



Mémoire de Master

Présenté par :

- Brahmi Sabrina
- Yahia-Cherif Linda

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

Spécialité : Chimie des matériaux

Thème :

Électrodes modifiées par greffage de complexes de nickel issues de base de Schiff à pont éthylénique et aromatique sur le PVC

Soutenu le :

Devant le jury composé de :

Nom&Prénom	Département d'affiliation	Qualité
		Président
M ^r BERKANI Madjid	Chimie	Examineur
M ^r BOUROUINA Mustapha	Chimie	Examineur
M ^r ZIDANE Youcef	Chimie	Encadrant

Remerciement

On tient tout d'abord à remercier à mon DIEU qui nous a aidés et nous a donné la force afin d'accomplir ce modeste travail.

Enfin, nous remercions du fond du cœur, et ne remercierons jamais assez, nos parents pour leur soutien inconditionnel et leur amour.

Ce travail a été réalisé au laboratoire de génie des procédés Faculté des Sciences exacte Université « Abderrahmane Mira de Béjaïa »

On tient à adresser nos plus chaleureux remerciements à Mr y. Zidane pour son encadrement, en me faisant bénéficier de ses connaissances, aussi membre de jurys

On désire aussi remercier tous le personnel du laboratoire de génie des procédés Mme Sifaoui, Hamida, Kahina et Hakima.

Nos remerciements vont particulièrement à nos familles qui a su nous soutenir, aider et surtout encourager, nos remerciements les plus vifs s'adressent aussi à toutes les personnes qui n'ont aidés de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.

DÉDICACES

*Grâce à Dieu tout puissant, je dédie ce modeste
Travail à toutes les personnes qui m'ont aidé de près
Ou de loin à la réalisation de ce mémoire de master*

Plus particulièrement :

*À mes très chers parents, tout mon respect et
Affection en témoignage de leur soutien, sacrifice,
Patience, ainsi que pour leurs conseils et orientations
Dans ma vie.*

À mon très cher frère Amine.

À ma très chère sœur Sara.

À toute ma famille.

Mes cousins, mes cousines, mes tantes et chér oncle.

À la pensée de mes grands-parent Rachid et Malika.

Et mes chér grands-parents Brahem et Farida.

À tous mes enseignants.

À tout la promotion Master « chimie »

2020/2021

*À tous ceux qui me sont chers et à ceux qui ont contribué à ma
formation.*

Linda.

DÉDICAIRES

*Grâce à Dieu tout puissant, je dédie ce modeste
Travail à toutes les personnes qui m'ont aidé de près
Ou de loin à la réalisation de ce mémoire de master*

Plus particulièrement :

*À mes très chers parents, tout mon respect et
Affection en témoignage de leur soutien, sacrifice,
Patience, ainsi que pour leurs conseils et orientations*

Dans ma vie.

À mes très chers frères, Samir, Youcef, Saïd.

À toute ma famille.

Mes cousins, mes cousines, mes tentes et chér oncle.

À la pensée de mes grands parents

À tous mes enseignants.

À tout la promotion Master « chimie »

2020/2021

*À tous ceux qui me sont chers et à ceux qui ont contribué à ma
formation.*

Sabrina.

Liste Des Abréviations :

- ❖ **EM**: Electrode modifié.
- ❖ **EPC**: Electrode à pâte de carbone.
- ❖ **ECM**: Electrode chimiquement modifiée.
- ❖ **Ipa**: Courant de pic anodique.
- ❖ **Ipc**: Courant de pic cathodique.
- ❖ **Epa**: potentiel de pic anodique.
- ❖ **Epc**: potentiel de pic cathodique.
- ❖ **Epa/2** : potentiels à mi-hauteur de pic anodique.
- ❖ **Epc/2** : potentiels à mi-hauteur de pic cathodique.
- ❖ **ΔE_p** : différence de potentiel entre Epa et Epc.
- ❖ **Co**: Cobalt.
- ❖ **Fe**: Fer.
- ❖ **Ni**: Nickel.
- ❖ **Zn** : zinc.
- ❖ **Mn** : manganèse.
- ❖ **Cu** : cuivre.
- ❖ **Cd** : cadmium.
- ❖ **NPHSA** : Nitrophénylazo-hexylamine salicyladimine
- ❖ **DO** : degré d'oxydation. Nitrophénylazo-hexylamine salicyladimine.
- ❖ **NC** : nombre de coordination.
- ❖ **PVC** : Polychlorure de vinyle.
- ❖ **UV-Visible** : Ultraviolet-Visible.
- ❖ **IR** : infrarouge.
- ❖ **CV** : voltampérométrie cyclique.
- ❖ **g** : Gramme.
- ❖ **mol** : Mole.
- ❖ **M** : Métal.
- ❖ **°C** : Degrés Celsius.
- ❖ **T°** : Température.
- ❖ **L** : Ligand.
- ❖ **T** : Transmittance.
- ❖ **I₀** : Intensité de la lumière.
- ❖ **I** : Intensité de la lumière transmise.
- ❖ **A** : Absorbance.
- ❖ **ϵ** : Coefficient de l'absorption molaire.
- ❖ **C** : Concentration molaire.
- ❖ **THF** : tétrahydrofurane.
- ❖ **EDA** : éthylènediamine.
- ❖ **ALD** : aldéhyde.
- ❖ **NiCl₂.6H₂O** : chlorure de nickel hexahydraté.
- ❖ **Ni(OAc)₂.4H₂O** : acétate de nickel tétrahydraté.
- ❖ **MeOH** : Méthanol.

- ❖ **EtOH** : éthanol.
- ❖ **HCL** : acéde chlorédrique.

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1. Préparation d'électrodes chimiquement modifiée

Figure I.2. Structure du ligand NPHSA

Chapitre II

Figure II.1 : Structure générale d'une base de Schiff.

Figure II.2 : Réaction générale de la formation d'une base de Schiff

Figure II.3 : Réaction réversible de formation d'une base de Schiff

Figure II.4 : Base de Schiff monodentate

Figure II.5 : Base de Schiff bidentate NN donneurs.

Figure II.6 : Base de Schiff bidentate NO donneurs

Figure II.7 : Base de Schiff tridentate (ONO donneurs)

Figure II.8 : Base de Schiff tridentate (NON donneurs)

Figure II.9 : Base de Schiff tétradentate (NNOO donneurs)

Figure II.10: Base de Schiff tétradentate (NNNO donneurs)

Figure II.11: Représentation de quelque complexe (mon, bi, tri –métallique)

Chapitre III

Figure III.1 : Le spectre électromagnétique de l'UV-visible.

Figure III. 2. : Représentation d'une transition électronique suite à l'absorption d'un photon.

Figure III. 3: représentation des différents types de source lumineuse (Lampe deutérium, Lampe tungstène et Lampe à décharge xénon)

Figure III.4: Monochromateur à réseau.

Figure III.5: Le spectre électromagnétique de l'infrarouge.

Figure III.6: Variation du potentiel appliqué à la cellule en fonction du temps.

Figure III.7: Allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs

Figure III.8: Cellules électrochimiques

Figure III.9 : Les électrodes utilisées

Figure III.10 : Le fusiomètre

Figure III.11 : Tube capillaire pour mesurer le point de fusion

Chapitre IV

Figure IV.1: Montage à reflux utilisé

Figure IV.2: film de pvc pur

Figure IV.3 : la polisseuse

Figure IV.4: électrode sous loupe avant polissage

Figure IV.5 : polissage de l'électrode

Figure IV.6 : papier abrasifs

Figure IV.7 : Spectre IR du greffage d'EDA sur le pvc

Figure IV.8 : Spectre IR du ligand A

Figure IV.9 : Spectre IR du greffage d'Orthophénylènediamine sur le pvc

Figure IV.10 : Spectre IR du ligand B

Figure IV.11 : Spectre UV-visible du ligand A

Figure IV.12 : Spectre UV-visible du ligand B

Figure IV.13 : Spectre IR du complexe [ligand A-NiCl₂.6H₂O]

Figure IV.14 : Spectre IR du complexe [ligand A-Ni(OAc)₂. 4 H₂O]

Figure IV.15 : Spectre IR du complexe [ligand B-NiCl₂.6H₂O]

Figure IV.16 : Spectre IR du complexe [ligand B-Ni(OAc)₂. 4 H₂O]

Figure IV.17 : Spectre UV-visible du complexe [ligand A-NiCl₂.6H₂O]

Figure IV.18 : Spectre UV-visible du complexe [ligand A-Ni(OAc)₂. 4 H₂O]

Figure IV.19 : Spectre UV-visible du complexe [ligand B-NiCl₂.6H₂O]

Figure IV.20 : Spectre UV-visible du complexe [ligand B-Ni(OAc)₂. 4 H₂O]

Figure IV.21 : Spectre IR du ligand A

Figure IV.22 : Spectre IR du ligand B

Figure IV.23 : Spectre IR du complexe [ligand A-NiCl₂.6H₂O]

Figure IV.24 : Spectre IR du complexe [ligand B-NiCl₂.6H₂O]

Figure IV.25 : Spectre UV-visible du ligand A

Figure IV.26 : Spectre UV-visible du ligand B

Figure IV.27 : Spectre UV-visible du complexe [ligand A-NiCl₂.6H₂O]

Figure IV.28 : Spectre UV-visible du complexe [ligand A-NiCl₂.6H₂O]

Figure IV.29 : les voltamogramme des différentes solutions (Na₂SO₄, KCl, Acetonitrile+TBAP et solution tampon)

Figure IV.31 : voltagramme du PVC pure

Figure IV.32 : voltagramme de PVC + EDA

Figure IV.33 : voltagramme de ligand A

Figure IV.34 : voltagramme de Complexe [Ligand A-NiCl₂.6H₂O]

Liste des schémas

Chapitre III :

Schéma 1 : Représentation schématique du circuit électronique d'un potentiostat

Chapitre IV :

Schéma 1 : représentation de la 1^{er} étape de formation de ligand A

Schéma 2 : représentation de la 2^{ème} étape de formation de ligand A

Schéma 3 : représentation de la 1^{er} étape de formation de ligand B

Schéma 4 : représentation de la 2^{ème} étape de formation de ligand B

Schéma 5 : mécanisme de formation de complexe [ligand A- $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$]

Schéma 6 : mécanisme de formation de complexe [ligand A- $\text{Ni}(\text{OAC})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$]

Schéma 7 : mécanisme de formation de complexe [ligand B- $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$]

Schéma 8 : mécanisme de formation de complexe [ligand B- $\text{Ni}(\text{OAC})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$]

Schéma 9 : réaction simplifiée de formation de ligand A

Schéma 10 : réaction simplifiée de formation de ligand B

Schéma 11 : mécanisme de formation de complexe [ligand A- $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$]

Schéma 12 : mécanisme de formation de complexe [ligand B- $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$]

Liste des tableaux

Tableau II .1 : Tableau périodique représente les métaux de transition.

Tableau IV.1 : résumé de la synthèse avec pvc

Tableau IV.2 : résumé de la synthèse sans pvc

Tableau IV. 3 : des solvants, réactifs et matériels utilisés

Tableau IV.4 : quantité et concentration des réactifs de la solution Tampon phosphate salin

Tableau IV.5 : Bandes d'absorption des ligands

Tableau IV.6 : Principales bandes IR des complexes de ligand A

Tableau IV.7 : Principales bandes IR des complexes de ligand B

Tableau IV.8 : Bandes d'absorption UV-visible des complexes

Tableau IV.9 : Principales bandes IR des ligands et de leurs complexes sans pvc

Tableau IV.10 : Bandes d'absorption UV-visible des ligands et complexes sans pvc

Tableau IV.11 : Caractérisation physique des ligands et complexes

Sommaire

Introduction générale	1
Références bibliographique	3

Chapitre I : Synthèse bibliographique sur les électrodes modifiées

I. Introduction.....	4
II. Historique	5
III. Généralité sur les électrodes modifiées	6
VI. Les différents types d'électrodes chimiquement modifiées	6
VI.1. Les électrodes à pâte de carbone chimiquement modifiées.....	6
VI.2. Les électrodes modifiées par dépôt de ligands.....	7
VI.3. Les électrodes solides chimiquement modifiées par un film polymérique.....	7
VI.4 Généralité sur les électrodes à pate de carbone chimiquement modifie (Epcs)	8
V. Caractérisation des électrodes modifiées	8
VI. Application des électrodes à pâte de carbone(EPCs)	8
Références bibliographiques	10

Chapitre II : Généralités sur les ligands base de Schiff et leurs complexes métalliques

I. Introduction	12
II. Rappel historiques	12
III. Définitions.....	12
III .1 . Les ligands.....	12
III.2. Bases de Schiff.....	13
III.2.1 . Ligands bases de Schiff	14
III.2.2 . Classification des ligands bases de Schiff	14
III. 2.3. Propriétés spectroscopique des bases de Schiff	17
III.2.4 . Application des ligands bases de Schiff	17
III.2.4.a. Le domaine chimique	17

III.2.4.b. Domaines de technologie (la pharmacologie, la médecine et la biologie)	17
III.2.4.c. le domaine de la chimie analytique	17
III.2.4.d. l'oxydation catalytique des hydrocarbures.....	17
IV. Les métaux de transition	18
IV.1 .Les métaux du bloc d.....	19
IV.2. Caractérisation du métal de transition dans les complexes.....	19
V. Généralité sur les complexes	19
V.1 .Définition d'un complexe	19
V.2. Classification des complexes	20
V.3. Application des complexes	20
V.3.a .En analyse	20
V.3.b. En catalyse	20
V.3.c. En biologie	20
Références bibliographiques	21

Chapitre III : Description des méthodes d'analyses et les produits utilisés

I. Introduction.....	23
II. Les solvants et les réactifs utilisés	23
II.1. Les solvants	23
II.2. Les réactifs	23
III. Les méthodes spectroscopiques.....	23
III.1. La spectroscopie ultraviolette	23
III.1.a. Définition	23
III.1.b. Principe et appareillage	24
III.1.c. Application de la spectrométrie UV-visible	26
III.1.d. Les avantages de la spectroscopie UV-visible	26
III.2. La spectroscopie infrarouge	26
III.2.a. Définition	27
III.2.b. Principe et appareillage	27
III.2.c. Application de la spectroscopie IR	28
III.2.d. les avantages de l'analyse par IR	28
IV. Les méthodes électrochimiques	28
IV.1. La voltampérométrie cyclique	28
IV.1.a. Définition	28
IV.1.b. Principe et appareillage	29
IV.1.c. Avantage de la voltampérométrie cyclique	32
IV.2. Le point de fusion	33
IV.2.a. principe et appareillage	33
Références bibliographiques.....	34

Chapitre IV : Partie expérimentale

Partie I : synthèse des ligands bases de Schiff et leurs complexes métallique

I.	Introduction.....	36
II.	Matériel et montage utilisés	36
III.	Synthèse en présence de PVC.....	37
III.1.	Préparation du film de PVC pur	37
III.2.	Synthèse des ligands.....	38
III.2.1.	Mode opératoire commun à toutes les synthèses.....	38
III.2.1.a.	ligands A : le composé aminé utilisé est l'éthylènediamine (C ₂ H ₈ N ₂).....	38
III.2.1.b.	ligands B : composé aminé aromatique Orthophénylènediamine (C ₆ H ₈ N ₂).....	40
III.3.	Synthèses des complexes.....	41
III.3.1.	Synthèses des complexes du ligand A.....	41
III.3.1.a.	complexe [ligand A- NiCl ₂ ·6H ₂ O]	41
III.3.1.b.	complexe [ligand A- Ni(OAc) ₂ ·4H ₂ O]	42
III.3.2.	Synthèses des complexes de ligands B.....	43
III.3.2.a.	complexe [ligand B- NiCl ₂ ·6H ₂ O].....	43
III.3.2.b.	complexe [ligand B-Ni(OAc) ₂ ·4H ₂ O]	43
IV.	Synthèse sans pvc.....	44
IV.1.	Synthèse des ligands.....	44
IV.1.1.	Mode opératoire commun aux ligands.....	44
IV.1.1.a.	ligands A : le composé aminé utilisé est l'éthylènediamine (C ₂ H ₈ N ₂).....	44
IV.1.1.b.	ligands B : composé aminé aromatique ortho phénylène diamine (C ₆ H ₈ N ₂).....	45
IV.2.	Synthèse des complexes	45
IV.2.1.	Mode opératoire commun.....	45

Partie II : Etude électrochimique sur les électrodes modifiées :

I.	Introduction.....	48
II.	Solvants, réactifs et matériels utilisés	48
III.	Traitement de surface d'une électrode.....	48
III.1.	Le polissage	48
III.1.a.	Principe de la méthode.....	50
III.2.	Nettoyage manuelle.....	50
III.2.a.	Principe de la méthode.....	50
IV.	Préparation des solutions	51
IV.1.	Solutions aqueuses.....	51
IV.1.a.	Préparation de la solution de Na ₂ SO ₄ , 0.2M.....	51
IV.1.b.	Préparation de la solution de KCl, 0.2M	51
IV.1.c.	Préparation de la solution Tampon phosphate salin.....	51
IV.2.	Solution organique	52
IV.2.a.	Acétonitrile + sel (TBAP) 0.1M	52

V. Préparation de l'électrode pâte de carbone vitreux modifiée	52
--	----

Partie III: Résultats et discussion

I. Introduction	53
II. Caractérisation des ligands.....	53
II.1. Les ligands en présence de pvc.....	53
II.1.1. La spectroscopie IR	53
II.1.1.a. Ligands A.....	53
II.1.1.b .Ligands B	54
II.1.2. La spectroscopie UV-visible.....	56
II.2. Les complexes en présence de pvc.....	56
II.2.1. La spectroscopie IR	56
II.2.1.a. complexes des ligands A	56
II.2.1.b .complexes des ligands B.....	58
II.2.2. La spectroscopie UV-visible.....	60
II.3 .Les ligands et complexes sans pvc.....	61
II.3.1. La spectroscopie IR	61
II.3.2. La spectroscopie UV-visible	64
III. Caractérisation physique des ligands et complexes	65
III.1. point de fusion	65
IV. Caractérisation par le voltamètre cyclique	65
Conclusion.....	69

Annexe



Introduction générale

Introduction générale

La complexation des ions métalliques par des molécules organiques, telles que les bases de Schiff a fait l'objet de plusieurs recherches. Pour rappel, les bases de Schiff sont des composés contenant le groupe azométhine ($-\text{HC}=\text{N}-$) et sont produites de la condensation des cétones ou des aldéhydes avec des amines primaires. Ces ligands et leurs complexes 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.

Toutes ces caractéristiques confèrent aux bases de Schiff ainsi qu'à leurs complexes correspondant de nombreuses applications dans des domaines aussi variés que celui de la Chimie (organique, analytique, catalyse...), de la biologie (pour leurs propriétés antibactériens, antifongiques...), de la pharmacie (pour leurs propriétés anti tumorales), et de l'électronique (pour leurs propriétés optiques, luminescentes...).

En catalyse homogène, certains complexes des ligands base de Schiff (notamment de manganèse) se sont avérés être de bons catalyseurs pour les réactions d'époxydation des oléfines (exemple du catalyseur de Jacobsen [1]). En catalyse hétérogène, beaucoup de travaux sont réalisés en raison des avantages que présente cette technique, essentiellement sur le plan expérimental (problèmes filtration et séparation des produits).

Dans ce contexte, l'électrochimie constitue un outil incontournable pour les études électrocatalytiques des complexes de bases de Schiff. Ceci peut se faire à travers la conception des électrodes modifiées, qui sont des électrodes ayant subi un dépôt d'une substance à sa leur surface.

Notre travail consiste à synthétiser deux bases de Schiff issus d'une amine linéaire et d'une amine cyclique aromatique) et leurs complexes de nickel, qui seront ensuite greffés sur le PVC afin d'élaborer des électrodes modifiées. Ces dernières seront étudiées par voltampérométrie cyclique.

Le présent manuscrit est subdivisé en quatre chapitres. Dans le premier, on présente des généralités sur les électrodes modifiées et leurs différents types notamment l'électrode à pâte de carbone ainsi que leurs applications dans divers domaines. Le deuxième chapitre est consacré aux ligands bases de Schiff et leurs complexes métalliques. La description des

différentes méthodes d'analyse est décrite dans le troisième chapitre. Enfin, les résultats obtenus sont consignés dans le quatrième chapitre.

Références bibliographiques :

[1] Jacobsen E. N., Zhang W., Muci A. R., Ecker J. R. et Deng L.; J. Am. Chem. Soc., 113, pp. 7063-7064 (1991).



Chapitre I

Synthèse bibliographique sur les électrodes modifiées

I. Introduction :

La recherche sur les électrodes chimiquement modifiées est d'environ quatre Des décennies de Lane, Hubbard, Miller et d'autres. Utilise ces électrodes modifiées on tant qu'outil complet, il a pris un essor considérable au cours des deux dernières décennies Après avoir connu une importante promotion, notamment dans le domaine de l'électrocatalyse. Les avantages de l'utilisation de ces matériaux d'électrodes communément appelés électrodes modifiées Rated (EM) offre la possibilité d'une catalyse hétérogène, permettant l'utilisation de la faible concentration en catalyseur favorise la séparation des produits de réaction et le catalyseur lui-même. Cela a pour effet de prolonger considérablement la durée de vie favoriser le catalyseur en éliminant l'interaction entre les espèces oxydantes (augmentation du renouvellement), conduire à une réaction de dégradation oxydative, raccourcissant considérablement la durée de vie du catalyseur, notamment en catalyse homogène.

Les matériaux d'électrode couramment utilisés comprennent le carbone, dont les travaux de recherche ont été initiés par Adams [1] en 1958. Ce travail utilise ce type de matériau d'électrode pour une variété d'Analyse, catalyse, électrocatalyse, biocapteur et autres domaines d'application en électrochimie etc.... Ces dernières années, la recherche sur de nouveaux systèmes catalytiques a été causé par des réactions d'oxydation ou de réduction chimiques ou électrochimiques L'inquiétude de nombreux chercheurs. Dans ces travaux, on peut se référer à ceux qui ont été investi, d'une oxydation des alcools aliphatiques ou aromatiques [2] Beaucoup de choses sur modification d'électrode visant à oxyder l'éthanol. Parmi eux, on peut citer électrodes modifiées par différents complexes de métaux de transition. Ces matériaux l'électrode présente des propriétés électro catalytiques intéressantes pour l'électroxydation Éthanol.

L'électrochimie est une discipline scientifique qui étudie les phénomènes chimiques couplés à l'échange mutuel d'électrons. Il comprend toutes les technologies et technologie résultant de la relation entre la chimie et l'électricité, comme c'est le cas dans la recherche corrosion, batteries, galvanoplastie et électrolyse.

Les systèmes électrochimiques sont généralement constitués de deux conducteurs Les électrons (métal, carbone, semi-conducteur, etc.) sont appelés électrodes et sont en contact les uns avec les autres avec conducteur ionique (électrolyte liquide ou gel, sel fondu, membrane échangeuse les ions...) sont appelés milieux électrolytiques, en présence de composés redox actifs (réactifs).

Dans ce cas, nous nous intéressons à la promotion immobilière et à la recherche Électrochimie de l'électrode composite en pâte de carbone modifiée EPC Nouveau catalyseur.

II. HISTORIQUE :

Le concept d'électrodes chimiquement modifiées est né au milieu des années 1970. La première électrode modifiée a été préparée par Lane et Hubbard [3] en adsorbant des dérivés d'éthylène sur des électrodes de platine. Miller a terminé ce travail en 1975 [4], lorsqu'il a pu fonctionnaliser la surface de l'électrode en oxyde d'étain SnO₂ avec des ligands imine, pyridine et éthylène diamine.

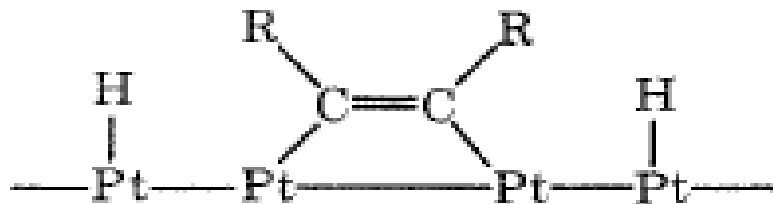


Schéma 1 : Schéma des premières électrodes modifiées par chimisorption de composés oléfiniques [5]

Parallèlement, Murray a développé un procédé de silanisation qui permet d'ancrer la monocouche en formant une liaison covalente entre l'oxyde de surface et l'espèce à immobiliser pour éliminer le réactif à la surface de l'électrode [6].

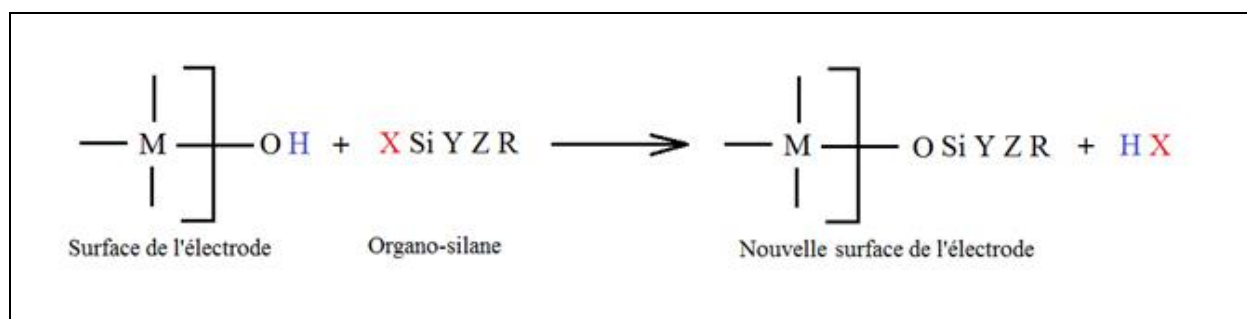


Schéma 2 : Silanisation de la surface d'une électrode [7]

Depuis 1980, les recherches se sont principalement concentrées sur la préparation d'électrodes, qui ne sont plus déposées sous forme d'une seule couche, mais sous forme de couches multiples, c'est-à-dire qu'un film polymère est déposé à la surface de l'électrode [8-15].

