₇ NO	C ₃ H ₆ O	C ₂ H ₅ OH	CH ₃ CN
Masse molaire	32,04 g/mol	73,09 g/mol	58,08 g/mol	46.07g/mol	41,05 g/mol
Masse volumique	792 kg/m ³	944 kg/m ³	784 kg/m ³	789 kg/m ³	786 kg/m ³
Point de fusion	-98 °C	-61 °C	-94,6 °C	-114,1 °C	-45 °C
Point d'ébullition	64,7 °C	153 °C	56,05 °C	78,37 °C	82 °C

V.4.2. Propriétés des réactifs

Tableau V.2: Les réactifs utilisés pour la synthèse des complexes.

	Pyridine	Ethylène diamine	Propylène diamine	2-hydroxy-1-naphtaldehyde	Acétylpyridine
Formule	C ₅ H ₅ N	C ₂ H ₈ N ₂	C ₃ H ₁₀ N ₂	C ₁₁ H ₈ O ₂	C ₇ H ₇ NO
Masse molaire g/mol	79,1	60,0983	74,1249	172.18	121.139
Masse volumique	982 g.cm ⁻³	0,9 g.cm ⁻³	880 g.cm ⁻³	1.1 g.cm ⁻³	1.06 g.cm ⁻³
Point de fusion	-41,15 °C	8°C	-12°C	76-80°C	8-10°C
Point d'ébullition	115 °C	116°C	140 °C	192°C	188-189°C

V.4.3. Les sels métalliques

Tableau V.3: Les sels métalliques utilisés pour la synthèse des complexes.

	Chlorure de cuivre	Perchlorate de cuivre	Chlorure de nickel
Formule	CuCl ₂ .2H ₂ O	Cu (ClO ₄) ₂ .6 H ₂ O	NiCl ₂ . 6H ₂ O
Masse molaire	170,452 g/mol	370.54 g/mol	237.71 g/mol
Etat physique	solide	solide	solide
Pureté (%)	98	98	98

V.4.4. Électrolyte-support

L'électrolyte-support est le perchlorate de tétrabutylammoniumtetrafluoroborate (TBABF₄) (98% de pureté, FLUKA). Le choix de l'électrolyte support est fondé sur les propriétés suivantes :

- Il doit être assez soluble, se dissocie dans le solvant d'étude et ajouté à une concentration de 10 à 100 fois plus grande que celle de l'espèce électro-active.
- Son domaine d'électro-activité doit être le plus large possible.

Le domaine de stabilité se situe entre +2200 et -2200 mV/ECS pour le système (DMF + TBABF₄, 0.1M), avec: $v = 100$ mV/s puis avec différentes vitesses.

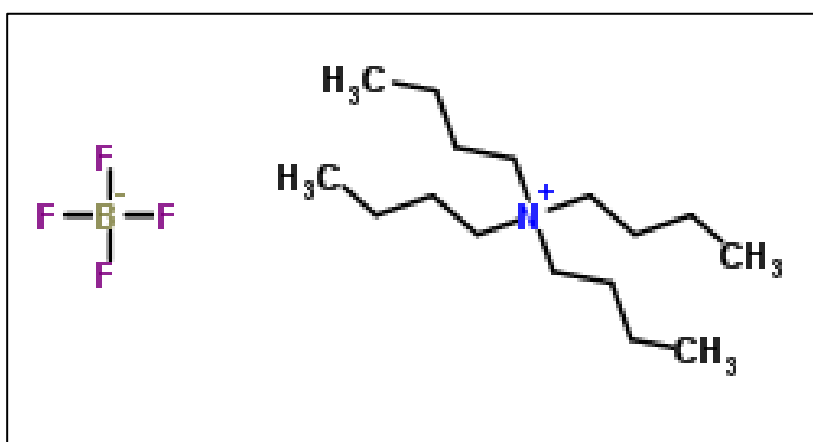


Figure V.8: Structure moléculaire du TBABF₄.

Bibliographie

- [1] K. Randerath, chromatographie sur couche mince, Gauthier-Villars, Editeurs, 1971.
- [2] R. Freymann, Spectre infrarouge et structure moléculaire: étude des forces intramoléculaires et intermoléculaires par la perturbation des fréquences infrarouges ou raman Centre national de la recherche scientifique: Gauthier-Villars, 1947.
- [3] UV/VIS Spectrophotometry, Fundamentals and Applications, Mettler-Toledo Publication No. ME-30256131, 2015.
- [4] A.J. Bard, L.R. Faulkner, électrochimie, principe méthode et application, édition Masson, Paris, 1983.
- [5] R. Nicholson et I. Shain, Anal Chem., 1964, 36, 706.
- [6] J.M. Saveam, Rew. Chim. Min., 1968, 5.
- [7] R.H. Norschall et I. Shaln, Anal. Chem., 1967, 39, 1514.

[8] K. Siegbahn, "ESCA: Atomic, molecular and solid state structure studied by means of electron spectroscopy", Almqvist & Wiksells Boktryckeri AB, Uppsala 1967.

[9] J.F. Watts, J. Wolstenholme, "An introduction to surface analysis by XPS and AES", John Wiley & Sons Ltd, England, 2003.

