



Mémoire de Master

Présenté par :

- ATTI SONIA
- MAZOUZ TAOUS

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Chimie analytique

Thème :

***Aspect théorique sur l'élaboration d'un
matériau d'électrode à base de PVC modifié***

Soutenu le : 26/10/2020

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
B. BENMERAD	Chimie	Président
L. AZOUZ	Chimie	Examineur
Y. ZIDANE	Chimie	Encadreur

2019-2020

Remerciements

En tout premier lieu, louange à Dieu le tout puissant de nous avoir donné santé, patience et courage pour surmonter toutes les difficultés rencontrés tout au long de nos études.

*Nous tenons à remercier Monsieur **Y. Zidane** de nous avoir encadrées et dirigées tout au long de notre étude à travers ses conseils précieux qu'il nous a apportés, sa permanente disponibilité, et ses compétences scientifiques qui nous ont permis de mener à bien nos travaux, et ainsi d'enrichir nos connaissances.*

*Nos plus vifs remerciements vont à Monsieur **B. Benmerad**, enseignant au département de Chimie, pour nous avoir honorés de présider le jury de ce mémoire.*

*De même, nous tenons à remercier Monsieur **L. Azouz**, enseignant au département de Chimie, pour avoir accepté de participer à ce jury.*

Enfin, nous remercions du fond du cœur, et ne remercierons jamais assez, nos parents pour leur soutien inconditionnel et leur amour. Nous remercions également toutes les personnes qui de près ou de loin ont apportés leur soutien moral.

A tous ceux qui nous sont chers.

Liste des abréviations

Liste des abréviations :

4-ATP : Aminothiophénole.

4-NTP : Nitrothiophénole.

AgNPs : Nanoparticules d'argent.

AuNPs : Nanoparticules d'or.

BADTC : Acide bi (2-aminoéthyle)-aminodithiocarboxyle.

CA : Acétate de cellulose.

CG : Carbone graphite.

CNT : Nanotube de carbone.

CV : Carbone vitreux.

DBO : Demande biologique en oxygène.

DMF : Diméthyleformamide.

DMSO : Diméthylesulfoxyde.

DPC : Diphénylcarbazonne.

DRX : Diffraction des rayons X.

EDTA : Acide éthylènediaminetétraacétique

EM : Electrode modifiée.

EPDM : Ethylène propylène-diène monomère.

GK: Glycérol kinase

GPO: Glycérol-3-phosphate oxidase.

HRP : Peroxydase de raifort.

IR : Infrarouge.

MWCNT : Nanotube de carbone à parois multiples.

Liste des abréviations

NDBBD : N, N bis (4-diméthylamino-benzylidene)-benzène-1,2-diamine.

NLO : Optique non linéaire.

NPHSA : Nitrophénylazo-hexylamine salicyladimine.

OABCH : Acide oxalique bis (cyclohexylidène hydrazide).

OLED : Diode électroluminescente organique.

O-NPOE : Ether d' nitrophényl-octyle.

PAN : Polyacrylonitrile.

PE : Polyéthylène.

PP : Polypropylène.

PS : Polystyrène.

PtNPs : Nanoparticules de platine.

PUR : Polyuréthane.

PVC : Polychlorure de vinyle.

PVP : Poly 4-vinyl pyridine.

SAMs : monocouches auto-assemblées.

TBAP : Perchlorate tetrabutyle ammonium.

TCP : Phosphate de tricrésyle.

TG : Triglycérides.

UP : Polyester insaturé.

UV-Visible : Ultraviolet-Visible.

VC : Voltamétrie Cyclique.

ZATSC : Acetophenonethiosemicarbazone.

Liste des figures

Liste des figures :

Chapitre I : Les ligands bases de Schiff et leurs complexes métalliques

Figure I. 1. Structure d'une base de Schiff.....	5
Figure I. 2. Réaction de formation d'une base de Schiff.	5
Figure I. 3. Exemples de ligands Salen.	6
Figure I. 4. Schématisation de la réaction entre la salicyaldéhyde et une diamine pour former une base de Schiff tétradentate (NNOO donneurs).....	7
Figure I. 5. La réaction réversible de formation d'une base de Schiff.....	8
Figure I. 6. Mécanisme de formation d'une base de Schiff.	8
Figure I. 7. Réaction de déshydratation du Carbinolamine en milieu acide.	9
Figure I. 8. Méthodes de complexation des ligands bases de Schiff.....	10
Figure I. 9. Présentation des conformations planaire, parapluie et échelonnée d'un complexe issu d'un ligand salen.....	10
Figure I. 10. Réaction de synthèse directe suivie de la réaction de complexation.....	11
Figure I. 11. Exemple d'une synthèse in situ.	12
Figure I. 12. Exemple d'une réaction de synthèse par réarrangement	13
Figure I. 13. Exemple d'une synthèse par oxydation d'une amine secondaire.....	13
Figure I. 14. Synthèse par une réaction de changement d'imine.	14
Figure I. 15. Mono, bi, tri et tetra-dentates bases de Schiff	14
Figure I. 16. Exemple de base de Schiff monodentate.....	14
Figure I. 17. Exemples de bases de Schiff bidentates.	15
Figure I. 18. Exemple de base de Schiff tridentate.	15
Figure I. 19. Exemple de base de Schiff tétradentate.....	15
Figure I. 20. Structure du (E)-2-(hydroxyl-5-méthoxybenzylidèneamino) phénol.....	17
Figure I. 21. Structure du complexe Zn(II)-2,2'-[4,4'-diphénylméthane bis (nitrilométhylidène)]-bis(phénol).....	17
Figure I. 22. Réaction de liaison de l'oxygène au complexe Salen de cobalt (Co ²⁺).....	18
Figure I.23. Synthèse du bis (salicylidène) propylène-1,3-diaminatozinc utilisé dans les OLEDs.....	19
Figure I. 24. Exemple de complexe de Ni ²⁺ utilisé comme matériau NLO.	20
Figure I. 25. Exemples de complexes possédant des propriétés biologiques.....	20
Figure I. 26. Réaction d'époxydation par le catalyseur de Kochi.	21
Figure I. 27. Structure du complexe Mn ³⁺ à ligand Jacobsen	21
Figure I. 28. Structure du complexe Cr utilisé comme catalyseur dans la réaction de Diels-Alder.....	22
Figure I. 29. Structure des complexes Mn ³⁺ , Ti ⁴⁺ , Co ²⁺ et Co ³⁺ dérivés de salicyaldéhyde et de 2-formyl-4,6-di-tert-butylphénol utilisés comme catalyseurs	22
Figure I. 30. Exemples d'application catalytique des complexes issus de ligands salphen....	23

Chapitre II : Les polymères et le PVC

Figure II. 1. Constitution d'un polymère.	28
Figure II. 2. Exemple d'un mono-polymère.	28
Figure II. 3. Exemples d'homopolymères.....	29
Figure II. 4. Exemple de copolymère.....	29
Figure II. 5. Types de polymères.	31
Figure II. 6. Schéma en coupe d'un dispositif électrochrome fonctionnant en réflexion.	32
Figure II. 7. Schéma du principe de fonctionnement d'un capteur électrochimique.....	33
Figure II. 8. Formule développée du PVC.....	34
Figure II. 9. Mécanisme de polymérisation du PVC.	35
Figure II.10. Synthèse du polychlorure de vinyle (résine) par la polymérisation en suspension.	36
Figure II. 11. Structure de l'acide oxalique bis (cyclohexylidene hydrazide).....	40
Figure II. 12. Structure du N, N-bis-(4-diméthylamino-benzylidene)-benzène-1,2-diamine.	40
Figure II. 13. Réactions de dégradation de PVC.	42
Figure II. 14. Diagramme de dégradation du PVC.	43
Figure II. 15. Le mécanisme ionique du polyène conjugué.....	44

Chapitre III: Les électrodes modifiées

Figure III. 1. Structure du ligand (NPHSA).	50
Figure III. 2. Structure des ligands utilisés pour la fonctionnalisation des électrodes.	50
Figure III. 3. Structure du complexe Co-salen.	51
Figure III. 4. Réaction des organosilanes avec les groupes hydroxyles sur la surface de l'électrode.....	53
Figure III. 5. Structure de l'acide (3-pyrrol-1-yl propyl) malonique..... Erreur ! Signet non défini.	
Figure III. 6. Structure du complexe Ni-salen.	55

Chapitre IV: Techniques d'analyse

Figure IV. 1. Diffusion élastique : les photons X	60
Figure IV. 2. Interférences des ondes diffractées-	60
Figure IV. 3. Principe de la diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires et illustration de la Loi de Bragg.....	60
Figure IV. 4. Modèle de fonctionnement d'un diffractomètre $\theta - 2\theta$ géométrie Bragg- Brentano avec monochromateur avant.....	62
Figure IV. 5. Schéma d'un diffractomètre à compteur.	62
Figure IV. 6. Illustration des différents types de vibrations observées dans un système à 3 atomes.....	63
Figure IV. 7. Schéma de fonctionnement d'un spectromètre infrarouge.....	64
Figure IV. 8. Représentation d'une transition électronique suite à l'absorption d'un photon.....	65
Figure IV. 9. Traversé du rayonnement UV-Visible.....	66

Figure IV. 10. Schéma du principe d'un spectrophotomètre UV-Visible.....	67
Figure IV. 11. La courbe du potentiel	69
Figure IV. 12. L'allure générale de la courbe	69
Figure IV. 13. Schéma d'un montage en voltamétrie cyclique avec un système à trois électrodes.....	70
Figure IV. 14. Représentation schématique du circuit électronique d'un potentiostat.	70

Chapitre V: Applications des électrodes modifiées

Figure V. 1. Structure du complexe Cerium	76
Figure V. 2. Réaction d'ouverture de cycle d'époxyde avec des amines.....	77
Figure V. 3. Réaction de complexation de la membrane en PVC avec le palladium.....	77
Figure V. 4. Réaction d'époxydation en présence du complexe Cu (II)	78
Figure V. 5. Structure du complexe Mo supporté.	79
Figure V. 6. Structure du complexe de Jacobsen supporté	79
Figure V. 7. Schématisation de l'immobilisation des enzymes sur la membrane PVC-NH ₂ ..	80
Figure V. 8. Structure des polymères poly [M (salen)] (M = Ni, Pd, Pt).....	81
Figure V. 9. Structure du complexe de nickel à ligand base de Schiff de type salen et salphen.	82

Table des matières

Table des matières :

Introduction générale 1

Bibliographie..... 3

Chapitre I : Les ligands bases de Schiff et leurs complexes métalliques

Introduction 5

1 Définition des bases de Schiff et des complexes 5

2 Les ligands bases de Schiff et leurs complexes métalliques :..... 7

3 Rappels historiques 10

4 Synthèse 11

5 Classification..... 14

6 Propriétés 16

6.1 Propriétés électrochimiques..... 16

6.2 Propriétés biologiques 16

6.3 Propriétés optiques 16

7 Applications 16

7.1 Dans la conception de capteurs électrochimiques 17

7.2 Comme un excellent agent liant l'oxygène 18

7.3 Dans la modification des polymères..... 18

7.4 En tant que matériaux électroluminescents 18

7.5 Dans les dispositifs optiques non linéaires 19

7.6 En biologie et chimie médicinale 20

7.7 En tant que catalyseurs 21

Bibliographie..... 24

Chapitre II : Les polymères et le PVC

Introduction 27

1 Historique..... 27

2 Définitions..... 28

3 Types de polymères organiques..... 28

3.1 Les homopolymères..... 28

3.2 Les copolymères 29

4 Propriétés 30

4.1	Polymères thermoplastiques	31
4.2	Polymères thermodurcissables	31
4.3	Les élastomères.....	31
5	Applications	32
6	Cas du polyvinyle chlorure (PVC).....	34
6.1	Historique	34
6.2	Structure.....	34
6.3	Polymérisation	35
6.3.1	Synthèse du PVC.....	36
6.3.2	Formulation du PVC	37
7	Propriétés du PVC	37
7.1	Propriétés physiques	37
7.2	Propriétés chimiques.....	37
7.3	Propriétés électriques.....	38
7.4	Propriétés thermiques	38
7.5	Propriétés mécaniques	38
7.6	Propriétés de mise en œuvre	38
8	Applications du PVC	39
9	Dégradation du PVC	41
	Bibliographie.....	45

Chapitre III : Les électrodes modifiées.

Introduction	49
1 Historique.....	49
2 Définition	49
3 Types d'EMs.....	50
3.1 Electrode modifiée par dépôt de ligands	50
3.2 Electrode modifiée par des films de polymère	51
3.3 Electrode modifiée à base de nanomatériaux	51
3.4 Electrode modifiée à pate de carbone.....	51
3.5 Electrode composite céramique-carbone.....	52
4 Préparation des électrodes modifiées.....	52
4.1 Par adsorption monocouche.....	52
4.2 Par greffage covalent	52

4.3	Par modification polymérique	53
4.4	Par formation de composite	55
Bibliographie		56
<u>Chapitre IV: Les techniques d'analyse</u>		
1	Diffraction des rayons X	59
1.1	Principe	59
1.2	Appareillage.....	61
2	Spectroscopie Infrarouge (IR).....	62
2.1	Principe	63
2.2	Appareillage.....	63
2.3	Avantages de l'IR	64
3	Spectroscopie Ultraviolet-Visible (UV-Visible).....	64
3.1	Principe	65
3.2	Appareillage.....	66
3.3	Avantages de la spectroscopie UV-visible	67
4	Voltampérométrie cyclique.....	67
4.1	Principe	68
4.2	Appareillage.....	70
4.3	Avantages de la voltampérométrie cyclique.....	71
Bibliographie		72
<u>Chapitre V: Applications des électrodes modifiées</u>		
1	Applications en analyses électrochimiques	75
2	Applications en catalyse électrochimique	76
3	Applications en élaboration de biocapteurs	79
4	Applications en conversion et stockage de l'énergie	80
Conclusion générale		86

Introduction générale

Introduction générale :

A vant le milieu des années 1970, les matériaux d'électrodes en électrochimie étaient limités au carbone, à l'or, au mercure et au platine. Murray et ses collaborateurs furent les premiers à initier la modification chimique des surfaces d'électrodes, par des fonctionnalisations du type SnO₂ et Pt-OH [1]. La structure de l'interface électrode/électrolyte où s'effectue la réaction électrochimique est d'une grande importance dans l'orientation de la réaction qui se produit à la surface de l'électrode. La modification de cette dernière par des entités moléculaires possédant des propriétés électroniques, catalytiques et analytiques connaît un intérêt grandissant pour l'électronique moléculaire, les systèmes d'analyse et la catalyse. Une modification par des films de polymères contenant des complexes métalliques est une technique efficace pour élaborer des électrodes modifiées présentant des propriétés électrocatalytiques spécifiques.

L'utilisation récente des complexes bases de Schiff comme matériaux actifs dans la conception d'électrodes modifiées pour le développement de capteurs et de biocapteurs pour diverses applications a fait l'objet de recherches très avancées. Les bases de Schiff et leurs complexes métalliques sont d'excellents catalyseurs dans diverses réactions notamment, dans l'oxydation de substrats organiques saturés. Des complexes chiraux de manganèse et de fer base de Schiff se sont avérés des catalyseurs prometteurs dans le domaine de catalyse homogène et hétérogène [2, 3]. L'immobilisation du catalyseur sur un support organique ou minéral est réalisée dans le but de réduire les interactions oxydantes qui freinent son effet catalytique. Dans ce contexte, les polymères organiques sont couramment utilisés comme couches sensibles en utilisant directement certaines de leurs propriétés chimiques ou indirectement comme supports matriciels pour des agents actifs. La modification chimique du polychlorure de vinyle présente un vrai challenge pour les chercheurs, sa fonctionnalisation avec des groupes imines offre au PVC de nouvelles propriétés permettant de nouvelles applications telles que la préparation d'une membrane ionique sélective avec des bonnes caractéristiques et l'élaboration d'électrodes à base de PVC utilisées dans la conception de capteurs sélectifs [4]. La modification chimique des surfaces d'électrodes offre en effet plusieurs avantages quant à l'accélération des vitesses de réactions électrochimiques, la protection des électrodes des phénomènes électro-optiques et l'amélioration de la sélectivité et la sensibilité de l'électroanalyse.

Ce travail a été initialement orienté vers une synthèse en laboratoire portant sur la conception d'une électrode modifiée contenant des complexes bases de Schiff greffés sur la matrice polymérique du PVC, et son application en électrocatalyse d'oxydation des oléfines, Les circonstances nous ont poussés à réorienter ce travail vers une recherche bibliographique sur les méthodes d'élaborations de matériaux d'électrodes. Ceci implique le passage par la synthèse de complexes à ligands base de Schiff de type salen symétriques et non-symétriques, suivie par son immobilisation sur un support organique.

Outre l'introduction et la conclusion générales, le présent manuscrit s'articule autour de cinq chapitres principaux.

Le premier est consacré essentiellement à des rappels bibliographiques sur les ligands bases de Schiff et leurs complexes métalliques. Dans cette partie, nous aborderons des notions de base en rappelant quelques définitions, leur classification et leurs différentes structures et propriétés en accordant une attention particulière aux complexes obtenus à partir de ligands bases de schiff tétradentates symétriques, spécialement ceux de type salen et salphen.

Le second chapitre est un aperçu général sur les polymères organiques, leurs propriétés et leurs applications potentielles dans divers domaines tout en mettant le point dans notre étude sur le polychlorure de vinyle.

Dans le troisième chapitre, nous présenterons essentiellement les différents modes de préparations des surfaces d'électrodes en s'accrochant sur le greffage covalent pour la modification de ces dernières, et les différentes applications qui leurs sont parfaitement bien adaptées.

Le quatrième chapitre, est une approche sur les techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation et l'étude spectroscopique et électrochimique des électrodes modifiées.

Le cinquième et dernier chapitre de ce manuscrit, est consacré aux différentes applications des électrodes modifiées.

Bibliographie :

[1] Murray R. W.; Accounts of Chemical Research, 13(5), pp.135-141, (1980).

[2] Adam W., Humpf H. U. et Roschmann K. J.; The Journal of Organic Chemistry, 66(17), pp.5796-5800, (2001).

[3] Miomandre F., Audebert P. et Maumy M.; Journal of Electroanalytical Chemistry, 516(1-2), pp.66-72, (2001).

[4] Abdel Aziz A., Mohammed S. F. et El Gamel M.; Journal of fluorescence, 24(3), pp.859-874, (2014).

Chapitre I :
Généralités sur les
ligands bases de Schiff
et leurs complexes
métalliques

Introduction :

La chimie des complexes a fait l'objet de plusieurs recherches. Parmi elles, celles concernant la complexation des ions métalliques par des molécules organiques, telles que les bases de Schiff. Ces dernières ont suscité un intérêt croissant en chimie en raison de la simplicité de leurs synthèses, leurs propriétés ainsi que leur polyvalence et la diversité d'applications de leurs complexes métalliques en chimie analytique, en biochimie et en chimie agricole.

L'application de nouveaux dispositifs d'analyse nécessite la présence de réactifs organiques. Parmi ces derniers effectivement utilisés, les bases de Schiff possèdent d'excellentes caractéristiques, avec des structures similaires aux substances biologiques naturelles, des procédures de préparations relativement simples et une flexibilité permettant une conception appropriée.

1 Définition des bases de Schiff et des complexes :**Les bases de Schiff :**

Une base de Schiff est un type de composés chimiques contenant une double liaison carbone-azote en tant que groupe fonctionnel, où l'atome d'azote est relié à un groupe aryle ou alkyle mais pas à l'hydrogène.

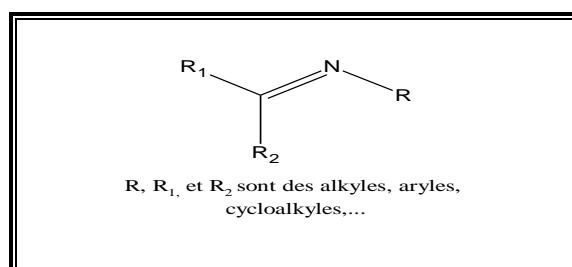


Figure I. 1. Structure d'une base de Schiff.

Connue sous le nom d'anic, d'imine, ou d'azométhine, une base de Schiff est le produit de condensation d'une amine primaire avec un composé carbonylé (aldéhyde ou cétone). Elle est caractérisée par le groupe fonctionnel azométhine de formule générale (R₁R₂-C=N-R) où R₁, R₂ et R sont des alkyles, aryles, cycloalkyles, ou des composés hétérocycliques diversement substitués. Sa formation à partir d'un aldéhyde est plus facile qu'à partir d'une cétone du fait que l'aldéhyde est plus réactif que la cétone [1].

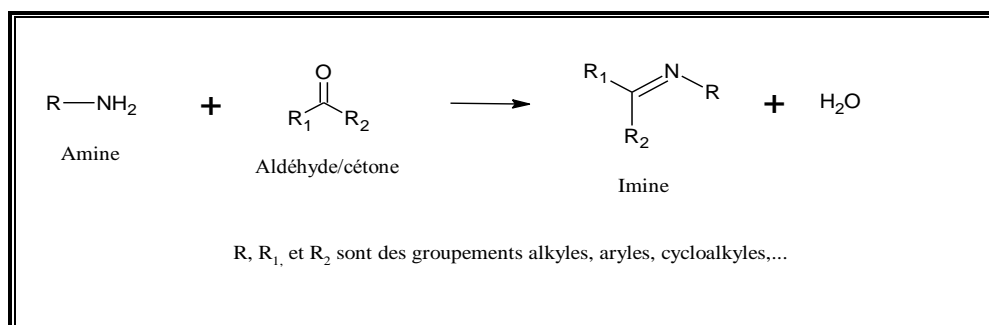


Figure I. 2. Réaction de formation d'une base de Schiff.

La diversité des méthodes de préparation a conduit à la synthèse de plusieurs types de bases de Schiff de différentes structures et propriétés. Les plus connus, sont les ligands base de Schiff de type Salen qui représentent les bases de Schiff tétradentates bifonctionnelles de type (ONNO). Ces derniers sont représentés sur la figure suivante :

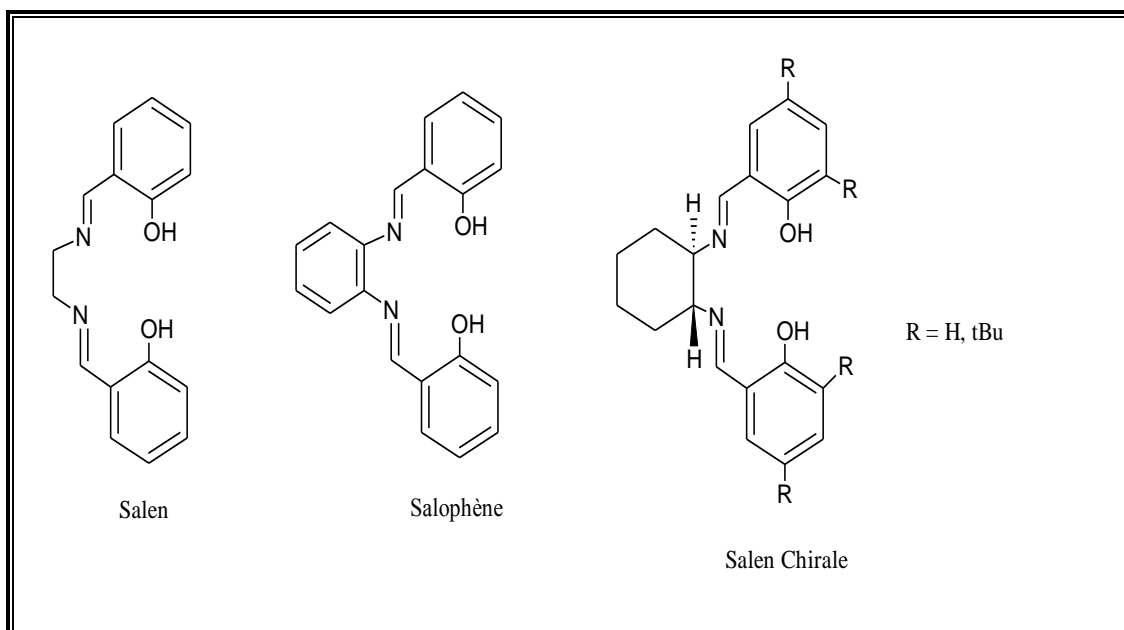


Figure I. 3. Exemples de ligands Salen.

Les bases de Schiff de type salen sont produites par condensation d'une diamine et d'un composé carbonylé (un salicylaldéhyde ou une β -cétone). Elles peuvent être symétriques ou asymétriques. Si la diamine est chirale, la base de Schiff résultante est chirale. Du fait que diverses diamines chirales et dérivés de salicylaldéhydes sont disponibles dans le commerce ou peuvent être obtenues par une procédure synthétique simple et bien établie, plusieurs ligands saléniques chiraux peuvent être facilement préparés. Les diamines les plus fréquemment utilisées sont la 1,2-cyclohexanediamine chirale et la 1,2-diphényléthylène-1,2-diamine, tandis que les dérivés de salicylaldéhyde contiennent généralement des substituants volumineux et/ou chiraux en position ortho par rapport au groupe hydroxyle phénolique. L'hydrolyse du groupe imine est susceptible de se produire dans des conditions acides. La coordination avec des ions métalliques améliore considérablement la stabilité du groupe imine des ligands salen [2].

Ligands de type NNOO donneurs :

La figure ci-dessous représente la réaction de formation d'une base de Schiff de type N_2O_2 à partir d'une mole de salicylaldéhyde et de deux moles de diamine.

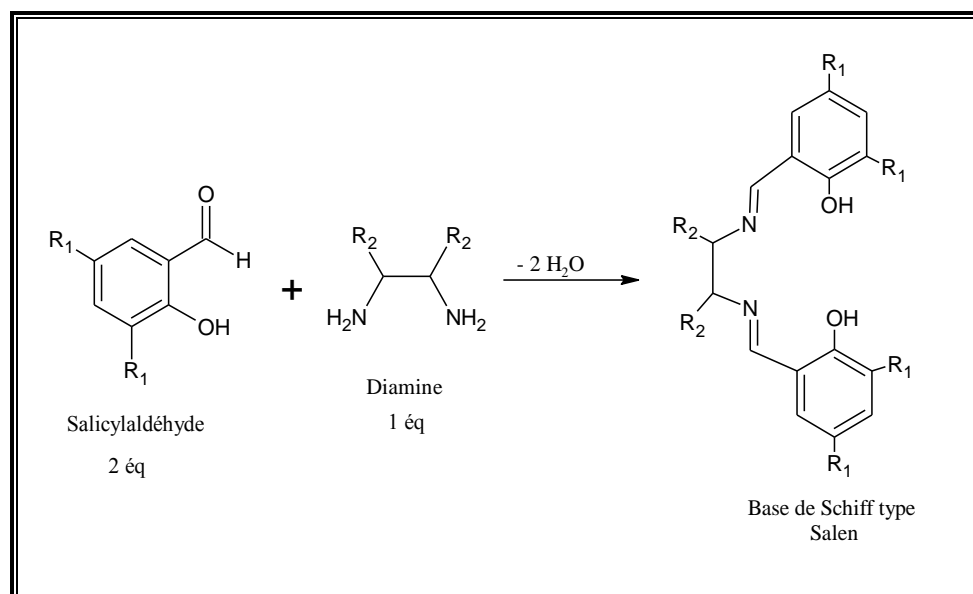


Figure I. 4. Schématisation de la réaction entre la salicylaldéhyde et une diamine pour former une base de Schiff tétradentate (NNOO donneurs).

Les complexes :

En chimie, un complexe est constitué d'un atome ou d'un ion central, qui est généralement métallique et qu'on appelle le centre de coordination, et d'un réseau périphérique de molécules ou d'ions qui l'entourent, ils sont à leur tour connu en tant que ligands ou d'agents complexant. L'ion métallique accepte une ou plusieurs paires d'électrons par les sites donneurs libres pour former une liaison de coordination conduisant à un complexe électriquement neutre ou chargé positivement ou négativement. De nombreux composés contenant des métaux ; en particulier ceux des métaux de transition, sont des complexes de coordination [3].

L'ensemble des complexes ont une formule générale comme suit :



M : atome central (métal).

L : ligands pairs (apporte une ou plusieurs paires d'électrons au métal)

X : ligands radicalaires (apporte une ou un nombre impair d'électrons au métal)

q : charge du complexe (si elle n'est pas nulle)

l : nombre de ligands de type L coordonnés

x : nombre de ligands de type X coordonnés

Dans la formule d'un complexe, on indique l'ion métallique en premier, suivi des ligands chargés négativement puis neutres et enfin ceux chargés positivement.

2 Les ligands bases de Schiff et leurs complexes métalliques :

Les bases de Schiff sont de très efficaces ligands dans les réactions de complexation avec des ions métalliques, et en particuliers avec les métaux de transition. La présence d'un groupe

fonctionnel (un OH généralement) près de la fonction imine permet la formation de cinq ou six anneaux chélates une fois coordonné. La réaction de formation d'une base de Schiff est réversible et se déroule généralement sous catalyse acide ou basique ou avec chauffage. La synthèse du produit final se fait par séparation du produit ou élimination de l'eau ou les deux [4].

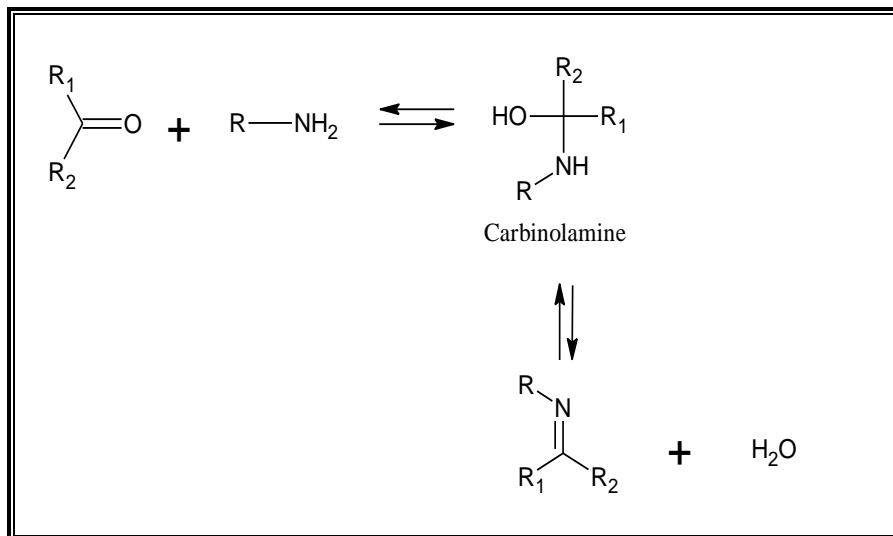


Figure I. 5. La réaction réversible de formation d'une base de Schiff.

La figure ci-dessous décrit le mécanisme de formation d'une base de Schiff qui est celui d'une réaction d'addition nucléophile, où l'amine représente le nucléophile. L'azote avec son doublet d'électrons libres attaque le carbone électrophile de l'aldéhyde ou de la cétone, il y'a formation d'une liaison sigma entre les deux et une charge négative portée sur l'oxygène qui capte un hydrogène acide pour former un composé instable nommé carbinolamine.

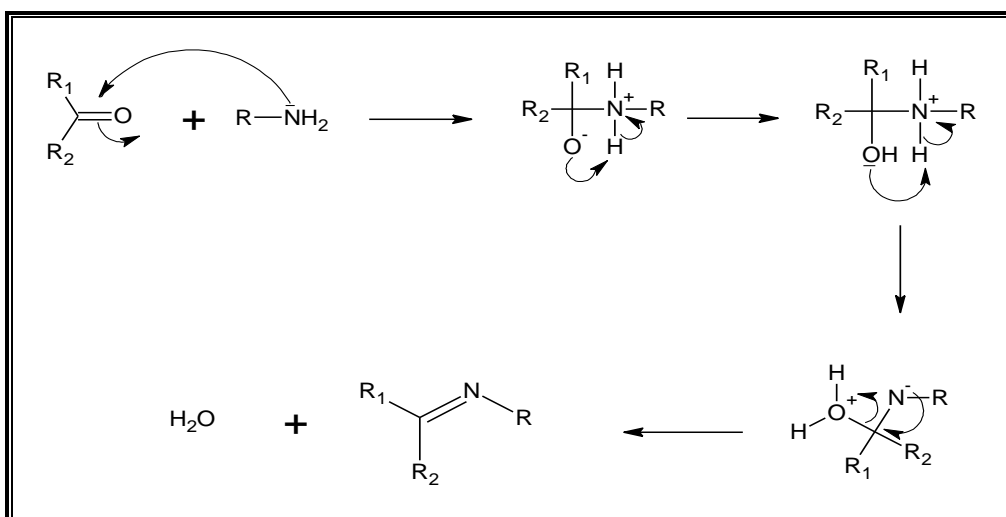


Figure I. 6. Mécanisme de formation d'une base de Schiff.