III. Généralité Sur les électrodes modifiées :

Le contrôle des propriétés physiques et chimiques de l'interface électrode/électrolyte peut améliorer, voire, contrôler la réactivité et la sélectivité de la réaction électrochimique. Ce contrôle se fait notamment par modification de l'électrode, en fixant de manière irréversible des substances chimiques à sa surface. Cette modification de l'électrode permet d'obtenir les propriétés chimiques et électrochimiques du système fixe (molécule unique, assemblage moléculaire, matériaux polymères, matériaux hybrides organique et inorganique, etc.).

Le terme général d'électrodes chimiquement modifiées (ECM) fait référence à toute substances chimiques aux propriétés spécifiques (groupes redox, catalyseurs, photo sensibilisateurs, complexant, colorants, etc.) sont volontairement fixés [16].

L'électrode modifiée est un matériau d'électrode dans sur laquelle on dépose une substance à sa surface. Cette substance confère à cette nouvelle électrode toutes les caractéristiques : Chimie, physique et optique (électrochimie, catalyse, photochimie Etc....) l'espèce adsorbée ou fixée à sa surface, entraînant Électrode modifiée.

Notre choix est un complexe base de Schiff, complexe pour les métaux contenant des transitions d'entités pyridine et pyrrole (Fe, Ni, Co) ce sont des polymères conducteur avec des caractéristiques importantes dans le domaine des électrodes. La modification et les propriétés physiques et chimiques de Fe, Co et Ni permettent notamment dans le domaine de l'électro catalyse, par exemple l'oxydation électro catalytique de l'éthanol.

IV. Les différents types d'électrodes chimiquement modifiées :

IV.1 Les électrodes à pâte de carbone chimiquement modifiées

L'électrode en pâte de carbone (EPC) est un exemple d'électrode composite, fabriqué à partir d'un mélange de plusieurs composés. La méthode a été décrite par Adams d'abord [1].les EPC sont préparés en mélangeant de la poudre de carbone avec un liant approprié tel que de la paraffine liquide ou de la graisse de silicone. La pâte mélangée est ensuite mise en forme dans un corps d'électrode, tel qu'une seringue en plastique ou un tube en verre. Cette dernière est obtenue en ajoutant un réactif chimique au mélange [17,18].

La surface d'une telle électrode peut être renouvelée par essuyage léger.

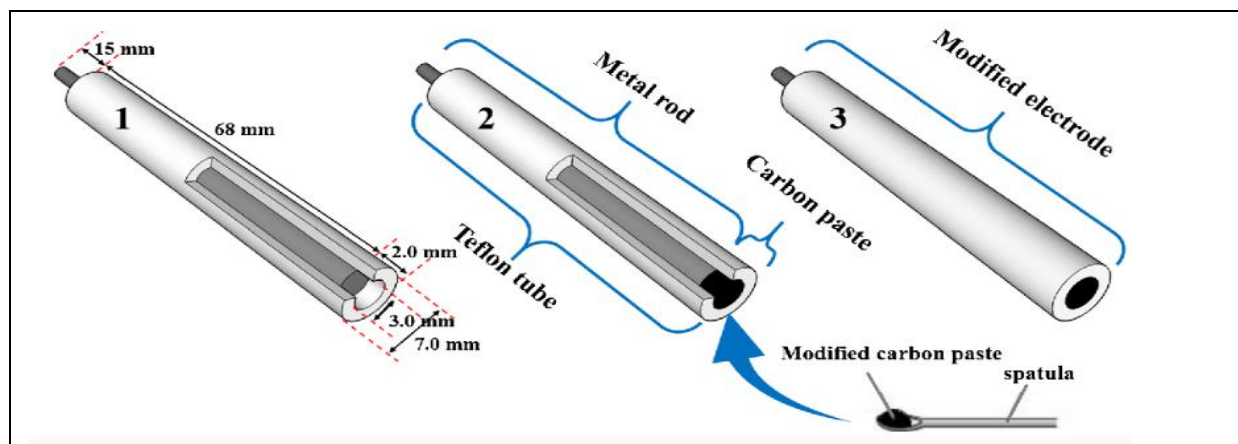


Figure I.1. Préparation d'électrodes chimiquement modifiée

IV.2 Les électrodes modifiées par dépôt de ligands :

Une méthode simple pour fonctionnaliser des électrodes consiste à déposer à leur surface des ligands ayant une bonne affinité pour l'analyte, Dans la plupart des exemples décrits dans la littérature, cette fonctionnalisation se fait par une alternance de phases de dépôt et de séchage de solutions ou de suspensions de ligands sur la surface des électrodes.

Des électrodes fonctionnalisées sont ainsi très simplement et très rapidement obtenues. Parmi les nombreux exemples décrits dans la littérature, on peut citer Honeychurch et ses collaborateurs qui ont appliqué cette méthode sur des électrodes de carbone de type sérigraphie avec divers ligands.

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 préparés par Mashhadizadeh et al, cette électrode est utilisée dans le titrage potentiométrique [18, 19].

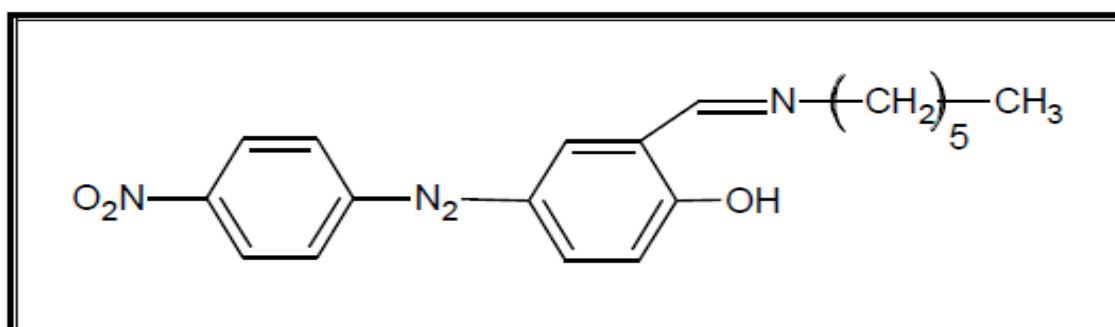


Figure I.2. Structure du ligand NPHSA

IV.3 Les électrodes solides chimiquement modifiées par un film polymérique

La modification de l'électrode solide avec un film polymère peut former de multiples couches de matière active à sa surface. Généralement, les polymères utilisés pour la

modification chimique des électrodes sont des groupes électrochimiquement ou chimiquement actifs, tels que des sites redox ou chélatants [20].

IV.4 Généralité Sur les électrodes pâte de carbone chimiquement modifiées (Epc) :

Parmi les électrodes modifiées les plus couramment utilisées, l'électrode à pâte de carbone est apparue dès 1958, et a été développée par R.N. Adam [21].

Le schéma conventionnel de la conception d'une électrode à pâte de carbone passe par la préparation d'un mélange pâteux constitué de poudre de graphite, de la substance active à étudier et d'un liant organique. Les paramètres tels que : le rapport graphite/substance/liant, granulométrie du graphite, traitement de surface des électrodes et mode de renouvellement sont déterminants pour l'optimisation des résultats attendus [22-23].

V. Caractérisation des électrodes modifiées :

Pour la caractérisation des électrodes modifiées, la méthode la plus simple est l'analyse électrochimique notamment par la voltampérométrie cyclique, ou la chronoampérométrie, Il est facile d'interpréter les voltomogrammes cyclique d'un point de vue qualitatif [24].

VI. Application des électrodes à pâte de carbone(EPC) :

Le développement et l'application des EPC ont suscité l'attention considérable ces dernières années à cause de leur beaucoup d'avantages, tels que la fabrication facile, la facilité de régénération, le non-poison, le bas prix, la fenêtre potentielle opérationnelle plus large, la surface renouvelable, la stabilité dans divers dissolvants et la longue de vie durée [25].

Les EPCs sont largement répandus dans le domaine de la voltammétrie [26,27], l'ampèremètre [28,29], et dans le potentiomètre [30,31], Ces dernière années, les EPCs sont utilisées pour la quantification et la qualification voltammétrie des diverses espèces organiques et inorganiques. Ces électrodes sont aussi utilisées pour étudier la réactivité chimique des agents modificateurs en électroanalyse [32] (dosage, détection des ions métallique etc....), et en électrocatalyse [33] (étude des mécanismes d'oxydoréduction) Aussi, elles permettent la réalisation d'électrodes indicatrices à pâte de carbone ou la fabrication des piles haute capacité [34], notamment les piles à combustible.

De nombreuses revues ont montré les progrès réalisés dans le développement des EPC ces dernières années, et nous décrirons parmi elles quelques exemples :

- L'oxydation électrocatalytique et la détection des ions nitrites sur une électrode à pâte de carbone chimiquement modifiée avec le complexe base de Schiff Nbis (salicylaldéhyde)-4-méthyl-1, é-phénylénédiimino-oxovanadium(IV) (VO(Salen)) a été Étudié par M.A. Kamyabi et coll. [35].
- Des applications potentielles des électrodes à pâte de carbone sont effectuées sur

L'oxydation électrocatalytique du méthanol, à cet égard, beaucoup d'intérêt existe dans le développement des matériaux capable pour l'oxydation électrocatalytique du méthanol qui est employé comme carburant dans les piles à combustible. R.Ojani et Coll. [36] ont réalisé l'oxydation électrocatalytique du méthanol sur une électrode à pâte de carbone modifiée par des ions de nickel dispersé dans le film de poly (1,5-Diaminonaphthalène).

Références bibliographiques :

- [1] Adams R. N.; *Anal. Chem*, 30 (1576) 1958.
- [2] M. Revenga-Parra, T. Garcia, E. Lorenzo, F. Pariente ; *Sensors and Actuators B* 130 (2008) 730-738.
- [3] R. F Lane.et A. T. Hubbard; *The Journal of physical chemistry*, 11,1p.140 (1973).
- [4] WeirL Moses R.P., et Murray R.W.; *Analytical chemistry*, 12, P .1882, (1975).
- [5] Lane RF, Hubbard AT. Electrochemistry of chemisorbed molecules. I. Reactants connected to electrodes througholefinic substituents *Journal of Physical Chemistry*. 77: 1401-1410 (1973).
- [6] Finklea H.O., et murray R, W.; *The journal of physical chemistry*, 3, p.353, (1979).
- [7] Moses P. R., Wier L. et Murray R. W; *Anal. Chem.*, 47, p. 1882 (1975).
- [8] Merzand. A, Allen J. Bard ; *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 10, 3222–3223 (1978).
- [9] B. F. Watkins, J. R. Behling, E. Kariv, and L. L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 3549 (1975).
- [10] R. J. Lenhard and R. W. Murray, *J. Electroanal. Chem.*, 78, 195 (1977).
- [11] M. Fujihira, A. Tamura, and T. Osa. *Chem. Lett*. 361 (1977).
- [12] G. J. Leigh, C. J. Picket, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1797 (1977).
- [13] A. Diaz, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 5838 (1977).
- [14] L. Horner and W. Brich, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 1354 (1977).
- [15] R. F. Lane and A. T. Hubbard, *J. Chem. Phys.*, 77, 1401, 141 1.
- [16] J. L. Anderson, L. A. Coury., Jr. ET J. Leddy, *Dynamic Electrochemistry: Methodology and Application*. *Anal. Chem*, 70 519-89.
- [17] K. Ravichandran et R. P. Baldwin, Phenylenediamine-containing chemically modified Carbonpaste electrodes as catalytic voltammetric sensors. *Anal. Chem.*, 55 (1983) 1586-91.
- [18] T. Kuwana etW. G. French, Éléctroxydation or reduction of organic compound in Aqueous solutions by using carbon paste electrode. *Anal. Chem.*, 36 (1964) 241-2.
- [19] Mashhadizadeh M.H., Taheri E.P.et Sheikhshoae I. *Talanta*, 72, p.1092, (2007).

- [20] Fakhari A.R., Raji T.A, et Nacimi H. ; Sensors and Actuators B, 104, p, 317, (2005).
- [21] L. M. Goldenberg, M. R. Bryce et M. C. Petty, Chemosensor devices: voltammetric Molecular recognition at solid interfaces. J. Mat. Chem., 9 (1999) 1957-74.
- [22] R. N. Adams, Anal. Chem. 30, 1958, 1576.
- [23] T. Kuwana et W. G. French, Électroxydation or reduction of organic compound in Aqueous solutions by using carbon paste electrode. Anal. Chem., 36 (1964) 241-2.
- [24] E. Steckhan, Topics in Current Chemistry, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 152 (1990) 60.
- [25] M. A. Kamyabi, et F. Aghajanloo; J. Electroanal. Cham, 614 (2008) 157-165.
- [26] B. Rezaei, M. Ghiaci, M. E; Sedaghat; Sens. and Act., B 131 (2008) 439-447.
- [27] M. Aklilu, M. Tessema, et M. Redi-ABshiro ; Talanta, 229(1990) 63-70.
- [28] S.A. Wring, J. P. Hart, B. P. Birch; Anal. Chim. Acta, 229 (1990) 63-70.
- [29] B. Nalini, et S. S. Narayanan, Electroanalyses, 10 (1998) 779-183.
- [30] A. Abbas pour, et S. M. M. Moosavi ; Talanta, 56 (2002) 91-96.
- [31] H. M. Abu-Shawish, et S. M. Saadeh; J. Anal. Scie. And Spec., 52, (2007) 225-232.
- [32] A. Abbas pour, M. Asadi, A. Ghaffarinejad, et E. Safaei ; Talanta, 66 (2005) 931-936.
- [33] R. Ojani, J. B. Raoof, S. R. H. Zavvarmahalleh; Electr. Acta, 53 (2008) 2402-2407.
- [34] M. Diaw ; Thèse Doctorat, Université Paris VI, (1990).
- [35] M. A. Kamyabi, et F. Aghajanloo ; J. Electroanal. Cham., 614 (2008) 157-165.
- [36] R. Ojani, J. B. Raoof, S. R. H. Zavvarmahalleh; Electr. Acta, 53 (2008) 2402-2407.

A decorative scroll frame with a black outline and rounded corners. The top-left and top-right corners are rolled up, and the left side is also rolled up, creating a scroll effect. The text is centered within the frame.

Chapitre II

Généralités sur les ligands base de Schiff et leurs complexes métalliques

I. Introduction :

La chimie des complexes a fait l'objet de nombreuses études. Parmi eux, ceux qui complexent les molécules organiques pour former des ions métalliques [1],

Les ligands tels que les bases de Schiff sont des ligands largement utilisés en chimie de coordination, en raison de la simplicité de leur préparation et de la diversité des applications [2].

II. Rappels historiques :

Les complexes bases de Schiff ont été préparés et étudiés depuis le XIX^{ème} siècle. En 1840, Ettling et coll [3] ont isolés un solide de couleur verte de la réaction de l'acétate de cuivre et du salicylaldéhyde dans une solution aqueuse d'ammoniaque.

En 1864, Hugo Schiff fut le premier à synthétiser les bases de Schiff à partir d'un composé salicylaldéhyde et d'une amine primaire, c'est ainsi que ces composés ont pris ensuite son nom (bases de Schiff) [4]. 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 base de Schiff a été initiée par Pfeiffer et al en 1931 [5], quand ils ont préparé une variété de complexes dérivés du salicylaldéhyde et de pyrrole-2-aldéhyde, La même année, Dubsy 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 effectués dans le domaine [6].

III. Définitions :

III.1 Les ligands :

Le mot ligand vient du mot grec ligare (destiné à lier). C'est une entité chimique (atome(s) ou molécule(s)) entourant un atome de métal, appelé atome central du complexe et l'interaction entre ces deux dernier et de type acide de Lewis /base de Lewis [7].Le ligand souvent utilisé en chimie de coordination, sont généralement des donneurs d'électrons, donc sont des bases [8]. Ce dernier a deux ou plusieurs atomes donneurs qui sont susceptibles de former plusieurs liaisons de coordination, et alors ils sont bidentés, tridentés, Tétradentés... etc.

Les ligands auxquels nous nous sommes intéressés pour la réalisation de notre travail, sont les ligands type base de Schiff, c'est -à-dire contenant des doubles liaisons carbone-azote et pouvant se fixer par le doublet libre de l'azote.

III.2 Bases de Schiff :

Les bases de Schiff portent le nom de leur inventeur Hugo Schiff (1834-1915) qui les a synthétisées pour la première fois en 1864 par la condensation d'une amine primaire avec un aldéhyde ou une cétone [9].

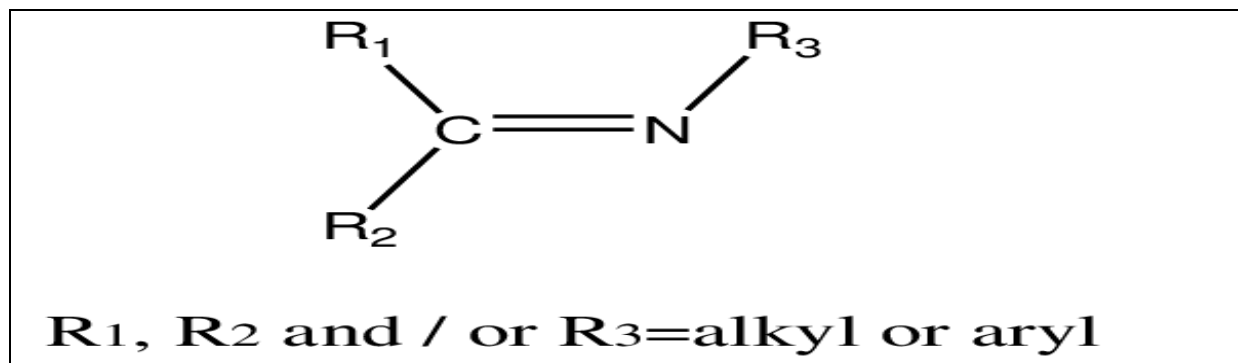


Figure II.1 : Structure générale d'une base de Schiff.

Les bases de Schiff sont définies comme étant le produit résultant de la condensation d'une amine primaire avec une cétone ou aldéhyde [10] ce produit résulte de la réaction entre l'agent nucléophile qui est l'amine primaire est un composé carbonylé (aldéhyde ou cétone) [11] présentant un foyer électrophile qui est l'atome de carbone de la fonction carbonyle cette étape est suivi de la formation d'une molécule d'eau qui doit être éliminée du milieu réactionnel afin de déplacer l'équilibre de la réaction vers la formation de la base de Schiff.

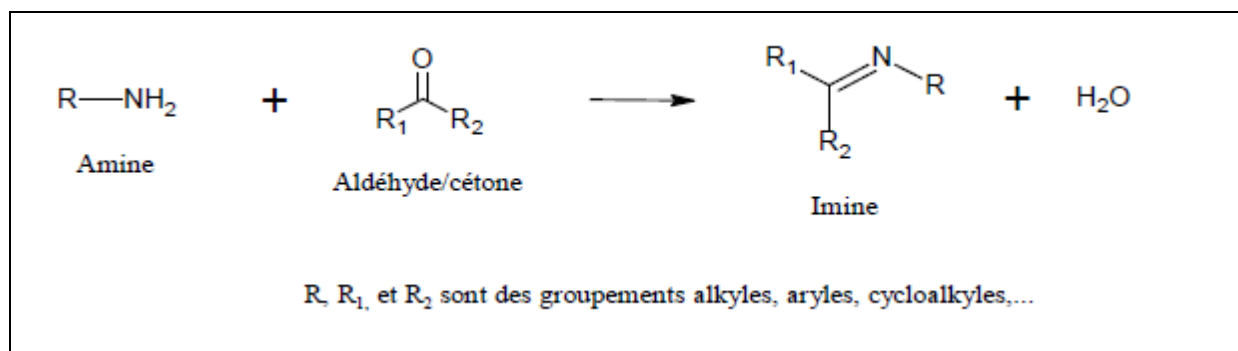


Figure II.2 : Réaction générale de la formation d'une base de Schiff

On note que dans cette réaction, l'élimination de l'eau est nécessaire pour pouvoir déplacer l'équilibre vers la formation de la fonction imine qui est la base de Schiff.

III.2.1 Ligands bases de Schiff :

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 formation d'une base de Schiff à partir d'un aldéhyde (ou) d'une cétone est une réaction réversible et a généralement lieu sous catalyse acide (ou) basique ou par chauffage. La formation est généralement menée à son terme par séparation du produit ou élimination de l'eau, ou les deux. De nombreuses bases de Schiff peuvent être hydrolysées en leurs aldéhydes ou cétone et amine par un acide ou une base aqueuse. [13]

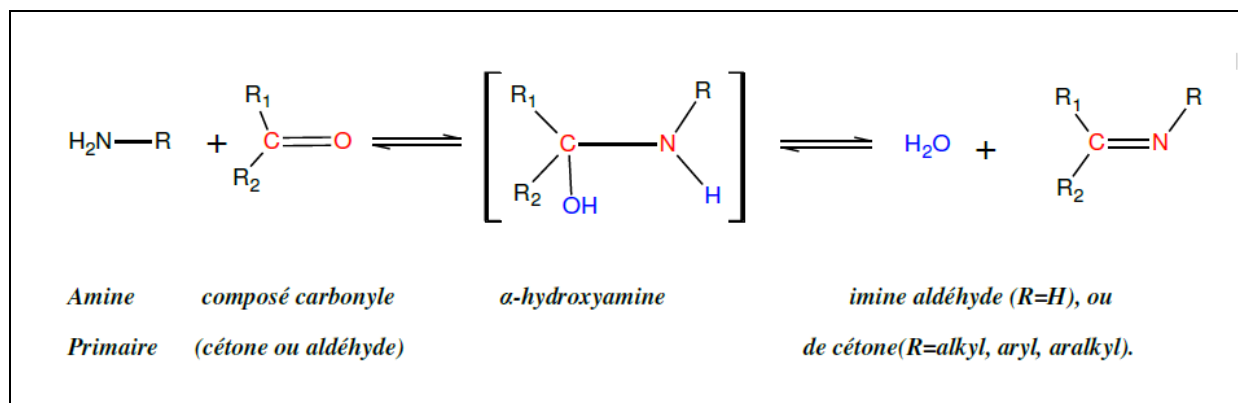


Figure II.3 : Réaction réversible de formation d'une base de Schiff.

III.2.2 Classification des ligands base de Schiff :

Les ligands bases de Schiff sont classés en fonction du nombre d'atomes donneurs contenus [14] et sont connus comme :

- **Monodentées** : C'est une molécule qui possède un seul site de fixation à l'atome métallique, elle cède au métal central un doublet non liant avec création d'une liaison. Cette base est illustrée par l'exemple qui suit à savoir la réaction de la méthyl-amine avec le benzaldéhyde suivie par une déshydratation

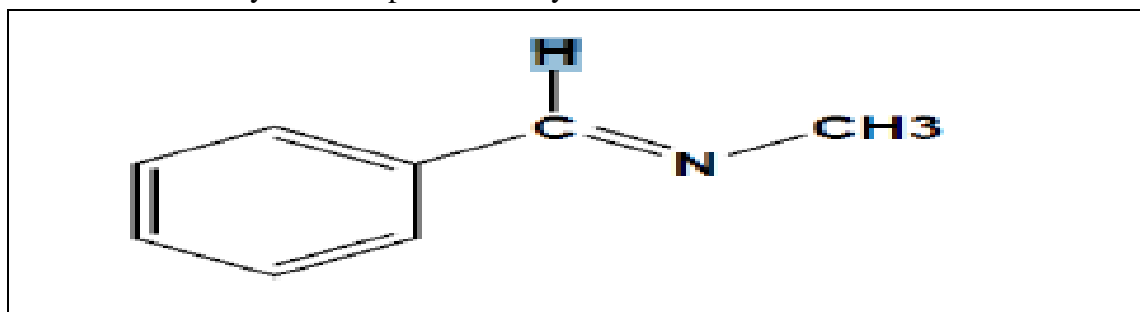


Figure II.4 : Base de Schiff monodentate

- **Bidentées** : Ce genre de base de Schiff peut exister sous forme de plusieurs types:

a) Type NN donneurs: [14]

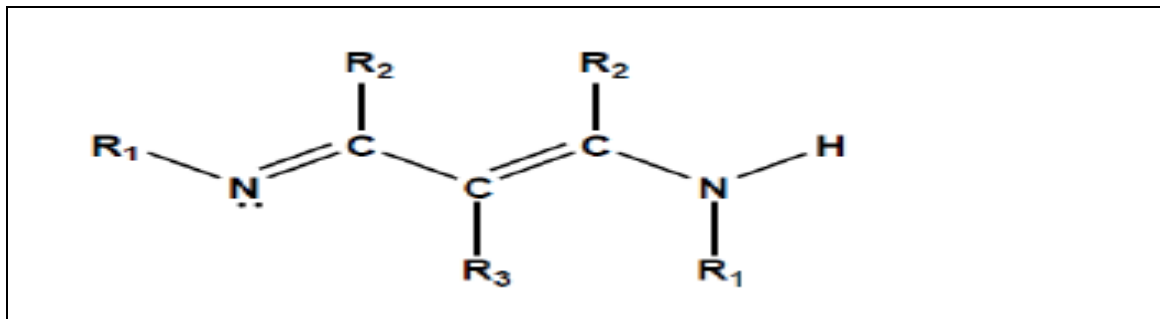


Figure II.5 : Base de Schiff bidentate NN donneurs.

b) Type NO donneurs: [15]

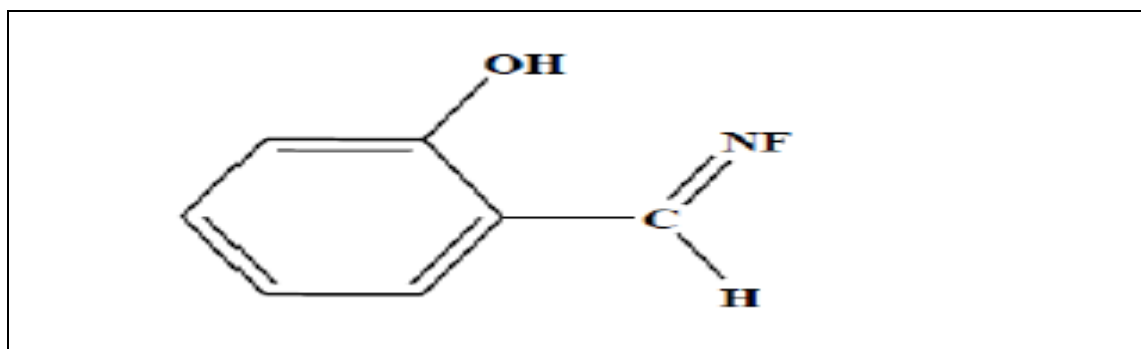


Figure II.6 : Base de Schiff bidenté NO donneurs.