Conclusion

Générale

Le travail que nous avons présenté dans ce contexte concerne la synthèse des complexes bases de Schiff de cuivre(II): **Cu(L₁)(Py)(Cl₂)**, **Cu(L₂)(Py)(Cl₂)** et **Cu(ED)(Py)₂(ClO₄)₂** et un complexe de nickel (II): **Ni(L₃)(Py)(Cl₂)**.

Ces composés sont identifiés et caractérisés par des méthodes physico-chimiques habituelles comme l'ultraviolet, l'infrarouge, la microanalyse, l'XPS et une étude thermique par ATG et ATD a été effectuée.

L'analyse par spectroscopie de photoélectron-X (XPS) des complexes **Cu(L₁)(Py)(Cl₂)**, **Cu(L₂)(Py)(Cl₂)** a confirmé la composition et la structure des nouveaux composés synthétisés.

La diffraction des rayons X de monocristaux **Cu(ED)(Py)₂(ClO₄)₂** a permis d'élucider et de confirmer la structure moléculaire de ce composé. Aussi, cette analyse a confirmé que le complexe de cuivre cristallise dans le système monoclinique.

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

L'électropolymérisation de complexe **Cu(L₁)(Py)(Cl₂)** et **Ni(L₃)(Py)(Cl₂)** sur le carbone vitreux, l'ITO et l'FTO a été mise en œuvre et la formation des films de polymères dans leurs états monomériques a été également démontrée. Ces électrodes modifiées sont aussi exploitées en électrocatalyse, homogène et hétérogène pour la réduction des halogénures d'alkyles tels que le 1,4-dibromobutane par le complexe de cuivre **Cu(L₂)(Py)(Cl₂)** d'une part et d'autre part dans l'oxydation de méthanol par le complexe de **Ni(L₃)(Py)(Cl₂)**.

Perspectives

- ❖ On peut élargir la synthèse à des nouvelles structures de complexes base de Schiff non symétriques des métaux de transition aux autres métaux de transition comme le zinc, fer, manganèse, cadmium, vanadium, cobalt.....etc.
- ❖ L'utilisation de ces nouvelles électrodes modifiées dans plusieurs domaines de catalyse, analyse, électrocatalyse en phase hétérogène et dans la détection : capteurs et biocapteurs électrochimiques.
- ❖ Elaboration des électrodes à partir des films ayant des propriétés magnétiques susceptibles d'être appliqués dans le stockage de l'information.

Abstract

The objective of this study is to synthesize and characterize novel non-symmetric copper and nickel Schiff-bases transition metal complexes containing a pyridine ring. The physicochemical characterization of the complexes was carried out using the usual spectroscopic analysis methods such as UV-visible, infrared, elemental analysis and XPS. The thermal study ATG and ATD of these new complexes was carried out. An electrochemical study was carried out by cyclic voltammetry and the electropolymerization of these compounds on the vitreous carbon CV, ITO, and FTO provides stable and electroactive films. The electrocatalytic effect of the studied complexes has been demonstrated in the electroreduction process of alkyl halides and the electrooxidation of methanol.

Key words: Transition metal Schiff bases complexes, electrochemical behavior, Modified electrodes, electrocatalysis.

Résumé

Le travail réalisé dans cette étude a pour objectif la synthèse et la caractérisation de nouveaux complexes de métaux de transition base de Schiff non symétriques de cuivre et de nickel contenant un noyau pyridinique. La caractérisation physicochimique des complexes a été réalisée au moyen des méthodes d'analyse spectroscopiques usuelles telles que l'UV-visible, l'infrarouge, l'analyse élémentaire et l'XPS. L'étude thermique ATG et ATD de ces nouveaux complexes a été réalisée. Une étude électrochimique a été effectuée par voltammétrie cyclique et L'électropolymérisation de ces composés sur le carbone vitreux CV, l'ITO, et l'FTO fournit des films stables et électroactifs. L'effet électrocatalytique des complexes étudiés a été mis en évidence dans le processus d'électroréduction des halogénures d'alkyles et l'électrooxydation de méthanol.

Mots clés: Complexes base de Schiff de métaux de transition, comportement électrochimique, Electrodes modifiées, électrocatalyse.

ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو تحضير وتوصيف معقدات شيف من النحاس والنيكل غير متناظرة تحتوي على حلقة البيريدين. تم إجراء التوصيف الفيزيوكيميائي للمعقدات باستخدام طرق التحليل الطيفي المعتادة مثل الأشعة فوق البنفسجية المرئية والأشعة تحت الحمراء والتحليل العنصري و XPS. تم تنفيذ الدراسة الحرارية ATG و ATD لهذه المركبات الجديدة. تم إجراء دراسة كهروكيميائية بواسطة المسح الحلقي للكمون والبلمرة الكهرومائية لهذه المركبات على الكربون الزجاجي ، ITO ، و FTO توفر أفلام ثابتة ونشطة كهروكيميائياً. تم إثبات تأثير الأقطاب المغطاة بالمبلمرات الجديدة في إرجاع هالوجينات الالكيل وأكسدة الميثانول.

كلمات مفتاحية: معقدات قواعد شيف للمعادن ، الأقطاب المغطاة بالمبلمرات ، دراسة كهروكيميائية ، تحفيز كهروكيميائي