Le carbinolamine subit une déshydratation sous catalyse acide pour former à la fin une imine, tel représenté ci-après :

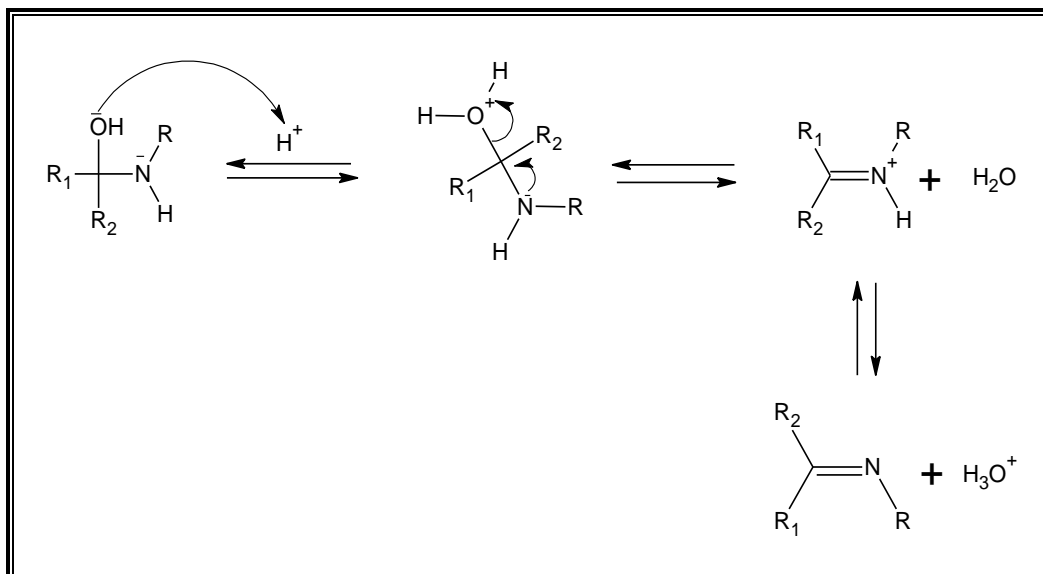


Figure I. 7: Réaction de déshydratation du Carbinolamine en milieu acide.

L'imine résultante participe à la formation de la liaison de coordination avec l'ion métallique à travers la paire d'électrons présente sur l'azote. La chélation des ligands dépend de l'environnement des liaisons avec les ions métalliques.

La complexation des ligands base de Schiff avec les métaux de transition se fait essentiellement, par cinq méthodes synthétiques différentes [5] :

- 1) La première implique l'utilisation d'alcoxydes métalliques. L'introduction d'un groupe volumineux permet d'isoler le produit désiré.
- 2) L'élimination du proton phénolique acide des bases de Schiff et la formation de NH_2Me_2 volatil utilisant les amides métalliques est une autre manière pour synthétiser des complexes base de Schiff.
- 3) Les complexes d'alkyles métalliques sont très efficaces pour la préparation des complexes bases de Schiff utilisés comme catalyseurs dans la polymérisation, via une réaction d'échange direct.
- 4) Leur formation est aussi possible par réaction de la base de Schiff avec l'acétate correspondant ou par échange direct avec des halogénures métalliques.
- 5) La dernière consiste en la réaction de déprotonation des bases de Schiff ; avec des bases de lithium, du NaH ou du KH, suivie d'une réaction avec les halogénures métalliques.

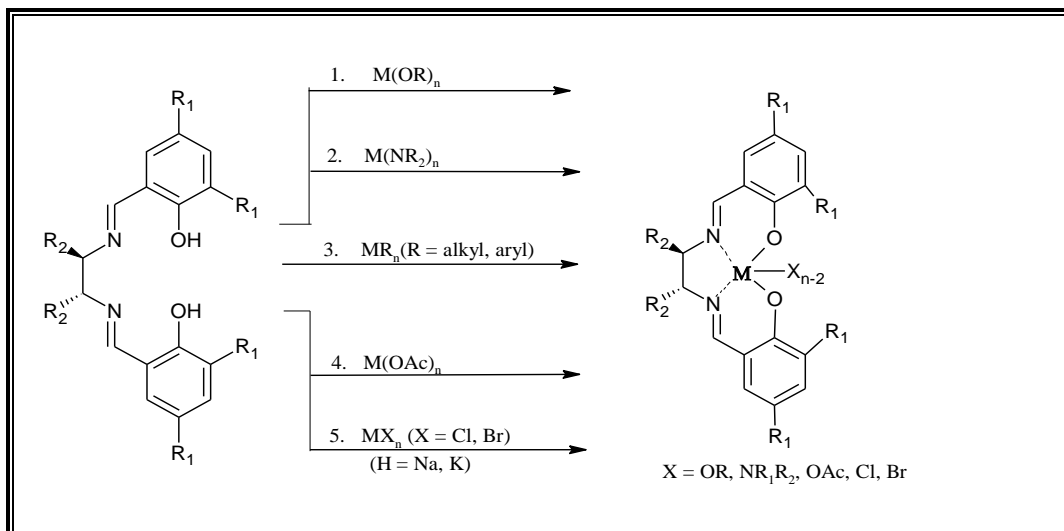


Figure I. 8. Méthodes de complexation des ligands bases de Schiff.

Les bases de Schiff tétradentates sont les plus étudiées en vue de l'obtention de complexes car elles présentent une grande habilité à coordonner les ions métalliques, et les complexes ainsi formés s'avèrent être stabilisés par leur différentes structures relatives. Cette flexibilité est un facteur clé de l'activité biomimétique des complexes. Ces derniers issus de ligands salen ont tendance à avoir une géométrie plane carrée car le pont entre les fragments imine force la configuration cis autour du centre métallique, bien que dans certains cas, une géométrie légèrement déformée vers une forme tétraédrique existe. Ils peuvent aussi avoir une conformation moléculaire parapluie ou échelonnée [6]. Ces derniers sont illustrés sur cette figure.

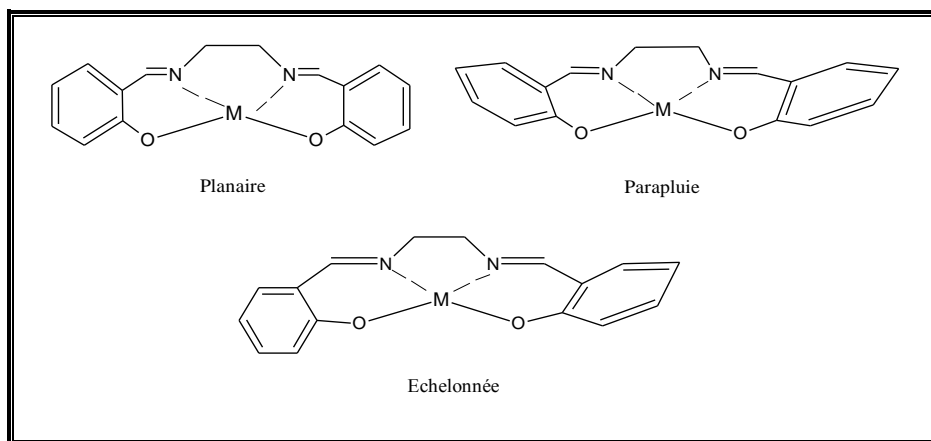


Figure I. 9. Présentation des conformations planaire, parapluie et échelonnée d'un complexe M ($M = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ag}, \dots$) issus d'un ligand salen [1].

3 Rappels historiques :

Les complexes bases de Schiff ont été préparés et étudiés depuis le XIX^{ème} siècle. En 1840, Ettling et coll [7] ont isolé un solide de couleur verte de la réaction de l'acétate de cuivre et du salicyldaldéhyde dans une solution aqueuse d'ammoniaque.

En 1864, Hugo Schiff fut le premier à synthétiser les bases de Schiff à partir d'un composé salicyldaldéhyde et d'une amine primaire, c'est ainsi que ces composés ont pris ensuite son

nom (bases de Schiff) [8]. En 1869, ce dernier a préparé plusieurs complexes à partir d'amines primaires phéniliques et aryliques en adoptant un rapport ligand/métal de (2 :1).

L'étude synthétique des complexes à bases de Schiff a été initiée par Pfeiffer et al en 1931 [3], quand ils ont préparé une variété de complexes dérivés du salicylaldéhyde et de pyrrole-2-aldéhyde. La même année, Dubsky et Sokol ont isolé des complexes N, NO-éthylène bis (salicylidèneiminato) de cuivre (Cu^{2+}) et de nickel (Ni^{2+}). Sept ans après, Tsumaki découvrit la propriété de transport d'oxygéné de Co (Salen) à l'état cristallin.

Bien que les complexes à base de Schiff aient contribué au développement de la chimie de coordination, ce n'est qu'à partir des années 1950 que des recherches concrètes ont été effectuées dans le domaine [9]. Les complexes à bases de Schiff chiraux sont des catalyseurs très efficaces dans les réactions asymétriques ; parmi eux les ligands de type Salen qui sont très intéressants et ont été largement utilisés dans la catalyse asymétrique depuis les années 1980. L'intérêt porté à ce type de complexes s'est intensifié en 1990 lorsque le groupe de Jacobsen a utilisé des complexes chiraux Mn(Salen) comme catalyseurs dans l'époxydation énantiosélective d'alcènes non fonctionnalisés [7]. Dès lors, divers travaux ont été effectués dans le domaine de la catalyse asymétrique de diverses réactions : Bolm en 1994 ; Katsuki en 1996, 2001, 2002 ; Jacobsen en 1998, 1999, 2000, 2002 ; Polt en 2000 ; Cozzi en 2003 ; Wang en 2006, Hayashi en 2006, 2008 et plusieurs autres [10].

4 Synthèse :

De nombreux complexes à ligands bases de Schiff de différentes structures avec des atomes d'azote et d'oxygène type donneurs ont été synthétisés par diverses méthodes de synthèse. Leur formation est favorisée en présence d'agents déshydratants.

1. Synthèse directe du ligand suivie de sa complexation :

Cette méthode est la plus courante, elle comporte deux étapes successives : la préparation de la base de Schiff, et la complexation de celle-ci avec un ion métallique tel représenté sur la figure :

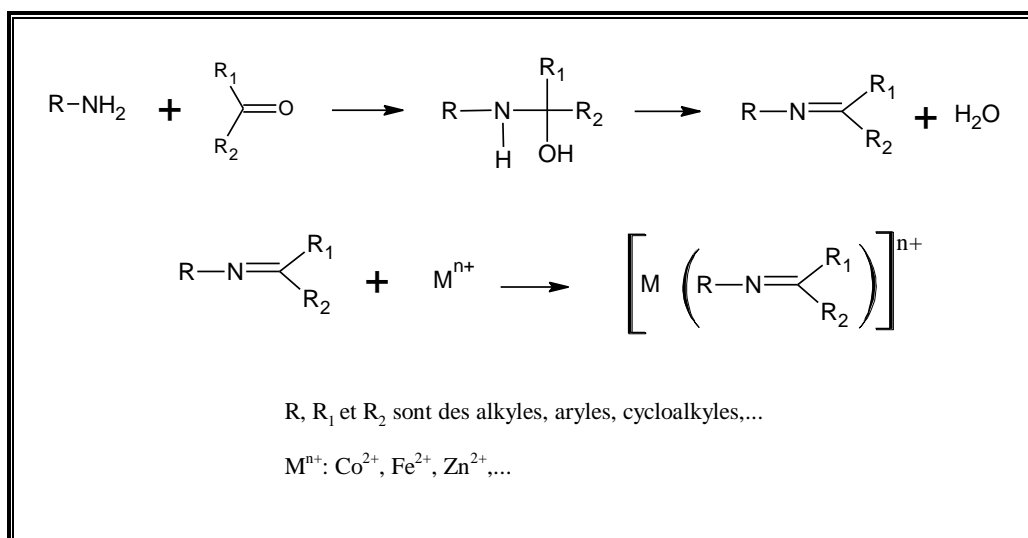


Figure I. 10. Réaction de synthèse directe suivie de la réaction de complexation [11].

Les réactifs utilisés pour la préparation de la base de Schiff sont eux-mêmes de bons agents chélatants, d'où la nécessité de leur élimination en cas d'excès avant la complexation du ligand avec l'ion métallique et ce afin d'éviter toute contamination du produit final [11].

2. Synthèse in situ :

Contrairement à la première, cette méthode nécessite la présence de l'ion métallique pendant la formation de la base de Schiff à fin d'obtenir directement le complexe correspondant. La coordination de l'un des réactifs de la base de Schiff avec un ion métallique est possible avant la condensation. Cependant, la coordination de l'amine n'est pas souhaitable du fait que cette dernière altère le caractère nucléophile de l'azote. Une condensation impliquant des aldéhydes ou cétones coordonnés comme réactifs est très utile. Cette dernière a été réalisée pour la première fois par Schiff pour la préparation de complexes de cuivre (Cu^{2+}). La coordination avec un ion métallique positif favorise l'attaque nucléophile de l'azote d'où l'importance du choix de l'ion métallique. La présence de substituants donneurs sur le carbone du groupe carbonyle renforce la liaison de coordination et facilite la condensation [11].

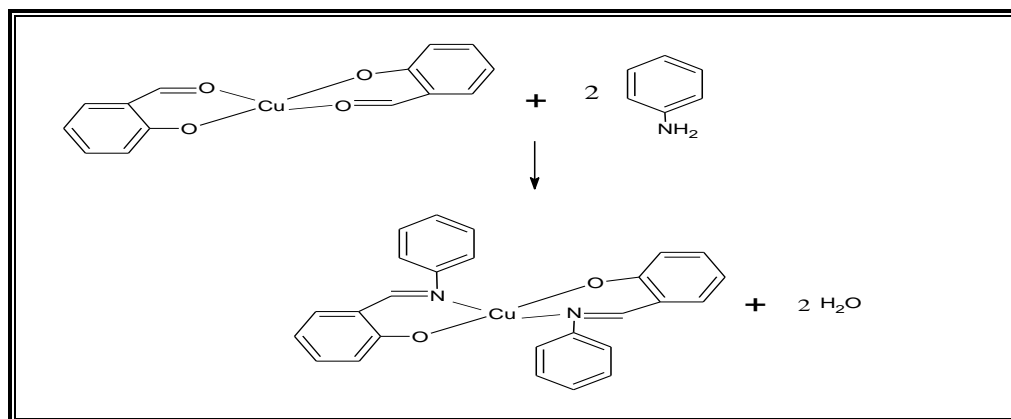


Figure I. 11. Exemple d'une synthèse in situ [11].

3. Synthèse par réarrangement induit par les ions métalliques :

Les 2-hydroxyamines réagissent avec des aldéhydes et cétones afin de former des composés hétérocycliques. En solution, ces derniers sont présents avec leurs bases de Schiff tautomères correspondantes. L'addition d'ions métalliques à la solution permet d'isoler leurs complexes métalliques correspondants et ce avec des rendements élevés. Plusieurs facteurs influent l'isolement du produit final comme le pH de la solution, la nature du solvant et les solubilités relatives des espèces présentes en solution. La formation des bases de Schiff tautomères est favorisée en milieu basique [11].

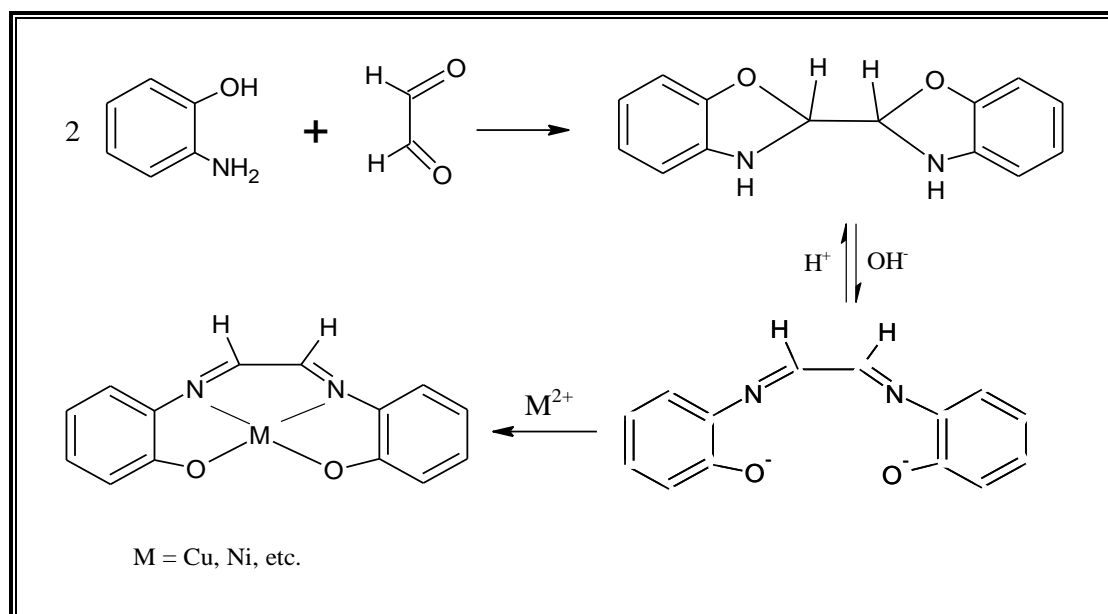


Figure I. 12. Exemple d'une réaction de synthèse par réarrangement [11].

4. Synthèse par oxydation d'une amine secondaire coordonnée :

Une autre voie de synthèse est la déshydrogénation oxydative d'une amine secondaire correspondante, qui peut être effectuée en présence d'ion métallique approprié de telle sorte qu'un complexe de base de Schiff soit obtenu directement.

Des oxydations électrochimiques dans des conditions appropriées sont également utiles, et des réactions redox sélectives peuvent être utilisées pour produire une série de complexes qui ne diffèrent que par leur degré d'insaturation [11].

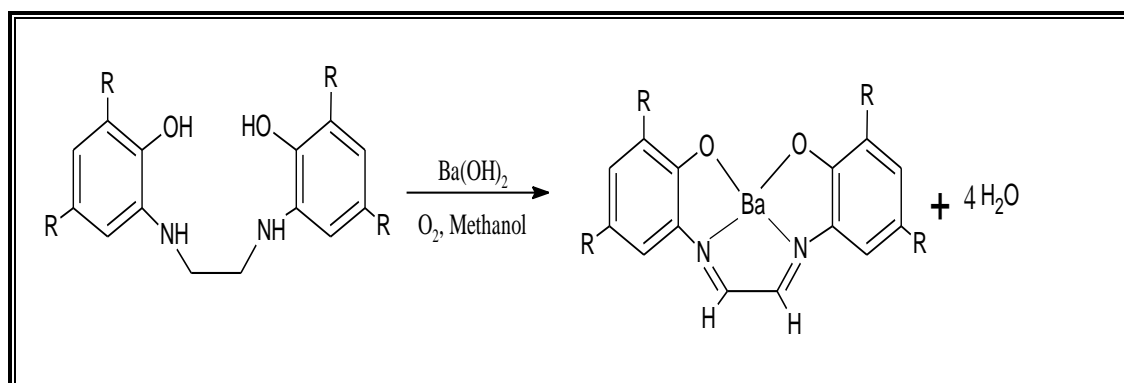


Figure I. 13. Exemple d'une synthèse par oxydation d'une amine secondaire [11].

5. Synthèse par réaction de changement d'imine :

La réaction se fait sur des complexes de bases de Schiff déjà existants. Elle se produit par une attaque de l'amine échangeuse sur le carbone électrophile de la liaison imine polarisée comme le montre la figure ci-après :

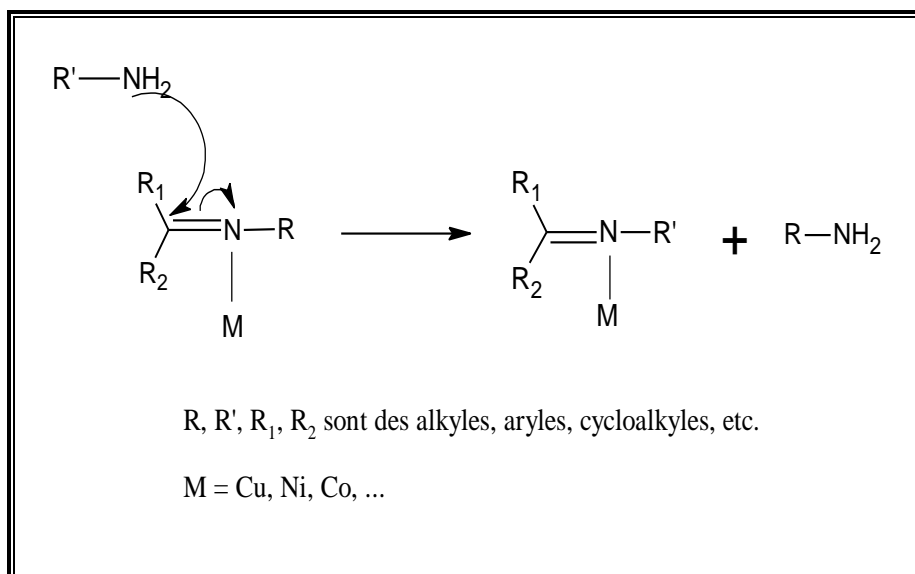


Figure I. 14. Synthèse par une réaction de changement d'imine [11].

L'amine échangeuse réagit généralement en excès et peut même être utilisée comme solvant [11].

5 Classification :

- Les ligands bases de Schiff sont classés en fonction du nombre d'atomes donneurs contenus [12] et sont connus comme mono, di, tri, tetra et polydentates comme représentés sur la figure suivante :

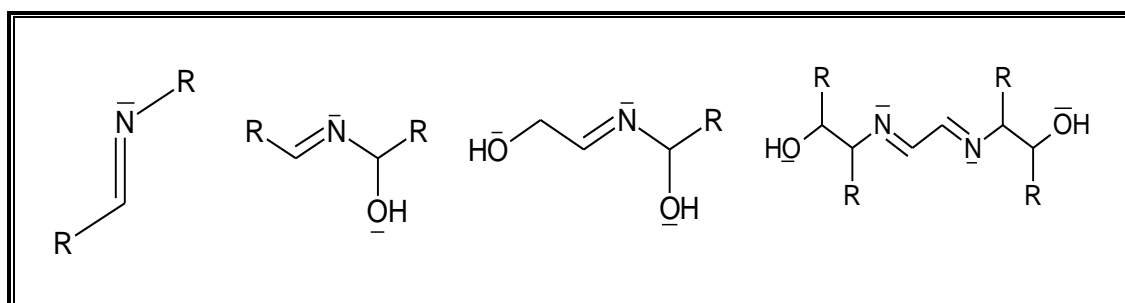


Figure I. 15. Mono, bi, tri et tetra-dentates bases de Schiff ; le R peut être diversement substitué [12].

- Bases de Schiff monodentées : elles sont des molécules qui présentent un seul site de coordination avec l'ion métallique.

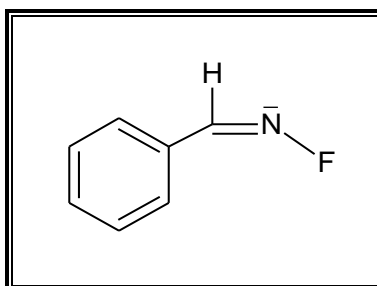


Figure I. 16. Exemple de base de Schiff monodentate.

- Bases de Schiff bidentées : elles possèdent deux sites de fixation avec l'atome central, et se présentent sous trois types : OO, NN, et NO.

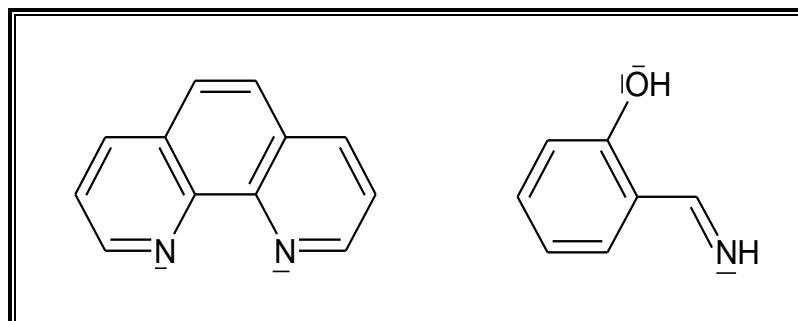


Figure I. 17. Exemples de bases de Schiff bidentates.

- Bases de Schiff tridentées : elles sont plus stables que les précédentes et comptent trois atomes donneurs (NOO, NON,...).

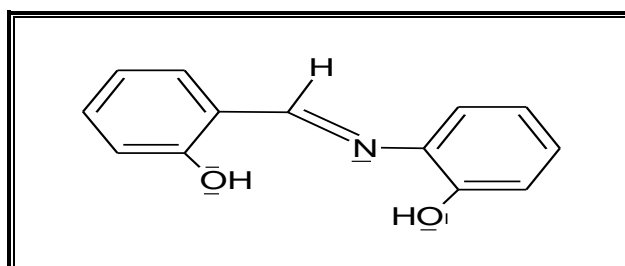


Figure I. 18. Exemple de base de Schiff tridentate.

- Bases de Schiff tétradentées : les plus intéressantes en raison de leurs structures qui permettent de former des complexes très stables (NNOO, NNNO, OONN,...).

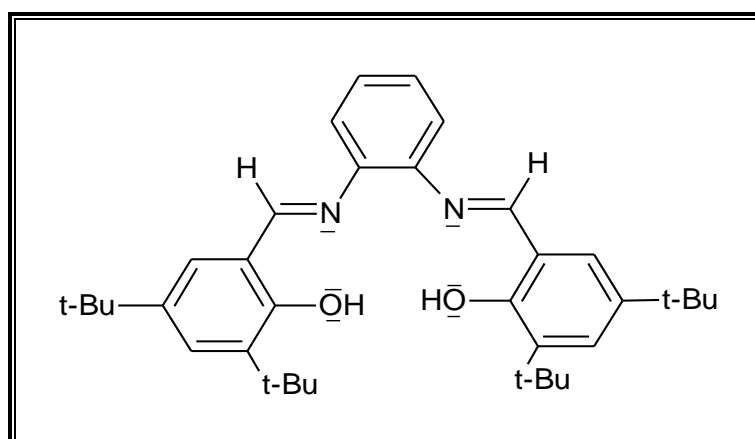


Figure I. 19. Exemple de base de Schiff tétradentate.

- Quant aux complexes à ligands base de Schiff, ils sont classés selon le nombre d'atomes métalliques centraux contenus dans le complexe [13], on retrouve :

- Les complexes mononucléaires : les coordinats sont des anions ou des molécules avec un doublet libre qu'ils fournissent à l'atome central.
- Les complexes polynucléaires : le coordinaat se fixe à l'atome central par deux positions ou plus.

6 Propriétés :

De nombreuses recherches ont étudiés leurs réactivités, leurs propriétés catalytiques, biologiques, magnétiques et électrochimiques dépendantes de leurs structure de base ; et en particulier, leurs propriétés électroniques dans la modification chimique de la surface d'une électrode qui permet d'améliorer la sélectivité et la sensibilité d'un capteur.

6.1 Propriétés électrochimiques :

Les bases de Schiff présentent une classe importante de ligands caractérisés par leur forte capacité de coordination avec les métaux de transition. La présence de la paire d'électrons libre sur l'atome d'azote hybridé en sp^2 du groupe azométhine est d'une grande importance chimique. La faible électronégativité de l'azote et le caractère donneur de la double liaison permettent de transformer cette paire d'électrons en un bon site actif. La nature des atomes constituant ce dernier, leur électronégativité, ainsi que leur effet stérique influent sur la réactivité des ligands [14].

La présence d'un groupe fonctionnel (un groupe aryle ou hydroxyle par exemple) remplaçant un H adjacent à la liaison (C=N) permet d'avoir un effet stérique et électronique intéressant sur les ligands et la formation d'un composé plus stable. Les bases de Schiff obtenues à partir des aldéhydes aliphatiques sont relativement instables et facilement polymérisables, tandis que celles des aldéhydes aromatiques comportant un système de conjugaison sont plus stables [15].

6.2 Propriétés biologiques :

Les bases de Schiff et leurs complexes métalliques présentent des propriétés biologiques et pharmacologiques intéressantes. Une activité antimicrobienne efficace contre les bactéries pathogènes telles l'Escherichia Coli, staphylococcus aureus et Bacillus subtilis, une activité antifongique, antivirale, anti-tumorale et cytotoxique, une activité anti-inflammatoire, analgésique et anti-oxydante [16].

6.3 Propriétés optiques :

Il a été démontré que les complexes à bases de Schiff, et en particulier ceux de type Salen présentent une bonne capacité de transmission de lumière [17], ainsi que des propriétés optiques non-linéaires de second ordre dû à leur caractère non-centrosymétrique [18].

7 Applications :

Les bases de Schiff représentent une classe importante de ligands en chimie coordination, elles forment des complexes très stables avec plusieurs métaux de transition. Les bases de Schiff et leurs complexes ont été largement étudiées pour leur propriétés électroniques, activité catalytique dans plusieurs réactions chimiques et photochimiques comme

modificateurs d'électrodes en électroanalyse, comme agents anti-tumoraux, antifongiques, antiviraux, et antibactériens, comme modèles mimétiques pour le transport d'oxygène ainsi que dans d'autres applications [19].

7.1 Dans la conception de capteurs électrochimiques :

Au cours des dernières décennies, de nombreuses études se sont focalisées sur l'introduction des bases de Schiff et leurs complexes métalliques dans la conception de détecteurs et de porteurs d'ions hautement sélectifs en tant que molécules sensorielles dans la fabrication d'électrodes sélectives d'ions. Ces dernières sont d'une grande importance en analyses chimiques, cliniques et environnementales en raison de la facilité de leur préparation, leur efficacité, leur faible coût et leur durabilité.

Une base de Schiff tridenté asymétrique de (E)-2-(hydroxyl-5methoxybenzylideneamino) phénol a été introduite comme matière active dans une matrice PVC pour la préparation d'une électrode sélective des ions Mn^{2+} [20]. Cette dernière est utilisée comme électrode indicatrice d'un capteur sélectif pour la détermination des ions manganèse dans des solutions aqueuses et dans le titrage potentiométrique de Mn^{2+} avec l'EDTA.

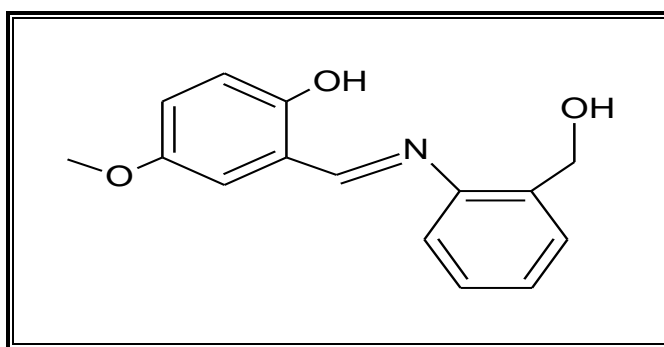


Figure I. 20. Structure du (E)-2-(hydroxyl-5methoxybenzylideneamino) phénol [20].

Une autre électrode sélective des ions Cu^{2+} à base de membrane en PVC et d'un complexe de zinc d'Acetophenonethiosemicarbazone (ZATSC) comme support neutre a été préparée et utilisée comme électrode indicatrice dans le titrage potentiométrique et dans l'analyse des concentrations de cuivre dans l'eau [21].