➤ **Tridentées :**

a) Type ONO donneurs:

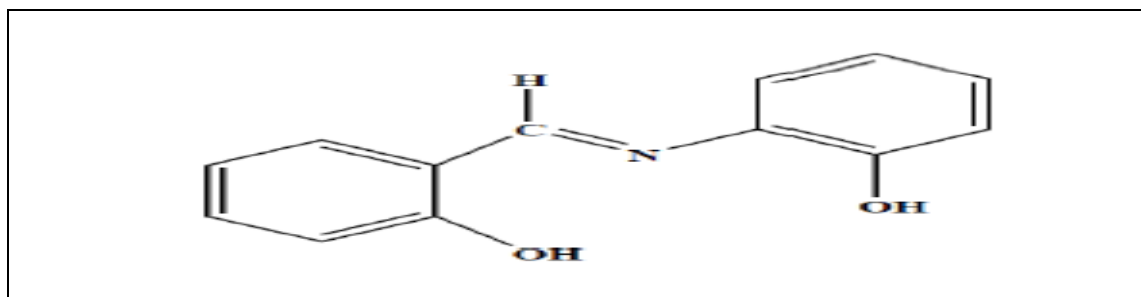


Figure II.7 : Base de Schiff tridentate (ONO donneurs) [16]

b) Type NON donneurs:

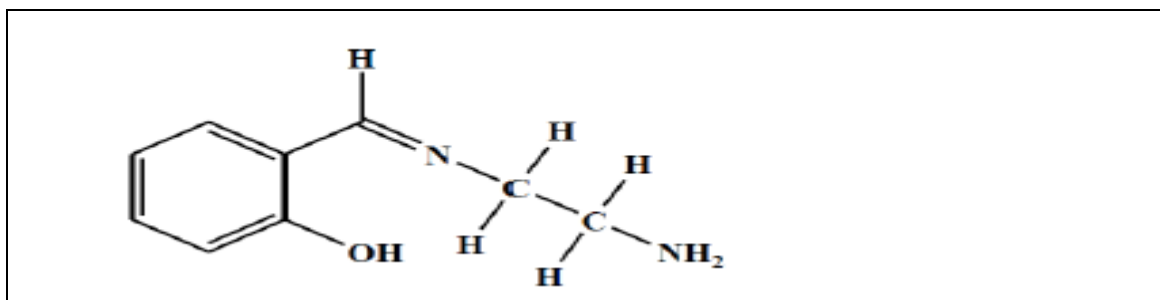


Figure II.8 : Base de Schiff tridentate (NON donneurs)

➤ **Tétradentées :**

a) Type NNOO donneurs:

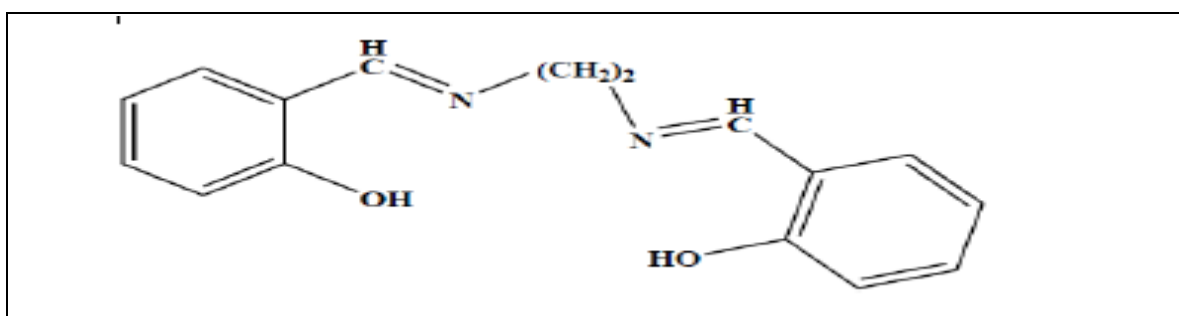


Figure II.9 : Base de Schiff tétradentate (NNOO donneurs)

b) Type NNNO donneurs:

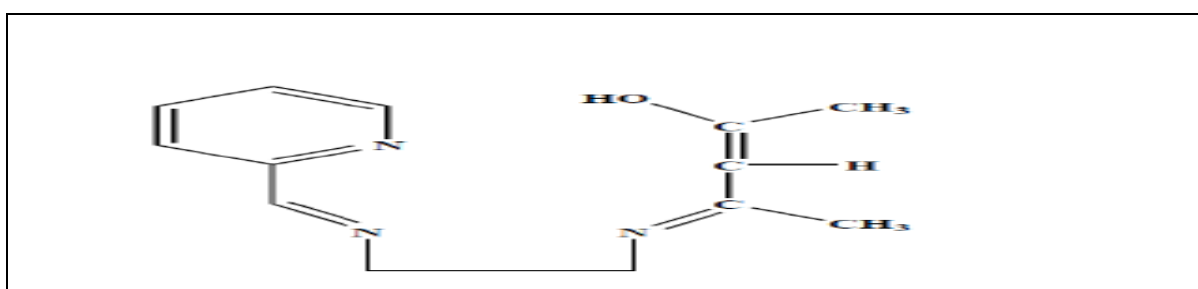


Figure II.10: Base de Schiff tétradentate (NNNO donneurs)

III. 2.3 Propriétés spectroscopiques des bases de Schiff :

Selon les recherches les bases de Schiff présentant plusieurs types de propriétés tel que :

- Propriétés électrochimiques.
- Propriétés biologiques.
- Propriétés optiques. etc.

III.2.4 Application des ligands bases de Schiff :

Au cours de ces dernières décennies, les chercheurs ont prêté une grande importance à la synthèse et caractérisation des bases de Schiff et de leur complexes métalliques, en vue de les appliquer dans différents domaines de la chimie, à savoir, la chimie analytique, la catalyse homogène et hétérogène, l'industrie pharmaceutique, la médecine ainsi que la biologie. Ces applications ne se sont pas limitées à l'échelle de laboratoire seulement, mais elles ont été extrapolées à l'échelle industrielle, faisant partie des systèmes innovants les plus exploités dans les domaines de la recherche.

III.2.4.a Le domaine de la synthèse chimique :

Les bases de Schiff sont souvent employées comme intermédiaires réactionnels et leurs complexes métalliques comme catalyseurs [17] dans plusieurs types de réactions telles les réactions d'oxydation, de réduction, d'époxydation, d'hydrolyse et certaines réactions de décomposition ou de dégradation.

III.2.4.b Domaines de technologie (la pharmacologie, la médecine et la biologie) :

Les bases de Schiff agissent comme des agents antibactériens, antifongiques, anti tumeurs et antiprolifératif [17,18].

III.2.4.c Le domaine de la chimie analytique :

Les bases de Schiff servent à travers les titrages et précipitations, à séparer certains ions métalliques présents dans un mélange [19].

III.2.4.d L'oxydation catalytique des hydrocarbures :

Ils sont diversifiés suivant la nature de fonction chimique des composés organiques, tel que l'oxydation des alcools, carboxylation des halogénures, oxydation des amines primaire, le phénol et les hydrocarbures [20].

IV. Les métaux de transition :

Dans le tableau périodique, les métaux de transition s'insèrent entre les colons **2** à **13** des éléments représentatifs. Ils correspondent aux groupes **IB** à **VIII B** et comprennent les lanthanides et les actinides, leur configuration électronique externe reste en principe la même avec une orbitale **s** saturée ; il y a cependant quelques exceptions (Chrome, Cuivre ...) pour lesquelles l'orbitales **s** n'est occupée que par un seul électron, pour satisfaire la règle de Hund, les couches internes se complètent peu à peu par le remplissage des orbitales **d** par 10 électrons et des orbitales **f** par 14 orbitales. Plusieurs métaux de la plus haute importance technologique ou médical et autre domaine, tel que le fer, cuivre, mercure, nickel, cobalt, chrome....[21]

Les métaux de transition et leurs ions forment de nombreux complexes de coordination ; cette propriété importante doit être mise en relation avec la présence d'orbitales **d** partiellement occupées qui permettent aux atomes et ions d'agir comme accepteurs de liens de coordination, la faible taille des ions des métaux de transition, résultat de la perte des électrons de la couche externe, favorise également la formation de ces complexes [22].

Les métaux de transition possèdent des propriétés intéressantes pour l'industrie, la construction et la vie quotidienne [23] :

- Ce sont de bons conducteurs thermiques et électriques.
- Ils sont malléable et ductiles.
- Ils ont une vitesse d'oxydation modérée par l'air.
- Ils sont beaucoup plus rigides que les métaux du groupe 1 et 2.
- Les métaux du bloc d forment aussi une gamme beaucoup plus étendue de composés de coordination et de composés organométalliques.

Tableau I: Tableau périodique indiquant les métaux de transition.

1		2																	18
H	Li	Be																	He
	Na	Mg																	Ne
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
	Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
	Fr	Ra		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og	
			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

	Éléments du bloc d
	Éléments du bloc f (éléments de transition internes)
	Éléments de transition

IV.1 Les métaux du bloc d :

Les métaux de transitions les plus utilisés dans la synthèse des complexes base de Schiff sont : Fe, Ni, Co, Zn, Mn, Cu, Cd [24].

IV.2 Caractérisation du métal de transition dans les complexes :

Les quatre principes caractéristiques du métal de transition dans un complexe permettant de bien définir formellement ce complexe sont [25] :

- Nombre d'électrons de valence.
- Nombre d'électrons non-liants.
- Degré d'oxydation(DO).
- Nombre de coordination(C).

V.Généralité Sur les complexes :

V.1 Définition d'un complexe :

Le terme complexe ou un composé de coordination est un édifice poly atomique constituée d'un atome ou un ion métallique central entouré d'un ensemble des molécules neutre ou d'ions appelée ligands ou (coordinats). Beaucoup de composés contenant des métaux ; en particulier ceux des métaux de transition, sont des complexes de coordination [26].

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



M : atome central (métal).

L : ligands pairs (apporte une ou plusieurs pairs 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)

i : nombre de ligands de type L coordonnés

x: nombre de ligands de type X coordonnés

Dans les complexes, on indique on premier l'ion métallique, suivi des ligands chargés négativement, puis neutres, et enfin les ligands chargés positivement.

V.2 Classification des complexes :

La classification des complexes se base sur le nombre d'ions ou d'atomes centraux qu'ils comportent, tel que :

- Monométallique [27].
- Bimétallique [28].
- Trimétallique [29].
- Polymétallique [30].

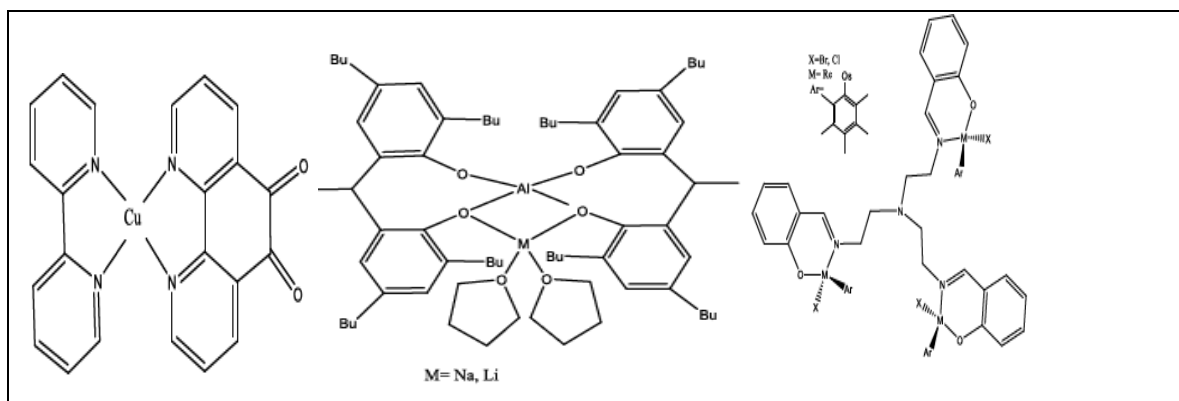


Figure II.11: Représentation de quelques complexes (mon, bi, tri –métallique)

V.3 Application des complexes :

Les complexes métalliques ont une importance capitale en chimie et interviennent dans beaucoup de domaines, à savoir, la chimie analytique, la médecine, la biologie ainsi que la catalyse.

V.3.a En analyse :

Ils ont été utilisés dans la fabrication de capteurs à membrane à base de pvc [31]. Ces complexes ont été appliqués avec succès pour le dosage des chlorures dans des échantillons de sérum.

V.3.b En catalyse :

Ils sont destinés comme catalyseur dans divers types de réaction telles les réactions d'oxydation, de réductions, d'hydrolyse et certaines réactions de décomposition ou de dégradation [32].

V.3.c En biologie :

Ils ont été appliqués comme antimicrobien, antifongique, antiviral, anti –inflammatoire et anti-tumeur [33 -34].

Références bibliographiques :

- [1] S.Att, T.Mazouz, Aspect théorique sur l'élaboration d'un matériau d'électrode à base de pvc modifié, mémoire de master, université de Bejaia ,**2020**.
- [2] K. Mouzaia, L. Ijouadi, synthèse et caractérisation des complexes bimétalliques de ligands à base de Schiff, mémoire de master, université de Bejaia, **2015**.
- [3] Fatibelo-Filho O., Dockal E. R. et Marcolino-junior L. H.; Analytical Letters, pp.1825-1852, (**2007**).
- [4] Oiyee E. N., Muzetti Ribeiro M. F. et Toia Katayama J. M.; Critical Reviews in Analytical Chemistry, (**2019**).
- [5] Zhang W. Z., et Lu X. B.; Privileged Chiral Ligands and Catalysts, p.258, (**2011**).
- [6] Yamada S., Coordination Chemistry Reviews, 190-192, p.538, (**1999**).
- [7] F.DarKebira ; synthèses, caractérisation et étude structural des complexes de nickel et de cuivre, thèse de magister, université Abou BekrBelkaid Telemcen, **2014**.
- [8] H. E, Jacob, J. R, Morris, et D. W, Robbons ; Redox potentiel, academicpress, London, 2, p.91, **1979**.
- [9] F. Sidney et A. kettle, une approche basée sur la chimie de coordination, De Broeck, **1999**.
- [10] W. Qin, Long, M. Panunzio, et S. Biondi ; Molecules, 18, p. 12264-12289, **2013**.
- [11] F. Fares, Synthèse et caractérisation de nouvelles molécules à effet thérapeutique contenant des ligands (base de Schiff), mémoire de magister, université de Sétif, **2009**.
- [12] DV.A, Xavier et N. Sri Vidhaya ; J. appl. Chem, 7, p. 1-2, **2014**.
- [13] Al Zoubi W.; Journal of Coordination Chemistry, 66:13, pp.2264-2289, (**2013**).
- [14] Université de Fribourg ; Chimie générale, campus virtuel suisse (CVS), (2005).
- [15] S. Dutta, A. Chakravorty, Polyhedron, 13 (1994) 1811.
- [16] V.Barda, J.Varquez, F. Lopez, R. Santillan, N. Farfan, J.Org.-met.Chem., 690 (2005) 23.
- [17] Dalia S. A., Afsan F. et Hossain Md. S.; International Journal of Chemical Studies, 6(3), pp.2861-2862, (**2018**).
- [18] G. Capan, N. Ulusoy et M. Kiraz ; Monatsh. Chem, 130, p. 1399-1407, **1999**.
- [19] Rao et al. Synthesis of new 2,3 – diaryl -1,3-thiazolidin-4-ones as anti- HIV agens ; IL Farmaco, 59 , p. 33-39, **2004**.

- [20] K. Mokhnache, A. Karabab et N. Charef et al. , J. Mar. chim. heterocycl . , 2020, Volume 19, issue 4, page 16-22.
- [21] H. TOUABET et A. BOUDAHA, SYNTHÈSE DE NOUVEAUX COMPLEXES DES METAUX DE TRANSITION (Cu^{2+} , Co^{2+} ET Ni^{2+}) D'UN LIGAND BASE DE SCHIFF ; mémoire de fin d'étude en chimie analytique, université Mohamed El Bachir Elibrahimi –Borj BOU Arreridj, **2018**.
- [22] K. Claude, W, Friedli, *Chimie générale pour ingénieur, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes*, November 20. **2002**, Chapitre 5, V 701, P 97.
- [23] Marie-Anne Van de Wiel, Inalci de Aguirre *Introduction à la chimie générale: Vol. 2 - Chimie minérale*, bruxelles, © De Boeck &Larcier s.a.**1988**, p 444-445.
- [24] D. F. shriver, P.W. atkins . *Chimie inorganique*, Paris, © De Boeck Université, **2001**, V 763, P 283-293.
- [25] ACADEMIE NATIONALE PHARMACIE; *Dictionnaire des sciences pharmaceutiques et biologiques* .**2002**.
- [23] Didier, Astruc, *Chimie organométallique UMR CNRS 5820*, ©EDP Science . **2000**, . Chapitre 1. Les complexes monométalliques, P 39-41.
- [26] Aliyu et Kurawa; *Chemsearch Journal*, 3(2), pp.39-45, (**2012**).
- [27] K. R. Rupesh, S. Deepalatha, *European Journal of Medicinal Chemistry*, **2006**, P 1494–1503.
- [28] X. Pan, A. Liu, *Inorganic Chemistry Communications*. **2011**. P 763-766.
- [29] B. C. E. Makhubela, M. Meyer, *Journal of Organometallic Chemistry*, **2014**, P 772-773, 229-241.
- [30] Jean-Claude Bünzli, *Chimie de coordination*, **2008**, Chapitre 1, P .11-12.
- [31] M. R. Ganjali, M. R. Pourjavid, M. Rezapour, T. Poursaberi, A. Daftari et M, Salavati-Niasari ; *Electroanalysis*, 16, p. 922-927, **2004**.
- [32] A.Nishinaga, T. Yamada, H. Fujisawa et K. Ishizaki ; *J. Mol. Catal*,48,p. 24964, **1988**.
- [33] J. T. Groves *J. PorphyrinsPhthalocyanines*, 4, o. 350, **2000**.
- [34] P.Panneerselvan, R.R Nair, G. Vijayalakshmi et al; *J. Med. Chem*, 40, p. 225-229, **2005**.

A decorative border resembling a scroll, with rounded corners and a vertical strip on the left side. The text is centered within this border.

Chapitre III

***Description des méthodes d'analyses et les produits
utilisés***

I. Introduction :

Différentes techniques d'analyse sont utilisées : la synthèse et la caractérisation des ligands et de leurs complexes, la spectroscopie infrarouge (**IR**), spectroscopie **UV - visible**, la voltampérométrie cyclique (**CV**) et le point de fusion sont utilisées pour séparer les composants du mélange d'échantillons afin de déterminer la structure du composé.

II. Les solvants et les réactifs utilisés :

II.1. Les solvants :

- Tétrahydrofurane : C_4H_8O (THF).
- Ethanol : C_2H_6O .
- Méthanol : CH_3OH .
- Acétonitrile : C_2H_3N .

II.2. Les réactifs :

- Polychlorure de vinyle : $(C_2H_3Cl)_n$ (PVC).
- 5-bromosalicylaldehyde : $C_7H_5BrO_2$.
- Chlorure de nickel hexa- hydraté : $(NiCl_2 \cdot 6H_2O)$.
- Acétate de nickel tétra-hydraté : $Ni(OAC)_2 \cdot 4H_2O$
- Ortho phénylénédiamine : $C_6H_8N_2$
- Éthylène -diamine : $C_2H_8N_2$ (EDA).

III. Les méthodes spectroscopiques :

III.1. La spectroscopie ultraviolette :

III.1.a. Définition :

La spectrophotométrie ultra-violette et visible permet à la fois l'identification analyse qualitative, et l'estimation d'un composé analyse quantitative [1], Elle repose essentiellement sur le phénomène selon lequel une substance donnée absorbe de l'énergie lumineuse [2]. Cette lumière ultraviolette a été découverte par le physicien allemand John Wilhelm Ritter en 1801 [3].

Le spectre ultraviolet-visible de l'excitation électronique est obtenu à partir de composés contenant des liaisons multiples et conjuguées. Ils correspondent au spectre absorption ou émission [4]. Le spectre UV-Visible est donc une courbe qui spécifie le changement d'absorption d'énergie des substances irradiées par la lumière ultraviolette ou visible. Le tracé de cette courbe représente l'intensité de l'absorption en fonction de la longueur d'onde ou de la fréquence [5]. Dans une molécule, les transitions électroniques ont lieu dans la région de l'ultraviolet (10-400 nm environ) et du visible (400-800 nm).

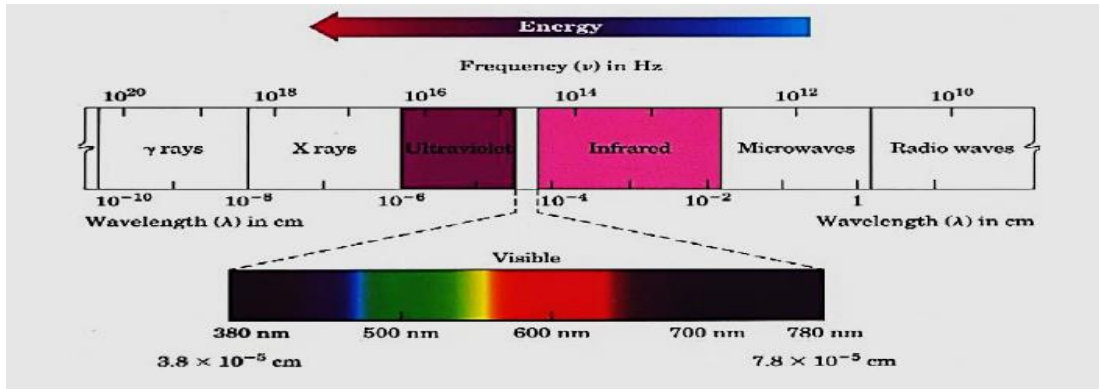


Figure III.1 : Le spectre électromagnétique de l'UV-visible.

III.1.b. Principe et appareillage :

Le spectrophotomètre compare, pour chaque longueur d'onde, l'énergie transmise et l'énergie incidente. Lorsqu'une molécule est irradiée par la lumière visible ou ultraviolette, elle peut subir une transition électronique au cours de laquelle un électron excité passe de l'orbitale qu'il occupe à l'état fondamental à une orbitale de plus haute énergie (orbitale excitée vacante).

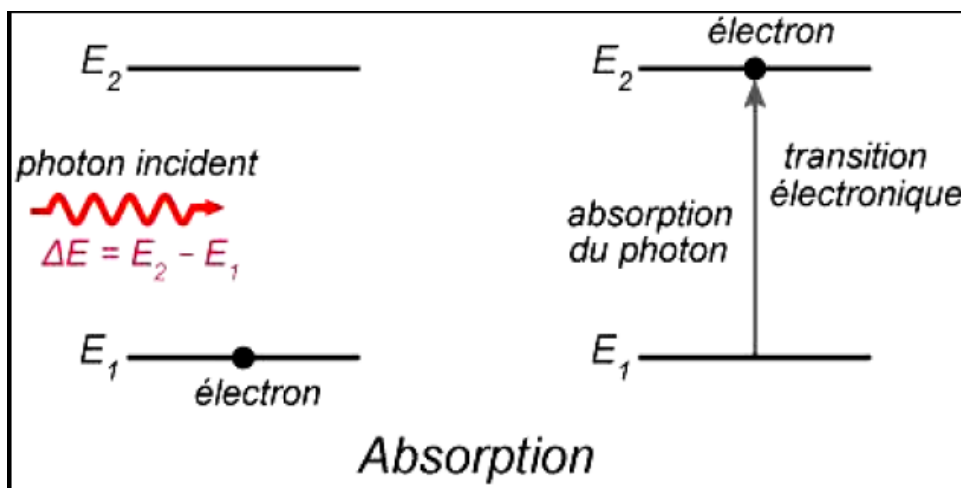


Figure III. 2. : Représentation d'une transition électronique suite à l'absorption d'un photon.

La fréquence de la radiation absorbée correspond à la différence énergétique entre le niveau fondamental et le niveau excité [6].

$$\Delta E = h\nu$$

Où h est la constante de Planck ($h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ J.s).

La fraction d'énergie qui est absorbée lorsqu'un rayonnement traverse une substance dans une solution en fonction:

- 1- D'épaisseur traversée (L).
- 2- de la concentration (C).

S'exprime par la loi empirique de **Beer-Lambert**:

$$I = I_0 e^{-\epsilon \cdot c \cdot l}$$

I : intensité de la lumière transmise

(I toujours inférieure à I₀).

I₀ : intensité de la lumière incidente.

C : concentration molaire de la solution en mol / dm³

ε : coefficient d'absorption (coefficient d'extinction molaire)

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

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 : $A = \log (I_0 / I) = \epsilon L C$

La spectrophotométrie UV-visible comprend quatre parties essentielles [7] :

- **Source lumineuse** : Elle est toujours constituée par soit (Une lampe à filament tungstène ou une lampe à décharge xénon, ou une lampe à décharge au deutérium).