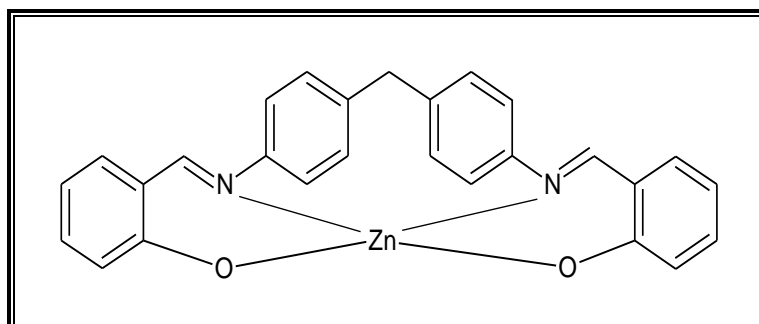


Figure I. 21. Structure du complexe Zn(II)-2,2'-[4,4'-diphenylmethane bis(nitrilomethylidyne)]-bis(phenol) [21].

7.2 Comme un excellent agent liant l'oxygène :

Plusieurs études ont montré la bonne capacité de transport et de stockage d'oxygène des complexes Co-Salen et Fe-Salen dans le diméthylsulphoxide (DMSO) et le diméthyleformamide (DMF) en adoptant des structures bien définies. Les complexes planaires ont une forte affinité pour l'oxygène et l'attaque oxydative dépend significativement des propriétés stériques et électroniques des complexes. Des substituants donneurs augmentent la capacité de coordination, tandis que la présence de substituants attracteurs entraîne une oxydation plus difficile de l'ion [22].

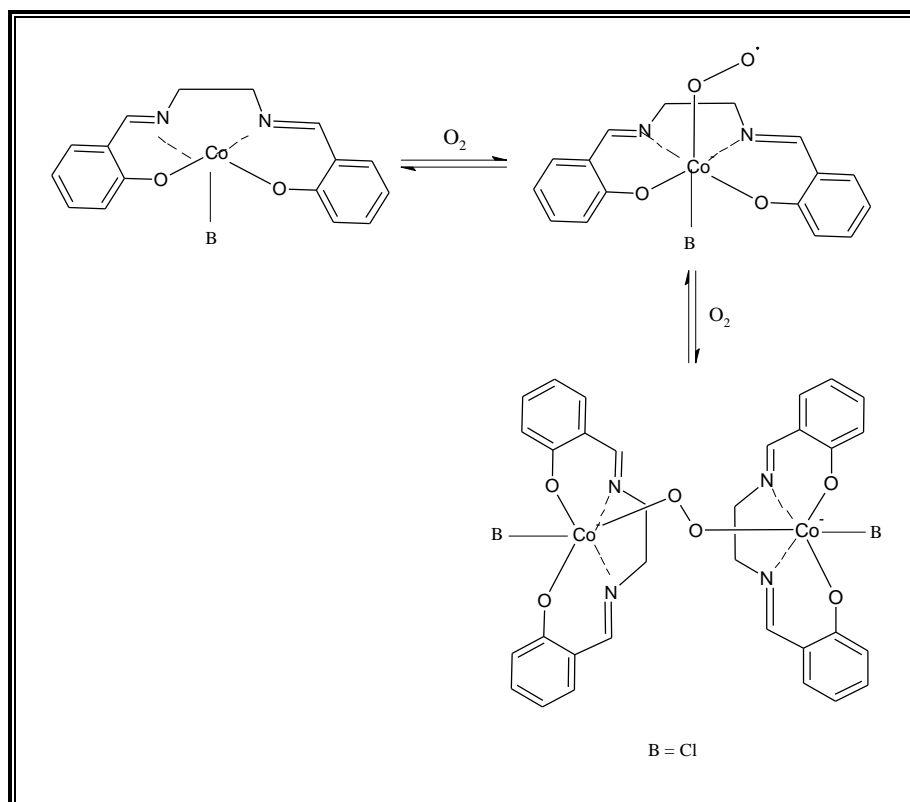


Figure I. 22. Réaction de liaison de l'oxygène au complexe Salen de cobalt (Co^{2+}) [23].

7.3 Dans la modification des polymères :

Des polymères conducteurs ont été synthétisés et caractérisés par dépôt et polymérisation électrochimique de complexes Ni (salen) à potentiel constant (1.3 V) sur un substrat à base de titane dans un système d'électrolyte organique contenant de l'éthanol et du perchlorate tetrabutyle d'ammonium (TBAP) [23].

7.4 En tant que matériaux électroluminescents :

La structure cristalline, les propriétés optoélectroniques et la stabilité thermique des complexes à bases de Schiff, en particulier ceux dérivant du salicylaldéhyde dont la structure est similaire aux ligands 8-hydroxyquinoléine, confèrent d'excellentes propriétés d'émission de lumière et de transfert de charge. Ce type de complexes est très utilisé dans les diodes électroluminescentes organiques (OLEDs), les lasers, les transistors et les capteurs fluorescents. Des ligands bis (salicylidene (4 - diméthylamino) aniline) [23], bis

(salicylidène) propylène-1,3-diaminato [24], et N, N'-bis (2-hydroxy-1-naphtylidène)-3,6-dioxa-1,8-diaminooctane coordonnés avec le zinc (Zn^{2+}) [25] ont été étudiés et utilisés comme OLED. Récemment, des polymères conjugués comportant des complexes de zinc, de nickel et de platine ont été signalés très utiles pour ce type d'application [26].

Les réactions de formation et de complexation du ligand bis (salicylidène) propylène-1,3-diaminato sont représentées sur la figure suivante :

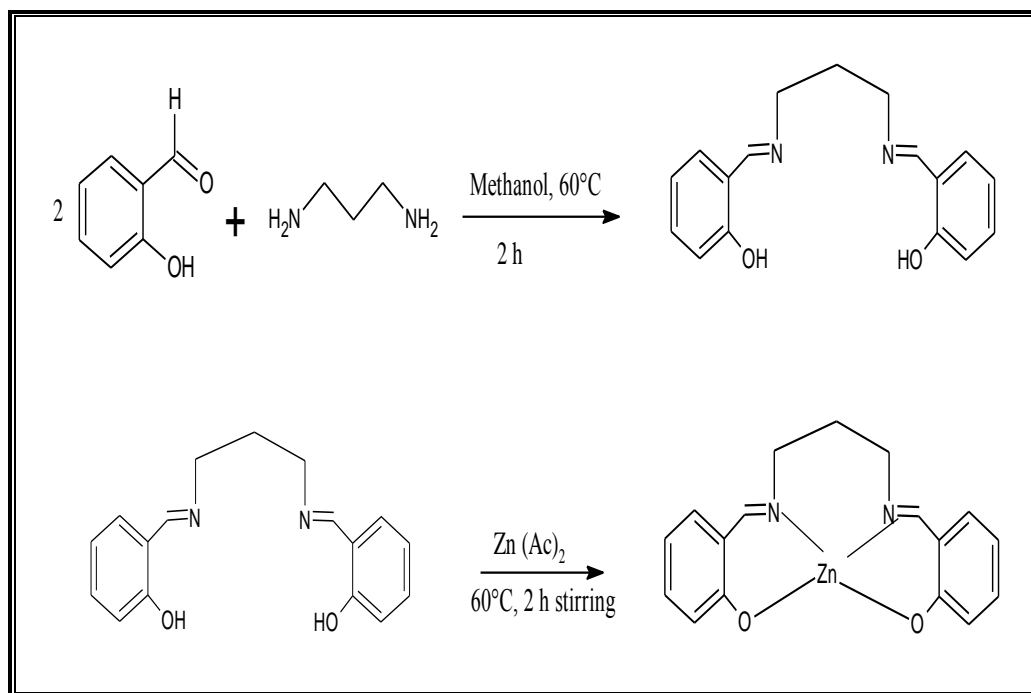


Figure I. 23. Synthèse du bis (salicylidène) propylène-1,3-diaminatozinc utilisé dans les OLEDs [24].

7.5 Dans les dispositifs optiques non linéaires :

Au cours des dernières décennies un intérêt croissant a été porté pour la conception de matériaux présentant des propriétés non linéaires de second ordre en raison de leurs applications potentielles dans les technologies optoélectroniques et photoniques. Des études de non-linéarité de second ordre des bases de Schiff dérivées du salicylaldéhyde et de leurs complexes métalliques ont été réalisées par Thompson et al en 1991, puis par Pascal G. Lacroix en 2001 [27]. Ce dernier a constaté que les bases de Schiff et leurs complexes métalliques présentent une grande stabilité thermique et une diversité de comportements électroniques qui sont des propriétés essentielles pour les matériaux NLO. Il a également souligné l'importance des complexes chiraux pour leur effet non centrosymétrique. Un complexe bis (salicylaldiminato) de nickel (Ni^{2+}) obtenu par condensation de 4- (diéthyleamino) salicylaldéhyde et de 1,2-diamino-4,5dinitrobenzène en présence de chlorure de nickel a été étudié et utilisé comme matériau NLO [28].

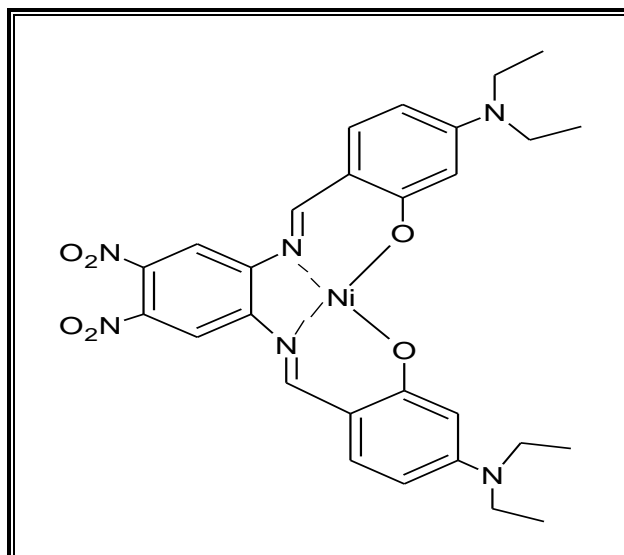


Figure I. 24. Exemple de complexe de Ni^{2+} utilisé comme matériau NLO [28].

7.6 En biologie et chimie médicinale :

Plusieurs bases de Schiff et leurs complexes métalliques ont suscité un intérêt considérable pour leur utilisation dans des applications thérapeutiques et biologiques comme médicaments potentiels ou comme sondes diagnostiques. En raison de leur propriétés photophysiques et stabilité thermique, ils sont largement utilisés en bioimagerie pour la détection d'ions métalliques et de substrats biologiques ainsi que pour la surveillance des cellules vivantes. Les complexes Mn^{2+} de type salen et certains de leurs dérivés les plus actifs montrent des propriétés neuroprotectrices des cellules contre les lésions dues aux radiations, les accidents vasculaires cérébraux et les maladies d'Alzheimer et de Parkinson [29]. D'autres complexes de Cu^{2+} et de Cd^{2+} dérivés du 4-hydroxysalicylaldéhyde et du salicylidènebenzylamine ont montrés une excellente activité anticancéreuse et antibactérienne [30].

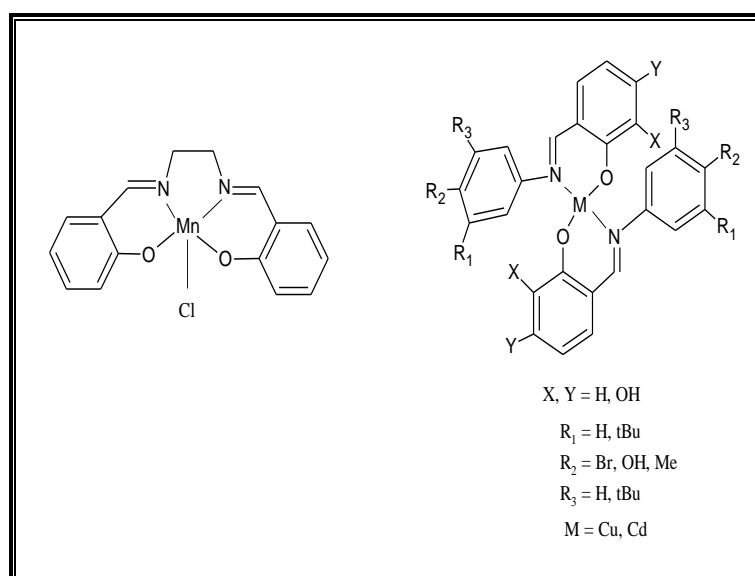


Figure I. 25. Exemples de complexes possédant des propriétés biologiques [29] [30].

7.7 En tant que catalyseurs :

Les complexes à bases de Schiff sont d'excellents catalyseurs dans diverses réactions à haute température et en présence d'humidité. Ils sont efficaces dans les réactions de catalyse homogène et hétérogène et ils sont plus sélectifs dans les réactions d'oxydation, d'hydroxylation, de condensation des aldols et d'époxydation. Les complexes à base de Schiff chirales sont efficaces pour l'étude de l'énantiosélectivité de diverses réactions. Leur stéréosélectivité dans les réactions organiques a fait de leur synthèse l'objet des recherches actuelles [31].

Bien que plusieurs métaux de transition forment des complexes avec les ligands salen, seuls certains (le chrome, le nickel, le manganèse, le ruthénium) sont utilisés comme catalyseurs dans les réactions d'époxydation. Parmi ces derniers les complexes salen de manganèse Mn^{3+} qui ont été étudiés par Kochi et ses collaborateurs [32] et signalés comme étant les catalyseurs les plus efficaces.

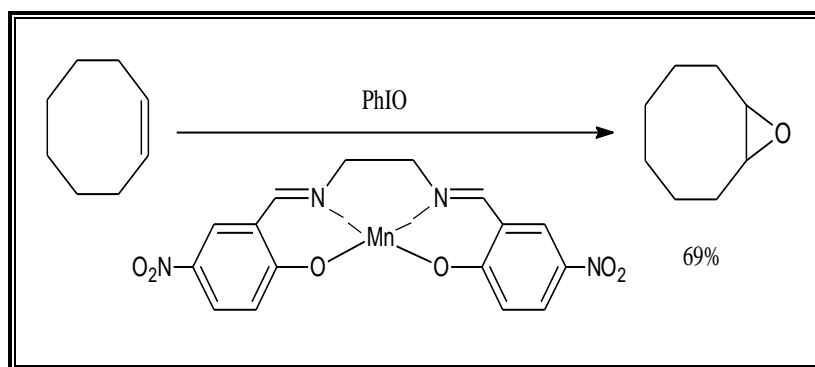


Figure I. 26. Réaction d'époxydation par le catalyseur de Kochi [32].

Le complexe Mn^{3+} dérivant de ligand salen portant un cyclohexyle comme fragment est également largement utilisé en catalyse dans les réactions d'époxydation. Ce dernier est connu sous le nom de catalyseur de Jacobsen [33].

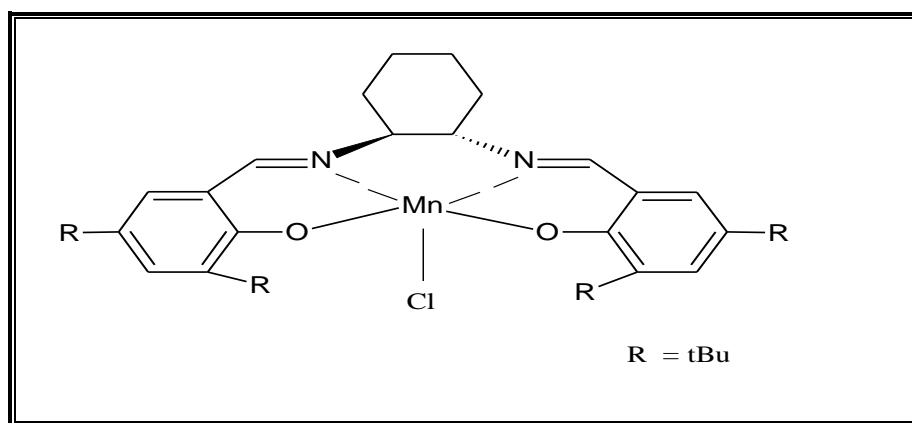


Figure I. 27. Structure du complexe Mn^{3+} à ligand Jacobsen [33].

Le groupe Jacobsen a également réalisé une réaction asymétrique hétéro-Diels Alder entre le [(2-chlorobenzoyl) oxy] acétaldehyde et le 1-methoxy-3-[(trimethylsilyl) oxy] buta-1,3-diene en présence de 2 mol% de Cr-salen en utilisant un solvant étheré non coordonnant à $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ en présence d'un tamis moléculaire séché. Ils ont constaté l'effet de

la nature du contre-ion du catalyseur sur le rendement et l'énantiosélectivité de la réaction [34].

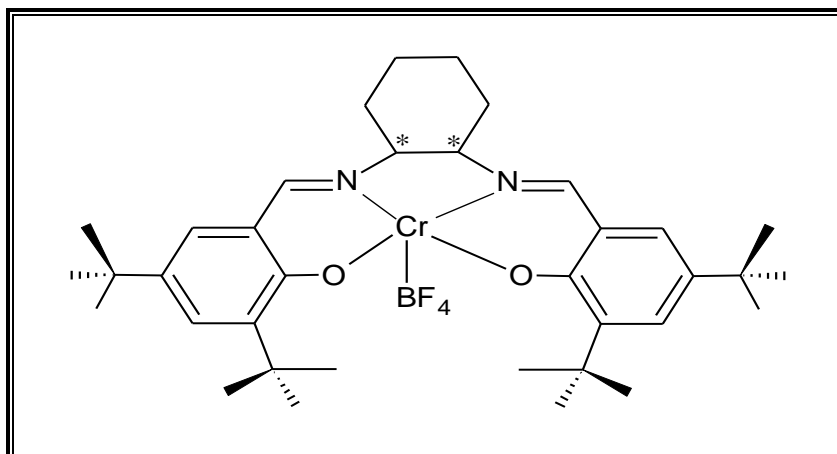


Figure I. 28. Structure du complexe Cr utilisé comme catalyseur dans la réaction de Diels-Alder [34].

De nouveaux complexes chiraux asymétriques de Mn^{3+} , Ti^{4+} , Co^{2+} et Co^{3+} dérivés de salicyaldéhyde et de 2-formyl-4,6-di-tert-butylphénol ont été synthétisés. Un niveau élevé d'énantioselectivité est atteint avec ces complexes dans l'époxydation du styrène et de l' α -méthylstyrène, la triméthylsilylcyanation de benzaldéhyde, la réduction par le borohydrure des cétones aromatiques et l'hydrolyse asymétrique des époxydes en diols, respectivement [35].

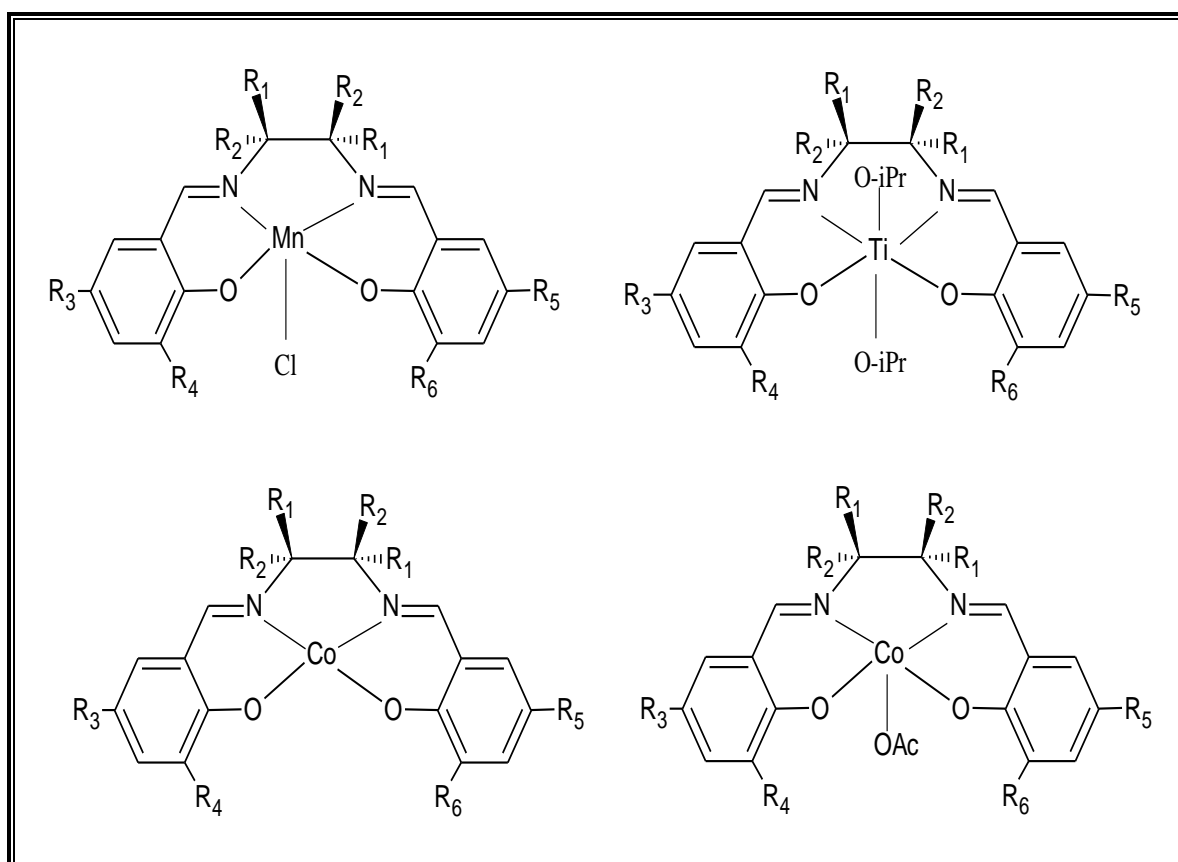


Figure I. 29. Structure des complexes Mn^{3+} , Ti^{4+} , Co^{2+} et Co^{3+} dérivés de salicyaldéhyde et de 2-formyl-4,6-di-tert-butylphénol utilisés comme catalyseurs [35].

Alors que les complexes à ligands salen chiraux ont fait preuve d'une excellente activité catalytique, les ligands salphen ont été rarement utilisés jusqu'à ce jour. Il existe cependant des cas dans lesquelles les salphen se sont avérés rentables et plus efficaces que les ligands salen chiraux correspondant. Mirkhani et ses collaborateurs ont étudié la réaction d'oxydation du sulfure de diphenyle par le periodate de sodium comme oxydant terminal avec les complexes Mn^{3+} salen et Mn^{3+} salphen [36]. Ce dernier conduit à la formation de sulfoxyde et de sulfon avec une conversion de 100% dans des conditions douces. Ce qui contraste avec le complexe Mn^{3+} salen qui ne conduit qu'à 18% de rendement.

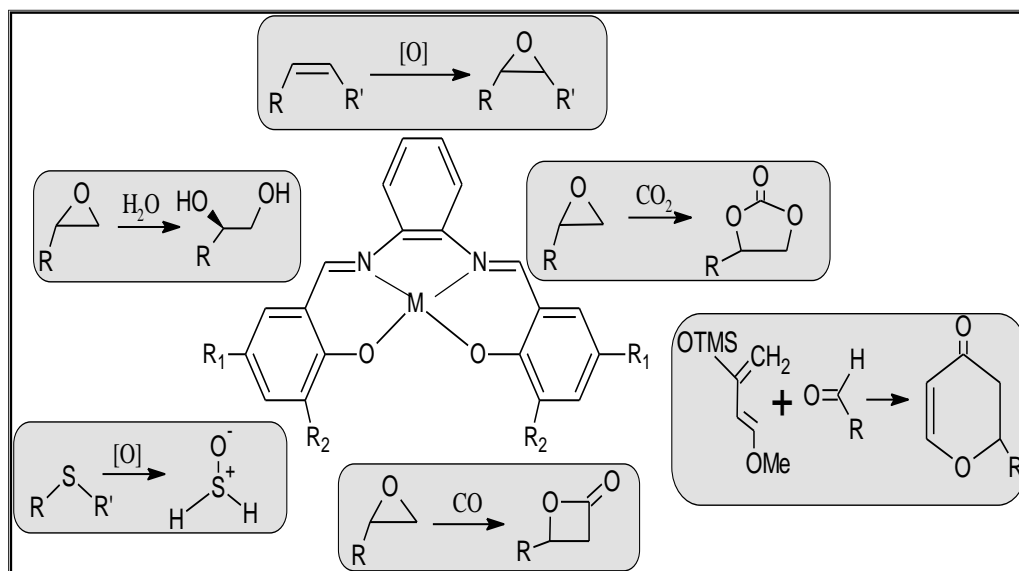


Figure I. 30. Exemples d'application catalytique des complexes issus de ligands salphen [37].

Bibliographie :

- [1] Bader N. R.; *Rasayan Journal of chemistry*, 4, pp.660-663, (2010).
- [2] Zhang W. Z., et Lu X. B.; *Privileged Chiral Ligands and Catalysts*, p.258, (2011).
- [3] Aliyu et Kurawa; *Chemsearch Journal*, 3(2), pp.39-45, (2012).
- [4] Al Zoubi W.; *Journal of Coordination Chemistry*, 66:13, pp.2264-2289, (2013).
- [5] Cozzi P. G.; *The Royal Society of Chemistry*, 33, pp.410-421, (2004).
- [6] Deshpande S., Srinivas D. et Ratnasamy P.; *Journal of catalysis*, 188, p.261, (1999).
- [7] Fatibelo-Filho O., Dockal E. R. et Marcolino-junior L. H.; *Analytical Letters*, pp.1825-1852, (2007).
- [8] Oiyee E. N., Muzetti Ribeiro M. F. et Toia Katayama J. M.; *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, (2019).
- [9] Yamada S., *Coordination Chemistry Reviews*, 190-192, p.538, (1999).
- [10] Wang R. M., Hao C. G., He Y. F., Wang Y. P. et Xia C. G.; *Journal of Macromolecular Science, Part A, Pure and Applied Chemistry*, (2007).
- [11] Lindoy L. F.; *Metal-ion Control in the Synthesis of Schiff Base Complexes*, pp.379-390, (1971)
- [12] Dalia S. A., Afsan F. et Hossain Md. S.; *International Journal of Chemical Studies*, 6(3), pp.2861-2862, (2018).
- [13] Borisova N. E., Reshtova M.D. et Ustynyuk Y. A.; *Chemical Reviews*, 1, p.46, (2007).
- [14] Al-Jeboori F. H. A. et Al-Shimiesawi T. A. M.; *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 6(8), p.44, (2014).
- [15] Arulmurugan S., Kavitha H. P., Venkatraman B. R.; *Rasayan Journal of Chemistry*, 3, p.385, (2010).
- [16] Abu-Dief A. M. et Mohamed I. M. A., *Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences*, 4, pp.119-133, (2015).
- [17] Jalali-Heravi M., Khandar A. A. et Sheikshoae I.; *Spectrochimica Acta Part A*, 56, p.1575, (2000).
- [18] Seikhshoae I. et Fabian W. M. F.; *Dyes and Pigments*, 70, p.91, (2006).
- [19] Leandro de Araujo E. et Barbosa H. F. G., Dockal E. R. et Cavalheiro E. T. G.; *International Journal of Biological Macromolecules*, 95, pp.168-176, (2017).
- [20] Shikhshoae I., Shamspur T. et Ebrahimipur S. Y.; *Arabian Journal of Chemistry*, 5, pp.201-205, (2012).
- [21] Chandra S., Sharma K., Kumar A. et Tomar P. K. ; *Der Pharma Chemica*, 2(6), pp.256-266, (2010).
- [22] Al-Zoubi W. et Al-Hamdani A. A.; *Applied Organometallic Chemistry*, (2016).

- [23] Nworie, Nwabue et Elom N. I.; Journal of Basic and Applied Research, 2(3), pp.295-305, (2016).
- [24] Nishal V., Singh D., Kumar A. et Tanwar V.; Journal of Organic Semiconductor, 1, p.15, (2014).
- [25] Yu T., Su W., Li W. et Hong Z.; Thin Solid Films, 515, pp.4080-4084, (2007).
- [26] Che C. M., Kwok C. C., Lai S. W., Rausch A. F. et Finkenzeller W. J. ; Chemistry European Journal, 16, p.233, (2010).
- [27] Ravikumar et Nayar C. R. ; Journal of Coordination Chemistry, 1, pp.6-7, (2014).
- [28] Averseng F., Lacroix P. G., Malfant I., Lenoble G. et Cassoux P. ; Chemistry of Materials, 11, pp.995-1002, (1999).
- [29] Erxleben A.; Inorganica Chimica Acta, p.5, (2017).
- [30] Qin W., Long S., Panunzio M. et Biondi S.; Molecules, 18, pp.12276-12277, (2013).
- [31] Gupta K. C. et Sutar A. K.; Coordination Chemistry Reviews, 252, pp.1420-1450, (2008).
- [32] Katsuki T. ; Coordination Chemistry Reviews, 140, p.193, (1995).
- [33] Cavallo L., et Jacobsen H.; Journal of Organic Chemistry, 68, p.6202, (2003).
- [34] Canali L., Sherrington D. C.; Chem.Soc.Rev., 28, p.90, (1999).
- [35] Kim G. J. et Shin J. H.; Catalysis Letters, 63, p.90, (1999).
- [36] Whiteoak C. J., Salassa G., et Kleij A. W.; Chem.Soc.Rev, 41, pp.624-625, (2012).
- [37] Ganesan V., Yoon S.; Inorganic Chemistry, 59(5), p.2881, (2020).

Chapitre II :
Les polymères et le
PVC

Introduction :

La science des polymères conduit à produire de nouveaux matériaux. Des efforts sont toujours consacrés pour la compréhension de ces matériaux et l'amélioration de leurs propriétés afin de répondre aux besoins industriels. Le terme plastique est devenu le nom générique des composés organiques macromoléculaires. Les matériaux polymères sont utilisés pour leurs propriétés mécaniques et leurs aptitudes à être facilement mis en forme. Ces qualités sont liées à la structure et aux liaisons qui font la cohésion du matériau ainsi que son comportement et le domaine de son utilisation.

On distingue les polymères trouvés à l'état naturel comme la cellulose, des polymères synthétiques entièrement fabriqués par l'homme à partir de monomères réactifs (le nylon, le polyéthylène, le téflon...) et enfin les polymères artificiels ou régénérés, obtenus par modification chimique d'un polymère naturel. Parmi ces polymères, on met le point sur le PVC qui est la troisième matière plastique la plus utilisée dans le monde, après le polyéthylène et le polypropylène.

1 Historique :

Bien que l'homme ait depuis longtemps utilisé des polymères naturels, comme les fibres textiles par exemple, il faut attendre 1830 pour que la science s'y intéresse. Au départ, on a transformé chimiquement des polymères naturels pour générer des polymères artificiels [1].

La découverte accidentelle de la vulcanisation, au cours de l'hiver 1839 par l'inventeur américain Charles Goodyear en moyen de soufre est désignée après par l'anglais Thomas Hancock en 1844 [2].

Le terme polymère est utilisé pour la première fois en 1866 par Berthelot lors d'une de ses observations de chauffage du styrolène (styrène) jusqu'à 200 °C pendant quelques heures conduit à un polymère résineux. Il désigne ainsi le premier polymère synthétique reconnu, le polystyrène [3].

En 1883, H. de Chardonnet a réussi à obtenir de la soie artificielle en filant une solution concentrée de nitrocellulose ; et en 1907, A. Hoffman a préparé le premier caoutchouc synthétique par polymérisation de diènes conjugués. Une étape importante a été franchie avec la production industrielle de polymères synthétiques comme la bakélite en 1910.

De nombreux chercheurs ne voyaient la notion de macromolécule que des agrégats ou micelles même si elle était entrevue au début du XIXe siècle.

En 1920, Hermann Staudinger fut le premier à proposer la notion de polymère comme connue aujourd'hui, il a ainsi ouvert la voie à la science et à la technologie des polymères. Il a obtenu le prix Nobel en 1953 pour ses travaux [4].

Ce n'est cependant qu'au cours de la décennie suivante que la théorie macromoléculaire a définitivement remplacé la théorie micellaire à laquelle elle était opposée.

2 Définitions :

Un polymère est une macromolécule formée par l'enchaînement covalent d'un très grand nombre d'unités répétitives, dénommées monomères (qui sont également appelés motifs). Leur masse molaire est très élevée et souvent supérieure à 10 000 g/mol [5].

Un monomère est un composé constitué de molécules simples pouvant réagir avec d'autres monomères pour donner un polymère. Contrairement au polymère, un monomère a une faible masse moléculaire. Les noyaux des monomères sont le plus souvent constitués d'un atome de carbone, ils donnent naissance alors à des polymères organiques.