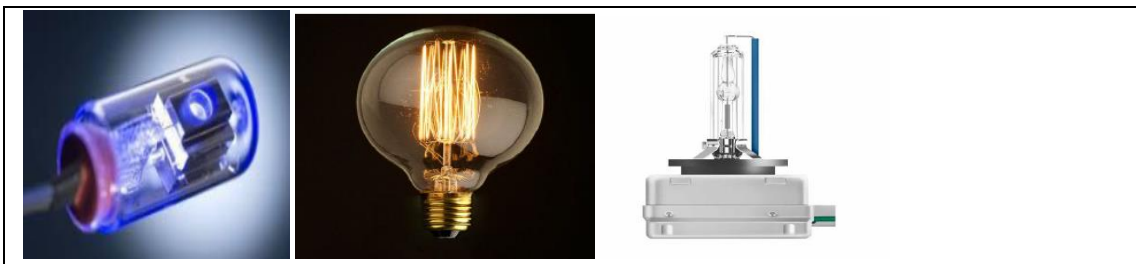


Figure III. 3: Représentation des différents type de source lumineuse (Lampe deutérium, Lampe tungstène et Lampe à décharge xénon)

- **Monochromateur** : L'élément de base est un prisme, un réseau ou un filtre coloré.

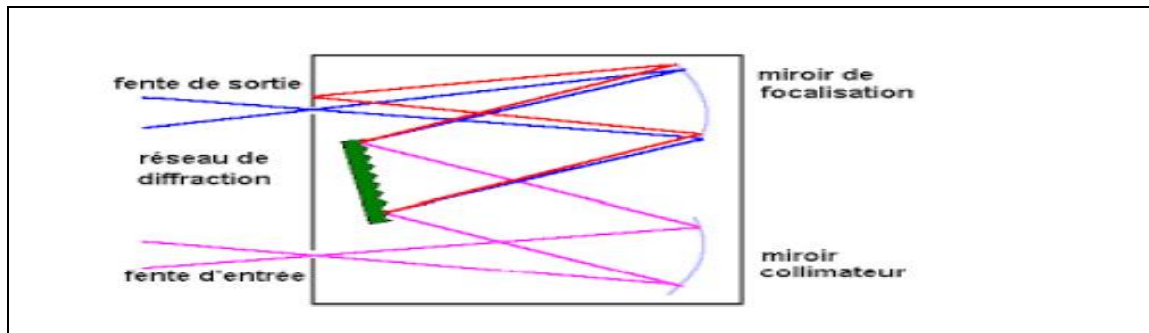


Figure III.4: Monochromateur à réseau.

- **La cuve** : Elle contient soit la référence soit l'échantillon, elle est en verre ou en quartz.
- **Détecteur** : Il peut être une photodiode (semi conducteur), barrette de diode ou un photomultiplicateur.

III.1.c. Application de la spectrométrie UV-visible :

La lumière ultraviolette visible peut être utilisée pour identifier qualitativement des groupes fonctionnels (la nature des liaisons présentes au sein de l'échantillon) [8] ou pour confirmer l'identité de composés en comparant les spectres d'absorption. Elle peut également être utilisée quantitativement car la concentration en analyte est liée à l'absorption en utilisant la loi de Beer. La spectroscopie ultraviolet-visible est utilisée pour quantifier la quantité d'ADN ou de protéines dans un échantillon, pour l'analyse de l'eau et comme détecteur pour diverses méthodes chromatographiques. La cinétique de la réaction chimique peut également être mesurée par spectroscopie ultraviolet-visible en mesurant à plusieurs reprises la lumière ultraviolette-visible au cours du temps. L'UV-visible est généralement mesuré avec un spectrophotomètre. Ce dernier est un détecteur très populaire pour d'autres techniques analytiques (telles que la chromatographie) car il peut détecter de nombreux composés.

III.1.d. Les avantages de la spectroscopie UV-visible :

Il existe de nombreux avantages tels que :

- Le dosage de quelques éléments du tableau périodique, ne réagissent pas de façon identique à une même excitation [9].
- La simplicité et la rapidité d'utilisation.
- Elle est appliquée à un large domaine tel que : biochimie, chimie minérale, organique.
- Sont Utiliser dans l'analyse qualitative et quantitative d'un nombre des espèces organiques et inorganiques [10].
- Généralement les analyses médicales reposent sur de la spectrométrie UV-visible.

III.2. La spectroscopie infrarouge :

III.2.a. Définition :

La spectroscopie infrarouge est utilisée de manière routinière en laboratoire de chimie, Il fut découvert en 1800 par le physicien Frédéric Wilhelm Herschel [11].

Cette technique est basée sur l'identification et la caractérisation des groupements fonctionnels des produits synthétisés. 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).

Le domaine infrarouge, dans lequel se trouvent les énergies de vibration des liaisons moléculaires s'étend de 0,7 et 50 μm . Il est divisé en trois zones [12] :

- Infrarouge proche : (0,7 à 2,5 μm) approximativement de 14000 à 4000 cm^{-1}
- Infrarouge moyen : (2,5 à 25 μm) approximativement de 4000 à 400 cm^{-1}
- Infrarouge lointain : (25 à 50 μm) approximativement de 400 à 10 cm^{-1}

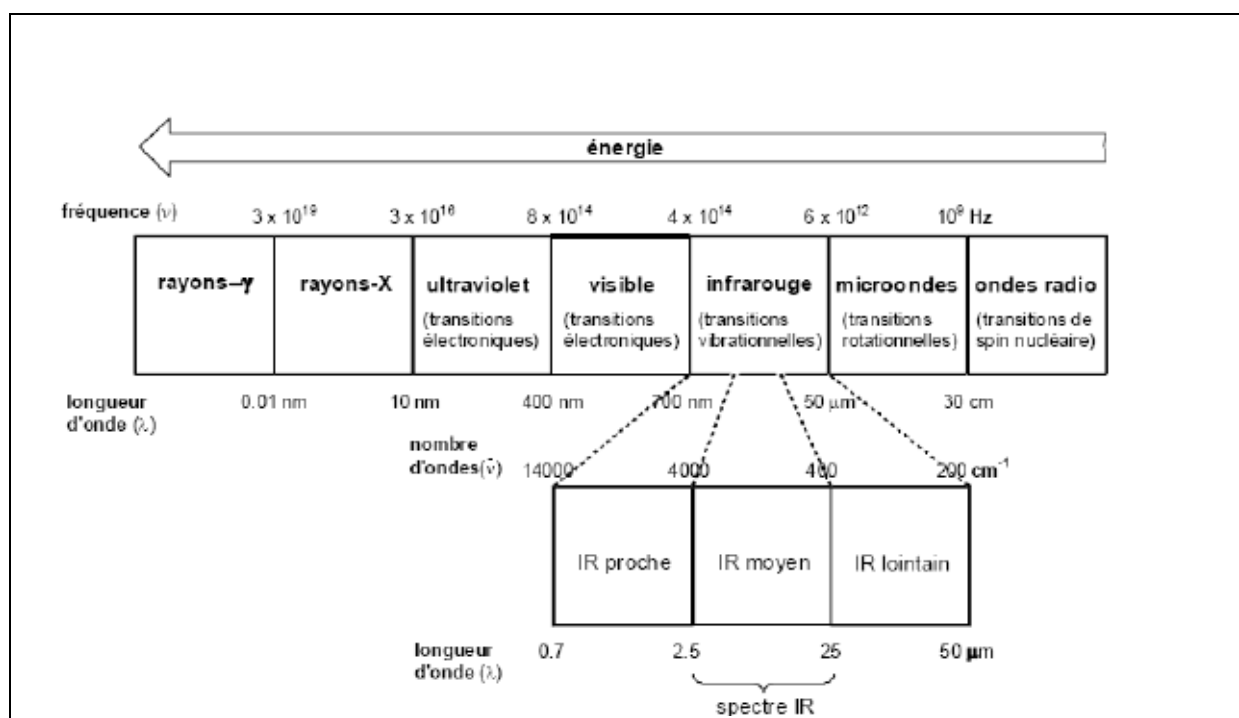


Figure III.5: Le spectre électromagnétique de l'infrarouge.

III.2.b. Principe et appareillage :

En spectrophotométrie infrarouge, l'échantillon à étudier est exposé à un rayonnement compris entre 400 cm^{-1} et 625 cm^{-1} [13]. Lorsque la fréquence de ce rayonnement incident est égale à la fréquence de résonance d'un mode, l'énergie absorbée

générera de la lumière et la vibration sera amplifiée. Cet état excité ne dure qu'une fraction de seconde, et revient à l'état fondamental pour libérer l'énergie absorbée sous forme de chaleur.

Un spectromètre IR comprend cinq parties essentielles :

- une source (c'est une lampe qui émettant la lumière IR).
- un interféromètre.
- une cellule réceptionnant l'échantillon.
- un détecteur.
- Un ordinateur qui permet de traité le signale.

III.2.c. Application de la spectroscopie IR :

La spectroscopie IR est appliquer dans :

- L'analyse qualitative des substances chimiques.
- L'identification des groupements fonctionnels des produits inconnus.

III.2.d. les avantages de l'analyse par IR :

Parmi les avantages de cette analyse on note :

- La rapidité : la mesure dure quelques secondes.
- La possibilité d'étudier les échantillons directement dans leur état naturel.
- En analyse qualitative : Elle permet une identification des matières premières beaucoup plus sure que les réactions colorées ou que la préparation de produits caractéristiques dont on mesure le point de fusion [7].
- Une bonne fiabilité et reproductibilité [14].
- La simplicité et la rapidité de nettoyer le spectromètre infrarouge.

IV. Les méthodes électrochimiques :

IV.1. La voltampérométrie cyclique :

IV.1.a. Définition :

La voltammétrie cyclique (CV) est une technique d'électrolyse qui peut être utilisée pour étudier les réactions d'électrodes simples et complexes [15,16].

Elle basée sur la mesure du flux de courant résultant de la réaction d'oxydoréduction d'un composé présenté dans la solution sous l'influence d'une variation contrôlée de la différence

de potentiel entre deux électrodes spécifiques [17]. Son avantage provient de la richesse des informations qualitatives et quantitatives collectées dans une durée de temps court [18].

Elle permet d'identifier et de mesurer quantitativement un grand nombre de composés (cations, anions, composés organiques). Elle permet aussi d'étudier les réactions chimiques incluant ces composés [19].

L'objectif principal de la voltammétrie est de comprendre les caractéristiques de base des réactions électrochimiques, qui sont effectuées en mesurant les variations de courant en fonction du potentiel appliqué aux bornes de la cellule électrolytique [20].

IV.1.b. Principe et appareillage :

Elle consiste à réaliser un balayage de potentiel linéaire aller-retour entre deux bornes de potentiel E_1 et E_2 en fonction de temps et de mesurer l'intensité du courant d'électrolyse [21]. Le balayage retour apporte des informations quant à la réversibilité de la réaction électrochimique par la position et l'intensité des courants faradiques enregistrés.

Un balayage complet aller-retour du potentiel appliqué à la même vitesse est appelé cycle [22]. Il en est généralement répété plusieurs fois ou balayages répétitifs.

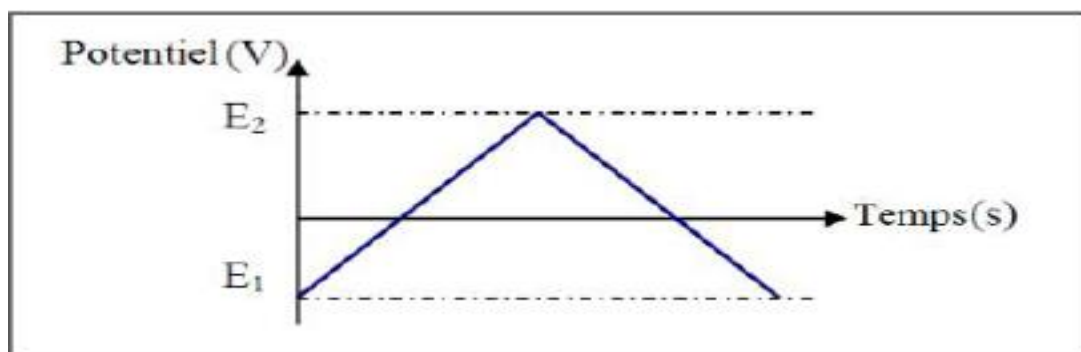


Figure III.6: Variation du potentiel appliqué à la cellule en fonction du temps.

L'évolution de la tension en voltammétrie a pour expression :

$$E = E_0 \pm v \cdot t$$

E : potentiel de l'électrode indicatrice (volt).

E_0 : potentiel initial appliqué à l'électrode.

v : vitesse de balayage, $v = dE/dt$ (v/s).

t : temps (seconde).

Le signe plus (+) dans l'équation précédente correspond à un balayage aller (l'oxydation) et le signe moins (-) correspond à un balayage retour. 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, L'évolution temporelle du courant $I(t)$ circulant dans le système électrochimique au cours de la voltammétrie, exprimée en fonction de la valeur de $E(t)$, est appelée voltomogrammes.

Les principales grandeurs caractéristiques d'un voltomogrammes sont présentées sur la figure qui suit :

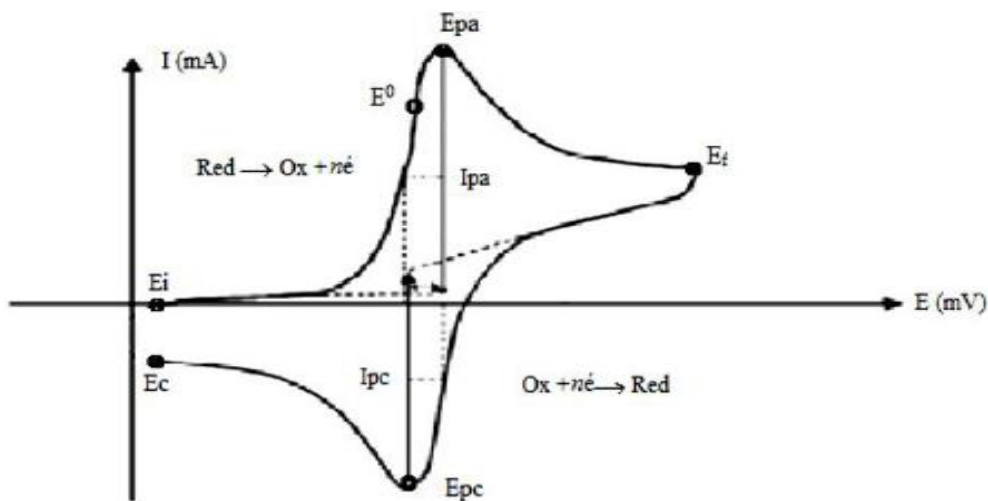


Figure III.7:Allure générale de la courbe voltampérométrique

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 anodiques et cathodiques

ΔE_p : Différence de potentiel entre Epa et Epc

Le montage expérimental pour la mesure du voltammétrie cyclique se compose de plusieurs unités telles que :

- **une cellule électrochimique** : La cellule utilisée est en verre. Elle est munie d'un couvercle à 4 orifices pour faire passer les trois électrodes et le tube de dégazage.

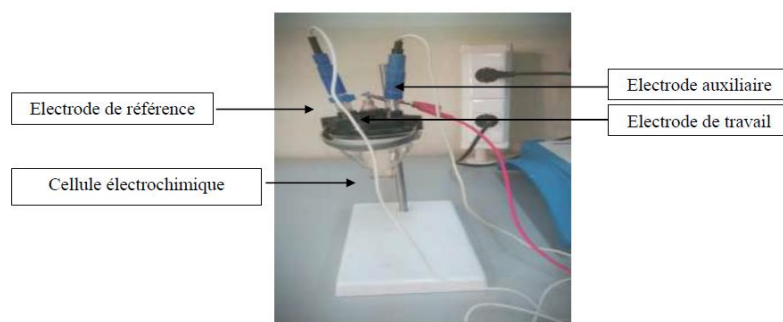


Figure III.8: Cellules électrochimiques

➤ **Les électrodes :**

- **une électrode de travail (ou l'électrode indicatrice) :** est une électrode où la réaction d'intérêt se produit dans le système électrochimique [23]. Elle est souvent utilisée dans un système à trois électrodes avec une électrode auxiliaire et une électrode de référence. La réaction sur cette électrode est une réaction d'oxydoréduction appelée aussi anodique ou cathodique.

Les électrodes de travail couramment utilisées peuvent être constituées des matériaux suivants : métaux inertes (tels que l'or, l'argent ou le platine), carbone inerte (tel que le carbone vitreux, le diamant dopé au bore ou le carbone pyrolytique), film de mercure et électrode à goutte.

Dans notre travail on s'intéresse à l'électrode de carbone vitreux, qui est utilisée depuis 1972 [24] pour des applications électro-analytiques. Mais pour atteindre des sensibilités permettant de détecter des composés à l'état de traces, il est nécessaire de les modifier en surface par des films métalliques : or, platine ou bismuth, des nanoparticules [25], des films polymères [26] ou encore des films organiques greffés à partir de sels de diazonium ou d'amines [27], sont des électrodes chimiquement modifiés utilisées pour l'analyse d'échantillons organiques et inorganiques.

- **une électrode de référence :** nous avons utilisé une électrode au calomel ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$), en solution aqueuse saturée en KCl (ECS) nommée communément ECS (Electrode au Calomel Saturée). Elle est constituée d'un tube en verre dans lequel est placée une goutte de mercure et du chlorure mercurieux (calomel) au contact d'un fil de platine. L'élément de référence est rempli d'une solution de KCl saturée (KCl 3 mol/L). Le potentiel de cette électrode en milieu KCl saturé est de +241 mV.

Elle permet d'observer, de mesurer ou de contrôler le potentiel de l'indicateur ou de l'électrode de travail. Elle est utilisée en électrochimie pour étudier les caractéristiques redox et en chimie analytique pour mesurer la concentration de substances dissoutes dans des solutions.

- **une électrode auxiliaire :** appelée aussi contre-électrode, c'est une électrode inattaquable, constituée d'une grille de platine rectangulaire. Son rôle est d'assurer le passage du courant dans la cellule d'électrolyte (montage électrochimique à trois

électrodes). Sa position dans la cellule doit tenir compte des lignes du champ électrique très concentré au voisinage de l'électrode de travail.

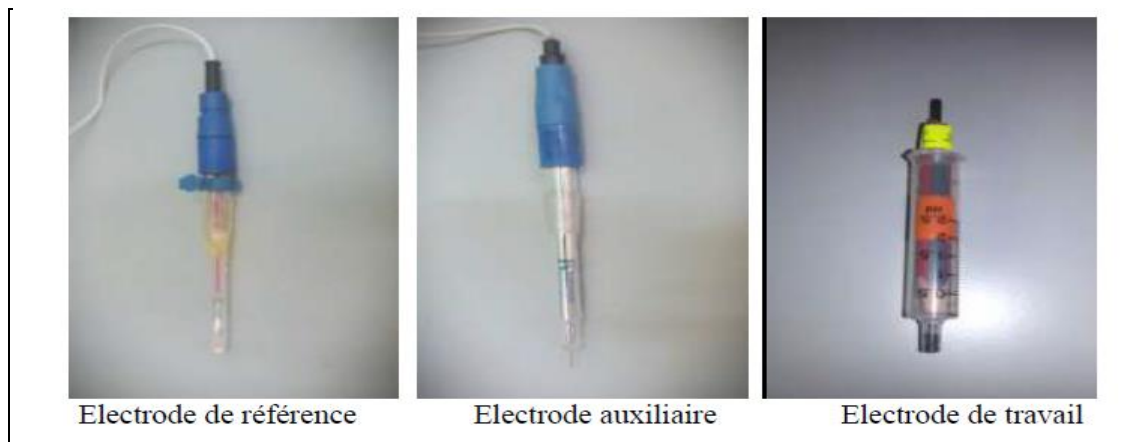


Figure III.9 : Les électrodes utilisées

- **un potentiostat** : permet de contrôler la tension entre l'électrode de travail et la contre électrode et de réguler cette tension de manière à maintenir la différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence conforme au programme fourni par le générateur.

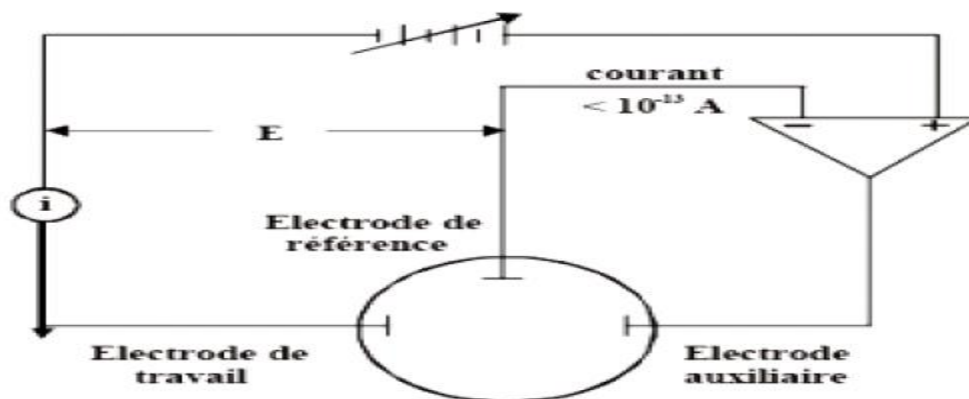


Schéma N°1 : Représentation schématique du circuit électronique d'un potentiostat

IV.1.c. Avantage de la voltampérométrie cyclique :

Parmi les avantages de cette technique en peut citer :

- La possibilité d'étudier des réactions inverses.
- La rapidité des mesures.

- La possibilité de stopper une suite de réaction en jouant sur le domaine de balayage du potentiel.
- L'analyse des solutions et la détermination de la concentration des espèces présentes.

IV.2. Le point de fusion :



Figure III.10 : le fusiomètre

Le point de fusion ou la température de fusion d'un corps représente la température à une pression donnée, à laquelle un élément pur ou un composé chimique fond c'est-à-dire passe de l'état solide à l'état liquide. Il est possible de déterminer la nature d'une substance (identification) par la mesure de sa température de fusion. C'est pourquoi la température de fusion est une propriété caractéristique de la matière.

IV.2.a. Principe et appareillage :

Dans le flacon contenant l'échantillon (solide), on laisse tomber le tube capillaire à point de fusion (rempli jusqu'à environ 4mm de sa hauteur). On chauffe ce fusiomètre au-dessous de la température de fusion attendue, puis on introduit ce tube dans le fusiomètre, puis on détermine la température à laquelle l'échantillon passe de l'état solide à l'état liquide (début de fusion).



Figure III.11 : Tube capillaire pour mesurer le point de fusion

Références bibliographiques:

- [1] C. Petit, M.P. Pileni, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* .166 (1997) 1-2.
- [2] C. Herman; *Chimie organique*, Edition Dunode, Paris, (1997).
- [3] Draper J.W.; *Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, p. 453-461, (1842).
- [4] Velit. Kasumov, *Spectrochimic Acta*, 451-460 (2001).
- [5] M. Chavanne, A. Jullien et G. J. Odermato; *chimie organique experimentale*, (1991).
- [6] A. J. Bard et L. R. Faulkner; *Electrochimie : méthodes et applications*, Ed Masson, Paris (1983).
- [7] D.Yahiatene, Mise au point et validation d'une méthode de dosage de la Méthylprédnisolone par spectrophotométrie UV/Visible, mémoire de master, Université A. M. OULHADJ – Bouira, 2016.
- [8] A. Eloi, introduction à la spectroscopie uv-visible, 2012.
- [9] Skoog. Holler. Nieman, principe d'analyse instrumentals, 1980.
- [10] Gilbert, Gaussorgues, *Systemes optroniques passifs*, 1976.
- [11] J. White, Herschel et l'énigme de l'infrarouge, pour la science, N°423, 2012.
- [12] W.O.George, and P.S. McIntyre, *Infrared spectroscopy1987: John Wiley & Sons Inc.*
- [13] Marie .Florence .Grenier .Loustalot, *caractérisation des polymers par RMN*, 1988.
- [14] Cherdoud F.; *Mémoire de master en synthèse organique et produits naturels*, université mohamedboudiaf-Msila, (2016).
- [15] A. Hamilton, PhD Thesis, National University of Ireland Maynooth, (2012).
- [16] F. Harnisch, S. Freguia, *Chemistry. Asian Journal of chemistry*.7 (2012) 466.
- [17] Devilliers D. et Mahé É.; *Cellules électrochimiques : aspects thermodynamiques et cinétiques*, laboratoire en électrolyte et électrochimie, Paris, (2003).
- [18] L. CHILLA, K. YAHIAOUI, Etude d'une électrode à pâte de carbone modifiée par des oxydes (CuO, NiO et CuNiO) : application comme capteur pour la détermination de l'acide urique, *Mémoire de fin d'études*, Université A. MIRA – BEJAIA, 2016.
- [19] Byrne M. et Kuhn A. T.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans I.*, 68, p.355, (1972).
- [20] Genies E. M., Bidan G. et Diaz J. A. F.; *Electroanal. Chem.*, 1491(2), pp. 101-113, (1983).

- [21] F. Sekli-Belaidi, « Fonctionnalisation de surfaces d'électrodes par un film de poly (3,4-éthylènedioxythiophène) PEDOT pour l'élaboration de microcapteur spécifique des acides ascorbique et urique : application à l'étude des propriétés antioxydantes du sérum sanguin Thèse doctorat, Université Paul Sabatier Toulouse III, (2011).
- [22] A. Bahloul, thèse de Doctorat en Sciences, Université Ferhat Abbas-Sétif, (2011).
- [23] Peter Kissinger et William R. Heineman, Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry, Second Edition, Revised and Expanded, CRC, 23 janvier 1996, 1008 p.
- [24] W. Van Der Linden, J. Dieker, GLASSY CARBON AS ELECTRODE MATERIAL IN ELECTRO-ANALYTICAL CHEMISTRY, (1980).
- [25] R. Sivasubramanian, M.V. Sangaranarayanan, Detection of lead ions in picomolar concentration range using underpotential deposition on silver nanoparticles-deposited glassy carbon electrodes, *Talanta*. 85 (2011) 2142–2147. doi:10.1016/j.talanta.2011.07.057
- [26] C.Y. Ji, P. Li, H.W. Ma, G.C. Yang, M. Zhang, Ultrasensitive and stable determination of lead ions by a glassy carbon electrode modified with a phenanthroline-based electropolymerized film, *RSC Adv.* 5 (2015) 797–802. Doi: 10.1039/C4RA10906F.
- [27] L. Fan, J. Chen, S. Zhu, M. Wang, G. Xu, Determination of Cd²⁺ and Pb²⁺ on glassy carbon electrode modified by electrochemical reduction of aromatic diazonium salts, *Electrochem. Commun.* 11 (2009) 1823–1825. doi:10.1016/j.elecom.2009.07.026.