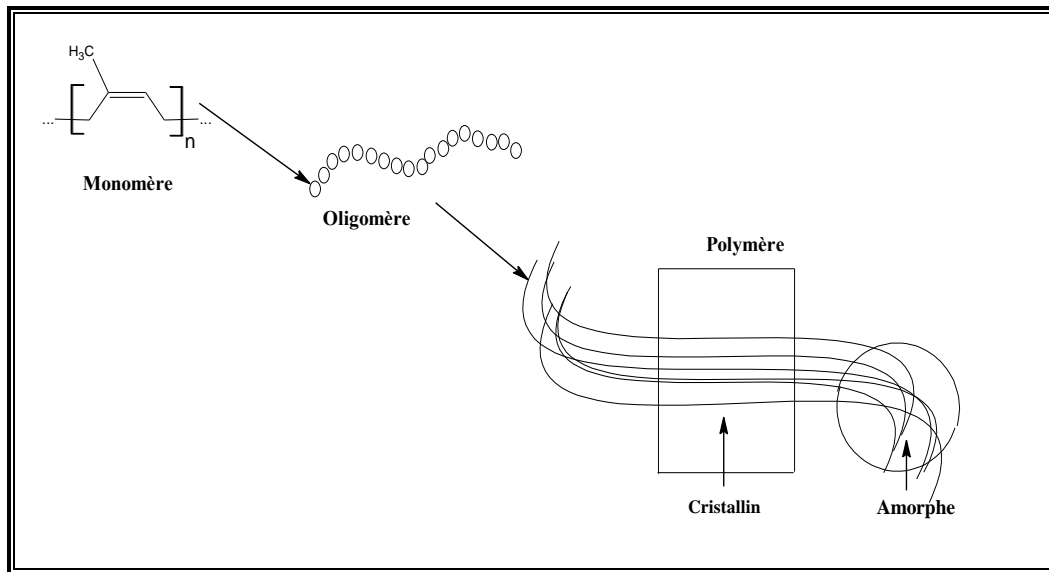


Figure II. 31. Constitution d'un polymère.

Exemple :

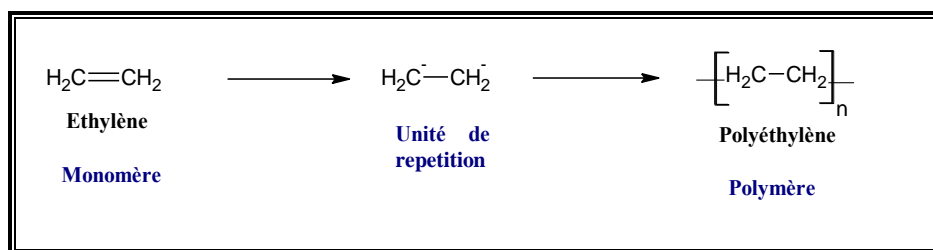


Figure II. 32. Exemple d'un homopolymère.

3 Types de polymères organiques :

Il existe deux types de polymères :

- Les homopolymères.
- Les copolymères.

3.1 Les homopolymères :

Ce sont des polymères composés d'un seul type d'unité répétitive. La présence d'une seule unité résulte le plus souvent de la polymérisation d'un seul type de monomère [6].

Exemple :

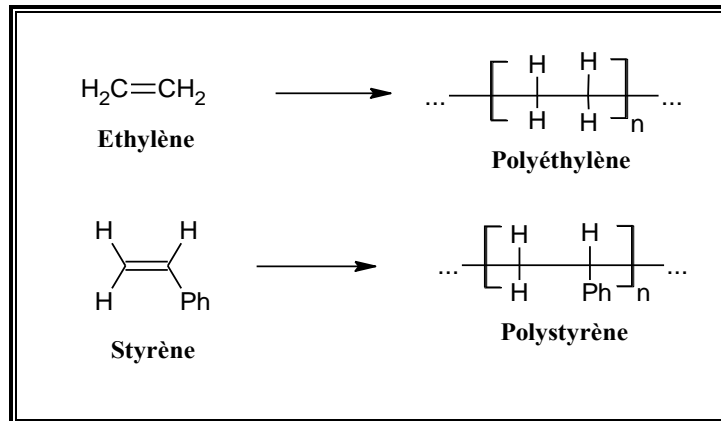


Figure II. 33. Exemples d'homopolymères.

Les chaînes peuvent croître avec différentes architectures, parmi elles, nous trouvons :

- les homopolymères linéaires.
- les homopolymères ramifiés.
- les homopolymères réticulés.

3.2 Les copolymères :

Ce sont des polymères composés d'au moins deux types d'unités répétitives. Ces matériaux possèdent des propriétés physico-chimiques et mécaniques intermédiaires avec celles obtenues sur les homopolymères correspondants.

Exemple :

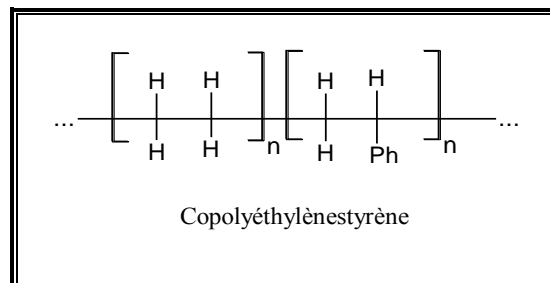


Figure II. 34. Exemple de copolymère.

Les copolymères peuvent se classer dans différentes familles. On parle alors de modes de copolymères :

- Le mode statistique.
- Le mode alterné.
- Le mode séquencé.
- Le mode greffé.

Plusieurs autres classifications des polymères organiques ont été adoptées [7]:

- Selon leur origine :
 - Polymères naturels ; de source animale ou végétale tels les polysaccharides, les protéines et le caoutchouc naturel, ...

- Polymères artificiels ; obtenus par modification chimique des polymères naturels dans le but de changer quelques propriétés.
- Polymères synthétiques ; qui résultent de la polymérisation de monomères.
- Selon leur application :
 - Polymères à grande échelle ; les plus utilisés dans la vie courante et d'une grande importance économique, ils incluent le polyéthylène, le polystyrène et le polychlorure de vinyle.
 - Polymères techniques ; ou plastiques, présentent des propriétés mécaniques intéressantes, les polyamides et les polyacétales en sont deux exemples.
 - Polymères fonctionnels ; de propriétés spécifiques pour des applications particulières, tels que les polymères conducteurs, thermostables et biocompatibles.
- Selon leur structure :
 - Polymères linéaires ; représentés par une ligne continue d'unités monomériques.
 - Polymères à deux dimensions ; qui apparaissent sous forme de couches bidimensionnelles.
 - Polymères à trois dimensions ; qui résultent de la polymérisation de monomères de valence moyenne supérieure à deux ou de la réticulation de polymères linéaires, ce qui conduit à la formation d'un réseau à trois dimensions.

4 Propriétés :

Les polymères présentent des caractéristiques mécaniques propres. Ils présentent un comportement vitreux lorsqu'ils sont amorphes, des caractéristiques de fibres lorsqu'ils sont cristallisés mais également un comportement visco-élastique [8]. Les différences de propriétés résultent principalement de la nature chimique des macromolécules ; qui est liée à leur origine (soit naturelle, soit synthétique), des interactions ou véritables liaisons entre les chaînes et de la température.

Les propriétés des polymères varient en fonction du mode d'obtention, (polyaddition, polycondensation ou polymérisation).

Les propriétés physico-chimiques d'un matériau sont en relation avec sa structure, les polymères peuvent être classés en trois grandes familles :

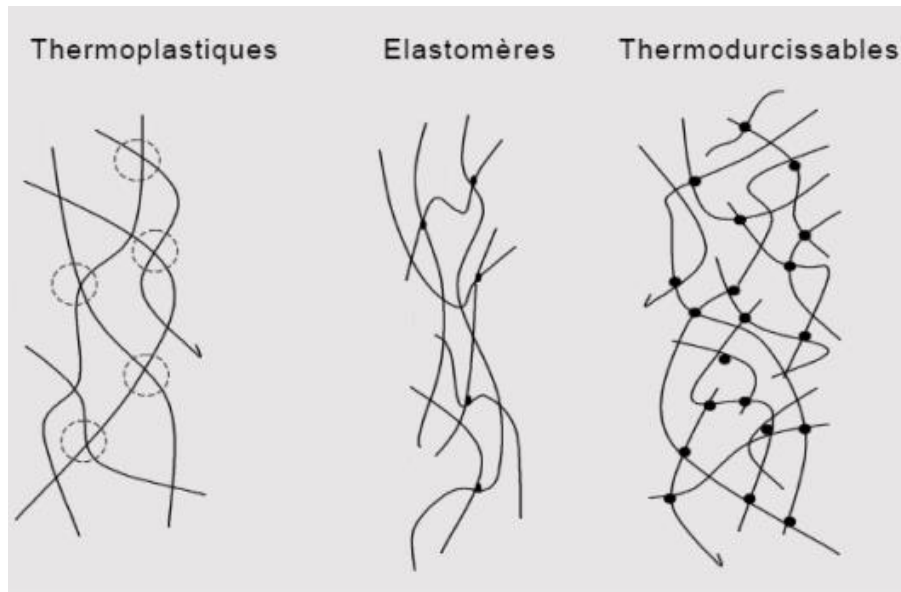


Figure II. 35. Types de polymères.

4.1 Polymères thermoplastiques :

Appelés thermoplastes ; ils sont constitués de macromolécules de taille limitée, linéaires ou ramifiées [9]. Ce type de polymères possède des chaînes liées entre elles par des forces de cohésion grâce à des liaisons physiques (Van der Waals, hydrogène, etc.). En les chauffant, on passe par une étape plastique, puis liquide (liaisons physiques rompues). Les thermoplastiques sont en général recyclables et facile à les mettre en œuvre sous forme liquide [10].

Le polyéthylène (PE), le polypropylène (PP), le polychlorure de vinyle (PVC) et le polystyrène (PS) en sont des exemples très connus.

4.2 Polymères thermodurcissables :

Ils sont transformés sous l'impact conjugué de la température, la pression et les produits chimiques [11]. Les plastiques thermodurcissables sont fortement réticulés et pour obtenir une réticulation on procède par cuisson du polymère. Cet état de la matière est irréversible, et donc les thermodurcissables ne peuvent être fondus de nouveau après leur réticulation. Ils restent solides et rigides presque jusqu'à la température de décomposition, par conséquent, ces matériaux ne sont pas donc recyclables.

Le polyuréthane (PUR) et polyesters insaturées (UP) pour les coques de bateaux à titre d'exemples.

4.3 Les élastomères :

C'est des polymères à hauts poids moléculaires, constitués de longues chaînes repliées sur elles-mêmes au repos, qui glissent les unes par rapport aux autres sous l'effet d'une contrainte. Ces chaînes sont généralement vulcanisées. Parmi les avantages des élastomères, on cite une excellente mise en œuvre, de bonnes propriétés mécaniques, un très faible échauffement interne et une très bonne tenue au froid [12].

La silicone, le caoutchouc ou encore l'EPDM (éthylènepropylène-diène monomère) font parti des élastomères les plus connus.

5 Applications :

Les domaines d'applications des polymères organiques sont vastes et nombreux du fait de la diversité de leurs propriétés intéressantes. Grâce à leur mobilité diélectrique élevée, les polymères organiques sont très utilisés dans une variété de dispositifs électroniques : les transistors, les condensateurs, les lampes électroluminescentes, etc. Leurs applications principales peuvent être classées selon leurs états d'oxydation, comme suit [13] :

- Applications à l'état conducteur (dopé) :

- Le blindage électromagnétique :

Les blindages électromagnétiques, sont principalement utilisés pour protéger des équipements électroniques contre des parasites électriques et des radiofréquences [14]. Comme on peut noter plusieurs d'autres utilisations modernes : l'électronique plastique concernant les électrodes et les circuits, l'adhésif conducteur, la peinture conductrice, le revêtement antistatique et anticorrosion.

- Applications utilisant le processus du dopage/dé-dopage :

Les principales applications potentielles sont :

- Les dispositifs électrochromes :

Leurs fonctionnement électrochimique peut être rapproché d'un accumulateur [15], dont deux couches électrochromes et un électrolyte sont assemblés entre deux électrodes. On distingue deux groupes de dispositifs électrochromes : les électrochromes en transmission et les électrochromes en réflexion.

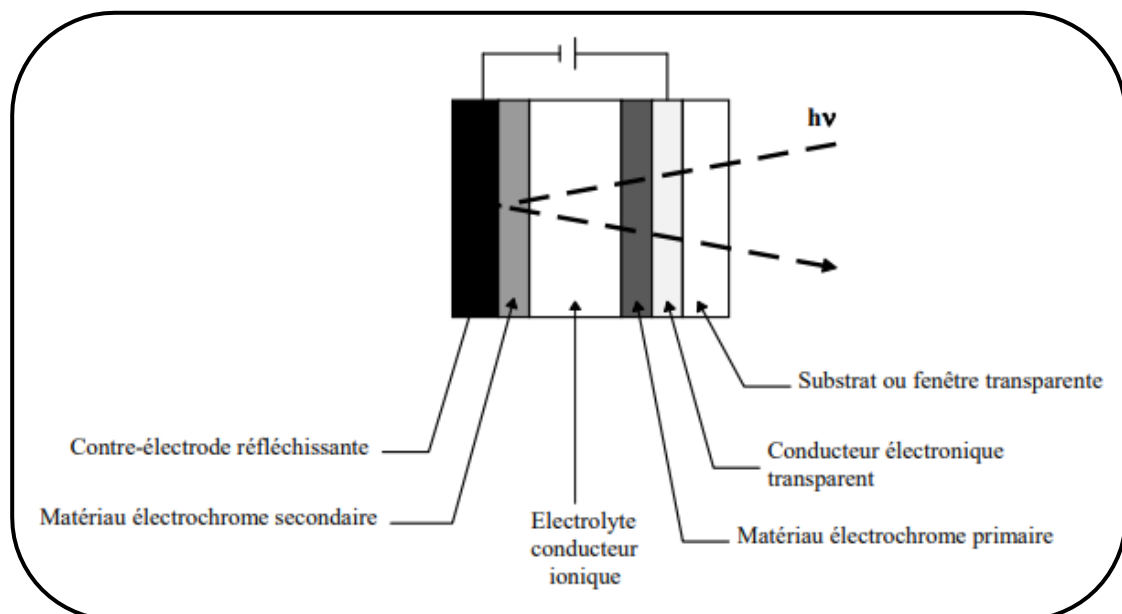


Figure II. 36. Schéma en coupe d'un dispositif électrochrome fonctionnant en réflexion.

- Les capteurs électrochimiques, chimiques, et biologiques :

Les détecteurs électrochimiques répandent aux applications variées de la détection des molécules en phase gazeuse au suivi de signaux chimiques dans les cellules biologiques. Leur fonctionnement repose sur l'association d'une électrode et d'une méthode d'analyse électrochimique.

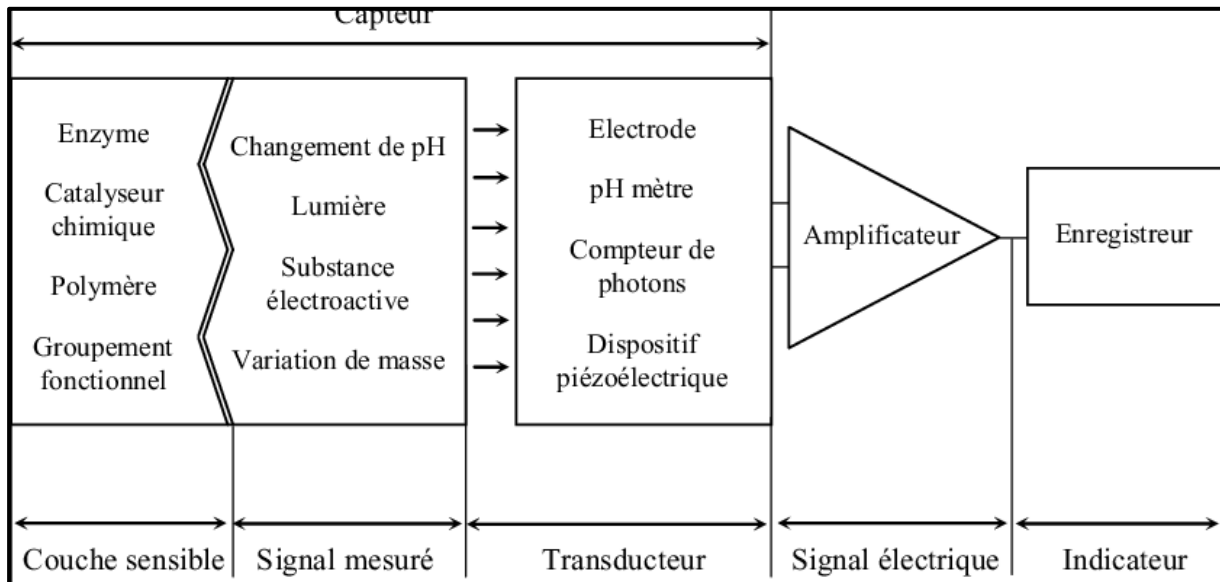


Figure II. 37. Schéma du principe de fonctionnement d'un capteur électrochimique [16].

A titre d'exemple : les capteurs potentiométriques et les capteurs ampérométriques.

- Les capteurs thermiques

La conductivité thermique des polymères est un paramètre déterminant pour l'étude de la prédiction et de la solidification des polymères mais aussi dans l'optimisation des processus de mise en œuvre sur l'évolution des propriétés mécaniques des objets moulés [17].

- Les batteries rechargeables

Les polymères en tant qu'électrodes de batteries rechargeables ont un rôle énorme en électrochimie. Les batteries rechargeables fonctionnent grâce à un processus électrochimique qui nécessite l'utilisation de matériaux d'électrode de structures et propriétés spécifiques [18].

- **Applications à l'état non dopé :**

Les polymères non dopés sont des analogues organiques des semi-conducteurs classiques et peuvent à ce titre être utilisés dans différents applications comme :

- L'électronique plastique (transistors, cellules photovoltaïques)

Un bon nombre des matières plastiques sont utilisées sans les besoins électriques et électroniques [19]. Pour la réalisation de cellules photovoltaïques par exemple, on utilise un constituant de base qui est un polymère semi-conducteur [20].

Ils sont utilisés également pour les dispositifs d'affichage (OLED), Laser polymère et l'isolation de câbles à haute tension.

6 Cas du polyvinyle chlorure (PVC) :

Depuis les temps les plus reculés, l'humanité a travaillé pour développer des matériaux synthétiques qui offrent des avantages que l'on ne trouve pas dans les matériaux naturels. Le PVC est l'un des matériaux synthétiques les plus anciens, avec la plus longue histoire dans la production industrielle.

6.1 Historique :

Le polychlorure de vinyle a été découvert accidentellement à deux reprises au cours du XIX^{ème} siècle [21], notamment par le chimiste et physicien français Henry Victor Regnault en 1835. Et en 1872, Eugen Baumann complète les travaux de son prédécesseur et découvre qu'en exposant le composé chimique à la lumière, on obtient une matière solide de couleur blanche.

C'est par l'intermédiaire de Friedrich Heinrich Klatte, que les premières utilisations à des fins commerciales commencent en 1904. Mais la matière étant trop rigide, non substituable au caoutchouc, les recherches sont abandonnées. Ensuite en 1912, ce dernier a proposé un procédé de production du chlorure de vinyle et d'acétylène, ce qu'a conduit aux monomères exploités plus tard dans la fabrication industrielle.

Plus tard en 1926, la société américaine B.F Goodrich, s'empare des brevets et avancées scientifiques du polychlorure de vinyle. En combinant le composé à des substances organiques, ajoutées à chaud, la souplesse et la maniabilité du matériau est désormais possible. Sa première commercialisation ; sous le nom de Koroseal, aide à la fabrication des joints. C'est alors qu'en 1935, l'industrialisation du PVC se fabrique en masse aux Etats-Unis et en Allemagne.

6.2 Structure :

Ces trois lettres sont le symbole international de l'appellation anglaise "Poly Vinyl Chloride". Le PVC est une poudre blanche, inodore et inflammable, composé principalement de deux matières premières ; le carbone et l'hydrogène qui proviennent de pétrole (43%) tandis que le chlore est originaire du sel (57%).

Après le polyéthylène et le polypropylène, le PVC est considéré la 3^{ème} matière plastique la plus utilisée dans le monde [22], il n'est pas totalement amorphe puisque il possède des zones microcristallines.

Sa formule développée présente une chaîne hydrocarbonée avec un atome de chlore lié alternativement à un atome de carbone sur deux.

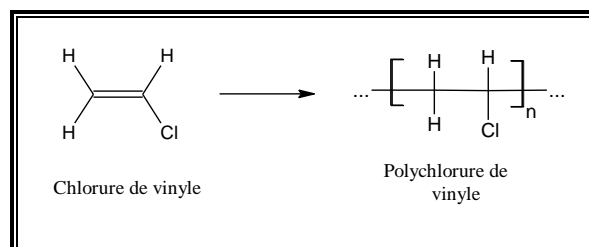


Figure II. 38. Formule développée du PVC.

6.3 Polymérisation :

C'est une transformation qui s'effectue rapidement, à partir de molécules de base identiques (monomères) pour donner un polymère ou ce qu'on appelle macromolécules sous l'effet de la pression et de la température, en présence ou non de catalyseurs [23].

On distingue habituellement deux types principaux de réactions de polymérisation : les polymérisations en chaîne et les polymérisations par étapes, comme on peut classer les réactions de polymérisation, de polycondensation et de polyaddition. La polymérisation du chlorure de vinyle monomère donne par addition d'un nombre important de molécules de monomères ; des macromolécules linéaires de longueurs moyennes (homopolymères).

Le mécanisme de formation de la chaîne à partir du chlorure de vinyle monomère est représenté sur la figure suivante :

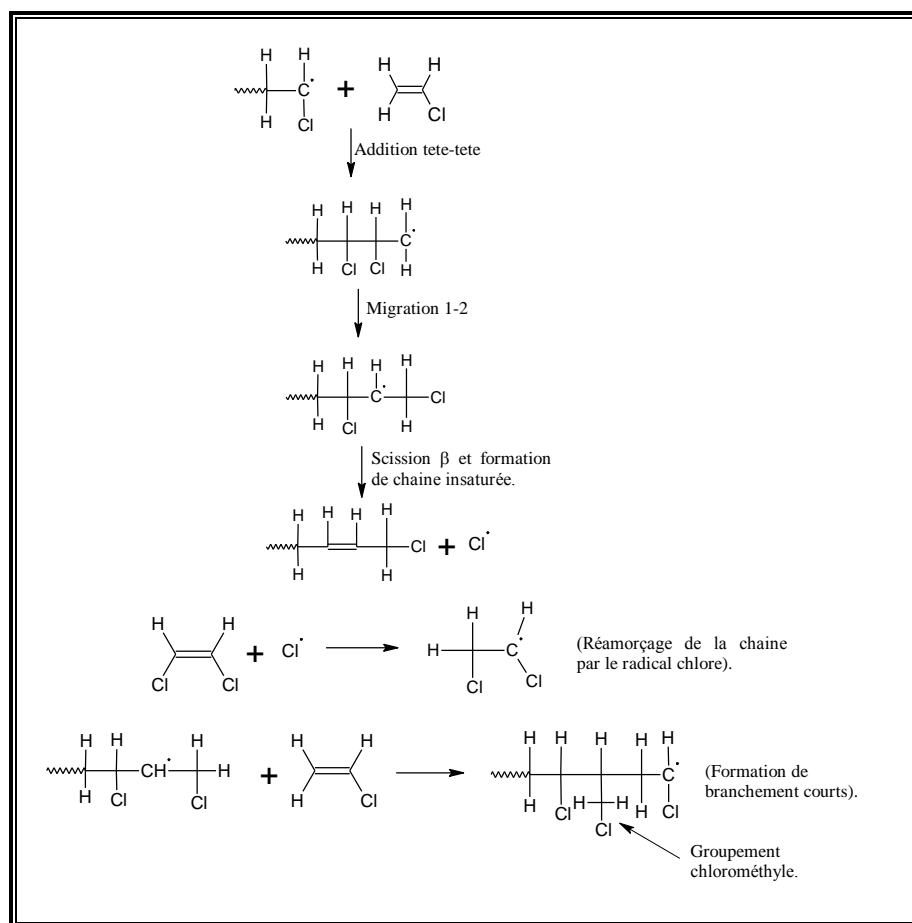


Figure II. 39. Mécanisme de polymérisation du PVC.

Quel que soit le type de polymérisation, polyaddition ou polycondensation, la synthèse industrielle des polymères est effectuée selon quatre méthodes principales :

- polymérisation en masse,
- polymérisation en suspension,
- polymérisation en émulsion,
- polymérisation en solution.

6.3.1 Synthèse du PVC :

Le monomère employé lors de la réaction de polymérisation est le chlorure de vinyle. Pour fabriquer ce monomère, on a recours à une principale matière première qui est le chlorure de sodium, de source marine ou minérale. Le procédé le plus courant aujourd'hui est celui en suspension (80%). Le monomère de chlorure de vinyle est dispersé en fines gouttelettes dans l'eau puis la réaction est activée par des amorceurs solubles dans le monomère (peroxydes de diacétyle, peroxydicarbonates, peroxyesters de lauroyle,...). Le PVC est séparé du milieu par centrifugation et décantation puis séché. La morphologie des particules finales peut être contrôlée (porosité, densité et taille (100-180 μm)) [24].

La polymérisation en émulsion est également utilisée mais seulement dans 12% des cas. Le monomère est alors entreposé en émulsion stable dans l'eau avec des émulsifiants. La polymérisation est activée par des amorceurs solubles dans l'eau. Des fines particules de 0,1-3,0 μm de diamètre se forment puis se réunissent au séchage (particules de 1 à 100 μm de diamètre). Après broyage, leur taille est comprise entre 5 et 15 μm de diamètre.

Enfin, la polymérisation en masse (8% des cas) enjoint le mélange du monomère et de l'initiateur fraîchement préparé, puis une fraction des produits est mise dans un réacteur afin de l'ensemencer pendant qu'on effectue une agitation mécanique énergique. Cette méthode permet d'éviter l'utilisation d'eau et de dispersants, la difficulté étant, par contre, d'évacuer la chaleur de la réaction. Le PVC ainsi obtenu se présente sous forme de grains de diamètre compris entre 130 à 160 μm [25].

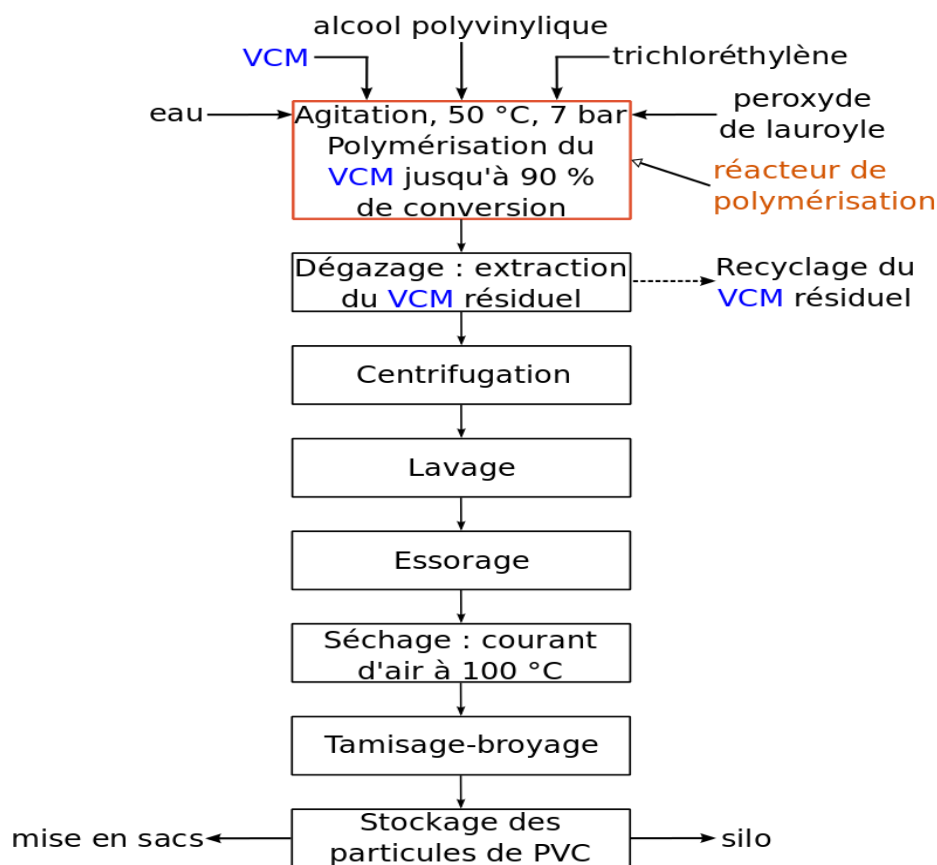


Figure II. 40. Synthèse du polychlorure de vinyle (résine) par la polymérisation en suspension.

Résine de PVC :

Après séchage, le PVC se présente sous forme de poudre blanche, inodore et insipide. Les résines ne sont en réalité jamais utilisées dans leurs propres natures, le PVC seul est un plastique très instable et il se brise facilement. En effet pour faciliter la mise en œuvre et afin d'obtenir des propriétés particulières de l'objet fini, il est nécessaire de leur ajoutés des additifs tels des plastifiants, des lubrifiants et des stabilisateurs thermiques afin de donner certaines caractéristiques aux plastiques comme la flexibilité, la résistance à la chaleur et la durabilité [26].

6.3.2 Formulation du PVC :

Quel que soit le procédé utilisé, à la suite de la polymérisation, la poudre de PVC doit subir une pré-gélification afin de la rendre utilisable. Lors de cette opération, des stabilisants de la chaleur et de la lumière, des lubrifiants, des plastifiants et autres additifs sont ajoutés [27] en fonction de l'application ciblée. La pré-gélification est réalisée en mélangeant à très haute vitesse les différents composants de la formulation qui, par friction avec les éléments du mélangeur, vont se ramollir et s'agglomérer. Une fine poudre homogène est ainsi obtenue.

Selon la teneur, la nature des additifs et la masse moléculaire du PVC, différents «compounds» (mélange, composition) de PVC peuvent être obtenus. On distingue principalement le PVC souple (plastifié) et le PVC rigide.

7 Propriétés du PVC :

Les principales propriétés d'usage du PVC peuvent être résumées comme suit :

7.1 Propriétés physiques :

Le PVC est un polymère essentiellement amorphe [28], Il peut néanmoins être syndiotactique sur de courts segments de chaînes, entraînant l'apparition de phase cristalline avec un faible taux de cristallinité (10 à 15%).

La masse volumique du PVC pour :

- Les mélanges non plastifiés : 104g/cm³
- Les mélanges plastifiés : 1.38 g/cm³

7.2 Propriétés chimiques :

- **Résistance aux agents chimiques :**

Le PVC non plastifié possède une bonne résistance à bon nombre de produits chimiques, une gamme étendue d'application où cette qualité revêt une importance primordiale. Par contre, le PVC plastifié est sensible à certains solvants organiques (aromatiques, cétoniques et chlorés).

- **Tenue à la lumière (Résistance photochimique) :**

Les compositions à base de PVC présentent une bonne tenue au vieillissement naturel, qui peut être améliorée par l'addition d'agents de protection anti-UV et le choix de colorants ou pigments sélectionnés en vue d'utilisations particulières.

7.3 Propriétés électriques :

Le PVC a de bonnes propriétés isolantes mais les pertes électriques dans le matériau sont suffisamment importantes pour permettre le soudage par haute fréquence.

7.4 Propriétés thermiques :

Le PVC (amorphe) est rigide à une température de transition vitreuse comprise entre 75 et 80° C, et il est caoutchouteux qu'au-dessus de 90° C, (faible résistance, grande déformation).

Tableau II. 1. Propriétés thermiques de PVC [28].

Propriétés	Unités	
Point de fusion	°C	160
Point d'inflammation	°C	455
Conductivité thermique	W/ (°C*m)	0,12

7.5 Propriétés mécaniques :

À une température ambiante, le PVC présente une remarquable rigidité et une résistance excellente par action d'abrasion. Contrairement, il a une certaine fragilité au froid.