CHAPITRE IV

Partie expérimentale

Partie I : synthèse des ligands bases de Schiff et leurs complexes métallique.

I. Introduction :

Le présent chapitre concerne la synthèse, la caractérisation et l'étude des propriétés physico-chimique d'une série de bases de Schiff et de leurs complexes métallique.

Nous avons repris le mode opératoire largement évoqué dans la littérature pour synthétiser deux ligands organiques, avec deux composés aminés linéaires et aromatiques à savoir l'éthylènediamine et l'orthophénylène diamine.

Les caractérisations ont été faites par spectrométrie **IR, UV-Visible, la voltampérométrie et le point de fusion.**

Dans ce travail, nous avons choisit la synthèse par voie humide on référence en nombreux travaux ultérieurs trouvés dans la bibliographie des bases de Schiff et leurs complexes.

II. Matériel et montage utilisés :

Nous avons utilisé un montage de synthèse a reflux. En porte à l'ébullition un mélange réactionnel (réactifs + solvant). Le système est un système fermé (sans échange de matière avec l'extérieur) grâce à l'utilisation d'un réfrigérant qui condense les vapeurs de solvant.

Le matériel utilisé pour ce montage est :

- **Verrerie** : Bécher, ballon tri col, bouchon en verre, entonnoir, éprouvette, pipette pasteur, boîte de pétrée, cristalliseur, sabot de pesée, verre de montre.
- **Autre matériel utilisé** : Thermomètre, plaque chauffante menu d'un agitateur magnétique, barreau magnétique, pince, Etuve, réfrigérant.



Figure IV.1: Montage à reflux utilisé.

Dans cette partie synthèse du mémoire nous avons préparé des complexes de nickel (Ni) en utilisant deux ligands bases de Schiff différents.

Dans un premier temps les deux ligands ont été greffés sur la matrice du pvc. Dans un deuxième temps les deux ligands sont libres.

III. Synthèse en présence de PVC :

III.1 Préparation du film de PVC pur :

Dans un bécher nous avons introduit 1 g de PVC dans 10 ml de THF, le mélange est agité et chauffé à 66 °C jusqu'à dissolution complète de la poudre de pvc. Le refroidissement à température ambiante de la solution transparente obtenue fait évaporer le solvant et forme un film de pvc au fond du bécher.



Figure IV.2: Film de pvc pur

III.2 Synthèse des ligands :

III.2.1 Mode opératoire commun à toutes les synthèses :

Dans un ballon tricol de 250 ml, on introduit **1g** de PVC dissout dans **50 ml** de **THF**. Le mélange est porté à reflux avec une agitation magnétique pendant 24 heures à une température de 66 °C (point d'ébullition du THF). Une coloration miel est apparue.

Nous avons synthétisé deux types de ligands bases de Schiff avec deux composés aminés (linéaire et aromatique) condensés avec le même composé aldéhydique qui est 5-bromo - 2-hydroxybenzaldéhyde

III.2.1.a ligands A : le composé aminé utilisé est l'éthylènediamine(C₂H₈N₂)

La synthèse du ligand A se fait en 2 étapes :

1^{ère} étape : Greffage de l'EDA sur le PVC

A l'aide d'une pipette pasteur, on rajoute goutte à goutte dans le ballon tricol, **4.45 ml** d'EDA (éthylènediamine) dissout dans **10 ml** de THF. Le mélange est agité et chauffé pendant 6h à température 66°C. Un précipité orange est apparu.

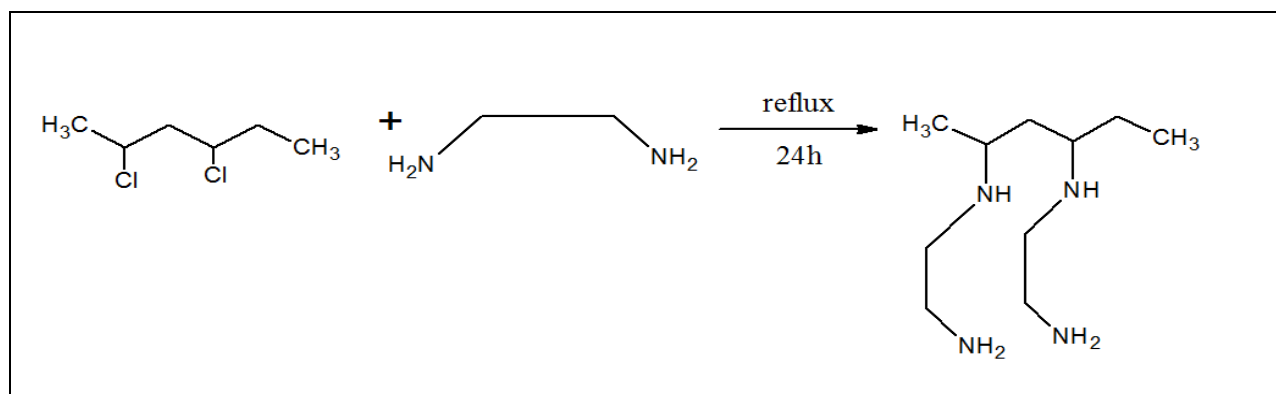


Schéma 1 : Greffage de l'EDA sur le PVC pour former le composé intermédiaire

2^{ème} étape : (PVC+EDA) + le composé aldéhydique

Dans un ballon tricol muni d'un réfrigérant, on a dissout **2.4273 g** du (PVC+EDA) coupé en petits morceaux dans **20 ml** de THF. Le mélange est porté à reflux avec une agitation à la température de **66 °C**, auquel on ajoute goutte à goutte **1.347 g** de l'aldéhyde (5-bromo-2-hydroxybenzaldéhyde) dissout dans **10 ml** de THF. Le mélange réactionnel est laissé en agitation supplémentaire pendant 8h. On observe un précipité de couleur jaune orange.

La solution du ballon est récupérée dans un cristallisateur, et laissée évaporer à **44°C**, selon le schéma qui suit : **schéma 2**

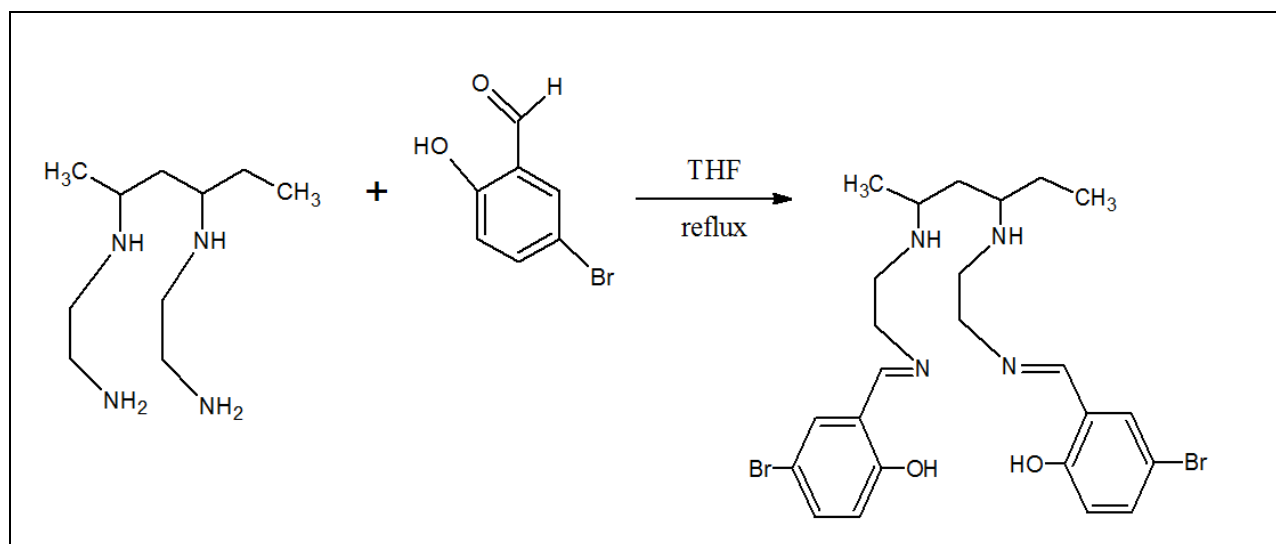


Schéma 2: représentation de la 2^{ème} étape de formation de ligand A.

III.2.1.b ligands B : composé aminé aromatique orthophenylène diamine ($C_6H_8N_2$)

La synthèse du ligand B se fait en 2 étapes :

1^{er} étape : Greffage d'orthophenylène diamine sur le PVC

A l'aide d'une pipette pasteur, on rajoute goutte à goutte dans le ballon tricol, **1.0381 g** d'ortho phénylènediamine dissout dans **10 ml** de THF. Le mélange est agité et chauffé pendant 6h à température $66^\circ C$. Un précipité jaune est apparu (schéma 3)

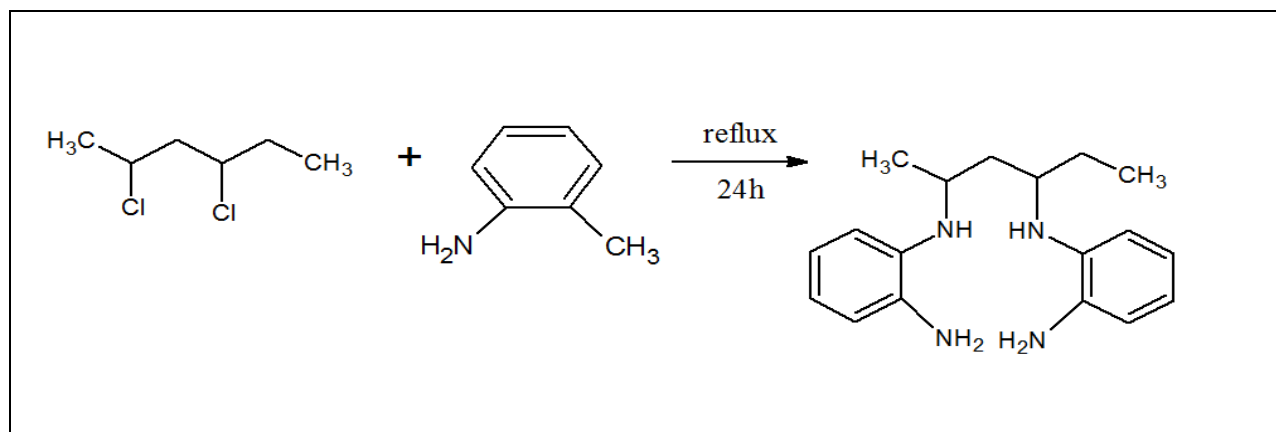
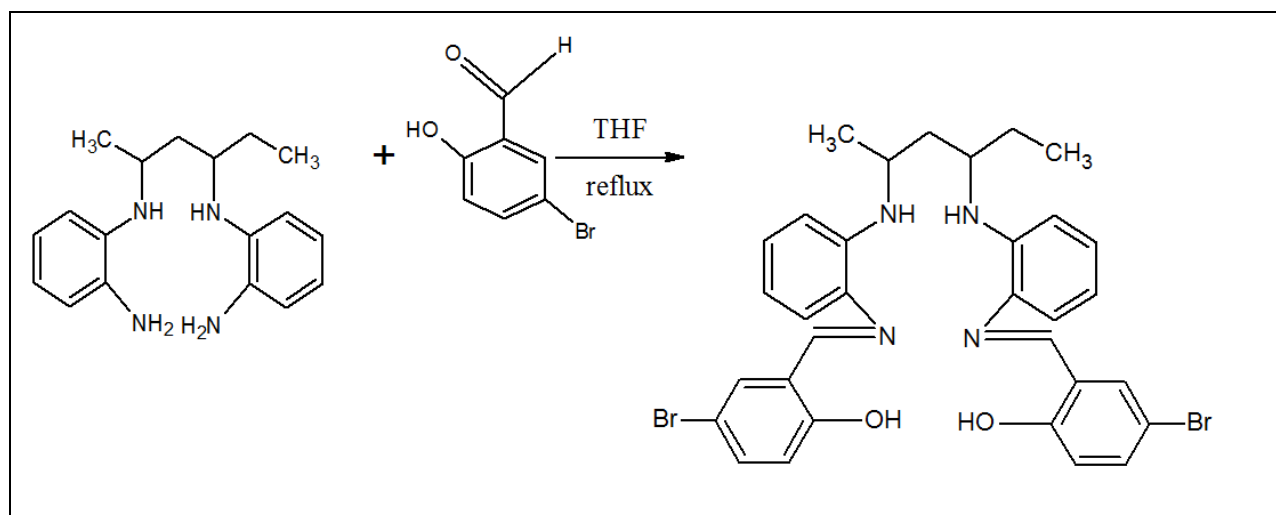


Schéma 3 : Greffage d'orthophenylène diamine sur le PVC pour former le composé intermédiaire

2^{ème} étape : (PVC+ d'Orthophenylènediamine) + le composé aldéhydique

On prélève dans un bécher **40 ml** de la solution pour les analyses, le reste de la solution on lui rajoute goutte à goutte **0.6432g** d'aldéhyde (5-bromo-2-hydroxybenzaldéhyde) dissout dans le minimum de méthanol (18 ml).Le mélange réactionnel est laissé en agitation supplémentaire pendant 5h. On observe un précipité de couleur jaune orange.

La solution du ballon est récupérée dans un cristalliseur, et laissée évaporer à $44^\circ C$, selon le schéma 4 qui suit :

Schéma 4: Représentation de la 2^{ème} étape de formation de ligand B.

III.3 Synthèses des complexes :

III.3.1 Synthèses des complexes du ligand A :

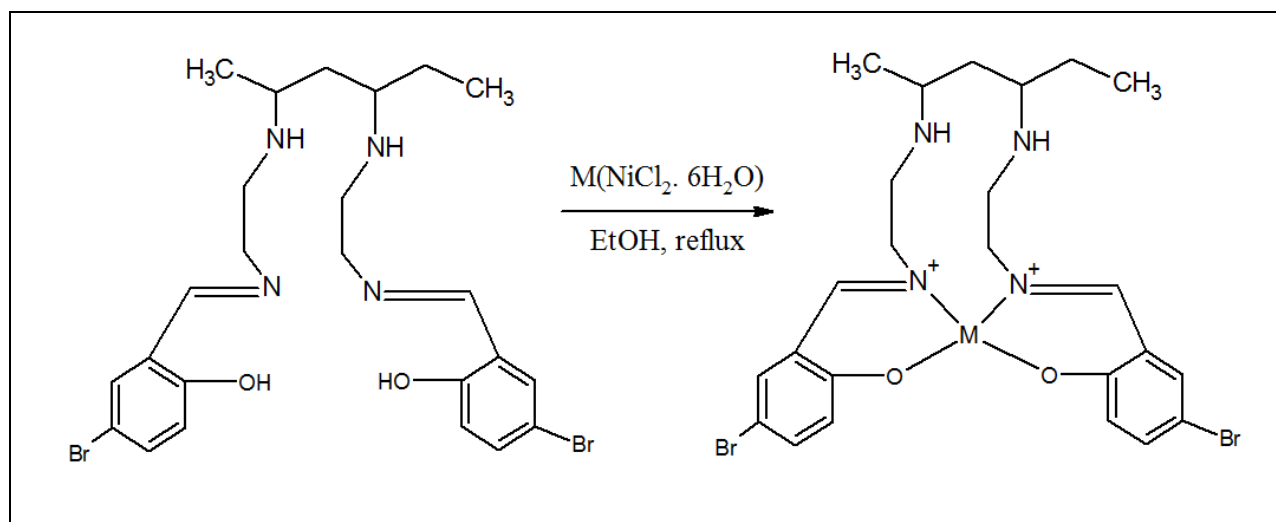
L'ensemble des complexes élaborés ont été synthétisé selon le mode opératoire commun suivant :

Dans un ballon tricol de **250 ml** surmonté d'un réfrigérant, on introduit **1.3342 g** de ligand A (PVC +EDA + aldéhyde) et **15 ml** de THF. Une fois le ligand est complètement dissous, on ajoute dans le ballon la quantité nécessaire de sel métallique (le chlorure de nickel (II) ou l'acétate de nickel (II)).

III.3.1.a complexe [ligand A- NiCl₂·6H₂O] :

Le schéma réactionnel global de la réaction de synthèse du complexe est représenté ci-après :
Schéma 5

A l'aide une pipette pasteur on ajoute goutte à goutte **0.4179 g** de chlorure de nickel (NiCl₂·6H₂O) dissout dans **10 ml** d'éthanol. Le mélange est porté à reflux sous agitation. La réaction est poursuivie pendant 6 heures. Un précipité est ensuite observé, de couleur orange foncé (brique). Il est récupéré par filtration à l'aide d'un papier filtre, rincé avec **10 ml** d'éthanol et laissé sécher.

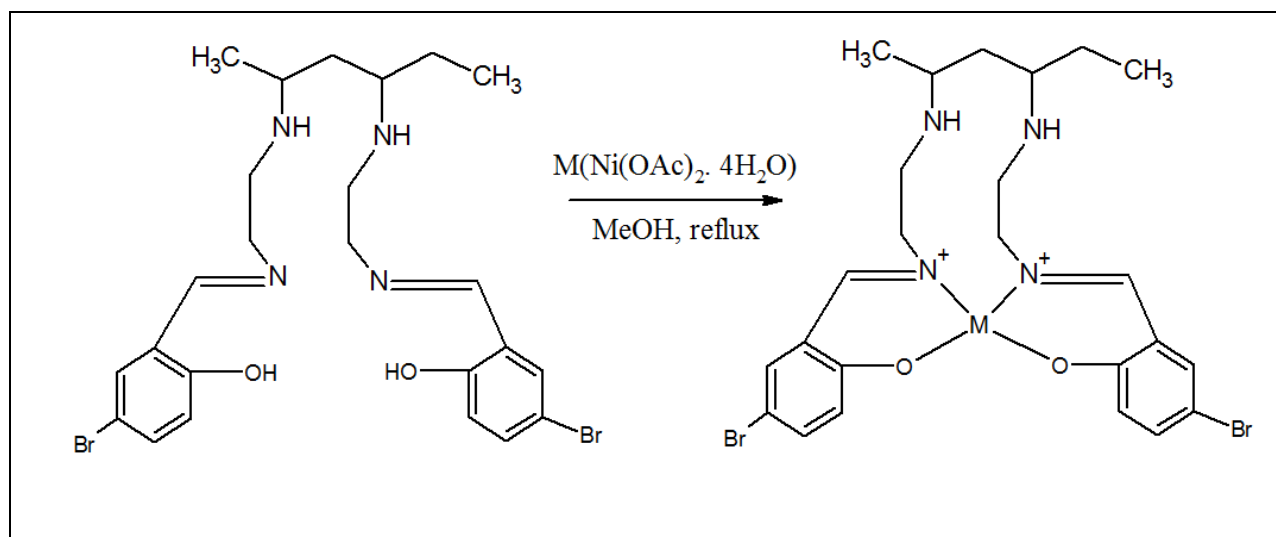
Schéma 5 : mécanisme de formation de complexe [ligand A- $NiCl_2 \cdot 6H_2O$]

III.3.1.b Complexe [ligand A- $Ni(OAc)_2 \cdot 4H_2O$] :

Le schéma 6 illustre l'étape réactionnelle principale de la préparation du complexe base de Schiff [ligand A- $Ni(OAc)_2 \cdot 4H_2O$].

On ajoute goutte à goutte **0.4376 g** de $Ni(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ dissout dans 10 ml de méthanol. Le mélange est porté à reflux sous agitation. La réaction est poursuivie pendant 6 heures.

Un précipité est ensuite observé, de couleur brique foncé, Il est récupéré par filtration à l'aide d'un papier filtre, rincé avec **10 ml** de méthanol et séché.

Schéma 06 : mécanisme de formation de complexe [ligand A- $Ni(OAc)_2 \cdot 4H_2O$]

III.3.2 Synthèses des complexes de ligands B :

L'ensemble des complexes élaborés ont été synthétisé selon le mode opératoire commun suivant :

Dans un ballon tricol de 250 ml surmonté d'un réfrigèrent, on introduit **0.5113 g** de ligand B (PVC +orthophénylène diamine+ aldéhyde) et **15 ml** de THF. Une fois le ligand est complètement dissous, on ajoute dans le ballon la quantité nécessaire de sel métallique (le chlorure de nickel (II) ou l'acétate de nickel (II)).

III.3.2.a complexe [ligand B- NiCl₂·6H₂O] :

A l'aide une pipette pasteur on ajoute goutte à goutte **0.2099 g** de chlorure de nickel (**NiCl₂·6H₂O**) dissout dans **10 ml** d'éthanol. Le mélange est porté à reflux sous agitation. La réaction est poursuivie pendant 6 heures. Un précipité est ensuite observé, de couleur orange foncé (brique), Il est récupéré par filtration a l'aide d'un papier filtre, rincé avec **10 ml** d'éthanol et laissé sécher (schéma 7)

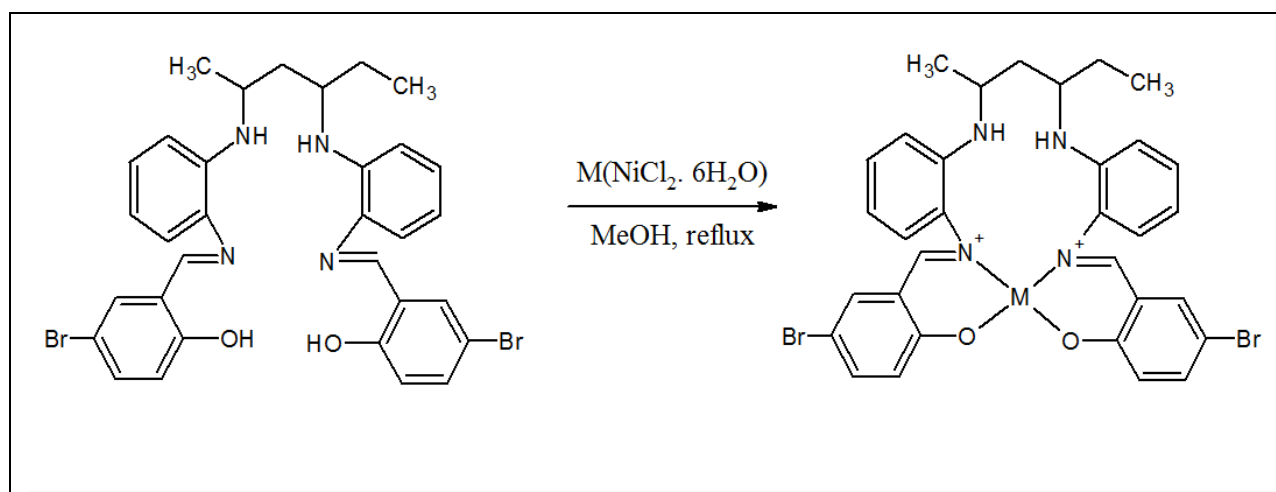


Schéma 7 : Mécanisme de formation de complexe [ligand B- NiCl₂·6H₂O].

III.3.2.b complexe [ligand B-Ni(OAc)₂·4H₂O] :

Le schéma réactionnel global de la réaction de synthèse du complexe base de Schiff est représenté ci-après : **schéma 8**

On ajoute goutte à goutte **0.2099 g** de **Ni(OAc)₂·4H₂O** dissout dans **5 ml** de méthanol. Le mélange est porté à reflux sous agitation. La réaction est poursuivie pendant 6 heures.

Un précipité est ensuite observé, de couleur rouge. Il est récupéré par filtration à l'aide d'un papier filtre, rincé avec **10 ml** de méthanol et séché.

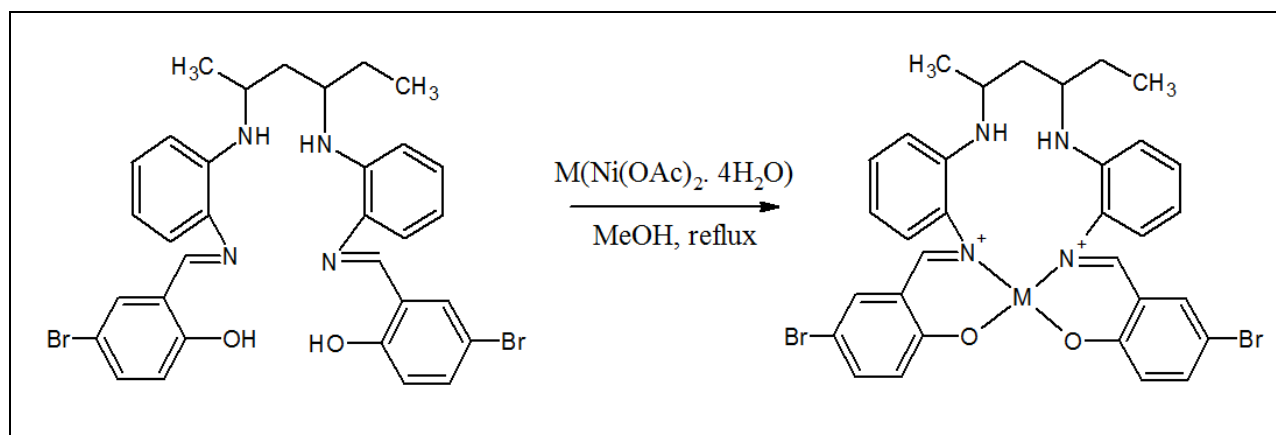


Schéma 8 : Mécanisme de formation de complexe [ligand B-Ni(OAc)₂·4H₂O]

IV. Synthèse sans pvc :

IV.1 Synthèse des ligands :

IV.1.1 Mode opératoire commun aux ligands :

Dans un ballon de 250 ml surmonté d'un réfrigérant, on dissout **0.20102 g** (1 mmole) de **5-Bromo-2-hydroxybenzaldéhyde** dans **15 ml** de méthanol. La solution est portée à reflux avec une agitation et une température qui ne dépasse pas 65 °C pendant 15 minutes.