Tableau II. 2. Propriétés mécaniques de PVC [28].

Propriétés	Unités	PVC Rigide	PVC Souple
Masse volumique	g/cm ³	1,36	1,17-1,35
Module d'élasticité	M Pa	2700-3000	25-1600
Contrainte à la rupture	M Pa	50-60	8-25
Température de transition vitreuse	°C	80	-50-80

7.6 Propriétés de mise en œuvre :

On peut trouver le PVC sous plusieurs formes commerciales : poudres, granulés, pâtes (plastisols), émulsions, dissolutions (organosols), etc. il se présente également en demi-produit pour transformation ultérieure : profilés, tubes, plaques, feuilles, film, etc. Après l'ajout d'adjuvants divers au polymère, on en résulte un mélange homogène par un traitement thermomécanique approprié à sa nature et aux modes de transformation visée.

8 Applications du PVC :

Bon nombre de découvertes technologiques fondamentales liées au PVC ont été faites dans les années 1930-1950. Depuis ces temps, l'amélioration du PVC continue en fonction des besoins ainsi que des études spécifiques.

➤ **Applications en élaboration de capteurs électrochimiques :**

Les recherches dans le développement de nouveaux matériaux d'électrodes ont enregistré un grand succès notamment avec l'avènement des polymères conducteurs comme le polypyrrole, le polythiophène et la polyaniline. Ces polymères organiques se prêtent souvent idéalement à la fixation de groupes fonctionnels au sein de leur matrice. Outre les polymères conducteurs, de nombreux films de polymères non électro-actifs ont été utilisés dans la conception d'électrodes modifiées, parmi eux le PVC. À l'origine, ces membranes séparaient deux solutions dans les électrodes conventionnelles sélectives d'ions. Plus tard, les mêmes membranes ont été appliquées comme support dans une variété d'électrodes utilisées dans les mesures potentiométriques et voltammétriques des ions et des molécules électriquement chargées.

En effet, le rôle et la fonction des membranes utilisées dans les capteurs sont souvent fondamentalement différents. Par exemple, dans les électrodes sélectives potentiométriques, la membrane est l'élément de détection du capteur qui fournit l'analyse pertinente. En revanche, dans les capteurs voltammétriques, diverses membranes et revêtements sont utilisés pour améliorer le signal analytique d'une électrode de travail en Pt, Au ou en carbone vitreux (GC). Ce dernier est le concept d'électrodes chimiquement modifiées (CME). La simple modification des électrodes en enduisant leurs surfaces d'un film en PVC ouvre la possibilité de détection et de surveillance en continu de médicaments hautement lipophiles dans les échantillons biologiques. En général, le revêtement en PVC empêche l'encrassement des électrodes et permet la quantification des analytes dans des concentrations sous-micromolaires, même en présence d'un grand excès de composés électrochimiquement actifs et hydrophiles interférents et minimise les interférences par des analytes hydrophiles électrochimiquement actifs [29].

La reconnaissance des effets néfastes des métaux lourds a inspiré des travaux dans le développement de composés qui répondent sélectivement à des ions de métaux lourds spécifiques pour une utilisation comme capteur. Des capteurs potentiométriques basés sur des membranes en PVC dopées avec des transporteurs neutres ont été largement développés pour de nombreux ions. Une électrode à membrane en PVC à base de (2-mercapto-4-méthylphényle)-2-benzamido-3-phényl-thioproénoate, comme un excellent transporteur neutre pour les ions Co^{2+} a été préparée et rapportée par Mashhadizadeh et al [30].

Gholivand et Raheedayat [31] ont préparé un capteur à base de PVC et d'acide oxalique bis (cyclohexylidene hydrazide) (OABCH) comme membrane sélective de Cr(III). L'électrode révèle un comportement Nernstien sur une grande plage de concentration d'ions Cr(III) ($1,0 \times 10^{-7}$ – $1,0 \times 10^{-2}$ mol.dm⁻³), avec une très faible limite de détection (jusqu'à $6,3 \times 10^{-8}$ mol.dm⁻³). L'électrode présente une réponse très rapide, durée de vie relativement longue et surtout une bonne sélectivité à une grande variété d'autres cations. Le capteur est

utilisé comme électrode indicatrice dans la titration potentiométrique du chrome et dans la détermination de Cr(III) dans les eaux usées et les échantillons d'alliages.

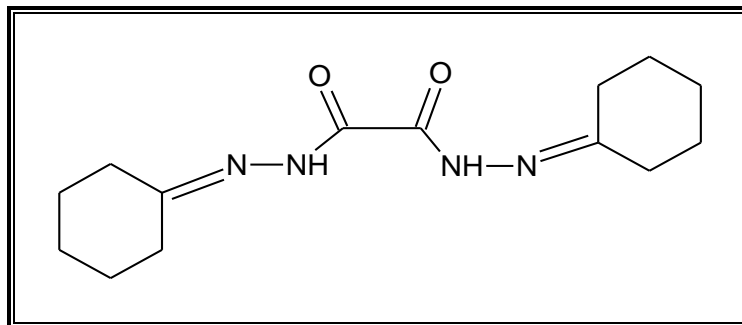


Figure II. 41. Structure de l'acide oxalique bis (cyclohexylidene hydrazide) [31].

En 2003, une nouvelle électrode à membrane en PVC très sélective aux ions Ni(II) a été préparée par Mashhadizadeh et ses collègues, par utilisation du N, N-bis-(4-diméthylamino-benzylidene)-benzène-1,2-diamine (NDBBD) comme un transporteur neutre approprié. L'électrode proposée montre une assez bonne sélectivité envers les ions Ni²⁺. Le capteur a été utilisé dans la détermination directe des ions Ni²⁺ dans les solutions aqueuses et comme électrode indicatrice dans la titration potentiométrique des ions nickel [32].

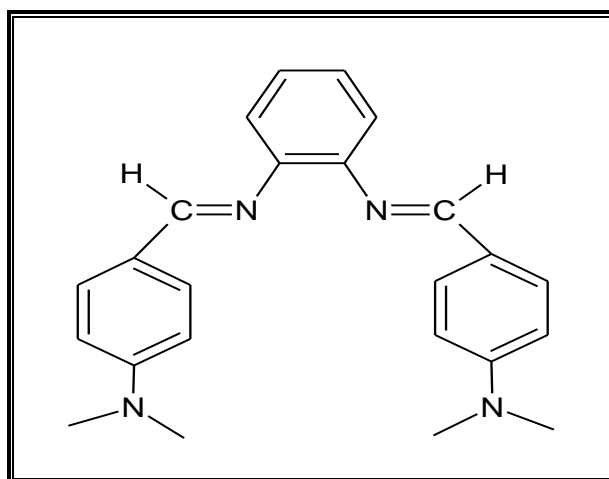


Figure II. 42. Structure du N, N-bis-(4-diméthylamino-benzylidene)-benzène-1,2-diamine [32].

Plusieurs formes chimiquement modifiées de PVC contenant des groupements OH, COOH ou OSi sont décrites comme membranes sensibles aux ions. L'introduction des fonctionnalités protiques des groupes OH, COOH et SiOH, liés par covalence au PVC, améliore sensiblement l'adhérence de la membrane PVC-X/Valinomycine (X = OH, COOH, OSi) sur les surfaces d'électrodes en verre ou en Si. La modification est réalisée avec conservation des caractéristiques électrochimiques des systèmes immobilisés [33].

➤ Applications en préparation de membranes sélectives d'ions :

Le développement de membranes sélectives à base de polymères organiques est largement utilisé dans divers domaines d'applications en raison du principe de séparation sélective, y compris la production d'eau douce [34], l'élimination de métaux lourds [35], l'industrie alimentaire [36], les semi-conducteurs [37], ainsi qu'en industrie pharmaceutique et énergétique [38, 39]. Les polymères organiques sont introduits dans la préparation des

membranes afin d'améliorer leurs performances de séparation. Parmi les polymères utilisés, le PVC présente une bonne stabilité thermique et résistance chimique et d'excellentes propriétés mécaniques. Il représente l'un des polymères majeurs du monde, compte tenu de la grande quantité de production et ayant un domaine d'application très diversifié.

Vyas et ses collaborateurs [40] ont étudié les propriétés électrochimiques et mécaniques d'une membrane échangeuse d'ions préparée à base de PVC utilisé comme liant et comme poudre de résine échangeuse d'ions.

Des déchets de PVC ont été mélangés à l'acétate de cellulose (CA) pour améliorer le caractère hydrophile d'une membrane préparée. Cette dernière est très efficace dans le processus de filtration et présente une manière utile pour gérer les déchets plastiques dans l'environnement [41].

➤ Applications en élaboration de biocapteurs :

La modification des surfaces de polymères a trouvé une application récente dans le but d'obtenir des agents avec des performances élevées. Les membranes avec des films de lipides sont utilisées en biophysique et dans la conception de biocapteurs. Du fait que le PVC est intrinsèquement hydrophobe, des recherches ont été menées afin d'augmenter son caractère hydrophile par une modification chimique. Cette dernière s'avère être une méthode facile pour changer la nature chimique du polymère, afin d'être bien adapté aux propriétés désirées. Les polymères composites sont très utilisés dans le domaine de la défense nucléaire, biologique et chimique, et dans les produits biochimiques pour des applications biomédicales [42].

Un capteur ampérométriques pour la détection et quantification des triglycérides (TG) a été construit à base d'une membrane de PVC liée à la lipase, glycérol kinase (GK), glycérol-3-phosphate oxydase (GPO) et peroxydase de raifort (HRP). Le biocapteur mesure les électrons générés de H_2O_2 qui est formé à partir de trioléine/triglycérides par la lipase immobilisée, GK, GPO et HRP [43].

9 Dégradation du PVC :

La dégradation des polymères est connue depuis longtemps sous plusieurs exemples ; la détérioration de la cellulose dans le bois, le caoutchouc dans les pneus de voitures et le jaunissement des films de peinture. Les différents processus de dégradation se produisent par une dépolymérisation, une élimination ou une substitution et varient en fonction des conditions environnementales dans lesquelles le polymère a été utilisé [44].

- Dégradation thermique ; se déroule en présence d'oxygène et de température.
- Dégradation mécanique ; par application d'une force physique.
- Dégradation par des ultra-sons ; par application de vibrations sonique à certaines fréquences ce qui provoque la division de la chaîne polymérique.
- Dégradation hydrolytique ; se produit généralement sur des polymères contenant des groupes fonctionnels sensibles aux effets de l'eau.
- Dégradation chimique ; en présence de produits chimiques corrosifs ou de gaz qui attaquent la structure fonctionnelle de base du polymère.

- Dégradation biologique ; par attaque spécifique de microorganismes sur des polymères contenant des groupes fonctionnels.
- Dégradation par radiations ; l'absorbance de rayonnements de haute énergie par le polymère induit la perte de ses propriétés et sa division.

Le PVC est susceptible à se dégrader sous effet de la lumière. Ceci est dû à la présence d'instauration sur la chaîne et de groupes carbonyles et peroxydes déjà existant ou formé lors de la photodégradation [45].

Sous l'influence de la chaleur, le PVC subit une dégradation profonde, accompagnée d'une coloration caractéristique. Plus cette dernière s'accroît, plus les propriétés du PVC décroissent, et devient de plus en plus fendillé et cassant et fini par se désagréger complètement [46]. La réaction de dégradation conduit à la formation de doubles liaisons conjuguées (polyène) suite à la déchloration progressive de la chaîne polymérique du PVC. La déchloration s'accompagne d'une formation de chlorure d'hydrogène et ne se produit qu'à des températures modérément élevées ou en présence d'acides forts comme catalyseurs. En plus de cette dernière, le PVC subit une scission de chaîne, une oxydation (en présence d'air), une réticulation à certains points vulnérables de la chaîne et une cyclisation.

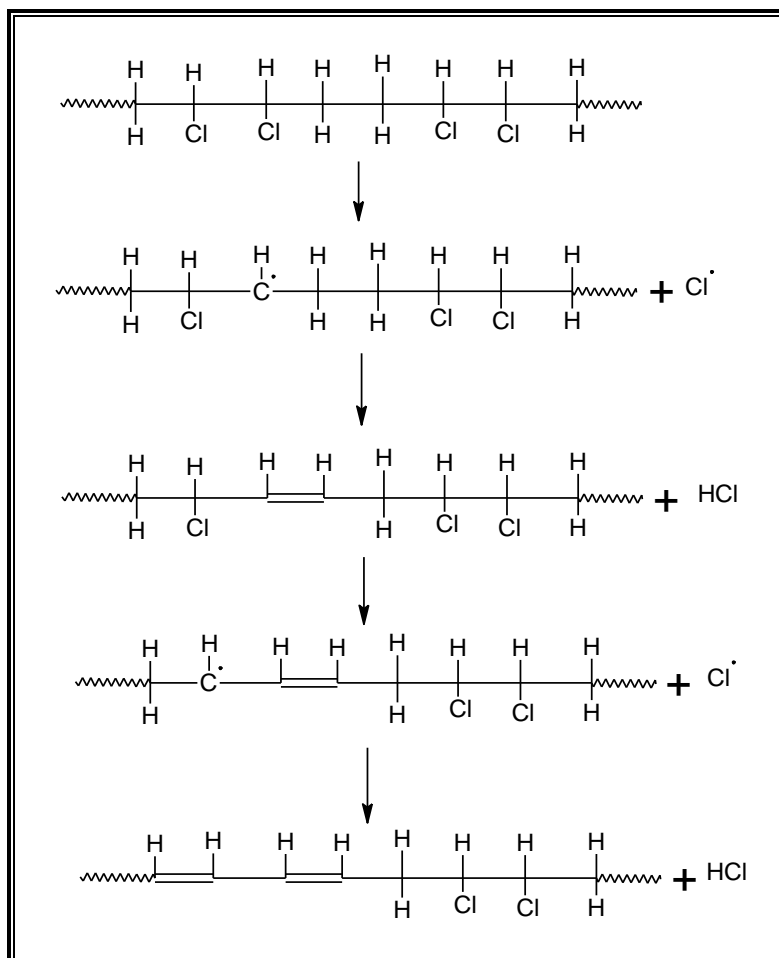


Figure II. 43. Réactions de dégradation de PVC.

La dégradation du PVC en fonction de la température est représentée par la figure suivante :

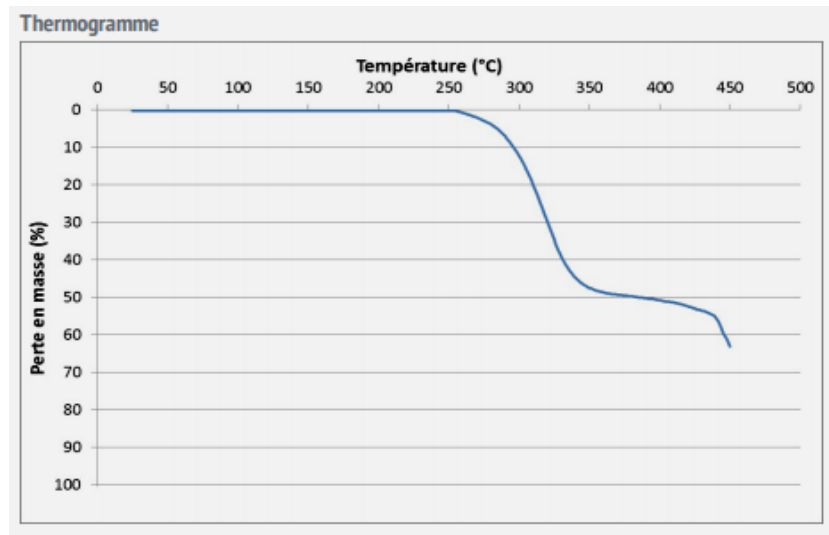


Figure II. 44. Diagramme de dégradation du PVC [46].

Le polymère se dégrade à partir de 260 °C.

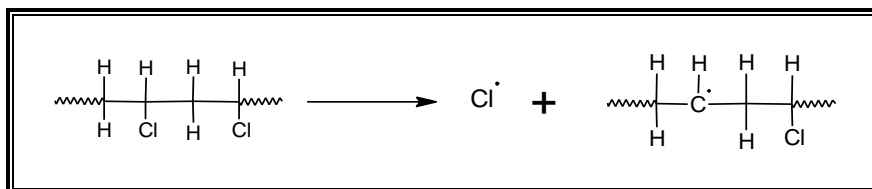
A 450 °C, il est dégradé à 63 %.

Ce processus est déclenché selon trois étapes principales [47].

➤ **Amorçage :**

L'amorçage de la dégradation thermique du PVC, implique la perte d'un atome de chlore de la chaîne du polymère en raison de l'apport d'énergie provenant de la chaleur ou de la lumière.

Comme suit :



Cela crée un radical libre polymère très réactif et instable et un atome d'hydrogène avec un électron non apparié.

➤ **Propagation :**

La réaction de dégradation thermique la plus importante est la formation de l'acide chlorhydrique, laissant la place à une double liaison.

Cette déshydrochloruration obéit à un mécanisme ionique, c'est à dire que le chlore est séparé en tant que radical et l'hydrogène en tant que proton à partir d'une unité structurale, déstabilise l'unité structurale voisine et facilite donc une propagation en cascade, ce qu'on l'appelle en anglais 'unzipping' donnant ainsi naissance à des séquences de doubles liaisons conjuguées, appelées un polyène conjugué, responsable de colorations parasites, cette réaction est elle-même catalysée par l'acide chlorhydrique formé.

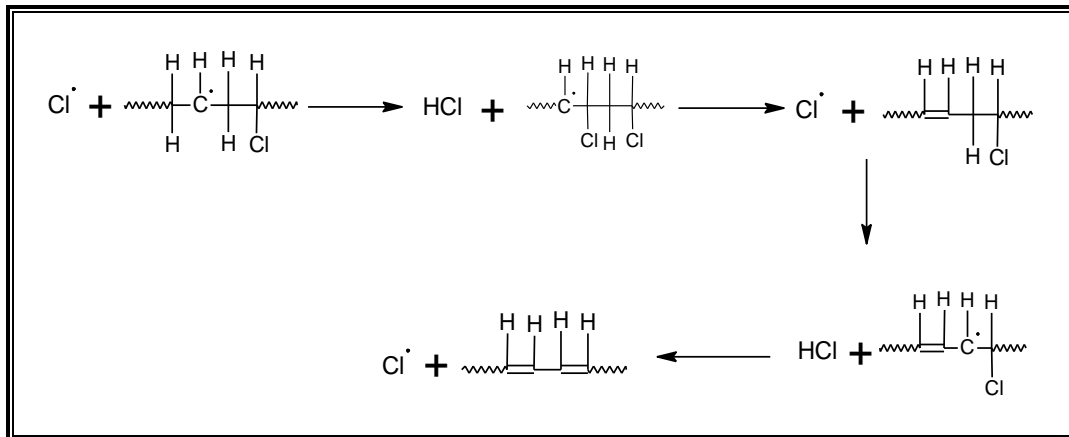
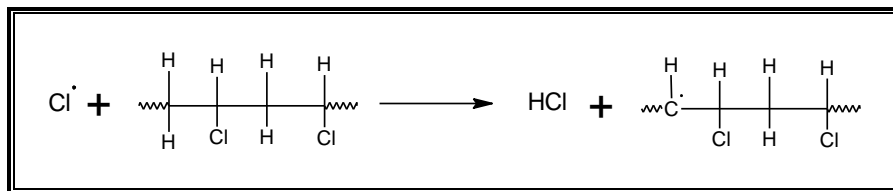


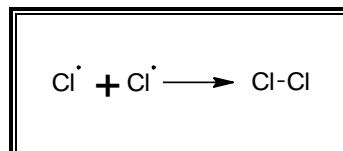
Figure II. 45. Le mécanisme ionique du polyène conjugué.

➤ **Terminaison :**

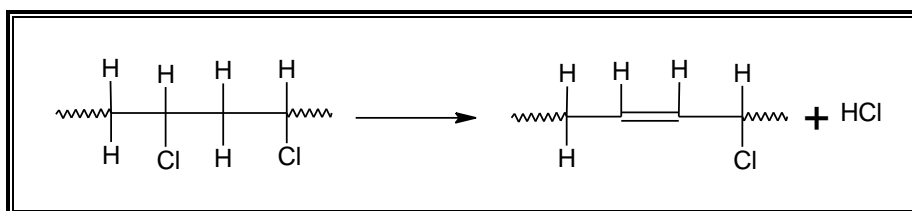
Les atomes de chlore peuvent s'échapper de cet environnement et attaquer une autre chaîne :



La réaction est terminée par :



Certaines observations expérimentales ne peuvent pas être expliquées par les mécanismes radicalaires et il est particulièrement difficile à expliquer l'effet de HCl. Cependant, l'élimination de la molécule d'HCl peut être envisagée comme un état cyclique de transition.



Bibliographie :

- [1] Coppens T., Decker J., Service de science des polymères «Printemps des Sciences», p.1 ULB, (2010).
- [2] Champetier G., Monnerie L., Introduction à la chimie macromoléculaire, Masson, p.75-76, (1969).
- [3] WEISS P., Société Francophone de Biomatériaux Dentaires, La chimie des polymères, p.4-9, (2010).
- [4] Young J., Introduction to Polymers, Third Edition, CRC Press, pp. 3-10 (2011).
- [5] Kaush H., Haymans N., Traité des matériaux, presse polytechniques et universités romandes, p.633, lausanne, (2011).
- [6] International Union of Pure and Applied Chemistry, Compendium of Chemical Terminology, Gold Book, (2014)
- [7] Fontanille M., Gnanou Y., Chimie et physico-chimie des polymères, 2ème édition, Dunod, Paris, (2010).
- [8] Dupeux M., Aide-mémoire Science des matériaux, Editions Dunod, (2005).
- [9] Guergouri M., Thèse de doctorat en électrochimie moléculaire; «Synthèse, étude et applications potentielles de nouveaux polymères», paris7 ; Université Mentouri de Constantine, (2012).
- [10] Paris C., thèse de doctorat, «Étude et Modélisation de la Polymérisation Dynamique de Composites à Matrice Thermodurcissable», Université de Toulouse, (2011).
- [11] Oudet Ch., Polymères structures et propriétés, Masson-Paris, (1994).
- [12] Arlie J. P., Caoutchoucs synthétiques. Procédés et données économiques. Éditions Technip, (1980).
- [13] Arlie J. P., Les thermoplastiques de grand tournage, Paris, (1969).
- [14] Benhamou M., thèse doctorat en physique, Université ABT-Tlemcen, (2016).
- [15] PAGES H., thèse doctorat en chimie-physique, université François Rabelais -Tours, (2001).
- [16] Dehchar C., électrodes chimiquement modifiées, applications en électroanalyse, Ed Universitaires Européennes, (2017).
- [17] Nicolazo C., Vachot P., 20ème Congrès Français de Mécanique, Université de Nantes-Besançon, (2011).
- [18] Tarascon J. M., Grugeon S., Morcrette M., comptes rendus chimie, Elsevier, 8, p.9-15, (2005).
- [19] Bui A., Farenc J., Segui Y., Les polymères thermostables pour l'électronique. Revue de Physique Appliquée, 21 (11), pp.659-663, (1986).
- [20] Sicot L., thèse doctorat en sciences techniques, Université Paris 11, (1999).

- [21] Carrega M., et Coll., matériaux polymères, 2ème Edition Dunod, (2007).
- [22] Belgacem H., et Kerrouchi A., Mémoire de Master, Elaboration d'un filtre composite à base d'une matrice polymère PVC, Université de El oued, (2018).
- [23] Reyne M., Le technologie des plastique, 3ème édition revue et agmentée, Hermes, p. 22-23, (1990-1991).
- [24] Allopp W., Vianello G., In Encyclopedia of Polymer Science and Technology, John Wiley & Sons, 8, pp. 437-476, (2002).
- [25] Ausseur D., In Techniques de l'Ingénieur, traité Plastiques et Composites,325 , (1999).
- [26] Gaggione S., Polychlorure de vinyle, Informations issues du Précis de Matière Plastique Nathan, (2007).
- [27] Mesch K., In Encyclopedia of Polymer Science and Technology, John Wiley & Sons edition, 6, pp.386-410, (2002).
- [28] Dubord S., Introduction to plastics, IAPD, 9th edition, (2006).
- [29] Lindner E., Guzinski M., Pendley B., Chaum E.; Membranes, 202, pp.1-16, (2020).
- [30] Mashhadizadeh M. H., Momemi A., Razavi R.; Analytica chimica Acta, 462, pp.245-252, (2002).
- [31] Gholivand M. B., Raheedayat R.; Electroanalysis, 16, pp.1330-1335, 2004.
- [32] Mashhadizadeh M. H., Sheikshoaie I., Saeid-Nia S.; Sensors and Actuators B: Chemical, 94, pp.241-246, (2003).
- [33] Satchwill S., Harrison D. J.; J. Electroanal. Chem., 202, pp.75-81, (1986).
- [34] Yin J., Deng B.; Journal of Membrane Science, 479, pp.256-275, (2015).
- [35] Zulkefeli S. W., Weng S. K., Abdul Halim N. S.; Current Pollution Reports, 4, pp.84-92, (2018).
- [36] Yin J., Sun X., Su X., Wang T.; Analyst, 141, pp.3540-3553, (2016).
- [37] Black C. T., Ruiz R., Breyta G.; IBM Journal of Research and Development, 51, pp.605-633, (2007).
- [38] Higuchi A., Tamai M., Ko Y., Tagawa Y. ; Polymer Reviews, 50, pp.113-143, (2010).
- [39] Li C., Meckler S. M., Smith Z. P.; Advanced Materials, 30, pp.4-5, (2018).
- [40] Vyas P. V., Shah B. G., Trivedi G. S., Ray P.; Journal of Membrane Science, 187, pp.39-46, (2001).
- [41] Aji M. M., Narendren S., Purkait M. K., Katiyar V.; Journal of Environmental Chemical Engineering, 8, p.103650, (2020).
- [42] Lazaroaie C., Rusen E., Marculescu B.; UPB Scientific Bulletin, Series B: Chemistry and Material Science, 72, pp.128-139, (2010).
- [43] Narang J., Minakshi, Bhambi M., Pundir C. S.; Analytical Letters, 43, pp.1-11, (2010).

[44] Norman E., Allen S., Fundamentals of Polymer Degradation and Stabilisation, pp.1-19, (1992).

[45] Titow V., PVC Plastics Properties, Ed. Elsevier Applied Science, pp. 103-110, (1926).

[46] Pimpert S., Plastiques, risque et analyse thermique, l'Institut national de recherche et de sécurité (INRS), (1968).

[47] Mairesse M., Produits de dégradation thermique des matières plastiques, (1999).

Chapitre III :
Les électrodes
modifiées

Introduction :

Au cours de ces dernières années, les chercheurs se sont de plus en plus intéressés au développement de nouveaux dispositifs électrochimiques appelés électrodes modifiées (EMs), ces dernières permettent de contrôler et d'améliorer la réactivité et la sélectivité d'une réaction chimique, tandis que les électrodes conventionnelles sont généralement caractérisées par un comportement électrochimique non spécifique. La modification de la surface d'une électrode permet à cette dernière d'acquérir les propriétés chimiques, électrochimiques et optiques des différentes substances immobilisées à sa surface. Ce qui peut orienter vers de nouvelles réactions chimiques à la surface de l'électrode.

Les diverses possibilités d'applications des EMs peuvent être déduites à partir des propriétés des intermédiaires réactionnels formés à la surface de l'électrode. Les électrodes modifiées par création de monocouches offrent d'intéressantes possibilités pour étudier les phénomènes de transfert de charge, alors que les électrodes modifiées par des polymères semblent convenir pour des applications en électrocatalyse, du fait de leurs relatives stabilités physiques et chimiques.

1 Historique :

Le concept des électrodes chimiquement modifiées est né au milieu des années 1970. Les premières électrodes modifiées ont été préparées en 1973 par Lane et Hubbard [1], par adsorption de dérivés éthyléniques sur une électrode de platine. Ces travaux ont été suivis par ceux de Miller en 1975 [2], lorsqu'il a pu fonctionnaliser la surface d'une électrode d'oxyde d'étain SnO₂ par des ligands imine, pyridine et éthylènediamine. A la même époque Murray a développé le procédé de silanisation permettant d'ancrer une monocouche de réactif sur une surface d'électrode par formation de liaisons covalentes entre les oxydes de surface et l'espèce à fixer [3].

Depuis 1980, les recherches se sont essentiellement orientées vers la préparation d'électrodes modifiées par des espèces déposées non plus sous forme de monocouches, mais de multicouches, ce qui est réalisé par le dépôt de films de polymères à la surface des électrodes.

2 Définition :

Le terme général d'électrode modifiée (EM) désigne toute électrode à la surface de laquelle un réactif a été délibérément fixé, dans le but de contrôler la réaction électrochimique qui se déroule à l'interface électrode- électrolyte. L'électrode à base d'un matériau conducteur ou semi-conducteur est revêtue d'un film mononucléaire, ionique, multimoléculaire ou polymère modifié et qui, au moyen de réactions faradiques ou de différences de potentiel interfacial, présente les propriétés chimiques, électrochimiques et optiques du film.

La grande majorité des électrodes modifiées sont formées soit par adsorption, soit par liaison covalente de diverses espèces sur des substrats solides, des monocouches assemblées en surface, des revêtements multicouches homogènes (polymères électroactifs, semi-conducteurs, ou résine échangeuse d'ions) ou encore des matériaux hétérogènes résultant de la dispersion du modificateur dans une matrice composée conductrice. Les électrodes modifiées

avec des matériaux inorganiques forment une sous-catégorie des EMs. Diverses matrices inorganiques ont été utilisées y compris les oxydes métalliques, les phtalocyanines et porphyrines métalliques, le bleu de Prusse, les argiles, et les zéolites, ... mais peu d'entre elles sont employées en chimie analytique [4].

3 Types d'EMs :

Une grande variété de méthodes est actuellement utilisée pour la modification chimique des surfaces d'électrodes. Cette diversification a conduit à la préparation de plusieurs types d'EMs.

3.1 Electrode modifiée par dépôt de ligands :

Une méthode assez simple pour fonctionnaliser des électrodes consiste à déposer à leur surface des ligands ayant une bonne affinité pour l'analyte. Mashhadizadeh et al ont préparés une électrode à base d'une membrane de PVC sur laquelle une base de Schiff de [5-(4-nitrophenylazo) N-hexylamine]salicyladimine (NPHSA) a été immobilisée. L'électrode est utilisée dans le titrage potentiométrique des ions Mn^{2+} avec l'EDTA [5].

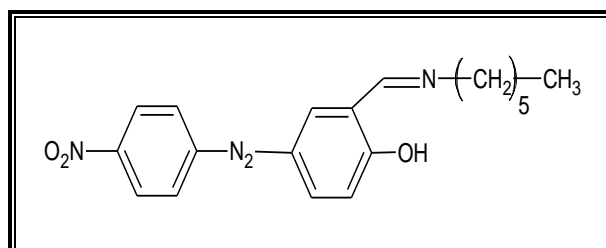


Figure III. 1. Structure du ligand (NPHSA) [5].

Les ligands 2,2' bis [1,2-éthadiyl-bis (nitrilométhylidène) meta cresole (1), 2,2'-bis[1,2-éthadiyl-bis (nitrilométhylidène)ortho cresole(2) et le 2,2'-bis[1,2-ethandiyl-bis(nitrilométhylidène)para cresole(3) ont été immobilisés sur une membrane de PVC pour la préparation d'une électrode modifiée. Cette dernière est utilisée comme capteur sélectif des ions Cu^{2+} [6].

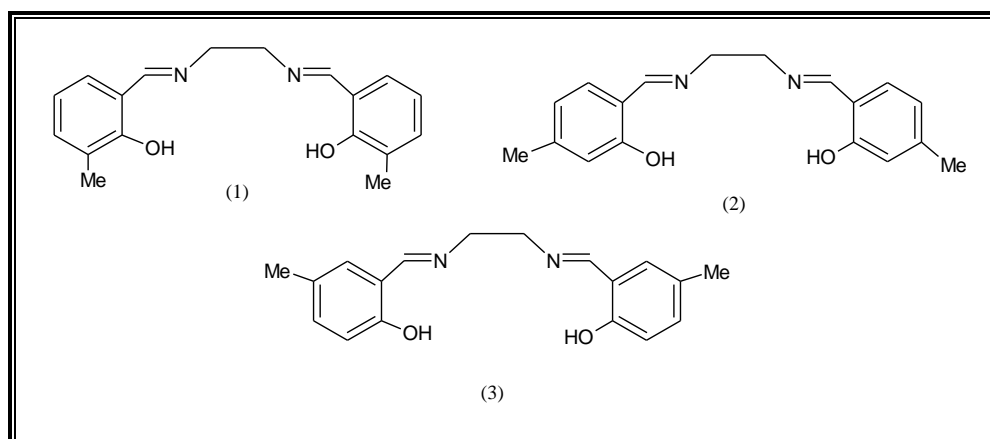


Figure III. 2. Structure des ligands utilisés pour la fonctionnalisation des électrodes [6].

Un complexe de cobalt Co^{2+} à base de schiff de type salen a été immobilisé sur une matrice PVC pour la préparation d'une électrode indicatrice utilisée pour l'analyse d'ions nitrites dans le lait [7].

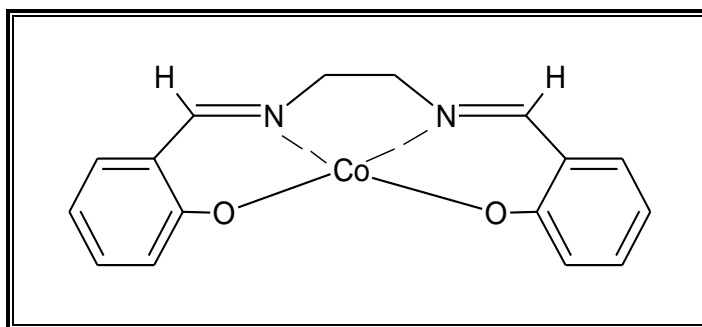


Figure III. 3. Structure du complexe Co-salen [7].

3.2 Electrode modifiée par des films de polymère :

La modification d'une électrode solide par un film polymérique permet de former des multicouches d'espèces actives à sa surface. Typiquement, les polymères utilisés pour la modification chimique d'électrodes ont un groupement électro-chimiquement ou chimiquement actif, comme par exemple des sites redox ou chélates.

Des films polymériques ont été générés par oxydation électrochimique du 1,2-diaminobenzène (o-phenylendiamine) sur une électrode de platine [8]. Elle fut la première de ce type à être utilisée comme capteur potentiométrique. Une électrode modifiée par électropolymérisation d'un monomère phénolique a été préparée par Franco et al [9]. L'électrooxydation du 3-aminophénol permet d'obtenir des films polymériques stables sur une électrode de carbone graphite.

3.3 Electrode modifiée à base de nanomatériaux :

Une grande variété de nanomatériaux a trouvé une large application dans de nombreux types de capteurs et biocapteurs et ils ont montré des performances analytiques intéressantes en termes de sensibilité, limite de détection et activité électro-catalytique. Les nanomatériaux utilisés fréquemment pour la modification d'électrodes comprennent les nanoparticules métalliques telles que les nanoparticules d'or (AuNPs) [10], de platine (PtNPs) [11] d'argent (AgNPs) [12] ; les nanomatériaux d'oxydes métalliques [13] et les nanotubes de carbone (CNT), en particulier les nanotubes de carbone à parois multiples (MWCNT) [14].

Une électrode de carbone vitreux modifiée par des nanotubes à paroi simple et une électrode d'oxyde d'indium d'étain modifiée par des nanoparticules d'or ont été préparées. Les deux électrodes sont utilisées en biologie pour la détection de la sérotonine et de l'acide acétique 5-hydroxyindole respectivement [15].

3.4 Electrode modifiée à pâte de carbone :

Les électrodes à pâte de carbone, constituées par une dispersion de produit électro-actif dans la poudre de graphite mélangée à un liant, sont utilisées pour l'étude des propriétés électrochimiques de composés insolubles.

Des électrodes à pâte de carbone à base de silice modifiée sont préparées et leur principale application électrochimique est l'électro-analyse (détection et quantification d'espèces électro-actives en solution, comme les métaux). Ainsi, des électrodes à pâte de carbone à base de silice modifiée par des groupements aminopropyle [16], dipyridyle [17] et

3-(2-thiobenzimidazolyl)propyl [18] ont permis la détection des espèces Cu(II), Ag(I) et Hg(II), respectivement en solution.

3.5 Electrode composite céramique-carbone :

Les électrodes composites céramique-carbone sont une classe de matériaux de haute conductivité électrique, développées par le groupe de Lev en 1994 [19]. Ces électrodes sont essentiellement construites par dopage d'une matrice de silice obtenue par le procédé sol-gel avec du carbone en poudre (carbone graphite ou carbone vitreux) [20].

4 Préparation des électrodes modifiées :

Diverses méthodes de modification des surfaces d'électrodes sont adoptées :

4.1 Par adsorption monocouche :

Différentes approches ont été développées pour adsorber une espèce électroactive sur la surface d'une électrode. On peut distinguer les méthodes dites de physisorption qui mettent en jeu des énergies de liaison faibles entre la surface et l'espèce adsorbée (de l'ordre de quelques kJ/mol) et les méthodes de chimisorption, ou plutôt de chimigreffage, pour lesquelles les valeurs énergétiques sont nettement plus importantes (de l'ordre de la centaine de kJ/mol). La physisorption de complexes organiques ou organométalliques purs sur des substrats en carbone poreux, tels que le carbone vitreux et le graphite, est un exemple qui a permis de développer des électrodes modifiées. L'adsorption chimique, basée sur l'établissement d'une liaison chimique forte entre la surface et la molécule adsorbée garantit une plus grande stabilité de l'interface formée. Ce type de fonctionnalisation conduit généralement à la formation spontanée de monocouches auto-assemblées (Self-Assembled Monolayers, SAMs) caractérisées par un haut degré d'organisation [21].

C'est la plus ancienne méthode de modification chimique d'électrodes qui dérive des travaux de Lane et Hubbard. Plusieurs travaux se sont focalisés sur la capacité d'adsorption des composés aromatiques sur le graphite dans les électrodes de graphite et de carbone graphite qui est dépendante du nombre de noyaux aromatiques [22]. La capacité d'adsorption des thiols aromatiques a été rapportée lorsque deux électrodes modifiées ont été préparées par immersion d'un substrat de carbone vitreux oxydé dans une solution éthanolique de 4-nitrothiophénol (4-NTP) et de 4-aminothiophénol (4-ATP) [23]. Des surfaces d'électrodes en or ont été modifiées par adsorption de monocouches de ferrocénylalcantiols [24], d'alcanethiols fonctionnalisés [25] (-CH₃, -NH₂, -OH, -COOH, -SH, -SO₃H, -CN) de différentes longueurs et d'acide bi-(2-aminoéthyl)-aminodithiocarboxyl (BADTC) [26].

4.2 Par greffage covalent :

Elle est aussi efficace que la première, couvrant le maximum de la surface de l'électrode. Elle repose sur la formation de liaisons covalentes entre des groupes fonctionnels présents sur la surface de l'électrode et des molécules déterminées à être immobilisées sur l'électrode. Le carbone est l'un des substrats dont la modification covalente a été la plus étudiée due à ses fonctionnalités modifiables, et par conséquent, de nombreuses recherches sont effectuées sur diverses surfaces de carbone. Les amines (-NH₂) et les aryles de diazonium (Ph-N₂⁺) sont les systèmes réactionnels les plus couramment employés.

L'électroxydation des amines en leurs radicaux cationiques sur une électrode en carbone vitreux permet de former des liaisons covalentes chimiquement stables entre l'atome d'azote de l'amine et des sites présents sur la surface de l'électrode [27]. La réduction électrochimique d'une grande variété de sels de diazonium aromatiques sur des électrodes de carbone vitreux conduit à la fixation covalente des radicaux aromatiques correspondant (aryles) sur la surface de l'électrode [28].

Les organo-silanes X_3SiR (ou R est une chaîne carbonée comportant des fonctions amines, pyridyle,...) peuvent également être employés dans la modification des surfaces d'électrodes de SnO_2 , TiO_2 et de carbone vitreux contenant des groupes hydroxyles [29].

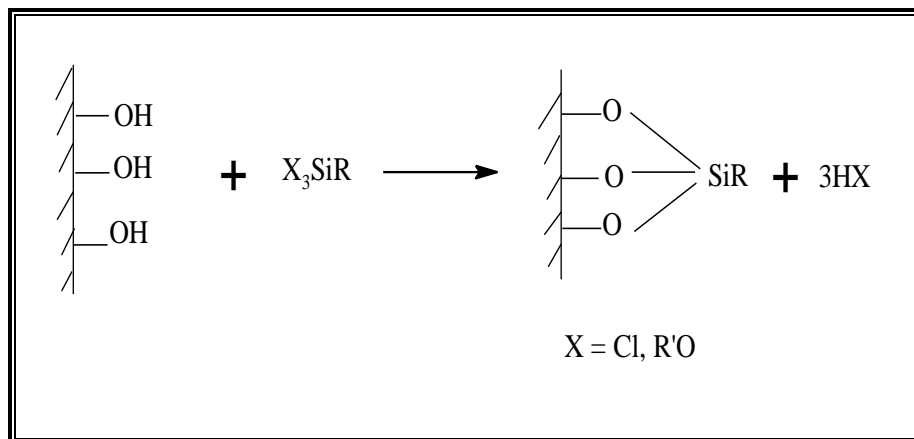


Figure III. 4. Réaction des organosilanes avec les groupes hydroxyles sur la surface de l'électrode [29].

4.3 Par modification polymérique :

Comparées aux CMEs monocouches, les CMEs à film polymérique offrent une meilleure stabilité chimique et physique, une concentration superficielle des sites actifs plus élevée et une réponse électrochimique très sensible. Plusieurs types de polymères sont utilisés y compris les polymères redox, les polymères échangeurs d'ions, les polymères conducteurs, etc. Récemment, les recherches se sont orientées vers l'utilisation des polymères inorganiques pour leur excellente stabilité et leur réactivité spécifique, les plus courants comprennent le bleu de Prusse, les argiles montmorillonites et les zéolites.

La modification d'une électrode par un film de polymère peut être réalisée selon deux techniques principales : le dépôt d'un film de polymère préformé et l'électropolymérisation d'un monomère.

➤ Dépôt d'un film de polymère préformé :

Cette technique consiste à modifier la surface de l'électrode par un film de polymère préalablement synthétisé par voie chimique, soit par trempage de l'électrode dans une solution de polymère, soit par dépôt et séchage d'une goutte de solution de polymère à la surface de l'électrode. Le polymère reste fixé par adsorption à la surface de l'électrode, à condition que le solvant d'étude ne le solubilise pas.

Des revêtements de poly 4-vinylpyridine (PVP) et de polyacrylonitrile (PAN) ont été appliqués sur des électrodes de graphite par simple immersion des surfaces des électrodes

dans les solutions des polymères. Les revêtements formés sont extrêmement durables et peuvent servir de sites de liaison puissants pour une variété de complexes métalliques [30].

Le dépôt d'un film de polymère peut être également obtenu par électroprécipitation, lorsqu'une de ses formes oxydée ou réduite est insoluble. Le poly (vinylferrocène) [31], les viologènes à plus de quatre carbones dans les substituants alkyles et les viologènes polymériques ont montré l'efficacité de cette méthode [32].

➤ **Electropolymérisation :**

L'électropolymérisation présente un des moyens les plus polyvalents pour la modification des surfaces d'électrodes. Le procédé est généralement applicable à une large gamme de matériau d'électrodes y compris les métaux, les semi-conducteurs, le carbone, les oxydes métalliques et autres. Elle consiste en la polymérisation d'un monomère en présence d'un solvant ; dans lequel le polymère à former est insoluble, soumise à un potentiel situé dans la zone de transfert électronique entre la surface de l'électrode et le monomère. Le contrôle de la quantité de charge consommée pendant le processus est assuré en variant la concentration du monomère, le nombre et le temps de polymérisation, et ceci permet de varier la perméabilité des films électropolymérisés. La présence de groupes fonctionnels sur le monomère de départ influence l'activité chimique et l'électroactivité du polymère obtenu ainsi que la vitesse à laquelle il s'est produit.

Généralement, les polymères employés constituent des espèces chimiques ou électrochimiques actives. Ces dernières leur confèrent des propriétés bien déterminées et influent sur la capacité de l'électrode à transmettre une réponse. La réponse est d'autant plus précise et facile à atteindre que le nombre ou la quantité de ces espèces présentes sur la surface de l'électrode est importante.

La possibilité de produire des électrodes revêtues de polymères contenant des agents capables de coordonner des ions métalliques a été étudiée. Les ligands organiques 2-mercaptobenzothiazole ont été utilisés comme monomère pour une électropolymerisation sur des électrodes de carbone vitreux. L'efficacité de l'électrode a été évaluée sur les ions Hg^{2+} [33].

L'oxydation électrochimique des composés hétérocycliques aromatiques comme le thiophène, le pyrrole et les hydrocarbures polycycliques benzéniques et non benzéniques donne des polymères conducteurs [34]. La substitution du monomère par des groupements vinylène et thiophène en plus de la présence de groupes imines affecte la conductivité et l'activité électrique de ces films [35]. La modification d'une électrode de carbone par électropolymerisation d'un monomère d'acide pyrrole-malonique offre un moyen simple et reproductible pour la synthèse de matériaux d'électrodes complexant, ayant une application dans la détermination des traces de métaux. Cette méthode est appliquée pour l'analyse des ions Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} et Hg^{2+} [36].

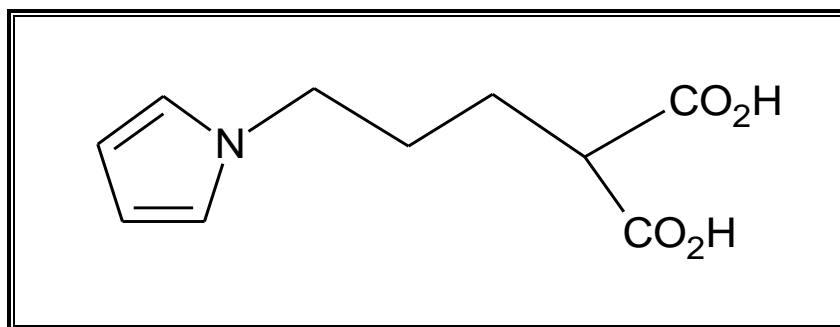


Figure III. 5. Structure de l'acide (3-pyrrol-1-yl propyl) malonique [36].

Bedioui et al ont préparé une électrode de carbone vitreux modifiée par des films polymériques obtenus par électropolymérisation de complexes de nickel, de cobalt et de manganèse via une électro-oxydation des ligands salen dans une solution d'acétonitrile [37]. Le même complexe de nickel a été électropolymérisé par oxydation sur une électrode de platine dans du perchlorate de tétraéthylemmonium pour générer des films polymériques oxydant dans une large plage de potentiel (0.0-1.3v) et d'une haute conductivité et stabilité [38].

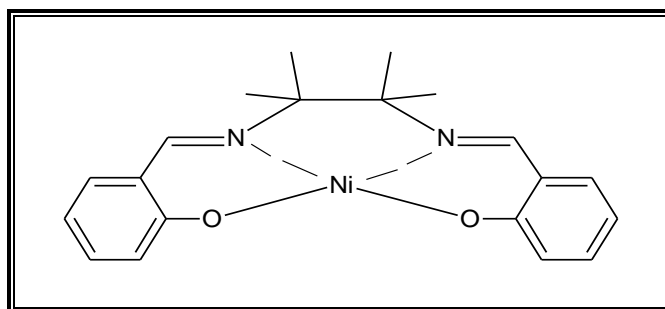


Figure III. 6. Structure du complexe Ni-salen.

4.4 Par formation de composite :

Elle repose sur la préparation d'un mélange de composants. La première électrode de ce type a été décrite par Adams en 1958 : L'électrode à pate de carbone [39]. Elle constitue un mélange de poudre de carbone, d'un liant approprié utilisé comme colle ; de la paraffine liquide ou de la graisse de silicone, et d'un modificateur chimique. Après moulage, un fil de cuivre est introduit dans le mélange pour assurer un contact électrique. Une électrode composite à base de graphite et de cire modifiée par l'hexacyanoferrate de manganèse a été préparée [40]. La poudre de graphite dispersée dans la cire modifiée est mélangée avec de la paraffine fondue pour donner un composite conducteur constituant le matériau de l'électrode. Cette dernière est utilisée dans l'oxydation électrocatalytique de l'hydrazine et dans la conception d'un capteur ampérométrique sélectif.

Bibliographie :

- [1] Lane R. F. et Hubbard A. T.; *The Journal of Physical Chemistry*, 11, p.1401, (1973).
- [2] Moses P. R. Wier L., et Murray R. W.; *Analytical Chemistry*, 12, p.1882, (1975).
- [3] Finklea H. O., et Murray R. W.; *The Journal of Physical Chemistry*, 3, p.353, (1979).
- [4] Durst R. A., Baumner A. J., Murray R. W., Buck R. P. et Andrieux C. P.; *Pure and Applied Chemistry*, 6, pp.1318-1320, (1997).
- [5] Mashhadizadeh M. H., Taheri E. P. et Sheikhshoae I.; *Talanta*, 72, p.1092, (2007).
- [6] Fakhari A. R., Raji T. A. et Naeimi H. ; *Sensors and Actuators B*, 104, p.317, (2005).
- [7] Ganjali M. R., Rezapour M., Pourjavid M. R., et Niasari M. S. ; *Analytical Sciences*, 19, p.1127, (2003).
- [8] Heinman W. R., Wieck H. J. et Yacynych A. M.; *Analytical Chemistry*, 52, p.345, (1980).
- [9] Franco D. L., Afonso A., Vieira S. N. et Ferreira L. F. ; *Materials Chemistry and Physics*, 107, p.404, (2008).
- [10] Corma A. et Garcia H.; *Chemical society Reviews*, 37(9), p.2096, (2008).
- [11] Polsky R., Gill R., Kaganovsky L. et Willner I.; *Analytical Chemistry*, 78(7), p.2268, (2006).
- [12] Cui K., Song Y., Yao Y., Huang Z. et Wang L. ;*Electrochemistry Communications*, 10(4), p.663, (2008).
- [13] Miao X., Yuan R., Chai Y., Shi Y., Yuan Y.; *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 612(2), p.157, (2008).
- [14] Lawrence N. S., Deo R. P. et Wang J.; *Electroanalysis*, 17(1), p.65, (2005).
- [15] Goyal R. N., Oyama M., Gupta V. K. et Singh S.P.; *Sensors and Actuators B: Chemical*, 134, p.816, (2008).
- [16] Etienne M., Bessiere J. et Walcarius A.; *Sensors and Actuators B : Chemical*, 76(1-3), p.531, (2001).
- [17] Javanbakht M., Ganjali M. R., Norouzi P. et Badiei A. ; *Electroanalysis*, 19(12), p.1307, (2007).
- [18] Aleixo L. M., De Fatima M., Sousa B. et Godinho O. E. S. ; *Analytica Chimica Acta*, 271(1), p.143, (1993).
- [19] Tsionsky M., Gun G., Glezer V. et Lev O. ; *Analytical Chemistry* , 66(10), pp.1747-1753, (1994).
- [20] Gun G., Tsionsky M. et Lev O., *Analytica Chimica Acta*, 294(3), p.261, (1994).
- [21] Zen J., Kumar A. S. et Tsai D.; *Electroanalysis*, 13, pp.1075-1076, (2003).

- [22] Brown A. P., Koval C. et Anson F. C.; *Journal of Analytical Chemistry*, 72, p.379, (1976).
- [23] Médard C., et Morin M.; *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 632, p.120, (2009).
- [24] Uosaki K., Sato Y. et Kita H.; *Langmuir*, 7, p.1510, (1991).
- [25] Esplandiu M. J., Hagenstro H. et Kolb D. M., *Langmuir*, 17, p.828, (2001).
- [26] Xu J.-J., Wang C. et Chen H.-Y.; *Analytical Sciences*, 16, p.231, (2000).
- [27] Deinhammer R. S., Anderreg J. W. et Porter M. D. ; *Langmuir*, 10, p.1306, (1994).
- [28] Allongue P., Delamar M., Desbat B. et Fagebaume O.; *Journal of American Chemical Society*, 119, p.201, (1997).
- [29] Untereker D. F., Lennox J. C., Wier L. M., Moses P. R. et Murray R. W.; *Journal of Analytical Chemistry*, 81, p.309, (1977).
- [30] Oyama N. et Anson F. C.; *Journal of American Chemical Society*, 101:13, p.3480, (1979).
- [31] Peerce P. J., Bard A. J.; *Journal of Electroanalytical and Interfacial Electrochemistry*, 112(1), p.97, (1980).
- [32] Bird C. I., Kuhn A. T.; *Chemical Society Reviews*, 10(1), pp.49-82, (1981).
- [33] Sousa M. F. B., Dalian E. J., Yamaki S. B. et Bertazolli R.; *Electroanalysis*, 8, p.614, (1997).
- [34] Zhou M., Heinze J.; *Electrochimica Acta*, 44, p.1733, (1999).
- [35] Simionescu C. I., Ciangab I., Ivanoiu M., Duca Al. ; *European Polymer Journal*, 35, p.587, (1999).
- [36] Heitzmann M., Basaez L., Brovelli F. et Bucher C.; *Electroanalysis*, 21, p.1970, (2005).
- [37] Bedioui F., Labbe E., Granados S. et Devynck J.; *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 301, p.267, (1991).
- [38] Vilas-Boas M. V., Freire C., Castro B. et Hillman A.R.; *Journal of Physical Chemistry B*, 102, p.8533, (1998).
- [39] Adams R. N.; *Analytical Chemistry* , 30(9), p.1576, (1958).
- [40] Jayasri D. et Narayanan S. S. ; *Journal of Hazardous Materials*, 144, p.348, (2007).

Chapitre IV :
Techniques d'analyse

Nous présentons dans ce chapitre les techniques expérimentales utilisées afin de caractériser les produits étudiés qui sont les suivantes : la diffractométrie de rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge, spectroscopie dans l'UV-Visible, et la voltamétrie cyclique (VC).

1 Diffraction des rayons X :

La diffraction des rayons X a été découverte par le physicien Max Von Laue en 1912, qui a pu déterminer grâce à un réseau cristallin la longueur d'onde de rayons X [1].

C'est une technique de base de la caractérisation des matériaux, plus expressément pour la caractérisation cristalline [2]. Pour ce, la DRX est considérée maintenant comme la plus souple technique analytique pour l'identification des phases micro et poly-cristallines des solides et des échantillons en poudre. Elle permet d'accéder à de nombreuses informations contenues dans l'arrangement même des éléments au sein d'un matériau à étudier. L'analyse qualitative permet ainsi d'identifier le ou les composés cristallisés présents dans un matériau ainsi que leurs formes cristallographiques.

La diffraction des rayons X permet de sonder les couches minces produites afin d'avoir quelques propriétés de ces dernières, tels que le paramètre de maille, les plans cristallins, la taille des grains, l'orientation préférentielle,...

Les premières applications de la diffraction des rayons X étaient faites par Debye et Scherrer en 1916 pour l'analyse des matériaux polycristallins.

1.1 Principe :

Lorsque les faisceaux de Rayons X produits par le tube sont envoyés sur l'échantillon dans lequel ils sont déviés par les atomes, ces faisceaux entrent en contact avec la matière, conduisant à la production de plusieurs phénomènes [3] :

- L'absorption (transformation de l'énergie absorbée en chaleur par la vibration du réseau).
- La transmission, une fraction de rayons X qui n'interagit pas avec l'échantillon (utilisée en imagerie).
- La fluorescence, émission d'un rayonnement X secondaire lors de l'excitation du matériau par le rayonnement X incident utilisé pour déterminer la composition chimique des matériaux.
- La diffusion, phénomène consistant en un changement de direction d'une particule ou en l'émission d'un photon à la suite d'une collision avec un électron d'une orbitale atomique. Cette diffusion peut impliquer ou non un changement d'énergie. S'il n'y a pas de changement d'énergie, on parle de diffusion élastique (ou diffusion Rayleigh). Dans le cas contraire c'est une diffusion inélastique (ou diffusion Compton).

Tout atome de matière atteint par une onde X voit ses électrons entrer en vibration à la même fréquence que l'onde [4] :

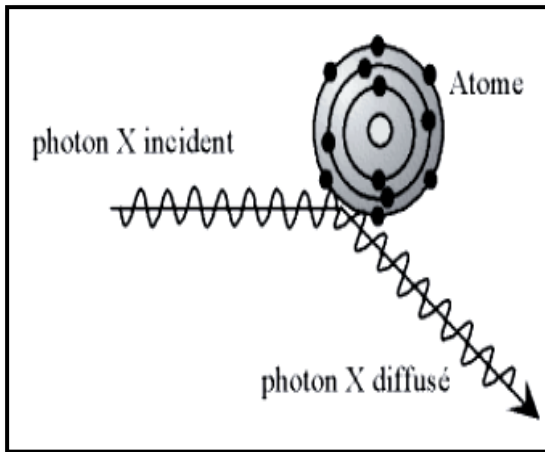


Figure IV.1. Diffusion élastique : les photons X rebondissent en gardant la même énergie

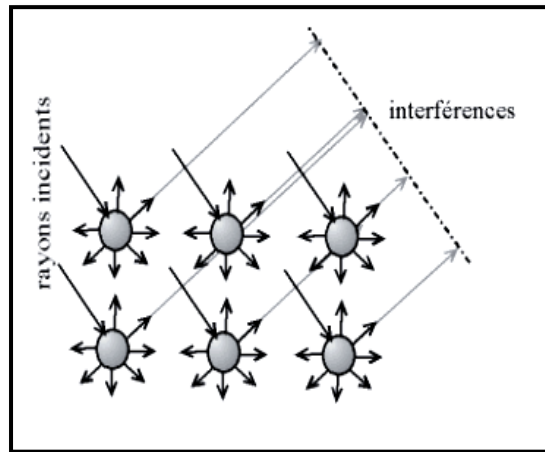


Figure IV.2. Interférences des ondes diffusées- phénomène de diffraction

Les faisceaux de rayons X dispersés de façon constructive interfèrent entre eux pour produire un signal fort reçu par un détecteur placé à la position appropriée, résultant un tracé sous forme d'une courbe (diffractogramme) qui présente des pics à des angles bien spécifiques de diffraction [5]. La relation empirique qui relie les angles auxquels sont observés les pics et les distances entre plans atomiques est **la loi de Bragg** :

$$n \lambda = 2 d \sin \theta$$

λ : Longueur d'onde du faisceau de rayons X.

d : Distance de deux plans réticulaires.

θ : Angle d'incidence des rayons X.

n : Ordre de la diffraction.

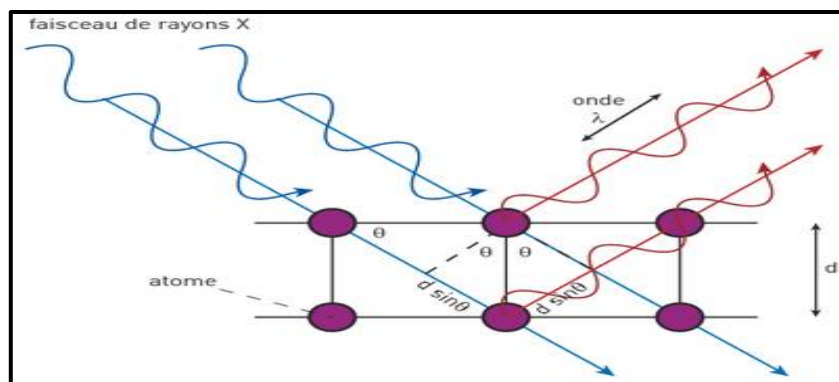
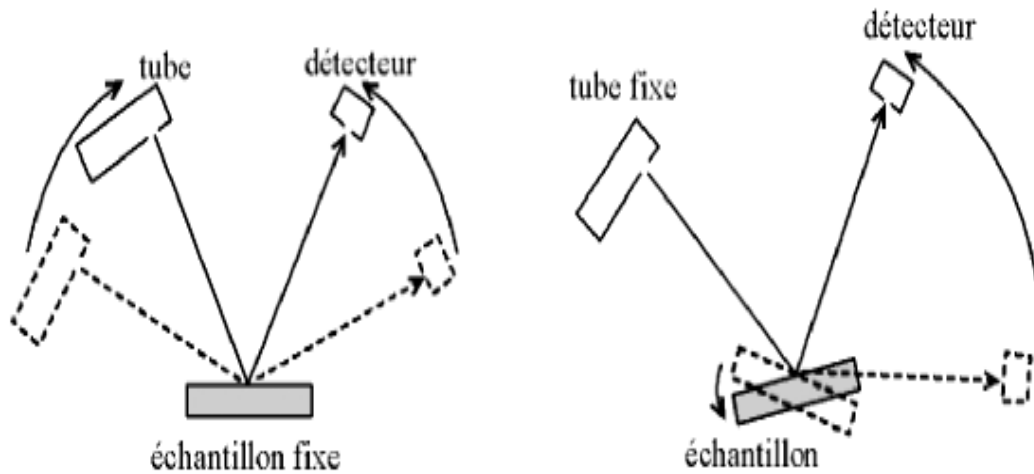


Figure IV.3. Principe de la diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires et illustration de la Loi de Bragg.

1.2 Appareillage :

Il existe différents types de montage pour acquérir un diffractogramme, le plus commun étant le montage Bragg-Brentano [6] :



Type $\theta - \theta$,

Où le tube et le détecteur se déplacent simultanément selon un angle θ , l'échantillon restant fixe.

Type $\theta - 2\theta$,

Où le tube reste fixe, l'échantillon et le détecteur se déplacent respectivement d'un angle θ et d'un angle 2θ .

Ce montage comporte :

- Un tube à rayons X (Cu, Co, Mo Mn suivant l'utilisation)
- Des fentes de Soller, des fentes de divergence et d'antidiffusion permettant de fixer la divergence axiale ou verticale du faisceau de rayons X. Les fentes de divergence permettent de garder une surface irradiée constante à la surface de l'échantillon, alors que les fentes d'antidiffusion permettent de recevoir des intensités diffractées et de minimiser les radiations de diffusion.
- Un filtre ou un monochromateur qui permet de rejeter le fond de fluorescence, le Bremsstrahlung (un rayonnement continu de freinage), les raies $K\beta$ et de ne laisser passer que les raies $K\alpha$.
- Un détecteur

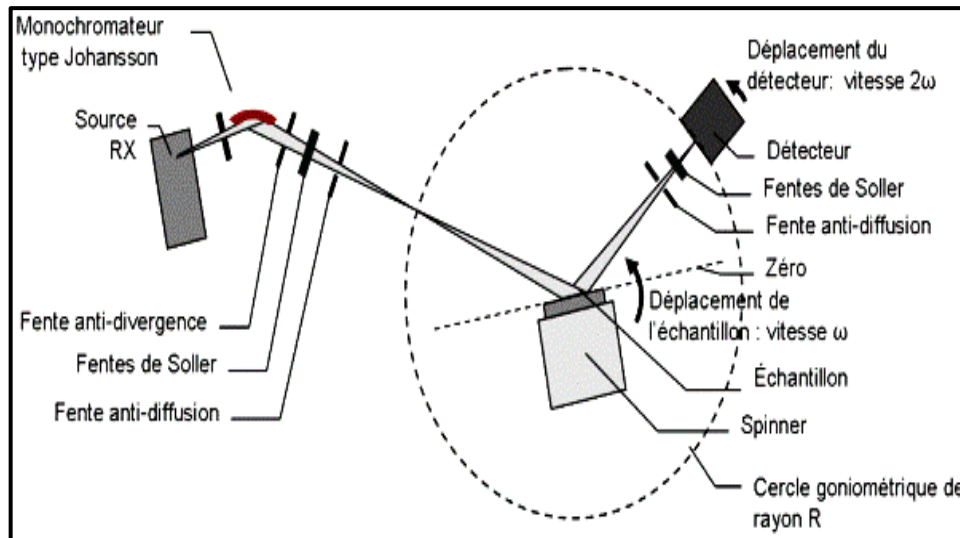


Figure IV. 4. Modèle de fonctionnement d'un diffractomètre $\theta - 2\theta$ géométrie Bragg-Brentano avec monochromateur avant [7].