IV.1.1.a ligands A : le composé aminé utilisé est l'éthylènediamine (C₂H₈N₂)

A l'aide d'une pipette pasteur, on rajoute goutte à goutte **0.033 ml** (0.5 mmole) de l'éthylènediamine dissout dans 5 ml de méthanol. Une coloration jaune et apparue. La solution est maintenue sous agitation et un chauffage à reflux pendant 2 à 3 heures. (Schéma 9)

On observe un précipité de couleur jaune orange. On le récupère par filtration.

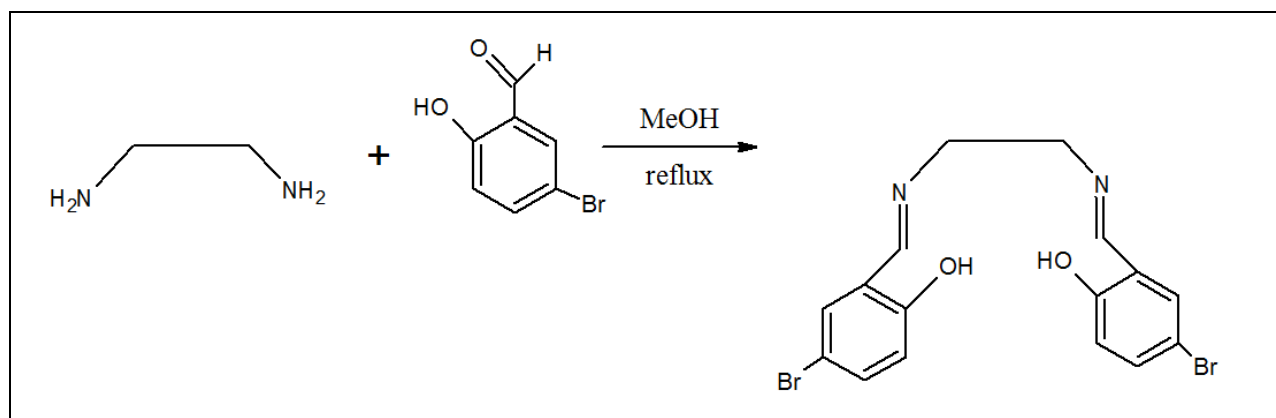


Schéma 9 : Réaction simplifiée de formation de ligand A

IV.1.1.b ligands B : composé aminé aromatique orthophenylène diamine ($C_6H_8N_2$)

Le schéma réactionnel global de la réaction de synthèse du ligand base de Schiff est représenté ci-après : **schéma 10**

A l'aide d'une pipette pasteur, on rajoute goutte à goutte **0.0540 g** (0.5 mmole) d'orthophenylène diamine dissout dans 5 ml de méthanol. Une coloration jaune foncé et apparue .la solutions est maintenue sous agitation et un chauffage à reflux pendant 2 à 3 heures.

On observe un précipité de couleur orange. On le récupère par filtration.

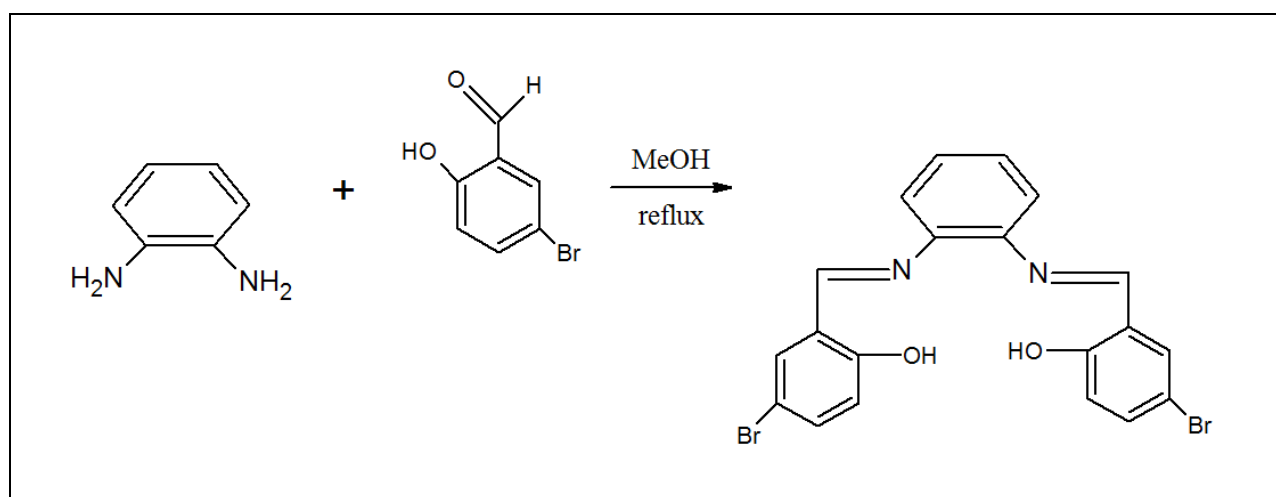


Schéma10 : Réaction simplifiée de formation de ligand B

IV.2 Synthèse des complexes :

IV.2.1 Mode opératoire commun :

Les schémas réactionnels globaux des réactions de synthèse des complexes des ligands bases de Schiff A et B sont représentés ci-après : **schéma 11,12**

Dans un ballon tri col de 250 ml surmonté d'un réfrigèrent, on introduit une quantité de ligand bases de Schiff (3 /4) (ligand A et ligand B) dissout dans **15 ml** de méthanol. On agite jusqu'à la solubilité totale du produit, puis on ajoute goutte à goutte **0,0936 g** de chlorure de nickel ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$) dissout dans **5 ml** méthanol. Le mélange est porté au reflux sous agitation. La réaction est poursuivie pendant 2 heures. Un précipité et récupéré par filtration, rincé et laissé sécher.

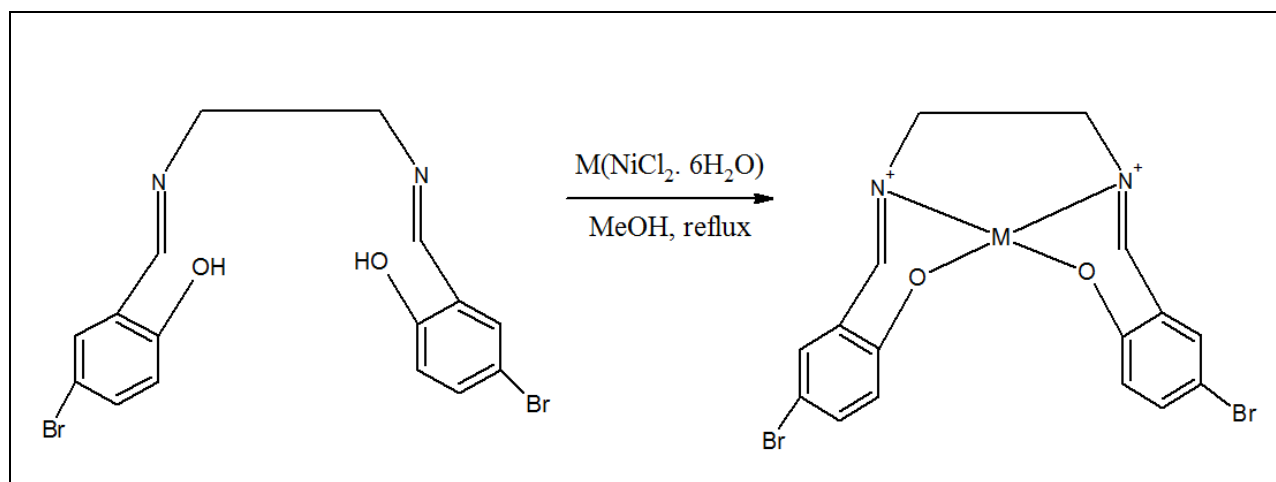


Schéma 11 : Mécanisme de formation de complexe [ligand A- $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$]

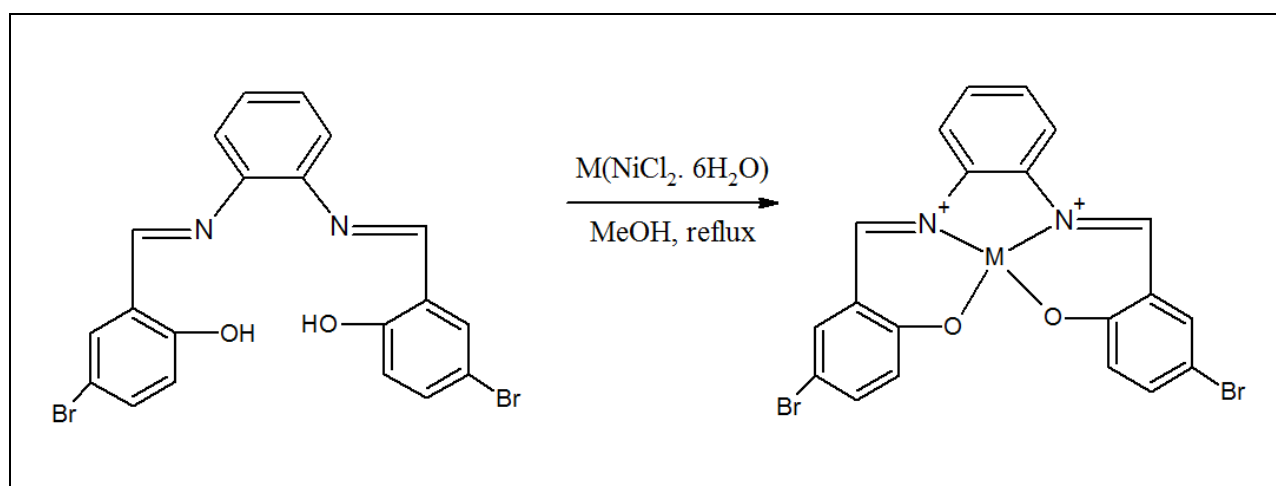


Schéma 12 : Mécanisme de formation de complexe [ligand B- $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$]

Tableau IV.1 : Résumé de la synthèse avec pvc

Composés	Formule	Couleur
Ligand A	$\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{N}_4\text{Br}_2$	Jaune organe
[Ligand A-$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$]	$\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{N}_4\text{Br}_2 \text{NiCl}_2$	Orange foncé
[Ligand-$\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$]	$\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{N}_4\text{Br}_2 \text{Ni}(\text{OAc})_2$	Brique foncé
Ligand B	$\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{N}_4 \text{Br}_2$	Jaune orange
[Ligand B-$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$]	$\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{N}_4 \text{Br}_2 \text{NiCl}_2$	Oronge foncé
[Ligand B-$\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$]	$\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{N}_4\text{Br} \text{Ni}(\text{OAc})_2$	Rouge

Tableau IV.2 : Résumé de la synthèse sans pvc

Composés	Formule	Couleur
Ligand A	$C_{16}H_{14}O_2N_2Br_2$	Jaune orange
[Ligand A-NiCl₂-6H₂O]	$C_{16}H_{12}O_2N_2Br_2 NiCl_2$	Brique
Ligand B	$C_{20}H_{14}O_2N_2Br_2$	Orange
[Ligand B-NiCl₂-6H₂O]	$C_{20}H_{12}O_2N_2Br_2 Ni(OAC)_2$	Rouge

Partie II : Etude électrochimique sur les électrodes modifiées.

I. Introduction :

Dans cette partie, nous allons décrire, l'élaboration de l'électrode à pâte de carbone (EPCs) modifiée par ligands et les complexes synthétisés précédemment. Ces électrodes modifiées ont été étudiées par voltampérométrie cyclique.

II. Solvants, réactifs et matériels utilisés :

Solvants	Réactifs	Matériels
Acétonitrile (C_2H_3N) Eau distillé Solution tampon phosphate salin	<ul style="list-style-type: none"> • Chlorure de nickel hexa- hydraté : ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$). • KCl • Na_2SO_4 • Ligand A • Ligand B • Le perchlorate du tetrabutylammonium (TBAP) • Alumine (Al_2O_3) 	Montage à trois électrodes Électrode de carbone vitreux La polisseuse Papier abrasif Potentiostat

Tableau IV. 3 : Solvants, réactifs et matériels utilisés

III. Traitement de surface d'une électrode :

Un traitement de surface est une opération mécanique, chimique, électrochimique ou physique qui a pour conséquence de modifier l'aspect ou la fonction de la surface des matériaux au but des différentes opérations (polissage, décapage, ...) que l'on englobe sous le terme préparation de surface est d'obtenir une surface apte à subir un dépôt. Ces techniques sont décrites ci-dessus :

III.1. Le polissage :

Le polissage est l'action de polir, de rendre lisse et éventuellement brillant (Figure IV.3). Cette action chimique correspond à une attaque contrôlée de la surface par une solution dont la composition dépend du matériau à polir (Figure IV.4).



Figure IV.3 : La polisseuse

Pour notre travail c'est le polissage chimique d'une électrode de carbone vitreux (Figure IV.3).



Figure IV.4:L'électrode de travail vue sous une loupe avant polissage

III.1.a. Principe de la méthode:

Dans un bécher, on introduit une miniature de quantité de poudre d'alumine (Al_2O_3) ayant différentes tailles de grains allant de 1 à $0,05 \mu\text{m}$ diluée dans l'eau distillé, après quelque minute d'agitation on trempe l'électrode dans cette solution ,et on le mettait au polisseuse. Ce dernier est présenté manuellement sur la surface du disque en papier abrasifs de plus en plus fins coller au-dessous tournant rationnellement en changeant le papier abrasif vis _à vis son nombre d'onde afin d'obtenir une électrode propre et lisse (Figure IV.5).



Figure IV.5 : Opération de polissage de l'électrode

III.2. Nettoyage manuelle:

Le but de cette opération, comme la précédente, est d'éliminer les produits de surface indésirables.

III.2.a. Principe de la méthode :

On trempe l'électrode dans un bécher contenue d'eau distillée on le fait gratter verticalement sur le papier abrasif pendant 10 min à 15 min de chaque papier de plus en plus fin de (600 au 4000) (Figure IV.6).

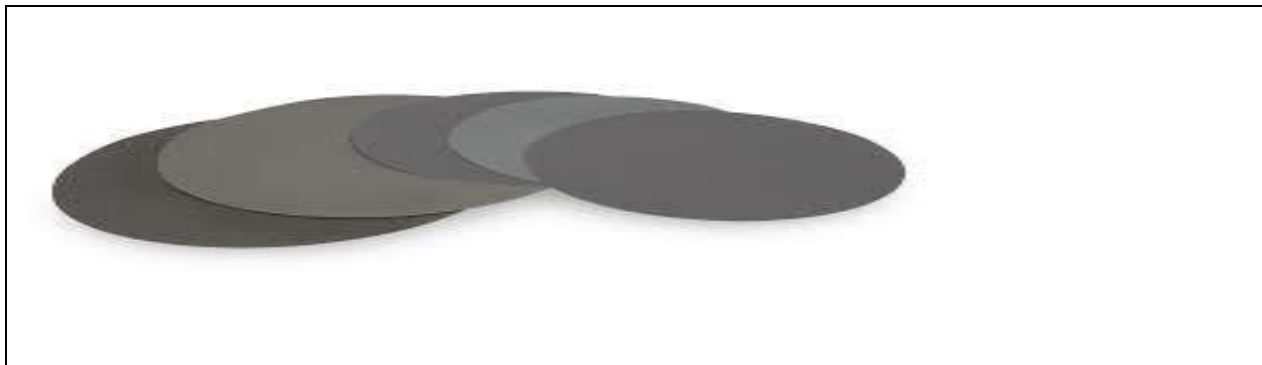


Figure IV.6 : Papier abrasifs

IV. Préparations des solutions :

Nous avons utilisé comme électrolyte :

- Une solution aqueuse de Na_2SO_4 , de KCl , et une solution tampon phosphate salin.
- Une solution organique (Acétonitrile + sel TBAP)

IV.1. Solutions aqueuses :

IV.1.a. Préparation de la solution de Na_2SO_4 , 0,2M :

On pèse une masse de **2.8408 g** de Na_2SO_4 , que l'on introduit dans une fiole jaugée de 100 ml. Après dissolution, on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

IV.1.b. Préparation de la solution de KCl , 0,2M :

On pèse une masse de **1.4910 g** de KCl , que l'on introduit dans une fiole jaugée de 100 ml. Après dissolution, on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

IV.1.c. Préparation de la solution Tampon phosphate salin :

C'est une solution tampon couramment utilisée en biochimie. C'est une solution saline physiologique contenant du chlorure de sodium (NaCl), du phosphate disodique (Na_2HPO_4), du phosphate monopotassique (KH_2PO_4) et une petite quantité de

chlorure de potassium(**KCl**). De manière générale, la concentration de ces sels est celle du corps humain. Cette solution est préparée comme suit :

Tableau IV.4 : quantité et concentration des réactifs de la solution Tampon phosphate salin

Concentration et réactifs	Quantité
0.137 M NiCl	0.8 g/ml
0.002 M KCl	0,02 g/ml
0.01 M Na₂HPO₄	0.144 g/ml
0.001M KH₂PO₄	0.024 g/ml

On dissout ces masses dans 80 ml d'eau distillée puis on complète au trait de la jauge de 100 ml.

IV.2. Solution organique :

IV.2.a Acétonitrile +sel (TBAP) 0.1M :

On pèse une masse de **0.513 g** de sel TBAP, que l'on dissout dans une fiole jaugée de 15 ml d'Acétonitrile

V. Préparation de l'électrode pâte de carbone vitreux modifiée :

Après avoir nettoyé l'électrode par polissage chimique et manuelle, on dissout les produits (PVC pure, PVC+EDA, PVC+EDA+Aldéhyde, PVC +EDA+Aldéhyde+NiCl₂. 6H₂O) dans un minimum de THF, puis à l'aide d'une pipette on dispose une goutte de ses derniers sur la surface d'électrode (placé verticalement). On laisse sécher à l'air de 5 à15 min. Par la suite, l'électrode modifiée est plongé dans la solution parfaite à fin d'avoir une meilleure étude électrochimique.

Partie III: Résultats et discussion

I. Introduction :

Cette partie est consacrée à décrire les résultats obtenus lors de la caractérisation des complexes de nickel avec 4 types de ligand base de Schiff et de leurs électrodes. Cette caractérisation se fait par les méthodes physique (point de fusion), spectroscopiques (IR et UV-Visible) et électrochimique (la voltampérommétrie cyclique).

D'autre part, nous allons voir l'élaboration et la caractérisation d'électrodes à pâte de carbone (EPCs) modifiées par des matériaux (ligands et complexes).

II. Caractérisation des ligands et leurs complexes :

Dans le but de confirmer l'obtention des produits visés par les différentes procédures de synthèse exploités dans ce travail, les produits de Synthèses ont fait l'objet d'une étude par spectrophotométries UV-visible et infra rouge et par voltampérommétrie cyclique pour la mise en évidence des propriétés spectrales et électrochimiques des différents composés.

II.1 Les ligands en présence de pvc

II.1.1 La spectroscopie IR :

II.1.1.a Ligands A :

Les spectres IR du ligand A sont représentés sur les figures IV.7 et IV.8 respectivement.

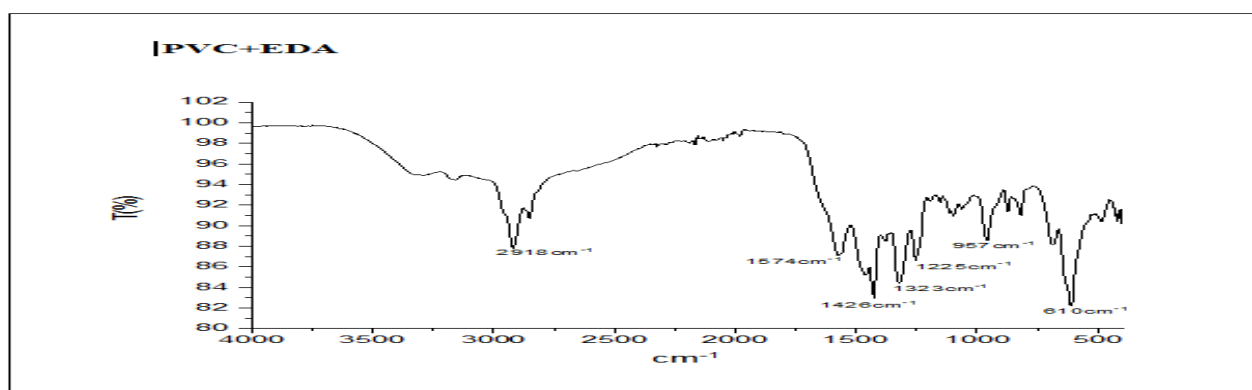


Figure IV.7 : Spectre IR du greffage d'EDA sur le pvc

L'analyse de ces spectres montre l'apparition d'une bande d'intensité forte vers 750 cm^{-1} . Elle est caractéristique des vibrations d'élongation des liaisons C-Cl des molécules de pvc.

De faibles bandes apparaissent entre 1225 et 1323 cm^{-1} correspondent aux vibrations D'élongations des liaisons **C-N** [1] situé entre le PVC et l'EDA.

Un pic d'intense moyenne est observé à 1574 cm^{-1} , il est du à la vibration d'élongation de La liaison d'une amine primaire **N-H**.

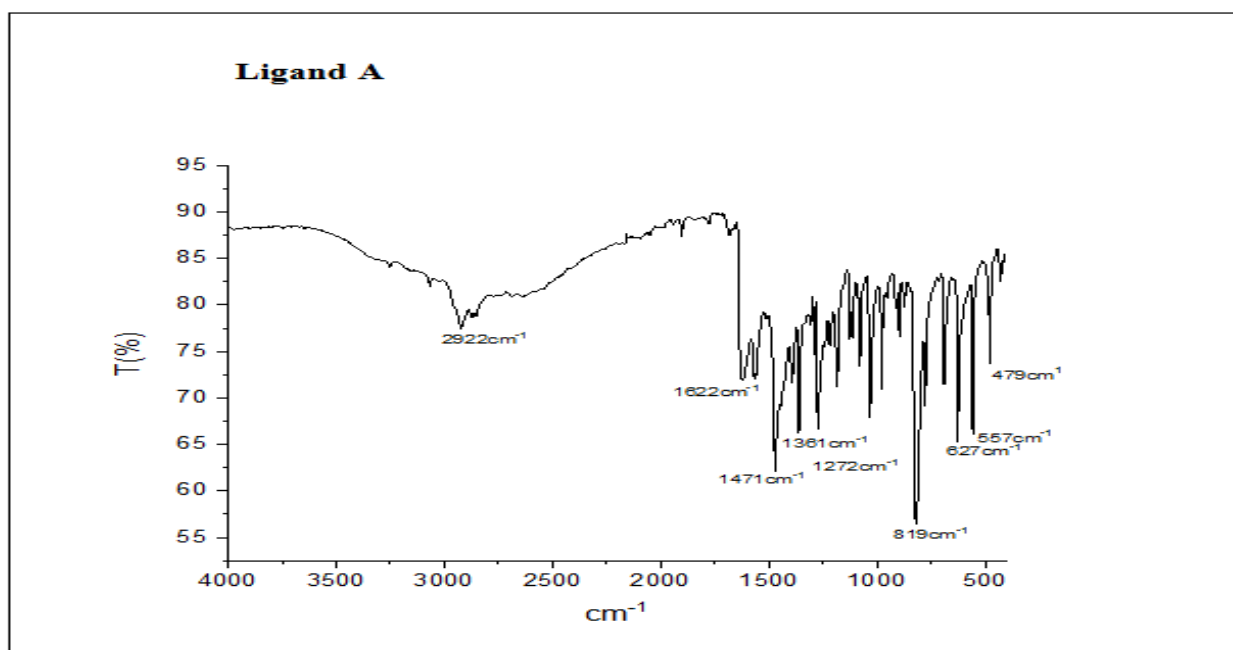


Figure IV.8 : Spectre IR du ligand A

La bande de vibration d'élongation de liaison **O-H** normalement attendu entre 3200 à 3400 cm^{-1} , mais dans notre cas elle est attendue vers 2922 cm^{-1} ce déplacement peut être attribué à la formation de liaison hydrogène OH [2].

Un pic intense est observé à 1622 cm^{-1} , il est du à la vibration d'élongation de la liaison **C=N** [2].

Des bandes d'absorptions à 627,1100, 1471, 3050 cm^{-1} sont apparus respectivement aux bandes de vibration d'élongation des liaisons **C-Br, C-C, C=C, C-H** [1]

II.1.1.b Ligands B :

Les spectres IR du ligand A sont représentés sur les figures IV.9 et IV.10 respectivement

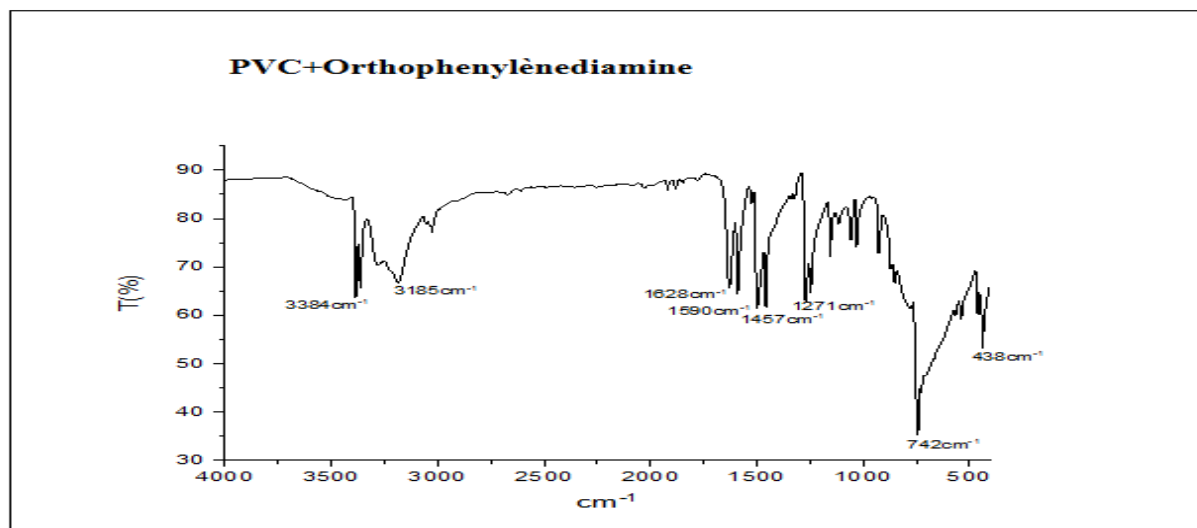


Figure IV.9 : Spectre IR du greffage d'Orthophenylenediamine sur le pvc

L'analyse de ces spectres montre l'apparition d'une bande d'intensité forte vers 742cm^{-1} . Elle est caractéristique des vibrations d'élongation des liaisons **C-Cl** des molécules de pvc.