L'analyse de poudres polycristallines par diffraction des rayons X permet l'identification des différentes phases présentes dans l'échantillon. C'est aussi une méthode qui peut également mesurer la contrainte, la texture, la taille des cristallites et la détermination de structure.

L'équipement entièrement automatisé comprend :

- un goniomètre,
- un détecteur de rayonnement,
- un dispositif de comptage
- et des logiciels de traitement et de contrôle.

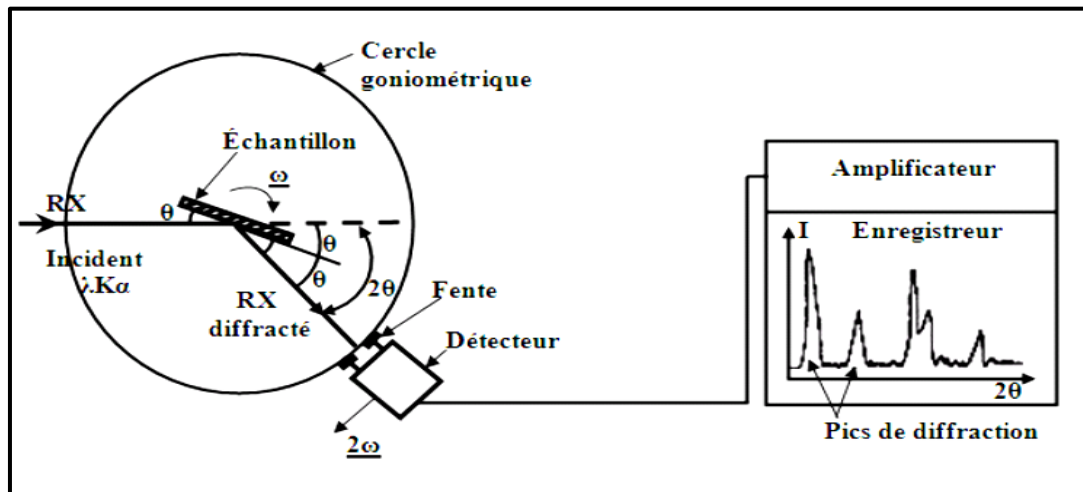


Figure IV.5. Schéma d'un diffractomètre à compteur.

2 Spectroscopie Infrarouge (IR) :

L'IR doit son origine à l'astronome allemand William Herschel qui, en 1800 réalisa des expériences en faisant passer les rayons du soleil à travers un prisme, tout en plaçant un thermomètre au mercure très sensible dans les différentes couleurs, il a obtenu ainsi la température de chaque couleur.

C'est l'une parmi les méthodes mises à la disposition du chimiste pour l'analyse structurale, Elle détermine les groupements fonctionnels permettant de présenter la structure d'un composé. Chaque liaison présente des vibrations caractéristiques de fréquence bien définie. Ainsi, la spectroscopie infrarouge est fortement utilisée pour identifier des groupements moléculaires et acquérir plusieurs informations microscopiques sur leur conformation et leurs éventuelles interactions [8].

2.1 Principe :

Dans les conditions normales de température et de pression, les atomes et les groupements fonctionnels constituant le composé sont exposés à un rayonnement électromagnétique.

Sous l'effet d'un rayonnement électronique infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie et vibrent selon les mouvements de différents types (vibrations d'élongation ou de déformation).

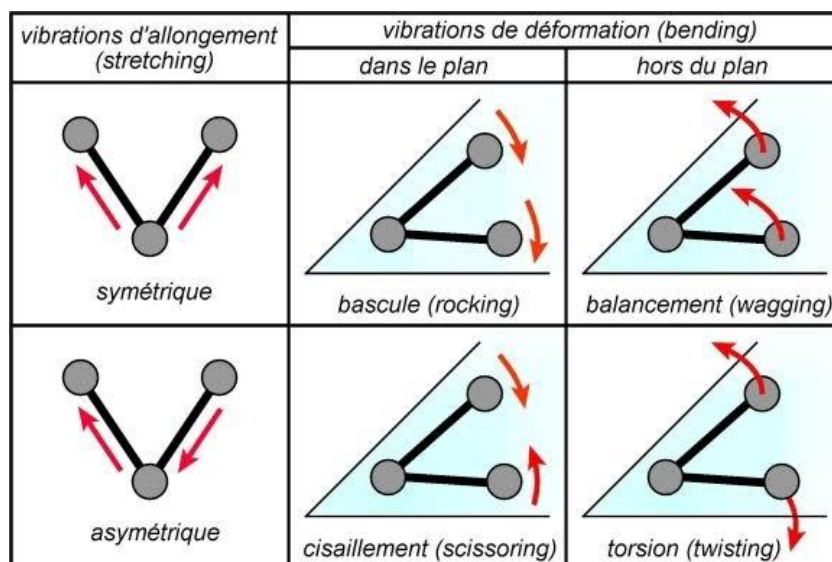


Figure IV. 6. Illustration des différents types de vibrations observées dans un système à 3 atomes.

La spectroscopie IR est basée sur l'interaction de la lumière IR avec le nuage électronique des liaisons chimiques. Lorsque la molécule absorbe l'énergie fournie par la radiation électromagnétique infrarouge, elle passe de son état énergétique initial à un état excité, sachant que l'énergie interne d'une molécule est composée des énergies de transition, de rotation et de vibration et l'énergie électronique, cette absorption se traduit par l'apparition des bandes caractéristiques de chaque composé organique à une fréquence donnée [9].

La région moyenne d'un spectre infrarouge se situe entre 4000 et 400 cm^{-1} , cette dernière est la plus généralement exploitée par les chimistes organiciens pour l'analyse fonctionnelle [10].

2.2 Appareillage :

L'appareillage en spectrophotométrie infrarouge est relativement simple, compact et peu coûteux. Il nécessite :

- une lampe émettant un faisceau de lumière infrarouge,
- une cellule réceptionnant l'échantillon,
- un interféromètre, permettant de s'affranchir d'un échantillon référence
- un détecteur.

Le tout est relié à un ordinateur permettant le traitement du signal obtenu ainsi que le paramétrage de l'analyse.

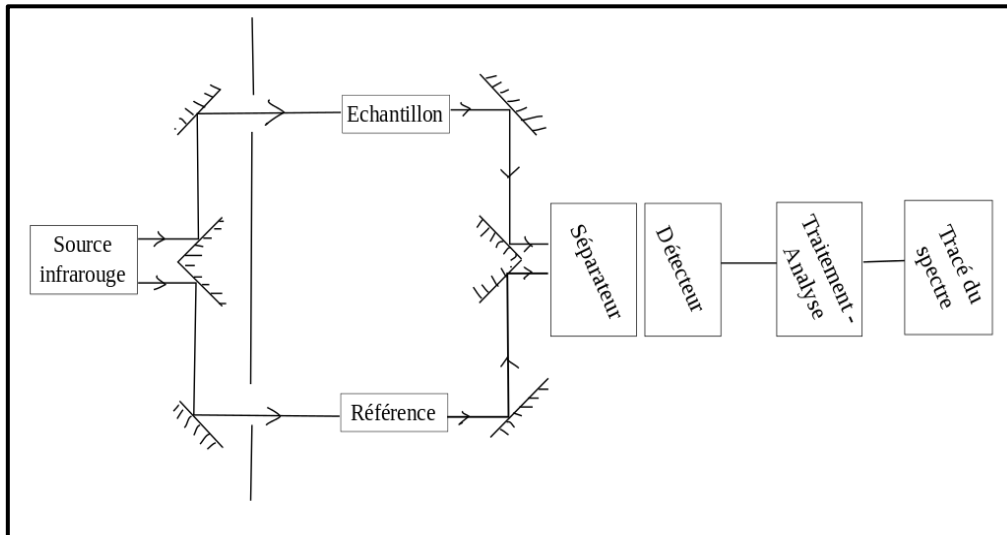


Figure IV.7. Schéma de fonctionnement d'un spectromètre infrarouge.

2.3 Avantages de l'IR :

Parmi les avantages offerts par l'IR, on note :

- Rapidité : du fait d'une mesure simultanée de toutes les fréquences, la mesure dure quelques secondes,
- Sensibilité : La très bonne sensibilité permet d'envisager des applications en contrôle qualité,
- Possibilité d'étudier les échantillons directement dans leur état naturel (sans préparation préalable),
- Nettoyage de l'accessoire simple et rapide,
- Bonne reproductibilité et fiabilité [11].

3 Spectroscopie Ultraviolet-Visible (UV-Visible) :

Les rayons ultraviolets ont été découverts en 1801 par le physicien allemand Johann Wilhelm Ritter [12]. La spectroscopie UV-Visible permet de caractériser qualitativement à des renseignements par rapport à la nature des liaisons présentes au sein de l'échantillon (par l'ordre de grandeur de λ_{\max} et ϵ_{\max}) mais aussi de préciser quantitativement la concentration d'espèces absorbant dans ce domaine spectral (par la loi de Beer-Lambert). Pour l'analyse des complexes la spectroscopie UV-Visible accorde à l'analyste la possibilité de connaître les différentes transitions électroniques [13].

3.1 Principe :

Un spectre UV-vis est obtenu en faisant traverser à un échantillon un rayonnement continu en fréquence. Ce spectre provient de l'absorption des rayons UV par la méthode qui provoque le transfert d'électrons des orbitales de basse énergie à des orbitales plus élevées. La transition UV-visible (souvent 180 à 750 nm) correspond donc à un saut d'un électron d'une orbitale moléculaire fondamentale occupée à une orbitale moléculaire excitée vacante. La matière absorbe alors un photon dont l'énergie correspond à la différence d'énergie entre le niveau fondamental et le niveau excité.

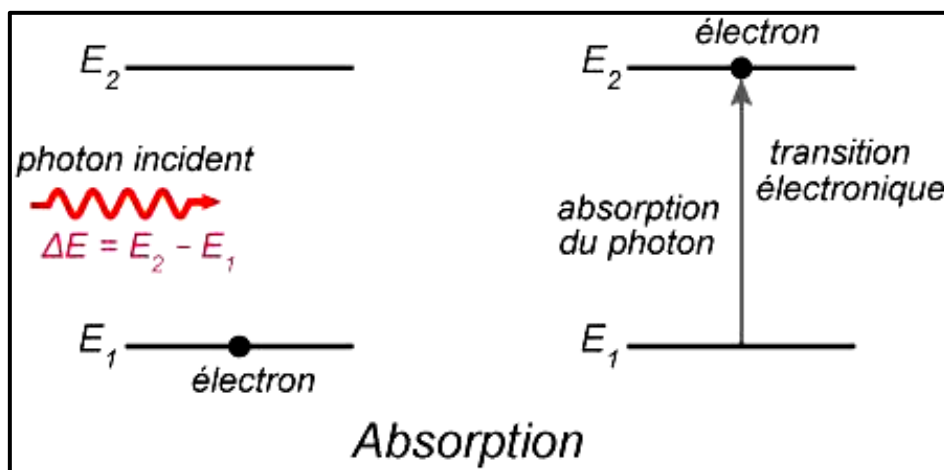


Figure IV. 8. Représentation d'une transition électronique suite à l'absorption d'un photon.

La fréquence ν de la radiation absorbée correspondant à la différence énergétique entre les deux orbitales concernées par la transition [14].

$$\Delta E = h\nu$$

Où h est la constante de Planck

$$(h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}).$$

L'énergie absorbée dépend de la longueur d'onde de l'échantillon et de l'épaisseur traversée par la lumière. La relation reliant l'intensité du rayonnement utilisé, le rayonnement transmis, l'épaisseur de la couche du milieu homogène et la concentration de la substance absorbante s'exprime par la loi empirique de Beer-Lambert :

I : intensité de la lumière transmise

(I toujours inférieure à I_0).

I_0 : intensité de la lumière incidente.

C : concentration molaire de la solution en mol / dm³

K : coefficient molaire d'absorption.

L : épaisseur de la cuve ou trajet optique en cm.

$$I = I_0 e^{(-K.L.C)}$$

A partir de cette loi, on déduit deux grandeurs qui caractérisent l'intensité de l'absorption :

- La transmission : $T = I_0 / I$ (exprimée en pourcentage)
- L'absorbance : $A = \log (I_0 / I) = K L C$

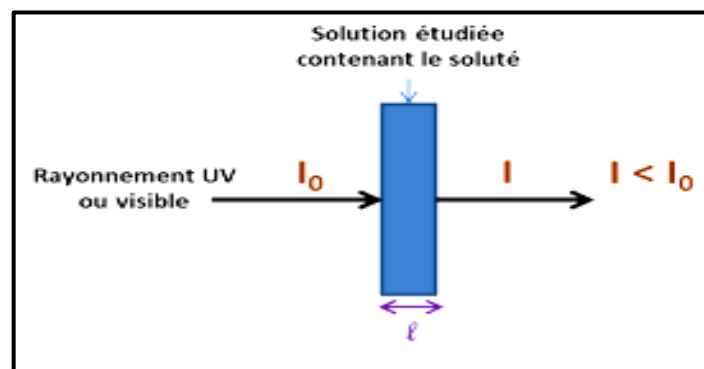


Figure IV. 9. Traversé du rayonnement UV-Visible.

3.2 Appareillage :

L'appareillage est assez simple et extrêmement robuste. Il ne nécessite pas d'entretien fréquent à part celui de la cuve amovible qui doit être parfaitement propre et sans rayures.

Il comporte 5 éléments principaux [15]:

- Une source de rayonnement continu (une lampe avec filament de Tungstène, ou à arc au Xénon par exemple),
- Un système de sélection en longueur d'onde ou en fréquence (filtres absorbants, prismes en verre ou en quartz, réseaux plans ou concaves comportant une série de traits rectilignes parallèles équidistants gravés à la surface),
- Un monochromateur permet de sélectionner les longueurs d'onde de travail, il est basé sur le principe d'un réseau de diffraction permettant de séparer les longueurs d'onde à la manière d'un prisme,
- Un compartiment pour l'échantillon (cuve en verre ou en quartz),
- Un récepteur (transforme la radiation en courant électrique),
- Un appareil de mesure éventuellement précédé d'un amplificateur.

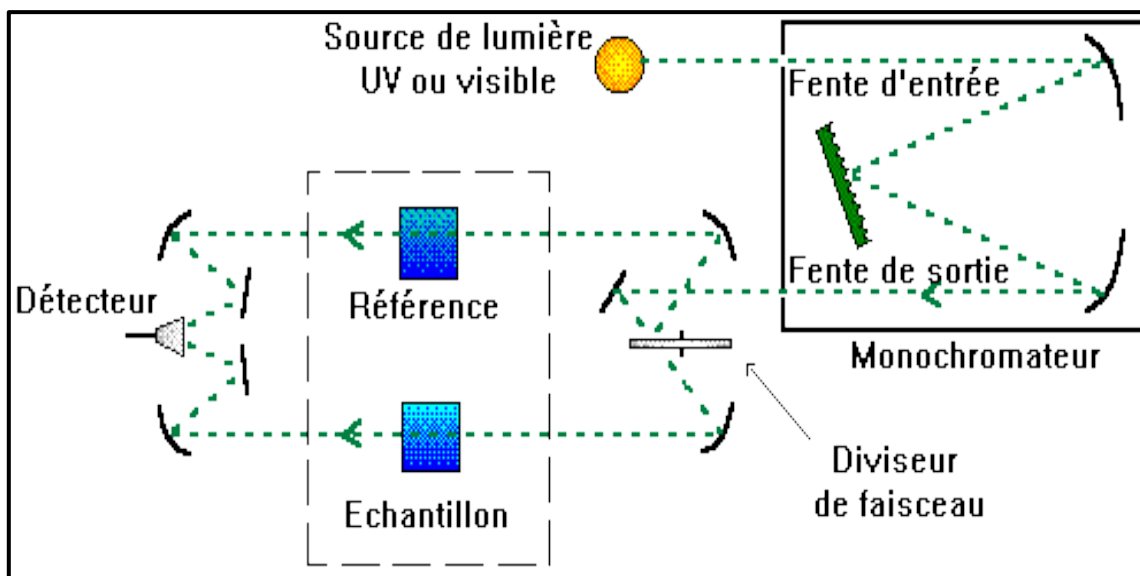


Figure IV. 10. Schéma du principe d'un spectrophotomètre UV-Visible.

Pour un bon fonctionnement, la lampe doit être régulièrement changée. Le réseau de diffraction doit être vérifié afin de s'assurer qu'il n'y a pas un décalage entre la longueur d'onde demandée et la longueur d'onde réelle.

Expérimentalement, l'échantillon est composé de l'édifice à étudier, dissous dans un solvant et contenu dans une cuve, il est nécessaire que ces derniers n'interfèrent pas dans les données mesurées. Les échantillons doivent être transparents afin d'éviter tout phénomène de diffusion [16].

3.3 Avantages de la spectroscopie UV-visible :

Ses avantages sont nombreux [11]:

- La pureté des substances chimiques et une grande précision dont les erreurs ne dépassent pas 5%,
- La simplicité et la rapidité d'utilisation,
- Un large domaine d'application (chimie minérale, organique, biochimie, ...),
- Utilisation dans l'analyse qualitative et quantitative d'un nombre des espèces organiques et inorganiques,
- 90% des analyses médicales reposent sur de la spectrométrie UV-visible.

4 Voltampérométrie cyclique :

La voltamétrie est une technique d'électro-analyse fondée sur la mesure du flux de courant résultant de la réduction ou de l'oxydation d'une espèce électroactive présente en solution sous l'effet d'une variation contrôlée de la différence de potentiel entre deux électrodes [17].

Elle permet d'identifier et de mesurer quantitativement un grand nombre de composés (cations, anions) et ainsi d'étudier les réactions chimiques incluant ces derniers [18]. C'est une méthode qui est considérablement plus exploitée en électrochimie pour la spécificité de pouvoir élaborer un matériau et également de le caractériser [19].

4.1 Principe :

L'électrochimie s'appuie très souvent sur la Voltampérométrie cyclique pour l'étude préliminaire des systèmes électrochimiques, c'est donc une technique potentiodynamique qui permet de connaître le comportement redox d'un système [20], en particulier dans le cas des composés de coordination.

Le principe général repose sur la mesure du courant d'une électrode de travail en fonction d'une différence de potentiel variable imposée entre cette électrode et une électrode de référence.

Dans le cas de la voltampérométrie linéaire, l'évolution du potentiel a pour expression :

$$E(t) = E_0 \pm v t$$

$E(t)$: potentiel de l'électrode indicatrice (v).
 E_0 : potentiel initial appliqué à l'électrode.
 v : vitesse de balayage, $v = dE/dt$ (v/s).
 t : temps (s).

Ce potentiel varie de façon linéaire entre deux valeurs limites E_i (potentiel initial) et E_f (potentiel final). Avec une vitesse de balayage v , nous avons, dans le cas de l'oxydation un signe plus qui correspond à un balayage aller et un signe moins qui indique le balayage retour, le potentiel étant balayé dans le sens inverse pour la réduction [21].

Le phénomène de diffusion en voltampérométrie cyclique est une des méthodes de transport mis en jeu pour les substances actives, et la migration est toujours assurée par un électrolyte support.

La voltampérométrie cyclique apprécie la réversibilité du processus électrochimique, la programmation en potentiel est dite triangulaire et elle est caractérisée par la vitesse de balayage v . L'allure de la courbe voltampérométrique qui représente l'évolution du potentiel d'électrode qui suit un potentiel modifié linéairement avec le temps est définie sur la figure suivante :

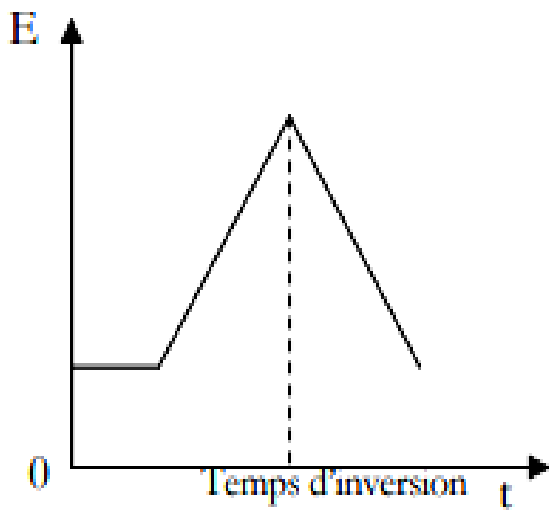


Figure IV. 11. La courbe du potentiel en fonction du temps.

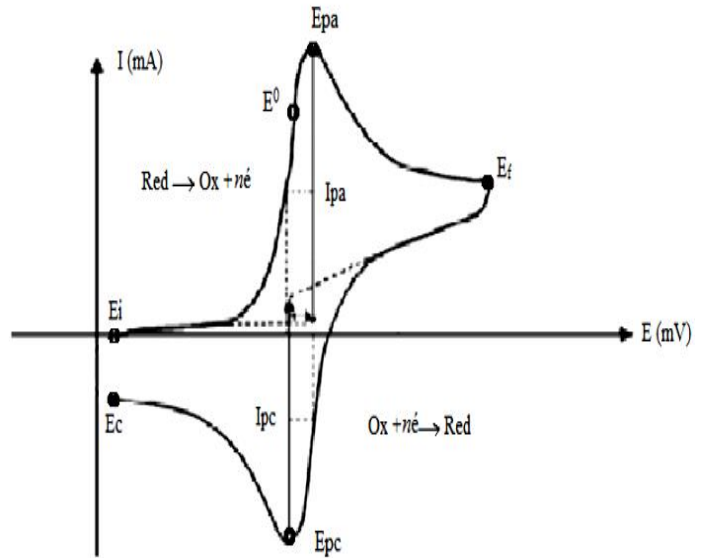


Figure IV. 12. L'allure générale de la courbe voltampérométrique.

D'où :

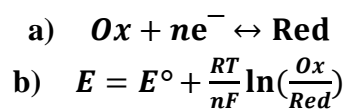
Ipa, Ipc : Courants de pic anodique et cathodique.

Epa, Epc : Potentiels de pic anodique et cathodique.

Epa/2, Epc/2 : Les potentiels à mi- hauteur des pics anodique et cathodique.

ΔE_p : Différence de potentiel entre Epa et Epc.

Le rapport $[Ox] / [Red]$ à la surface de l'électrode obéit à tout moment à l'équation de *Nernst* :



R : constante des gaz parfaits,

F : constante de Faraday,

T : température absolue,

E⁰ : potentiel standard,

(Ox) et **(Red)** sont respectivement les activités relatives des espèces oxydante et réductrice.

Le potentiel est mesuré entre l'électrode de référence et l'électrode de travail et le courant est mesuré entre l'électrode de travail et la contre-électrode. On trace ces données

sous la forme intensité en fonction du potentiel comme le montre la forme du voltampérogramme, le balayage qui s'ensuit produit un pic de courant pour toutes les espèces qui peuvent être oxydés ou réduites dans l'intervalle de potentiel du balayage.

4.2 Appareillage :

Un analyseur voltamétrique est constitué de plusieurs unités de base [22]:

- Une cellule électrochimique équipée d'un système à trois électrodes immergées dans la solution à analyser, les trois électrodes sont :
 - ✚ une électrode de travail (ou l'électrode indicatrice),
 - ✚ une électrode de référence.
 - ✚ une électrode auxiliaire (ou la contre-électrode).
- Un circuit électronique, appelé potentiostat, permettant de modifier le potentiel et d'enregistrer le courant.

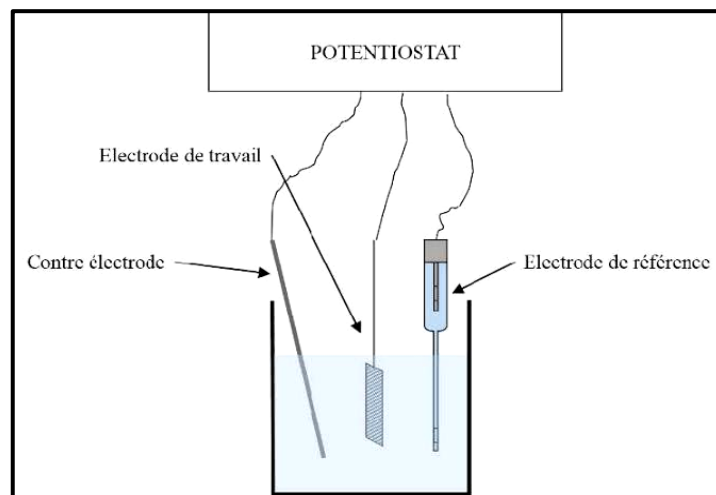


Figure IV. 13. Schéma d'un montage en voltamétrie cyclique avec un système à trois électrodes.

Un potentiostat (PT) fait contrôler la tension entre l'électrode de travail (ET) et la contre-électrode (CE), il régule cette tension de manière à maintenir la différence de potentiel entre les électrodes de travail et de référence (ER) conforme au programme fourni par le générateur de signaux.

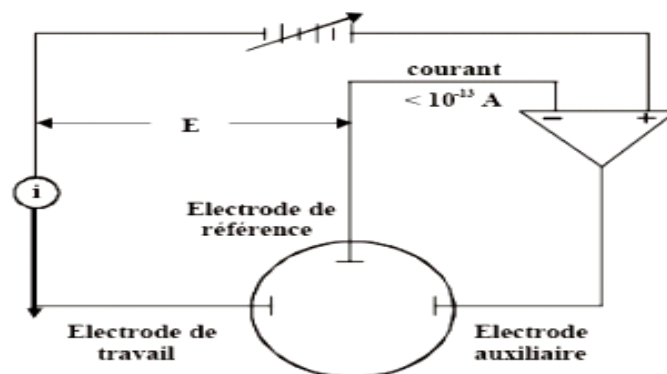


Figure IV. 14. Représentation schématique du circuit électronique d'un potentiostat.

4.3 Avantages de la voltampérométrie cyclique :

Parmi les principaux avantages de la voltampérométrie cyclique, on peut citer [23] :

- La rapidité de mesures,
- La possibilité de stopper une suite de réactions en jouant sur le domaine de balayage du potentiel,
- L'étude de la ré-oxydation des produits formés aux électrodes,
- L'analyse des solutions et la détermination de la concentration des espèces présentes,
- La possibilité d'étudier des réactions inverses.

Bibliographie :

- [1] Aguilar-Marín P., Angelats-Silva L. et Noriega-Diaz E.; *European journal of Physics*, 41, pp.22, (2020).
- [2] Brundle C. R., Evans A. C. et Wilson S.; *Encyclopedia of Materials Characterization*, Fitzpatrick L.E., (1992).
- [3] Serna F., Lagneau J. et Carpentier J. M.; *Diffraction des rayons X et catalyse*, Centre de Recherches de l'Industrie Belge de la Céramique, Mons-Belgique, (2014).
- [4] Sayad L.; *Cours des techniques d'analyses, Ressources minérales, Géomatériaux et environnement*, Université Badji Mokhtar-Annaba, (2019).
- [5] Houhou S.; *Mémoire de magister en chimie du solide*, Université Mohamed Khider-Biskra, (2012).
- [6] Chouikh F.; *Exposé en génie des matériaux sur la diffraction des rayons X*, Université de Jijel, (2007).
- [7] Gascoin N., Gillard P. et Baudry G.; *J. Hazard. Mater.*, 171, pp. 348–357, (2009).
- [8] Sutter J. P. et Dhers S.; *Inorganic chemistry*, 48, pp.5820-5828, (2009).
- [9] Hesse M. et Meier Zeeh B.; *Méthodes spectroscopiques pour la chimie organique. s.l. : Masson*, pp. 1-5-47-48, (1997).
- [10] Florence M. et Loustalot G.; *Journal de techniques de l'ingénieur*, 1, p. 3764,(1988).
- [11] Cherdoud F.; *Mémoire de master en synthèse organique et produits naturels*, université mohamed boudiaf-Msila, (2016).
- [12] Draper J.W.; *Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, p. 453-461, (1842).
- [13] Clark J. H. et Hester R. E.; *In Spectroscopy for Surface Science*, New York, (1998).
- [14] Ehrenbeck C. et Juttner K.; *Electrochim. Acta*, 41, p.511, (1996).
- [15] Camut A.; *Thèse de doctorat en pharmacie hospitalière et des collectives*, Université Henry Poincare-Nancy, (2009).
- [16] Bernard A. S., Jerome Q.; *Techniques expérimentales en chimie*, Ed Donud, 2012.
- [17] Devilliers D. et Mahé É.; *Cellules électrochimiques : aspects thermodynamiques et cinétiques.*, laboratoire en électrolyte et électrochimie, Paris, (2003).
- [18] Byrne M. et Kuhn A. T.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans I.*, 68, p.355, (1972).
- [19] Genies E. M., Bidan G. et Diaz J. A. F.; *Electroanal. Chem.*, 1491(2), pp. 101-113, (1983)
- [20] Bard A. J. et Faulkner L. R.; *Electrochimie: méthodes et application*, Ed Masson, Paris, (1983).
- [21] Charef F.; *Mémoire de magister en génie électrochimique*, Université Ferhat Abbes-Sétif, (2011).

[22] Bensadek S.; Mémoire de magister en chimie, Université Mohamed Boudiaf- Oran, (2010).

[23] Fenanir F.; Mémoire de magister en génie pharmaceutique, Université Ferhat Abbas-Sétif, (2009).

Chapitre V :
Applications des
électrodes modifiées

L'intérêt des électrodes modifiées est lié au fait qu'elles acquièrent les propriétés chimiques, électrochimiques et optiques des différents systèmes immobilisés à leurs surfaces (molécules, macromolécules, polymères, etc.) ce qui rend leurs domaines d'applications vastes et variés, et en particulier en chimie analytique. Les EMs sont parfaitement bien adaptées à l'électroanalyse [1] pour la préconcentration et la séparation sélective, à l'électrocatalyse [2], à la conception de nouveaux appareils et dispositifs chimiques et biochimiques tels que les biocapteurs ampérométriques et potentiométriques, et à la conversion et stockage de l'énergie. [3].

1 Applications en analyses électrochimiques :

La réaction des analytes qui se trouvent en solution avec des groupes fonctionnels présents à la surface de l'électrode permet une détection et/ou une séparation sélective de ces derniers, ce qui est une des applications majeures des EMs en chimie analytique. Des électrodes modifiées à base d'une membrane en PVC sur laquelle des espèces chimiques actives sont incorporées sont des outils analytiques bien établis, et couramment utilisées pour la mesure sélective et directe d'une grande variété d'ions dans des systèmes biologiques et environnementaux complexes. Le composant vital de ces éléments supportés ou plastifiés par le PVC est l'espèce impliquée, définissant l'efficacité et la sélectivité de l'électrode [4].

Une exigence importante pour la préparation d'un capteur d'ions sélectif est que le matériau électroactif, devrait présenter un fort caractère lipophile et une forte affinité pour un ion métallique particulier à déterminer et une faible affinité pour les autres. Les capteurs comprenant des bases de Schiff comme élément électroactif ont été signalés pour présenter d'excellentes sélectivités pour des ions métalliques spécifiques. Les ligands base de Schiff ont fait l'objet d'études approfondies en chimie de coordination, principalement en raison de leurs synthèses faciles, leurs propriétés électroniques, leur bonne solubilité dans les solvants communs, et ils sont stables dans une variété de conditions oxydatives et réductrices. Ils prennent de plus en plus d'importance comme réactifs biochimiques, analytiques et antimicrobiens. L'immobilisation de bases de Schiff sur des membrane de PVC a été signalée comme une excellente méthode de préparation d'électrodes sélectives d'ions pour la détermination et la séparation de cations tels que le chrome(III) [5], fer(III) [6], cuivre(II) [7], mercure(II) [8], nickel(II) [9], cobalt(II) [10], et l'argent(I) [11].

Tout comme les électrodes sélectives de cations, les électrodes sélectives d'anions sont très importantes. Bien qu'elles sont moins nombreuses que les précédentes en raison de la grande taille des anions, leurs différentes formes, et leur haute énergie d'hydratation, elles restent très efficaces dans le traitement des eaux et dans les analyses biologiques et environnementales. Une forte interaction entre l'espèce immobilisée sur le matériau de l'électrode et l'anion est nécessaire afin de former un complexe d'une manière sélective. Ceci est basé sur la coordination du ligand axial de l'anion au centre métallique de la molécule présente à la surface de l'électrode. Les ligands de type salphen et salen ont le potentiel d'être utilisés pour la détection de quelques anions [12].

Un capteur sélectif a été développé à l'aide d'une électrode à base d'une membrane en PVC sur laquelle un complexe de cadmium à ligand salen dérivant de (N, N'-bis-salicylidene-1,2-éthylènediamine) a été immobilisé. Cette électrode convient parfaitement à la détermination du thiocyanate (SCN^-) dans l'eau, l'urine et même dans le lait [13].

Un complexe de cérium à ligand base de Schiff de type salen immobilisé sur une membrane de PVC a été utilisé par Ganjali et ses collaborateurs [14] pour détecter les ions iodures.

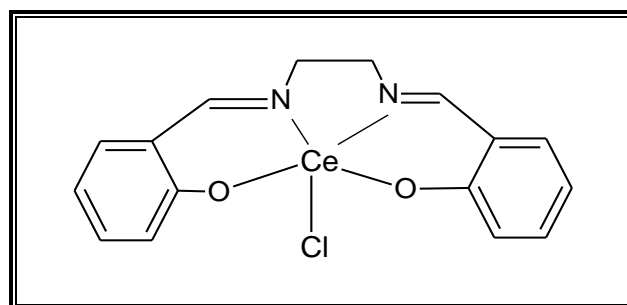


Figure V. 1. Structure du complexe Cerium [14].

Yilmaz et coll. [15] ont rapporté l'utilisation d'un complexe de cobalt Co(III) à ligand base de Schiff dérivé de (E)-2-{[(2-aminopyridin-3-yl) imino]méthyl}-4,6-ditert-butylphénol sur une matrice de PVC comme électrode pour la détection des ions de nitrites dans des solutions aqueuses.

Une autre membrane de polychlorure de vinyle comportant des complexes de nickel (II) monohydrate de 6,6'-diethoxy-2,2'-[2,2-diméthylpropane-1,3 diyl bis (nitrilométhylidyne)] diphenolato} a été utilisée pour la préparation d'une électrode sélective pour les ions sulfates. [16].

2 Applications en catalyse électrochimique :

Les EMs sont utilisées pour amplifier le signal de détection. Leur rôle en tant que catalyseurs consiste en une accélération du transfert d'électrons durant la réaction chimique qui est d'habitude lent au même potentiel et avec la même électrode non-modifiée. Les réactions catalysées par des EMs se produisent généralement à un potentiel près du potentiel formel du catalyseur. De nombreux analytes dans leur réaction lente, nécessitent un potentiel qui dépasse largement leur potentiel redox formel. L'accélération de telles réactions en utilisant des EMs comme catalyseurs, permet la quantification de ces analytes à des potentiels moins extrêmes, ce qui améliore l'efficacité et la sélectivité de manière significative.

Ces dernières années, les catalyseurs hétérogènes et homogènes ont attiré l'attention des chimistes en raison de leur excellente sélectivité et reproductibilité. Dans ce contexte, le développement de systèmes hétérogènes pour faciliter la récupération des catalyseurs est très important d'un point de vue économique et écologique. En outre, l'immobilisation des catalyseurs sur des supports de grande surface spécifique dans des systèmes hétérogènes permet d'améliorer significativement la réactivité et l'efficacité des catalyseurs. Bon nombre d'études et de publications se sont focalisées sur les bases de Schiff et leurs complexes métalliques supportés. Par conséquent, divers matériaux organiques et inorganiques sont

utilisés comme supports insolubles. Les supports organiques insolubles incluent différents types de polymères, et parmi eux le polychlorure de vinyle. Plusieurs complexes de métaux de transition de diverses bases de Schiff supportés sur PVC ont été utilisés en tant que catalyseurs hétérogènes dans les réactions d'ouverture de cycle d'époxydes avec des amines. Le meilleur catalyseur identifié a été le complexe de nickel à base de Schiff 2-[(2-aminoéthylimino) méthyl] phénol supporté sur PVC, et a été utilisé dans la synthèse de bon nombre de β -amino alcools différents [17].

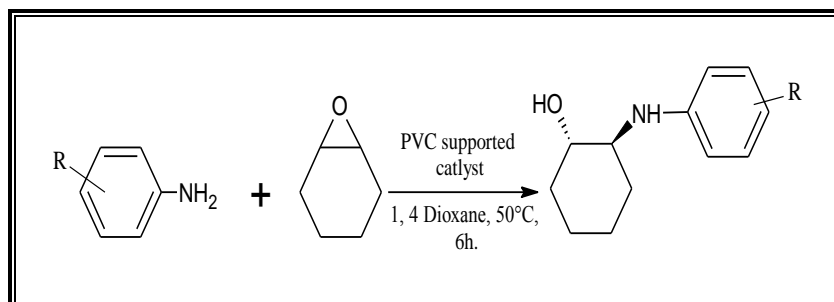


Figure V. 2. Réaction d'ouverture de cycle d'époxyde avec des amines [17].

L'incorporation de microparticules de platine dans une matrice de PVC permet de préparer une électrode d'une excellente activité catalytique dans les réactions d'hydrogénations [18]. Des électrodes modifiées par du palladium supportés sur du polychlorure de vinyle, de polyéthylène et de polyamine ont montré aussi leur efficacité dans la réaction de Heck de l'acide acrylique avec les iodures d'aryle. Les complexes présentent une stabilité élevée en présence d'air et à basse température (50° C) et peuvent être facilement récupérés et réutilisés [19].

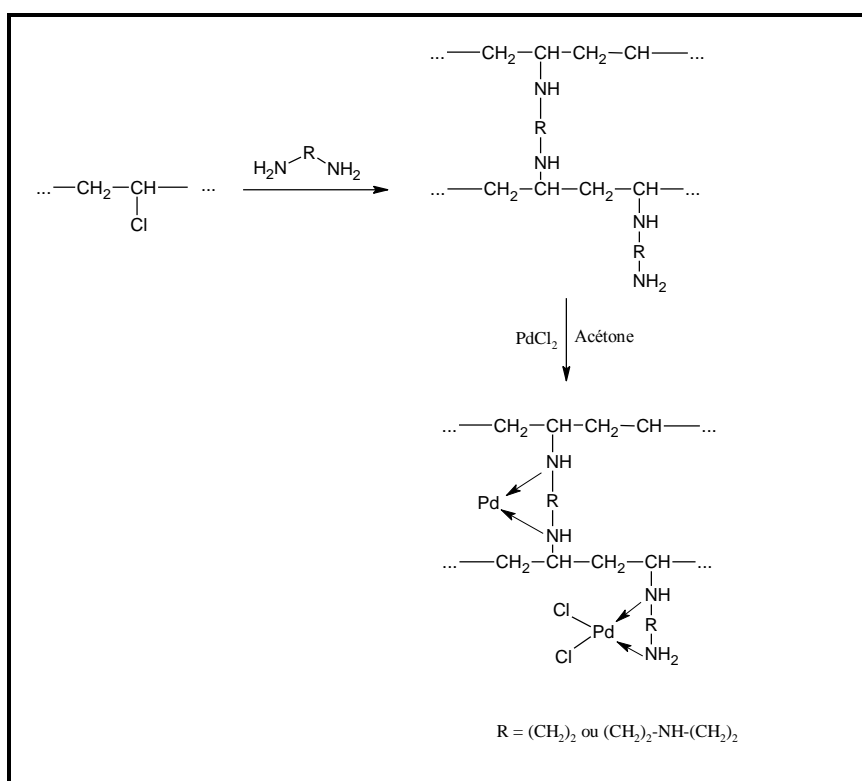


Figure V. 3. Réaction de complexation de la membrane en PVC avec le palladium [19].

Le nano palladium a également été immobilisé sur une matrice de PVC modifiée par des ligands bases de Schiff dérivés de salicylaldéhyde et d'éthylènediamine afin de former un matériau d'électrode stable et résistant à l'air et à l'humidité. Ce dernier présente une activité catalytique dans les réactions de Suzuki-Miyaura, une bonne reproductibilité, et peut être facilement récupéré par une simple filtration [20].

L'oxydation des alcènes en leurs époxydes correspondants est l'une des réactions les plus importantes dans la synthèse organique. Les époxydes sont bien connus comme l'un des intermédiaires les plus précieux pour la production de produits chimiques tels que les polyglycoles, polyamides, polyuréthanes et de nombreux autres polymères, produits pharmaceutiques, additifs alimentaires, peintures époxy, colorants, et les parfums. Etant difficile à séparer, à être réutilisé, et à être éliminé des solutions pollués, les chercheurs se sont orientés vers la catalyse hétérogène du fait de l'inefficacité des catalyseurs homogènes pour des productions à grande échelle. Un complexe de Cu (II) à base de Schiff supporté a été synthétisé et utilisé dans la catalyse de l'époxydation de styrène et de plusieurs oléfines. Comparé à son analogue homogène, le catalyseur préparé présente une réactivité et une reproductibilité meilleure [21].

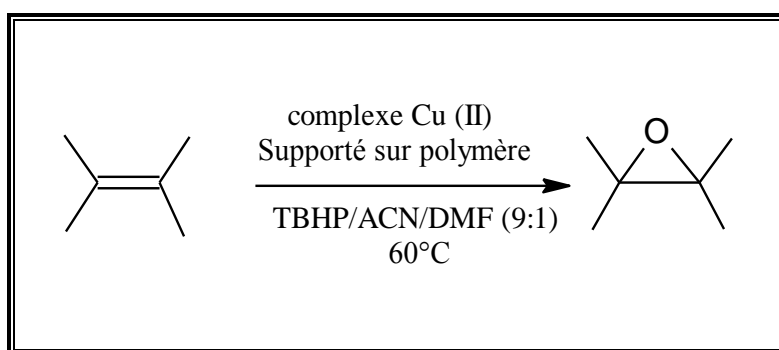


Figure V. 4. Réaction d'époxydation en présence du complexe Cu (II) [21].

L'époxydation électrocatalytique asymétrique des oléfines a été réalisée avec des complexes de manganèse à base de Schiff chirales, immobilisés sur une surface d'électrode de carbone vitreux utilisant le dioxygène moléculaire comme oxydant. Le rendement (turn over) du catalyseur est significativement amélioré lorsque les complexes de manganèse sont immobilisés sur la surface de l'électrode, ce qui peut être attribué à la suppression de la formation de dimères de manganèse inactifs lorsque les centres métalliques actifs sont rattachés au réseau de polymères [22]

Un complexe de molybdène à ligands base de Schiff de bis (2-hydroxyanyl) acetylacetonato supporté sur une matrice de polystyrène a été préparé par Grivani [23]. Ce dernier est utilisé comme un catalyseur efficace dans les réactions d'époxydations des alcènes.

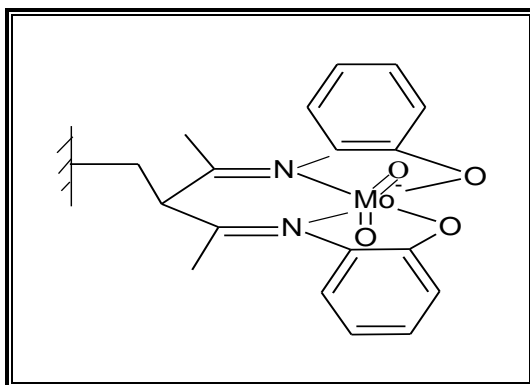


Figure V. 5. Structure du complexe Mo supporté [23].

Un matériau d'électrode a été préparé par un copolymère réticulé de styrène divinylbenzène fonctionnalisé par un complexe de fer (III) à ligand base de Schiff bidentate. La membrane préparée s'est avérée efficace dans l'époxidation du cis-cyclooctène et du styrène en présence de tert-butylhydroperoxyde dans des conditions douces [24].

Le complexe Mn (III) de Jacobsen connu pour son excellente activité catalytique dans les réactions d'époxydations d'oléfine a été immobilisé sur différents polymères à base de styrène. Il a été constaté que la composition de la matrice polymérique influe significativement l'énantiosélectivité de la réaction [25].

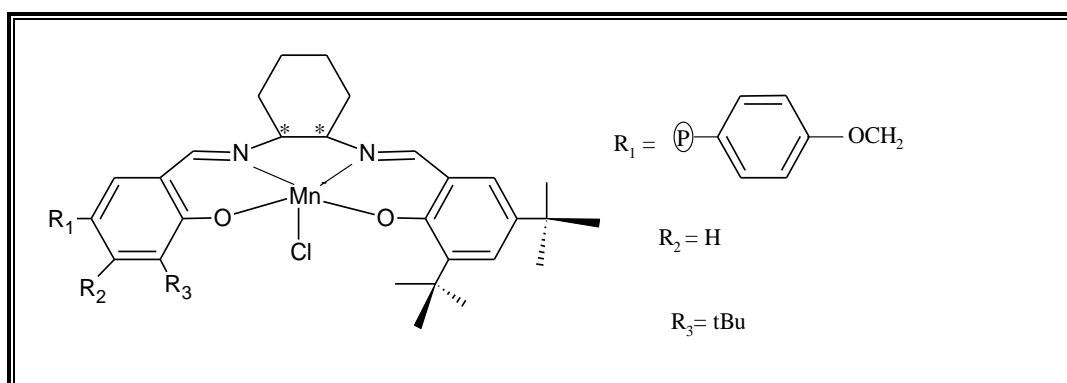


Figure V. 6. Structure du complexe asymétrique de Jacobsen supporté [25].

Des complexes de fer(III), de cuivre(II) et de cobalt(II) à base de Schiff greffés sur un polymère ont été synthétisés et caractérisés. L'activité catalytique de ces derniers dans l'oxydation du cyclohexène a été étudiée. Dans des conditions de réactions optimisées, une conversion du cyclohexène de 91, 88 et 81% a été obtenue avec les catalyseurs Fe(III), Cu(II) et Co(II), respectivement. En outre, l'oxydation d'autres substrats, tels que le styrène, le benzylalcool, le toluène et le 1-hexène, ont également été efficacement effectuées par ces catalyseurs [26].

3 Applications en élaboration de biocapteurs :

Ils fournissent un moyen simple et rapide pour la détermination des analytes indétectables par les méthodes électrochimiques usuelles. Les biocapteurs potentiométriques et ampérométriques ne cessent de se développer en utilisant des EMs comme élément de détection. Les enzymes et les anticorps introduits à la surface des électrodes participent dans le processus d'échange d'électrons et dans les interactions biospécifiques et biocatalytiques ce

qui permet de contrôler la sensibilité et la sélectivité du capteur. En raison de plusieurs propriétés telles que l'inertie chimique, la résistance, la légèreté, et la rentabilité, les membranes en PVC ont suscité un intérêt croissant en tant que support pour l'immobilisation d'enzymes pour le développement de biocapteurs. L'utilisation du PVC a l'avantage de fournir des biocapteurs d'une conception simple avec des temps de réponse courts et d'une bonne reproductibilité [27]. Un biocapteur ampérométrique a été fabriqué pour une quantification rapide et sensible de l'éthanol. Ce dernier a été préparé par immobilisation covalente de l'alcool oxydase sur une surface chimiquement modifiée de PVC [28].

En général, le dépôt des enzymes sur le PVC n'est pas très favorisé du fait de son hydrophobicité. Des PVC fonctionnalisés ont fait preuve de faciliter l'immobilisation des enzymes. Un biocapteur dont l'électrode de travail est à base d'une membrane en PVC-NH₂ (du polychlorure de vinyle fonctionnalisé par des groupements amine) sur laquelle des enzymes de glucose oxydase et d'uréase ont été greffées, a été successivement appliqué pour la détermination du glucose et de l'urée, respectivement [29].

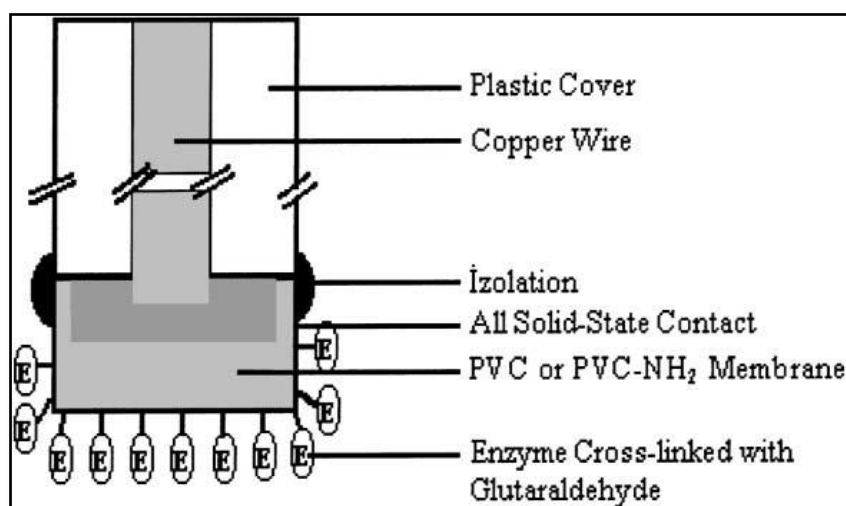


Figure V. 7. Schématisation de l'immobilisation des enzymes sur la membrane PVC-NH₂ [29].

Un biocapteur d'ADN optique sensible et sélectif a été mis au point pour la détection de virus de la dengue. L'électrode est basée sur un complexe nickel(II) à bases de Schiff piperidine N, N'-bis-4-(hydroxysalicylidène)-phénylènediamine, qui est en mesure d'intercaler par l'intermédiaire de l'empilement de nucléobase dans l'ADN et être fonctionnalisé comme marqueur d'hybridation optique d'ADN. Des nanosphères de silice poreuses (PSiN) modifiées par l'APTS ont été synthétisées pour agir comme une matrice porteuse d'ADN. Le complexe de nickel à base Schiff de type salphen est utilisé comme sonde pour cibler l'acide nucléique sur les PSiNs et rend tout changement de couleur du biocapteur d'ADN à une couleur de fond jaune, qui pourrait être quantifiée [30].

4 Applications en conversion et stockage de l'énergie :

Le cœur de la batterie est l'électrolyte car il est pris en sandwich entre deux électrodes (cathode et anode) et participe à la charge et à la décharge. Bien que tous les trois composants affectent les performances globales de la cellule, l'électrolyte domine pour décider la capacité spécifique, la densité énergétique, la tension de travail : et la durée de vie de la batterie.

Divers électrolytes sont étudiés tels que les électrolytes liquides, les électrolytes de gel et les électrolytes polymères. En raison de plusieurs caractéristiques telles que le faible coût, le traitement facile et la bonne compatibilité avec les additifs, le PVC est l'un des polymères prometteurs utilisé comme électrolyte dans les systèmes de conversion et de stockage d'énergie. Il présente de bonnes propriétés mécaniques et peut former des complexes avec de nombreux sels [31].

L'utilisation d'une électrode semi-conductrice dans les cellules photo-électrochimiques est d'une grande utilité pour convertir de l'énergie solaire en électricité ou en produits redox de haute énergie. Du fait de l'instabilité de bon nombre de ce type de matériaux sous irradiation, Wrighton et ses collaborateurs ont modifié une électrode à base d'un matériau semi-conducteur par un film de polymère contenant un couple redox de sphère externe réversible. Les résultats ont montré une grande amélioration de la stabilité à long terme et de l'efficacité de l'électrode [32].

Les composés de coordination et les organométalliques sont largement utilisés comme matériaux de conversion (cellule solaire), d'économie (OLED), et de stockage d'énergie. Il a été démontré que des polymères poly-complexes à base de Schiff [M (salen)] (M = Ni, Pd, Pt) sont des matériaux prometteurs pour une utilisation comme électrode pour la conversion d'énergie photoélectrochimique et comme électrode négative (anode) dans les batteries de sodium. Les propriétés chimiques et physiques de ces matériaux à base de métaux peuvent être facilement affinées simplement en variant sa structure chimique (le centre métallique et/ou le ligand organique) afin de développer un matériel qui s'adapte à une application énergétique particulière [33].

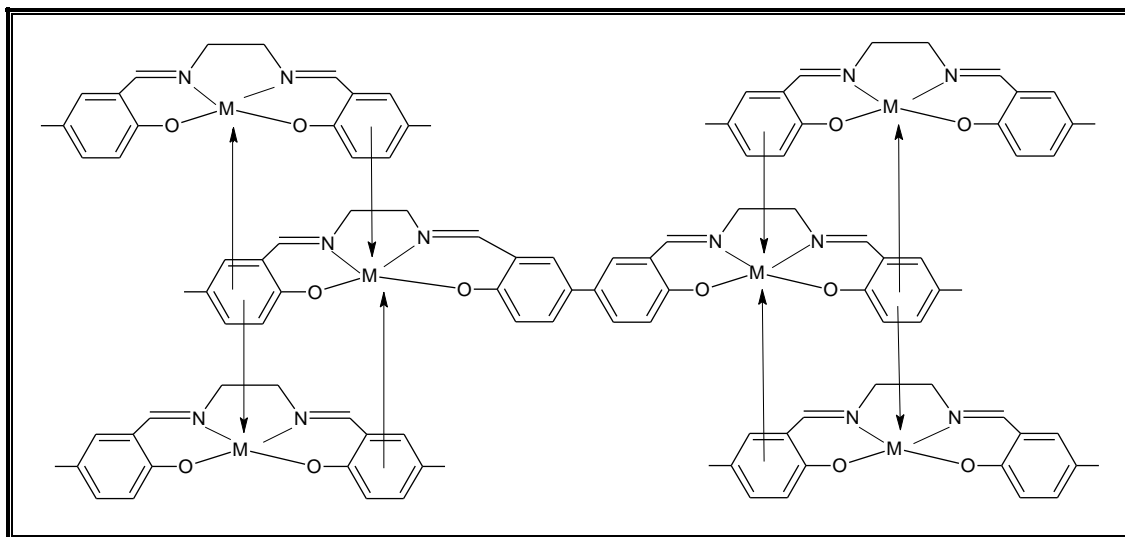


Figure V. 8. Structure des polymères poly [M (salen)] (M = Ni, Pd, Pt) [33].

Les complexes à ligands bases de Schiff de type salen sont considérés comme matériaux prometteurs pour la modification des électrodes électriques des condensateurs à double couche. L'électropolymérisation de ces derniers pour former des polymères a un certain nombre d'avantages, tels qu'une oxydation électrochimique réversible dans un large éventail de potentiels, une stabilité thermique allant jusqu'à 350°C, et une haute conductivité électronique, qui prévoit des taux de transfert dans ces polymères. Les propriétés

électrochimiques de ces polymères qui définissent leur performance dans les supercondensateurs sont influencées par le type de métal et la structure du ligand. Des polymères à base de complexes de nickel à base de Schiff type salen et salphen ont été préparés [34]. L'introduction de substituants méthoxy dans les anneaux phényles du ligand salen et différents substituants dans la diamine du ligand, provoque des changements notables dans les propriétés électrochimiques des polymères formés par les complexes de nickel correspondants, ce qui les rend plus appropriés pour l'application dans les dispositifs de stockage d'énergie, y compris les supercondensateurs. D'autres métaux de transition tels que le cobalt, le cuivre, le palladium, et le fer ont été également utilisés pour ce type d'application [35].

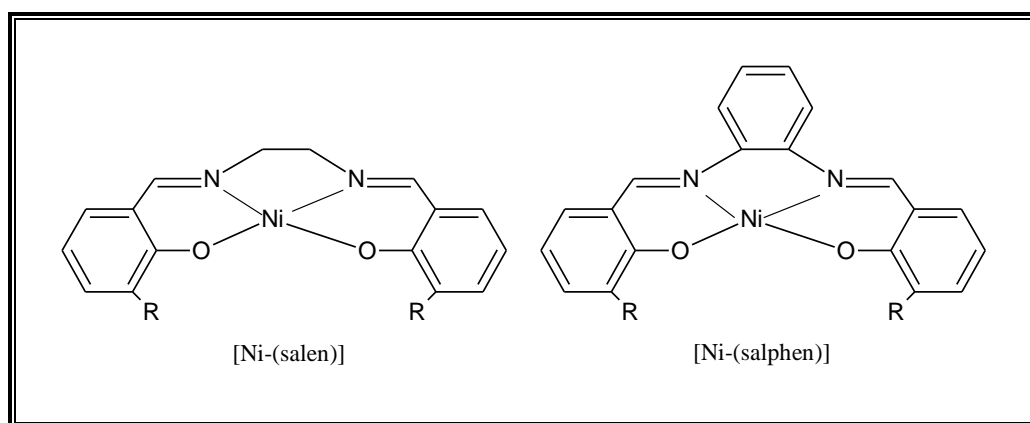


Figure V. 9. Structure du complexe de nickel à ligand base de Schiff de type salen et salphen ($R=H, OCH_3$) [34].

Bibliographie :

- [1] Dehchar C.; Electrodes chimiquement modifiées Application en électroanalyse, Editions universitaires Européennes, (2017).
- [2] Dong S., Wang Y. ; Electroanalysis, 1(2), pp.99-106, (1989).
- [3] Baronas R., Juozas K.; Sensors, 8(8), pp.4800-4820, (2008).
- [4] Faridbod F., Ganjali M. R., Dinarvand R., Norouzi P.; Sensors, 8, p.1645, (2008).
- [5] Singh A.K., Gupta V. K., Gupta B.; Analytica Chimica Acta, 585, pp.171-178, (2007).
- [6] Mashhadizadeh M. H., Sheikhshoae I., Monadi N.; Talanta, 64(4), pp.1048-1052, (2004).
- [7] Singh L. P., Bhatnagar J. M.; Talanta, 64, pp.313-319, (2004).
- [8] Mahajan R. K., Kaur I., Lobana T. S.; Talanta, 59, pp.101-105, (2003).
- [9] Jian A. K., Gupta V. K., Ganeshpur P. A., Raiisoni J. R.; Analytica Chimica Acta, 553, pp.177-184, (2005).
- [10] Bandi K. R., Singh A. K., Jain A. K., Gupta V. K.; Electroanalysis, 23(12), pp.2839-2850, (2011).
- [11] Mashhadizadeh M. H., Mostafavi A., Abadi H. A., Sheikhshoae I.; Sensors and Actuators B, 113, p.930, (2006).
- [12] Kleij A. W., Kuil M., Lutz M., Tooke D. M.; Inorganica Chimica Acta, 359, pp.1807-1814, (2006).
- [13] Ganjali M. R., Poursaberi T., Basiripour F., Niasary M. S. ; Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 370, pp.1091-1095, (2001).
- [14] Ganjali M. R., Poursaberi T., Hosseini M., Niasary M. S. ; Analytical Sciences, 18, pp.289-292, (2020).
- [15] Yilmaz H., Kocak A., Dilimulati M., Zorlu Y. ; Journal Chem. Sci., 129, pp.1559-1569, (2017).
- [16] Ardakani M. M., Dehghan M. A., Bagherzadeh M., Kargar H. ; Analytical Chemistry, 84, pp.2614-2621, (2012).
- [17] Krishnan G. R., Kajal K. S., Sreekumar K.; Monatshefte fur Chemie-Chemical Monthly, 143(4), pp.637-642, (2012).
- [18] Zoubeydi N., Ourari A., Tabchouche A., Zerouki D. ; Energy Procedia, 36, p.1002, (2013).
- [19] Cui Y., Zhang L. ; Journal of Molecular Catalysis A : Chemical, 237, p.120, (2005).
- [20] Liu J., Li Y.-O., Zheng W.-J. ; Monatshefte fur Chemie- Chemical Monthly, 140(12), (2009).
- [21] Islam S. M., Roy A. S., Mondal S. ; Monatshefte fur Chemie-Chemical Monthly, 143, pp.815-823, (2012).

- [22] Guo P., Wong K.-Y.; *Electrochemistry Communications*, 1(11), p.559, (1999).
- [23] Girvani G., Akherati A.; *Inorganic Chemistry Communications*, 28, pp.90-93, (2013).
- [24] Antony R., Tembe G. L., Ravindranathan M., Ram R. N.; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 171, pp.159-168, (2001).
- [25] Canali L., Cowan E., Deleuze H.; *Chem. Commun.*, pp.2561-2562, (1998).
- [26] Islam M., Mondal P., Mukherjee S.; *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 85, pp.460-470, (2010).
- [27] Hooda V., Gahlaut A., Kumar H.; *Sensors and Actuators B: Chemical*, 136, p.235, (2009).
- [28] Hooda V., Kumar V., Gahlaut A.; *Preparative Biochemistry and Biotechnology*, 48(10), pp.877-886, (2018).
- [29] Tinkilic N., Cubuk O., Isildak I.; *Analytica Chimica Acta*, 452, pp.29-34, (2002).
- [30] Ariffin E. Y., Tan L. L., Karim N. H., Heng L. Y. ; *Sensors*, 18, (2018).
- [31] Arya A., Sharma A. L.; *Journal of Solid State Electrochemistry*, 23(4), pp.997-1059, (2019).
- [32] Abruna H.; *Coordination Chemistry Reviews*, 86, pp.135-189, (1988).
- [33] Zhang J., Xu L., Wong W.-Y. ; *Coordination Chemistry Reviews*, 355, pp.180-198, (2018).
- [34] Alekseeva E. V., Chepurayana I. A., Malev V. V.; *Electrochimica Acta*, 225, pp.378-391, (2017).
- [35] Timonov A., Logvinov S., Pivunov D.; *United State Patent*, 7, (2008).

Conclusion générale

Conclusion générale :

Ce présent travail nous permet de conclure qu'il existe une littérature très riche et variée sur l'intérêt de la modification des électrodes et leurs diverses applications en catalyse homogène et hétérogène, particulièrement dans l'oxydation d'oléfines et dans les réactions d'époxydations. Leur stabilité et leur efficacité catalytique offrent des applications potentielles ces dernières années, ce qui fait que leur développement ne cesse de s'accroître.

Au cours de notre étude, nous avons mis le point sur la méthode de modification des électrodes par un polymère organique (PVC) sur lequel des complexes à ligands bases de Schiff ont été greffés et liés par des liaisons covalentes. Elle offre une méthode puissante pour le développement d'électrodes modifiées et présente une approche globale couplant l'électrochimie et les procédés de modification afin d'optimiser les propriétés électrocatalytiques du nouveau matériau étudié. Ces matériaux d'électrode sont beaucoup plus stables comparés à ceux préparés par les autres méthodes et présentent un nombre plus important de sites actifs sur la surface de l'électrode et une meilleure reproductibilité. En effet, cette technique présente plusieurs avantages tels que la relative facilité de mise en œuvre, l'obtention de films d'épaisseur et de structure contrôlées et reproductibles et des réactions secondaires minimales.

Résumé :

Ce travail a été initialement orienté vers une synthèse en laboratoire portant sur la conception d'une électrode modifiée contenant des complexes bases de Schiff greffés sur la matrice polymérique du PVC, et son application en électrocatalyse d'oxydation des oléfines, Les circonstances nous ont poussés à réorienter ce travail vers une recherche bibliographique sur les méthodes d'élaborations de matériaux d'électrodes. Ceci implique le passage par la synthèse de complexes à ligands base de Schiff de type salen symétriques et non-symétriques, suivie par son immobilisation sur un support organique

Mots clés : Electrode modifiée, complexes à bases de Schiff, électrocatalyse, PVC.

Abstract:

This work was initially oriented towards a laboratory synthesis relating to the design of a modified electrode containing Schiff's base complexes grafted onto the polymeric matrix of PVC, and its application in oxidation electrocatalysis of olefins. The circumstances have pushed us to reorientate this work towards a bibliographical research on the methods of elaboration of electrode materials. This involves the passage through the synthesis of symmetric and non-symmetrical complexes of salen-type Schiff base ligands, followed by its immobilization on an organic support.

Key Words: Modified electrode, Schiff base complexes, electrocatalysis, PVC.

ملخص :

هذا العمل كان موجها نحو تركيب كيميائي في المختبر يتضمن تصميم قطب كهربائي معدل يحتوي على مركبات قواعد شيف مطعمة على مصفوفة عضوية بوليميرية واستعماله في التحليل الكهربائي لأوكسدة الأوليفين. أدت الظروف إلى إعادة توجيه هذا العمل إلى دراسة نظرية حول طرق تحضير مادة القطب الكهربائي وهذا يتطلب تركيب مركبات شيف متناظرة وغير متناظرة من نوع سالين متبوعا بطعمها وتجميدها على داعم عضوي.

كلمات مفتاحية: قطب كهربائي معدل، مركبات قواعد شيف، التحليل الكهربائي، مصفوفة عضوية بوليميرية.