De faibles bandes apparaissent entre 1010 et 1150cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongations des liaisons **C-N** situé entre le PVC et l'EDA.

Un pic d'intense moyenne est observé à 3185cm^{-1} , et 2 autres pic de fort intensité à 1590 et 1628 du à la vibration d'élongation de La liaison d'une amine primaire **N-H**.

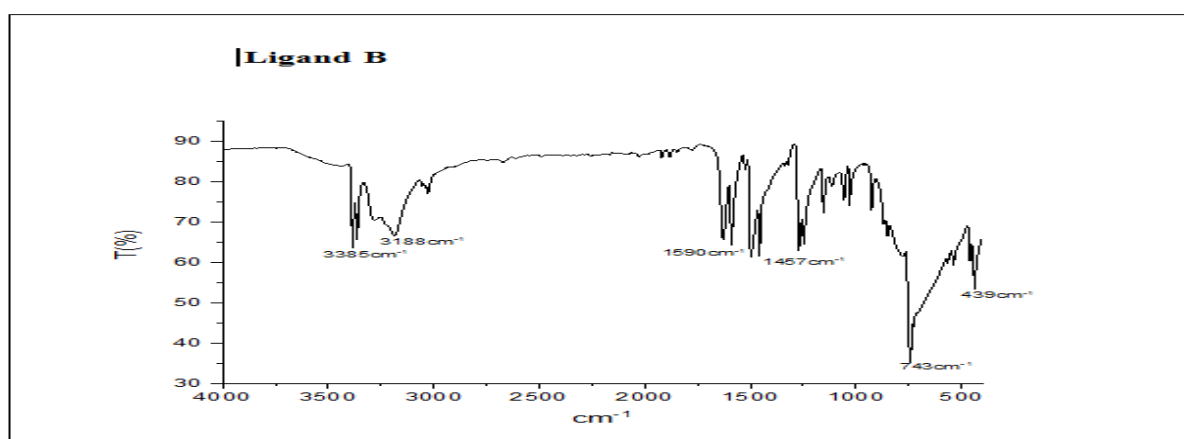


Figure IV.10 : Spectre IR du ligand B

Le spectre infrarouge représenté sur la (figure IV.10) montre la présence d'une bande large aux alentours de 3188 cm^{-1} correspondant à la vibration d'élongation des liaisons **O-H**, par rapport à la valeur théorique (3200cm^{-1}). Ce léger déplacement pourrait être attribué à la présence du brome. On remarque que la bande de vibration d'élongation du groupement azomethine(**C=N**) à 1700 cm^{-1} est en accord avec la littérature.

Des bandes d'absorptions à 743, 1200, 1457, 2850 cm^{-1} sont apparus respectivement aux bandes de vibration d'élongation des liaisons **C-Br**, **C-C**, **C=C (aromatique)**, **C-H**.

Les bandes de vibration de déformation des liaisons C-H aromatique hors du plan apparaissent dans l'intervalle 650 et 770 cm^{-1} .

II.1.2 La spectroscopie UV-visible :

Les spectres électroniques des deux ligands enregistrés en solution dans le THF (figures IV.11 et IV.12) présentent des bandes intenses dans le domaine de l'ultraviolet, attribuées aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$ [2].

Les caractéristiques de ces bandes sont regroupées dans le tableau IV

Tableau IV.5 : Bandes d'absorption des ligands.

Composés	Longueur d'onde (nm)	Transitions	Solvant
Ligand A	317.5	$\pi \rightarrow \pi^*$	THF
Ligand B	314	$n \rightarrow \pi^*$	THF
	293	$\pi \rightarrow \pi^*$	THF

II.2 Les complexes en présence de pvc

II.2.1 La spectroscopie IR :

Les spectres IR des complexes ont été interprétés par comparaison avec ceux des ligands correspondants. Ces spectres nous ont permis de déterminer les sites de coordination.

II.2.1.a complexes des ligands A :

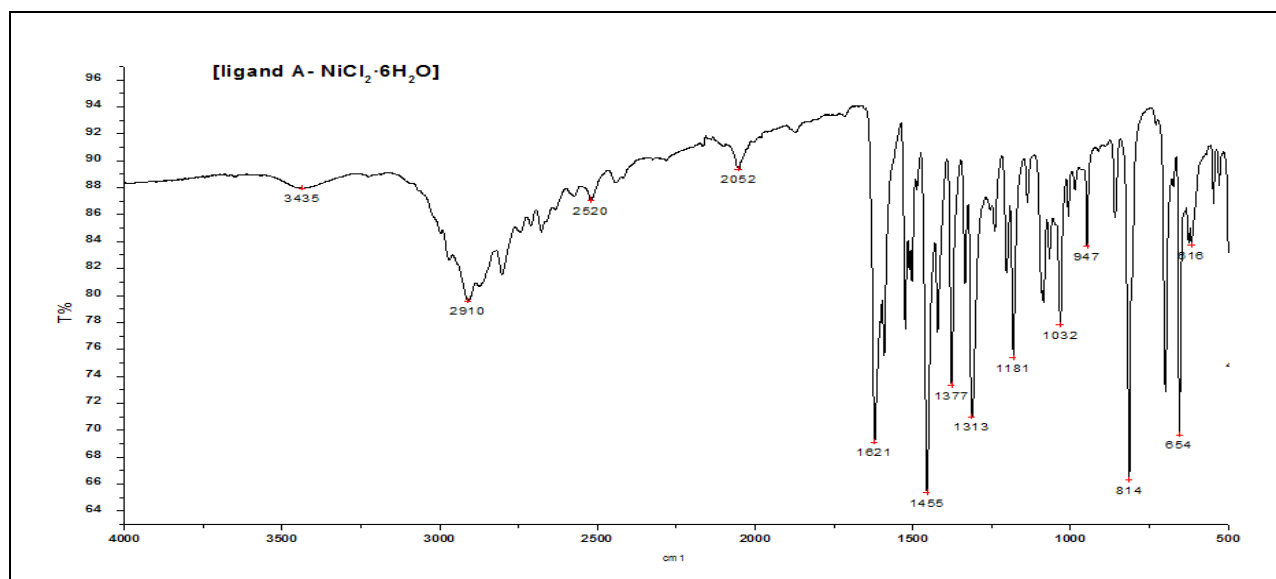


Figure IV.13 : Spectre IR du complexe [ligand A-NiCl₂.6H₂O]

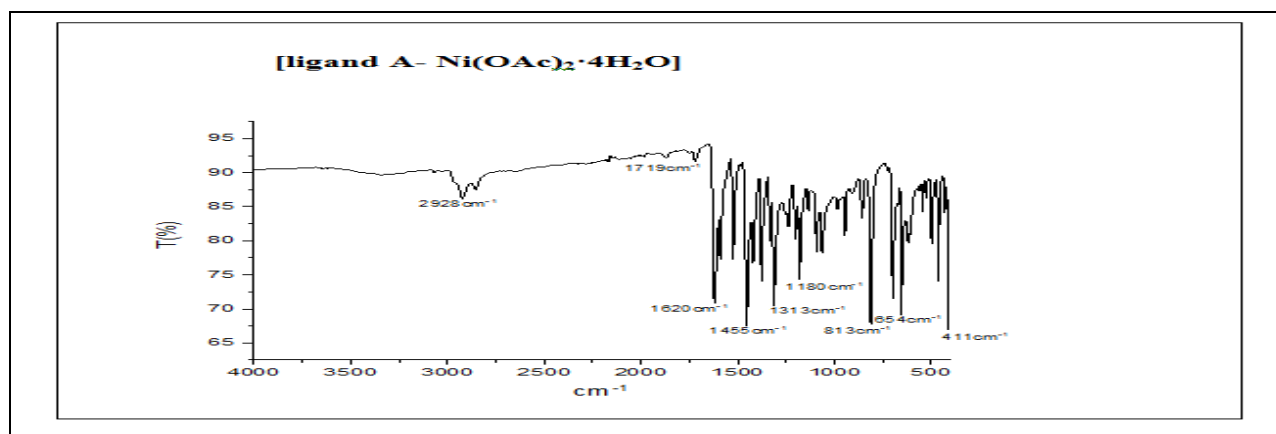


Figure IV.14 : Spectre IR du complexe [ligand A-Ni(OAc)₂. 4 H₂O]

Nous avons constaté principalement la disparition des bandes de vibrations des Liaisons **O-H**, ce qui suggère que les ligands se sont liés sous formes déprotonnée pour former des complexes neutres. (Figure IV.14)

Une bande et observée à 3435 cm^{-1} indiquer la présence du groupement fonctionnel **O-H** due à la présence de coordination (Figure IV.13) [3].

Nous remarquons aussi le déplacement de la bande relative à la liaison **C-N** vers Les grands nombre d'onde, montrant que l'atome d'azote s'est lié à l'ion métallique. Ce qui est confirmé par l'apparition de nouvelles bandes vers 654cm^{-1} (figure IV.14) et entre 616 et 654 cm^{-1} (figure IV.13) attribuées aux nouvelles liaisons **M-N** formées [4].

Nous observons également que la liaison **C-O** s'est déplacée vers les grands nombres d'ondes lorsqu'on passe à la forme complexe, ce qui confirme la participation de l'oxygène dans

la liaison de coordination en formant des liaisons **M-O** dont les bandes de vibration se situent vers 411cm^{-1} (figure IV.14) et vers 500cm^{-1} (figure IV.13) sur les spectres des complexes [4]

Des bandes d'absorptions entre 1181 à 1377cm^{-1} (figure IV.13) et entre 1180 à 1313cm^{-1} (figure IV.14) sont apparus aux bandes de vibration d'élongation de liaison **C-O**. elle apparait à des grands nombres d'ondes confirmant leurs participation dans la formation des complexes.

Des pics intense sont observées à 1219 , 1000cm^{-1} et 2910 (figure IV.13), 2928 (Figure IV.14) sont apparus respectivement aux bandes de vibration d'élongation des liaisons **C-N**, **C=C**, **C-H**.

Tableau IV.6 : Principales bandes IR des complexes de ligand A

ν (cm^{-1})	ν (M-O)	ν (M-N)	ν (C-O)	ν (C-N)	ν (C=C)	ν (OH)	ν (CH)
[ligand A- NiCl ₂ .6H ₂ O]	500	616,654	1181,1377	1219	1032	3435	2910
[ligand B- Ni(OAC) ₂ . 4 H ₂ O]	411	654	1180,1313	1219	1000	-	2928

II.2.1.b complexes des ligands B :

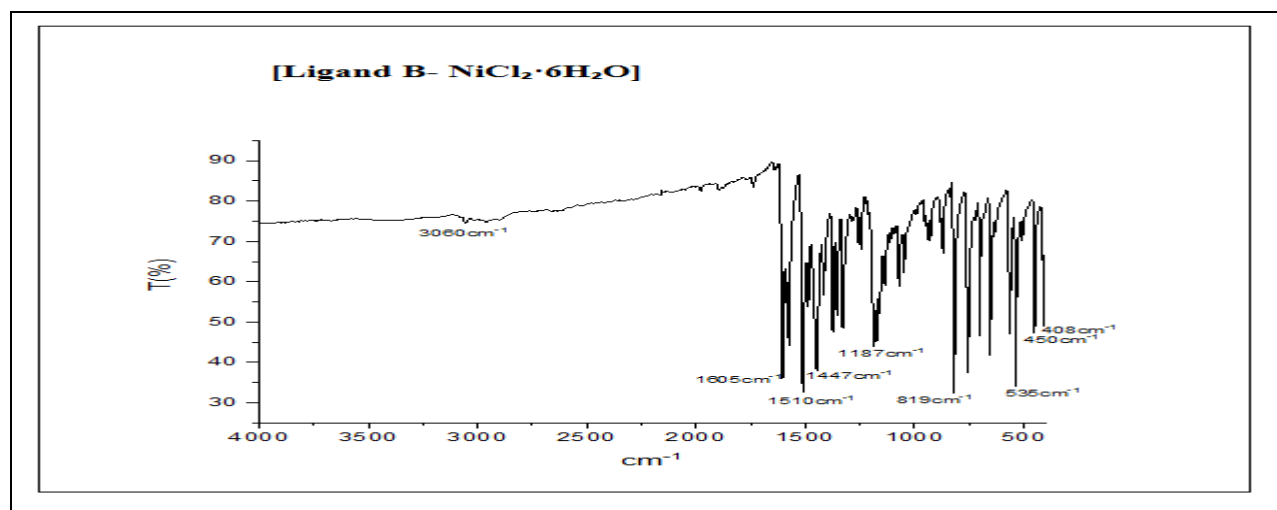


Figure IV.15 : Spectre IR du complexe [ligand B-NiCl₂.6H₂O]

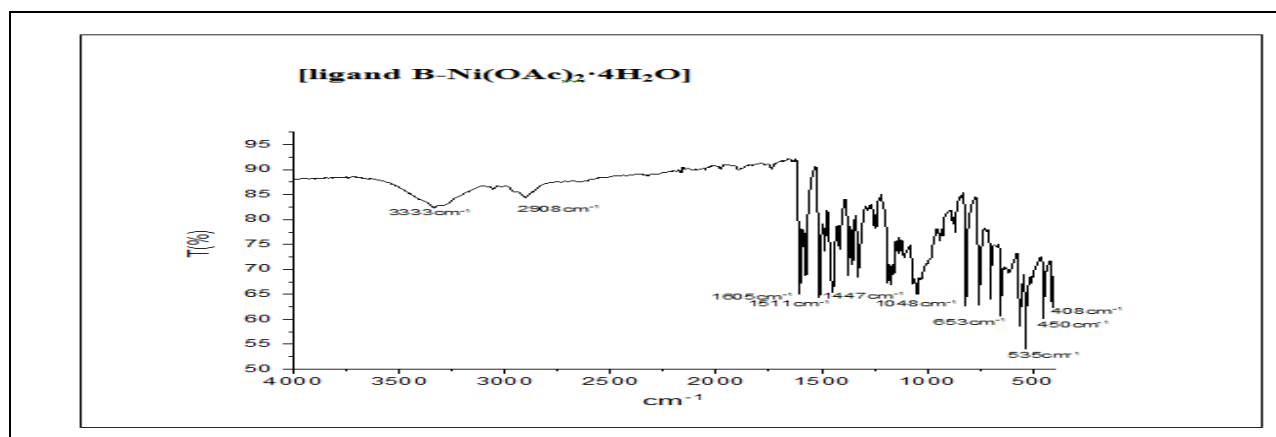


Figure IV.16 : Spectre IR du complexe [ligand B-Ni(OAc)₂·4 H₂O]

Nous avons constaté principalement la disparition des bandes de vibrations des Liaisons **O-H**, ce qui suggère que les ligands se sont liés sous formes déprotonnée pour former des complexes neutres. (Figure IV.15)

Une bande est observée à 3333 cm^{-1} indiquent la présence du groupement fonctionnel **O-H** due à la présence de coordination. (Figure IV.16) [3]

Nous remarquons aussi le déplacement de la bande relative à la liaison **C-N** vers Les grands nombre d'onde, montrant que l'atome d'azote s'est lié à l'ion métallique. Ce qui est confirmé par l'apparition de nouvelles bandes vers 620 cm^{-1} (figure IV.15) et 653 cm^{-1} (figure IV.16) attribuées aux nouvelles liaisons **M-N** formées.

Nous observons également que la liaison **C-O** s'est déplacée vers les grands nombres d'ondes lorsqu'on passe à la forme complexe. Ce qui confirme la participation de l'oxygène dans la liaison de coordination en formant des liaisons **M-O** dont les bandes de vibration se situent vers 450 cm^{-1} sur les spectres des complexes.

Des bandes d'absorptions entre 1048 à 1447 cm^{-1} (Figure IV.16) et 1447 cm^{-1} (figure IV.15) sont apparus aux bandes de vibration d'élongation de liaison **C-O**. elle apparaît à des grands nombres d'ondes confirmant leurs participation dans la formation des complexes [5].

Un pic intense observé à 1187 cm^{-1} (figure IV.15), 1048 cm^{-1} (figure IV.16), et apparu à la bande de vibration d'élongation des liaisons **C-N**.

Les bandes d'absorption d'intensité forte à 1510 et 1511 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'élongation des liaisons **C=C** aromatique,

Une bande est observée à 3060 (aromatique) et 2908 cm^{-1} indiquent la présence du groupement fonctionnel **C-H**.

Tableau IV.7 : Principales bandes IR des complexes de ligand B

$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu(\text{M-O})$	$\nu(\text{M-N})$	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{C-N})$	$\nu(\text{C=C})$	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{CH})$
[Ligand A- NiCl ₂ .6H ₂ O]	450	620	1447	1187	1510	-	3060
[ligand B- Ni(OAC) ₂ . 4 H ₂ O]	450	653	1048 à 1447	1048	1511	3333	2908

II.2.2 La spectroscopie UV-visible :

Les spectres électroniques des complexes des deux ligands enregistrés en solution dans le THF (figures IV.17, IV.18, IV.19 et IV.20) présentent des bandes intenses dans le domaine de l'ultraviolet, attribuées aux transitions $\pi \longrightarrow \pi^*$ et $n \longrightarrow \pi^*$.

Tableau IV.8 : Bandes d'absorption UV-visible des complexes

Composés	Longueur d'onde (nm)	Transitions	Solvant
[ligand A- NiCl ₂ .6H ₂ O]	422.5	$d \longrightarrow \pi$	THF, éthanol
	325	$\pi \longrightarrow \pi^*$	
[Ligand A- Ni(OAC) ₂ . 4H ₂ O]	422.5	$d \longrightarrow \pi$	THF, Méthanol
	325	$\pi \longrightarrow \pi^*$	
	475	$d \longrightarrow \pi$	
[ligand B- NiCl ₂ .6H ₂ O]	381.5	$\pi \longrightarrow \pi^*$	THF, éthanol
	486	$d \longrightarrow \pi$	
[Ligand B- Ni(OAc) ₂ .4H ₂ O]	382	$\pi \longrightarrow \pi^*$	THF, Méthanol

II.3 Les ligands et complexes sans pvc

II.3.1 La spectroscopie IR :

Les principales bandes de vibration de différentes molécules synthétisées sont présentées dans le tableau IV.9 ci-après :

Des bandes d'absorption sont systématiquement observées à 3371 (figure IV.22), 3379 (figure IV.23) et 3060 (figure IV.24) cm^{-1} soit pour le ligand ou pour les complexes. Dans le cas de ligand, cette bande est attribuée aux groupements hydroxyles **O-H**. Elle représente les liaisons d'hydrogène inter et intra moléculaires. Par contre, dans les complexes, cette bande exprime la présence d'alcool (méthanol).

Nous avons constaté principalement la disparition de la bande de vibration des Liaisons **O-H** (figure IV.21) ce qui suggère que le ligand est lié sous formes déprotonnée pour former des complexes neutres.

L'IR confirme la persistance des bandes d'absorption de la fonction azométhine **C=N** au voisinage de 1616 (figure IV.21), 1610 (figure IV.22), 1624 (figure IV.23) et 1605 (figure IV.24) cm^{-1} . Par ailleurs, il faut noter qu'après métallation des ligands, ces bandes d'absorption subit un léger déplacement bathochromique. Ce résultat confirme la coordination du métal aux azotes des deux groupements azométhine.

En même temps, la vibration de valence **C-O** subit l'effet inverse par rapport aux **C=N** des ligands car un léger déplacement hypsochromique est observé. Ceci s'explique par l'électronégativité de l'atome d'oxygène exerçant un effet électro-attracteur sur le centre métallique conduisant à une augmentation de la densité électronique sur la liaison C-O qui entraîne l'augmentation de la valeur de la constante de force de liaison. Ce phénomène renforce donc la coordination du métal de transition avec les oxygènes des deux phénolates.

Les bandes d'absorption d'intensité forte à 1600 et 1604 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'élongation des liaisons **N-H**.

Des pics intenses observés à 1023, 1185, 1184 et 1187 cm^{-1} sont apparus aux bandes de vibration d'élongation des liaisons **C-N**.

Nous remarquons aussi le déplacement de la bande relative à la liaison **C-N** vers les grands nombres d'onde, montrant que l'atome d'azote s'est lié à l'ion métallique. Ce qui est confirmé par l'apparition de nouvelles bandes vers 515 cm^{-1} (figure IV.23) et 535 cm^{-1} (figure IV.24) attribuées aux nouvelles liaisons **M-N** formées.

Nous observons également que la liaison **C-O** s'est déplacée vers les grands nombres d'ondes lorsqu'on passe à la forme complexe, ce qui confirme la participation de l'oxygène dans la liaison de coordination en formant des liaisons **M-O** dont les bandes de vibration se situent à 408 cm^{-1} (figure IV.23) et 450 cm^{-1} (figure IV.24) sur les spectres des complexes.

Tableau IV.9 : Principales bandes IR des ligands et de leurs complexes sans pvc

$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu(\text{M-O})$	$\nu(\text{M-N})$	$\nu(\text{C-N})$	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{O-H})$
Ligand A	-	-	1032	1600	1616	-
[ligand A-NiCl₂.6H₂O]	408	515	1184	1610	1610	3371
Ligand B	-	-	1185	1600	1624	3379
[ligand B-NiCl₂.6H₂O]	450	535	1187	1605	1605	3060

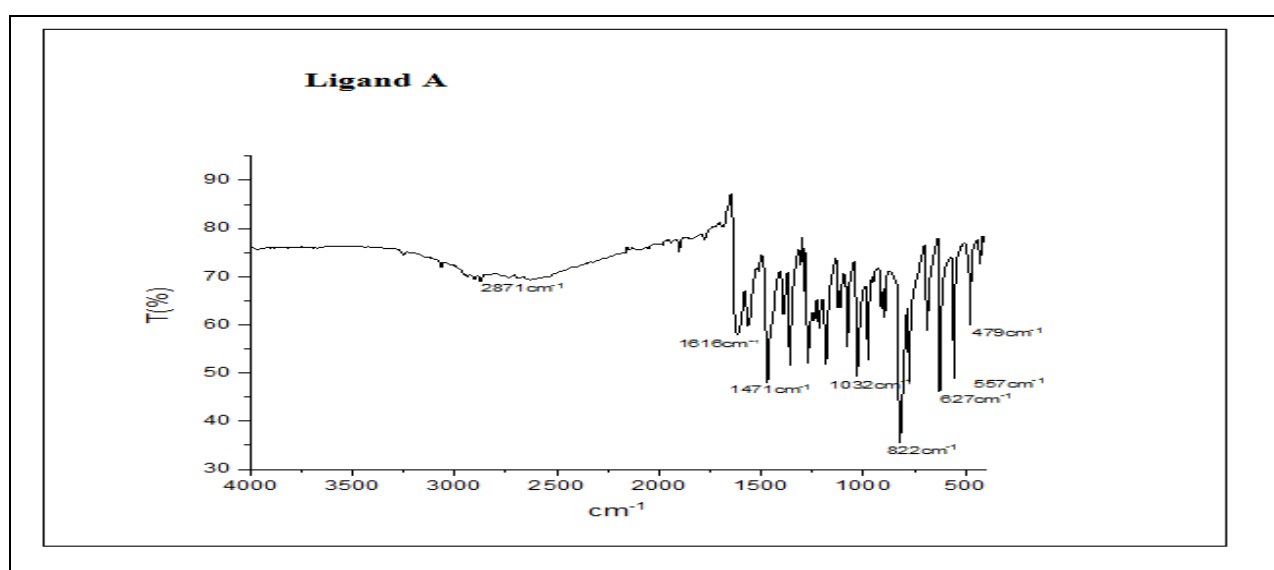


Figure IV.21 : Spectre IR du ligand A

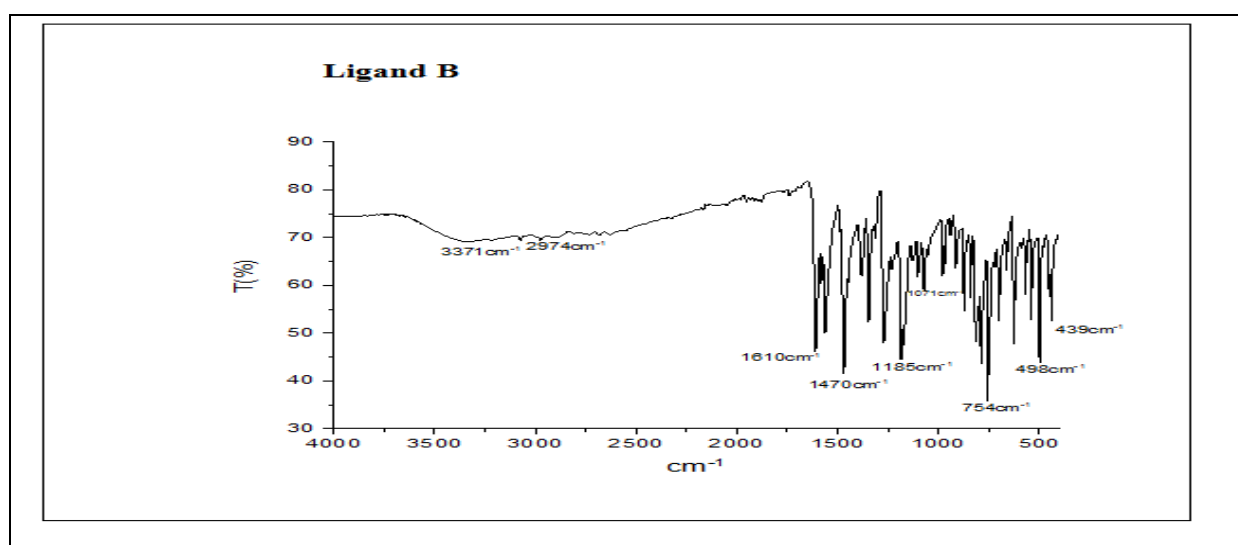
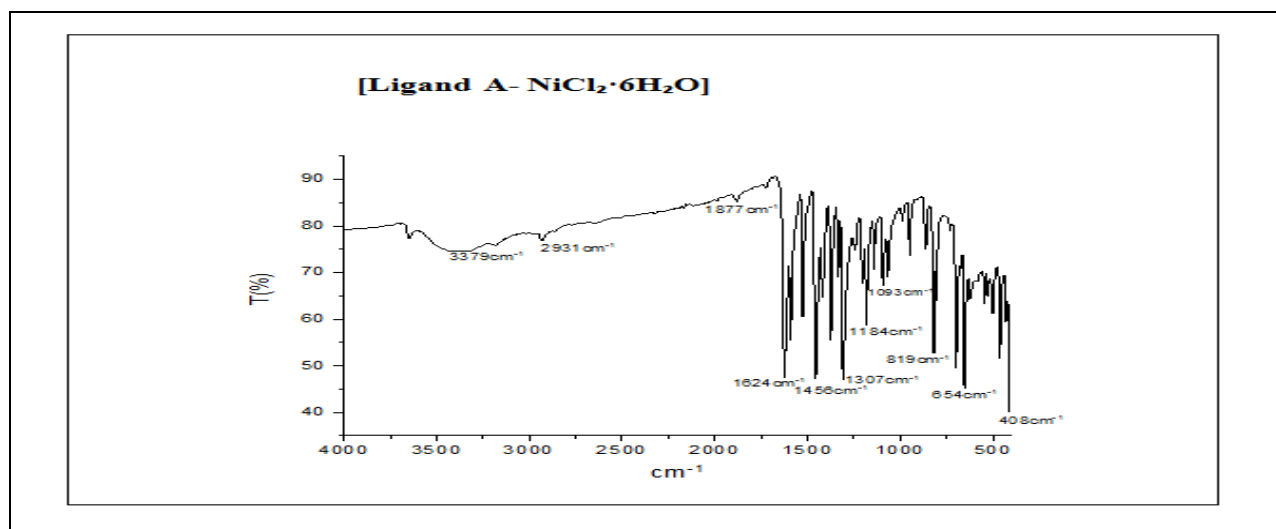
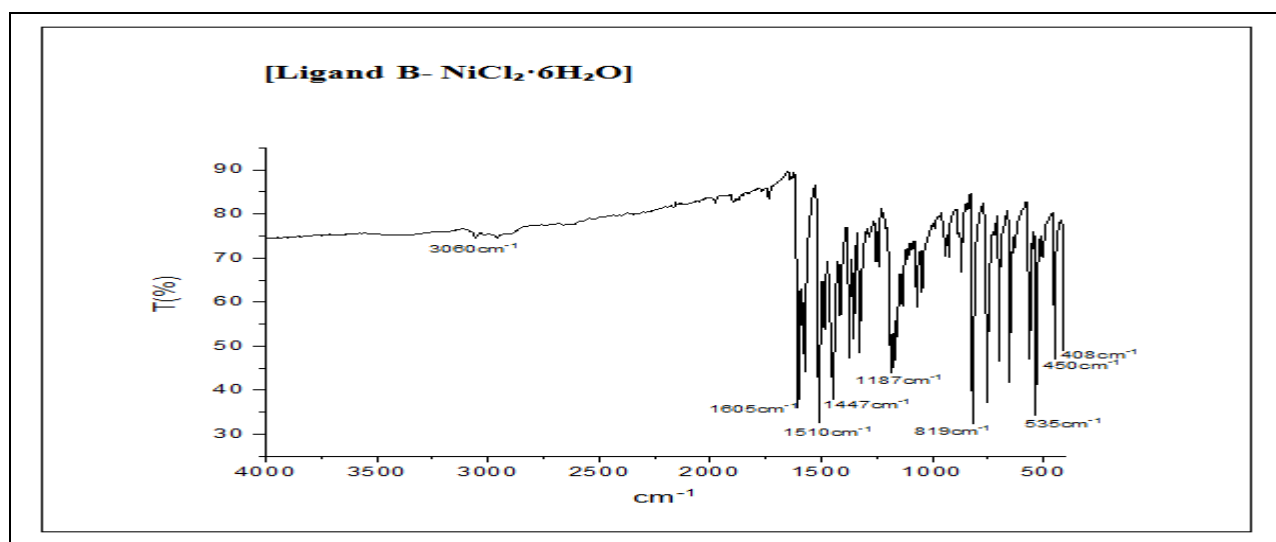


Figure IV.22 : Spectre IR du ligand B

Figure IV.23 : Spectre IR du complexe [ligand A-NiCl₂.6H₂O]Figure IV.24 : Spectre IR du complexe [ligand B-NiCl₂.6H₂O]

II.3.2 La spectroscopie UV-visible :

Un déplacement bathochrome est observé pour les complexes par rapports à leurs ligands dans le solvant MeOH. Les bandes se situant au voisinage de 329, 347 et 325 nm pour les ligands et les complexes sont attribuables aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ des chromophores azomethine.

La bande apparaissant à 425nm, moins intenses que les premières, cette bande est due aux transitions $n \rightarrow \pi^*$.

D'autres bandes, sous forme d'épaulements, sont observées dans les spectres des Complexes aux environs de 410 et 515 nm. Elles sont dues aux transitions $d \rightarrow \pi$. Ces remarques corroborent de manière significative à la formation de liaisons de coordination entre le métal et le ligand pour tous les complexes.

Tableau IV.10 : Bandes d'absorption UV-visible des ligands et complexes sans pvc

Composés	Longueur d'onde (nm)	Transitions	Solvant
ligand A	329	$\pi \longrightarrow \pi^*$	Méthanol
	425	$n \longrightarrow \pi^*$	
[ligand A- NiCl ₂ .6H ₂ O]	325	$\pi \longrightarrow \pi^*$	
	410	$d \longrightarrow \pi$	
ligand B	347	$\pi \longrightarrow \pi^*$	
[ligand B- NiCl ₂ .6H ₂ O]	510	$d \longrightarrow \pi$	

D'après les résultats obtenus en Infrarouge et UV-Vis, on peut dire qu'il y a bien eu formation des complexes de nickel. Cela apparait clairement dans le résultat donné par l'UV-Vis relatif à la délocalisation des bandes d'absorptions des complexes par rapport aux ligands. La même remarque a été trouvée en infrarouge, et ce qui est plus important les nouvelles bandes M-O et M-N qui nous confirme la complexation du métal Ni(II) avec les sites donneurs de notre ligand.

III. Caractérisation physique des ligands et complexes :

III.1 Point de fusion :

Tableau IV.11 : Caractérisation physique des ligands et complexes

Produits	Point de fusion (° C)	Couleur
Pvc pure	178	Transparent
Pvc+EDA	175	orange
Ligand A	174	jaune orange
Ligand B	150	Jaune orange
[ligand A- NiCl ₂ -6H ₂ O]	138	orange foncé
[ligand A-Ni(OAC) ₂ -4H ₂ O]	180	brique foncé
[ligand B-NiCl ₂ -6H ₂ O]	281	orange foncé
Pvc+orthophenylène diamine	101	jaune
[ligand B-Ni(OAC) ₂ -4H ₂ O]	297	couleur rouge

IV. Caractérisation par la voltampérométrie cyclique :

Les mesures électrochimique ont été réalisé à l'aide d'un Voltalab, les mesures voltampérométrique ont été effectuées dans des solutions électrolytique et organique (Na_2SO_4 , KCl , Acetonitrile et sel TBAP et la solution tampon) avec une vitesse 10 mV /s. un montage à trois électrodes a été utilisé: une électrode de carbone vitreux comme électrode de travail, une électrode de référence et une contre électrode de platine.

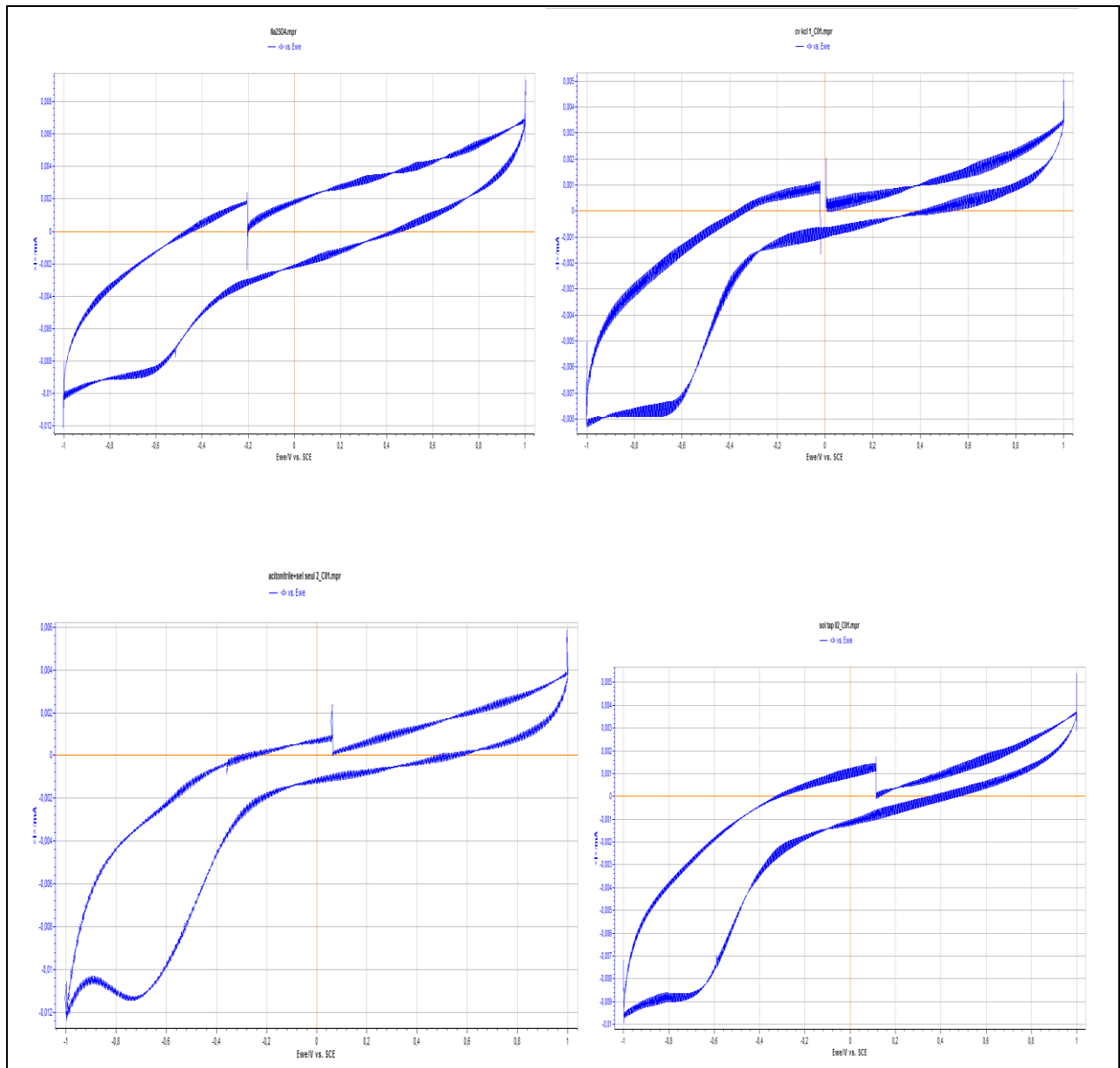


Figure IV.29 : les voltamogramme des différentes solutions (Na_2SO_4 , KCl , Acetonitrile+TBAP et solution tampon)

Avant de commencer l'analyse de nos produits par voltammétrie cyclique, nous avons tracé la courbe $i=f(E)$ pour le solvant et l'électrolyte seuls .cette étape est nécessaire afin de

déterminer le domaine d'électroactivité de la solution électrolytique et de s'assurer que cette dernière ne présente aucune activité électrochimie pouvant interférer avec nos produits.

Le voltagramme d'oxydoréduction des solutions utilisées dans le domaine de balayage de 1 a -1 V/ECS, avec une vitesse de balayage de 10 mV /s montre un système irréversible vers-1 .ce système, composé de deux pics (cathodique et anodique) est du à la réduction et à l'oxydation de l'oxygène de l'air dissout dans la solution.

D'après les figures précédentes on a constaté que la solution Na_2SO_4 donne un résultat parfait, le reste du travail se fera avec cette dernière.

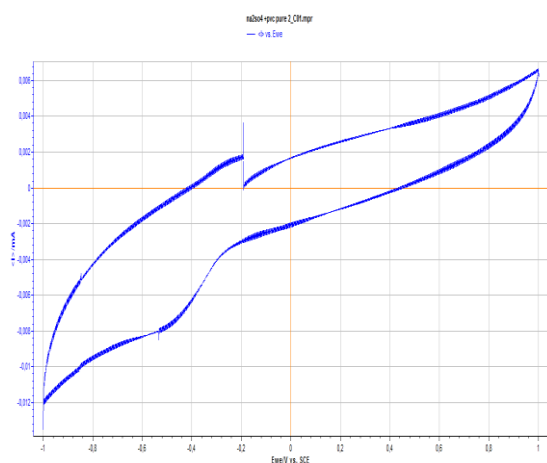


Figure IV.30 : voltagramme du PVC pure

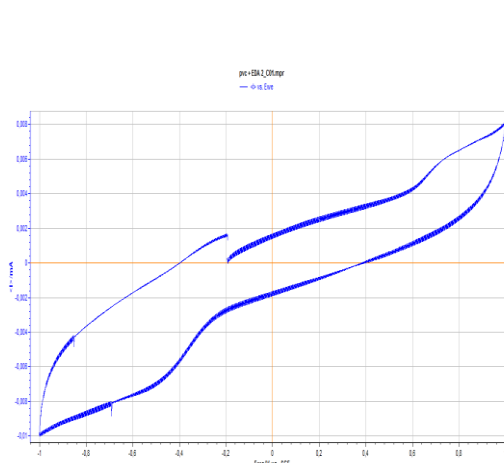


Figure IV.31 : voltagramme de PVC + EDA

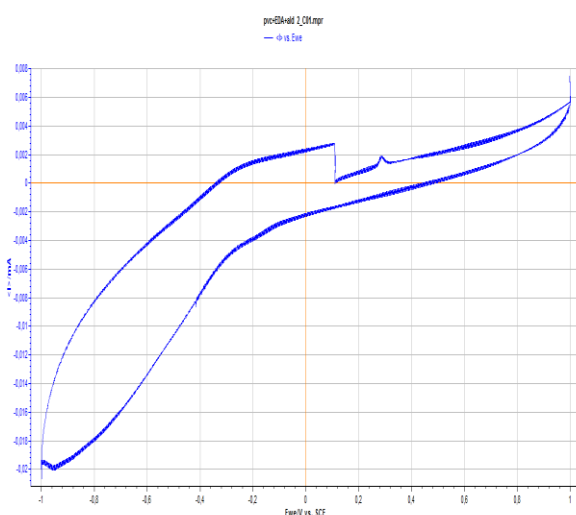


Figure IV.32 : voltagramme de ligand A

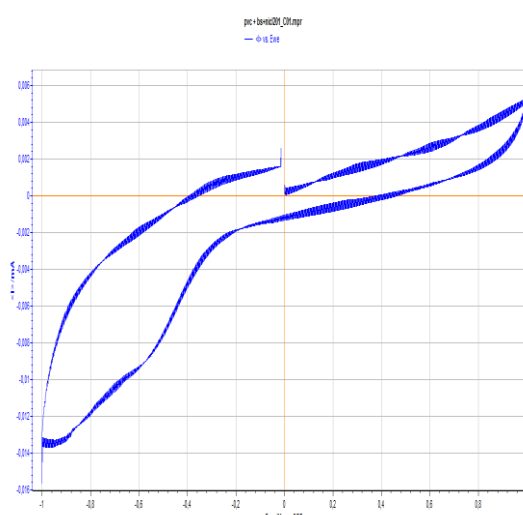


Figure IV.33 : voltagramme de Complexe [Ligand A-NiCl₂.6H₂O]

Le voltogramme du ligand A et son complexe dans le domaine de balayage allant de 1 à -1 V/ECS, tracé avec vitesse de balayage de 10 mV /s présente, en plus du pic de réduction de l'oxygène, un pic anodique situé à (1V/ECS et 0.0002 mA) qui est due à l'oxydation électrochimique du ligand, ce système est irréversible car aucun pic cathodique n'est observé.

Nous pensons que cette oxydation intervient suite à la perte d'un électron du doublet électronique libre de l'atome d'azote iminique ou de l'atome d'oxygène phénolique.

Références bibliographique :

[1] M. Chavanne, A. Jullien, chimie organique expérimentale, Gastron J. Beaudoin, Quebec **1986**.

[2] P. E. Aranha, M. P. dos Santos, S. Romera et E. R. Dockal , ScienceDirect, polyhedron 26, 1373, **2007**.

[3] N. Raman, Y.P. Raja and A. Kulandaisamy, proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.), 113 (3), 183, **2001**.

[4] M. Abd-Elzahe, synth.react.inorg.met-org.chem, 30 (9), 1805, **2000**.

[5] Skoog, Holler, Nieman, principe d'analyse instrumentale, de boeck, **2003**.



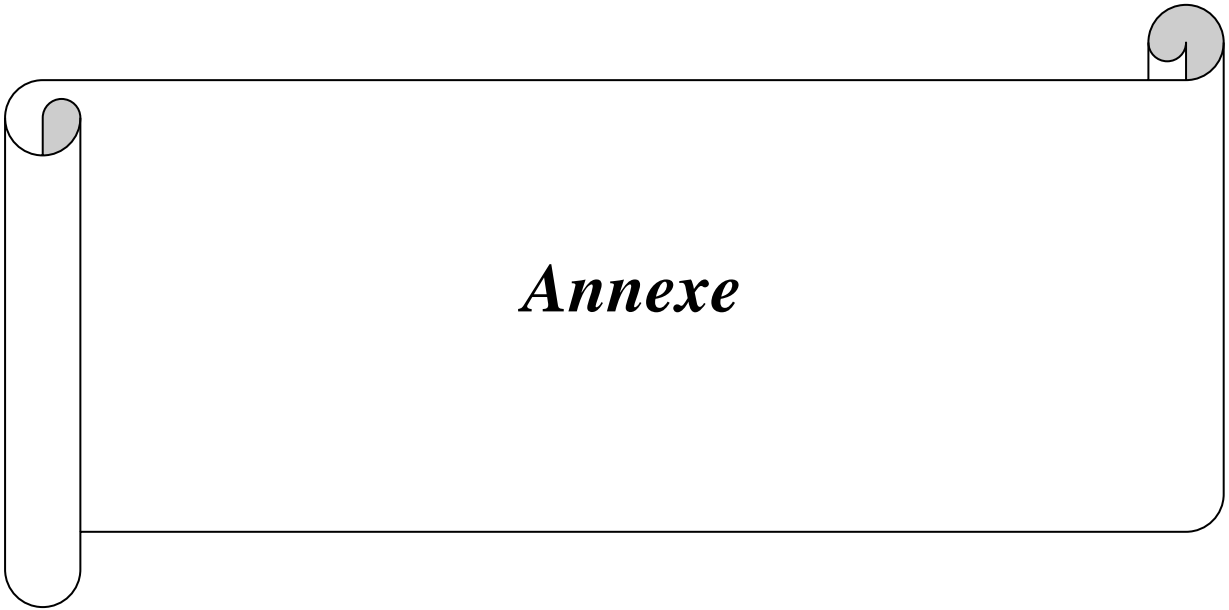
Conclusion

Conclusion

Lors de ce travail, nous avons synthétisé 4 ligands type bases de Schiff et leurs complexes de nickel. Ces complexes ont ensuite été greffés sur la matrice du PVC via une réaction de quaternisation de l'atome d'azote. Le matériau ainsi obtenu a servi pour la conception d'une électrode modifiée et l'étude électrochimique à travers une électrode modifiée

Les produits de synthèses, obtenus avec des rendements relativement moyens, ont été caractérisés par leurs points de fusions particuliers. Par ailleurs, les résultats obtenus par les techniques spectroscopiques (UV-visible et IR) ont permis de confirmer l'obtention de nos produits. L'IR distingue les propriétés spectroscopiques entre les ligands et leurs complexes métalliques à cause de la formation de nouvelles liaisons entre le donneur et l'accepteur ; (liaison de coordination Métal-Ligands, formation des liaisons imine).

Nous avons étudié les propriétés et le comportement électrochimiques du matériau complexe-polymère obtenu à travers la conception d'une électrode modifiée. Il ressort des résultats que la modification de la surface de l'électrode de travail a un impact non négligeable sur sa réponse électrochimique. En effet, dans tous les cas, nous observons un courant capacitif, témoin du caractère conducteur de l'électrode modifiée, mais pas de courant faradique concernant les réactions redox du nickel. Un travail supplémentaire s'impose pour mieux explorer et interpréter les résultats.



Annexe

✓ La spectroscopie UV-visible :

- Les ligands en présence de pvc :
- Ligands A :

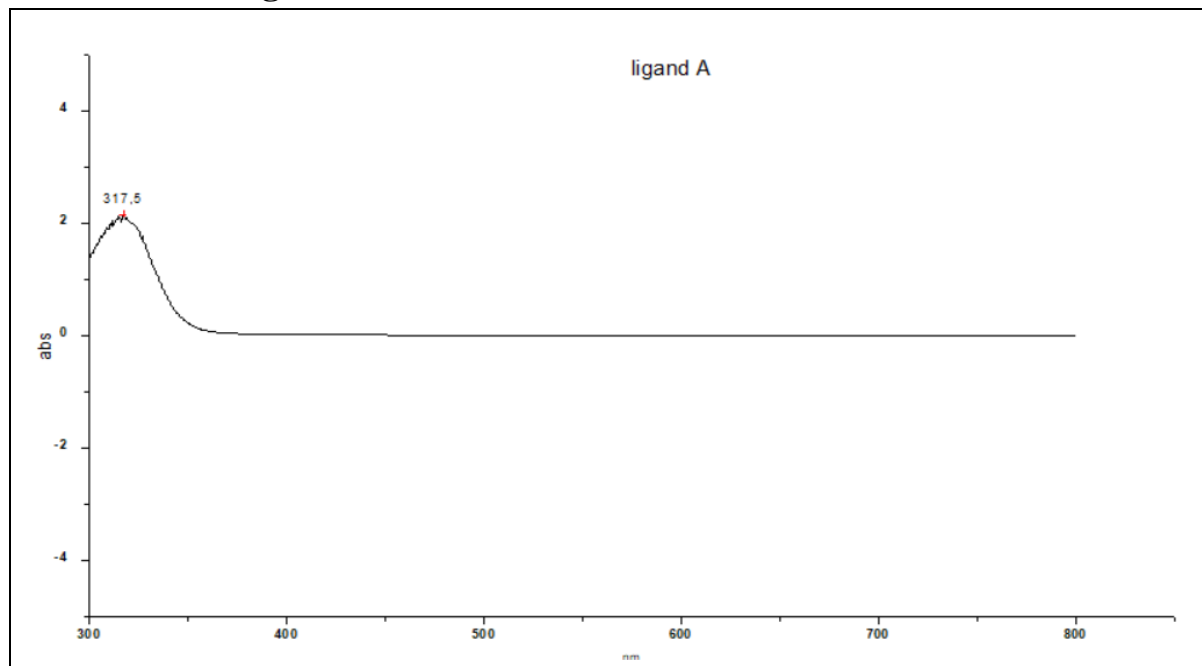


Figure IV.11 : Spectre UV-visible du ligand A

- Ligands B :

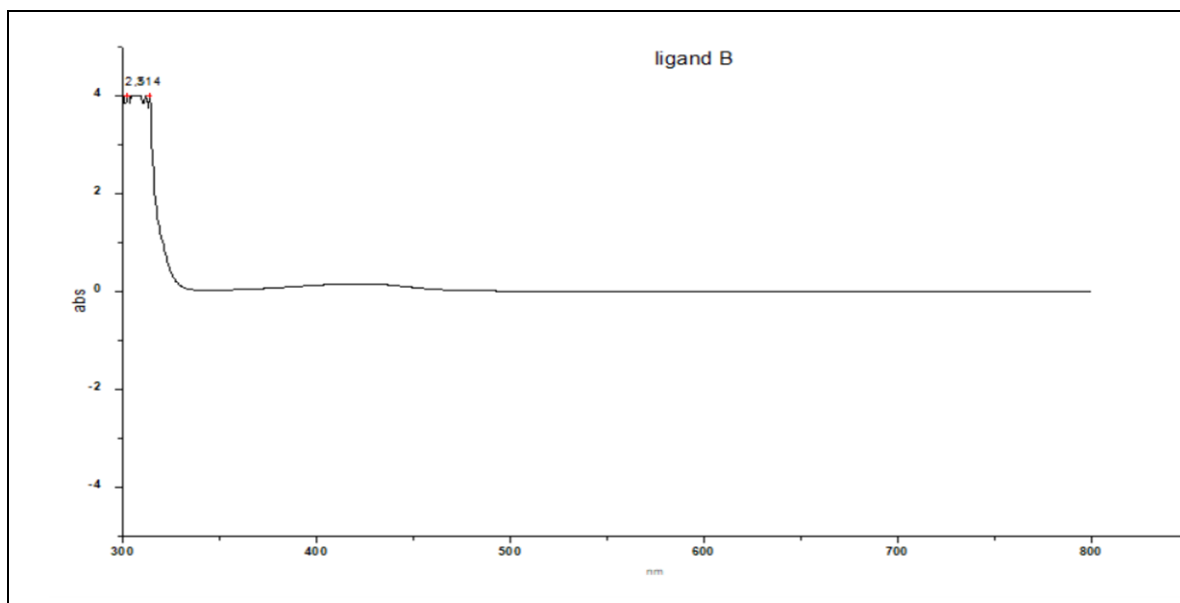


Figure IV.12 : Spectre UV-visible du ligand B

- Les complexes en présence de pvc :
- complexes des ligands A :

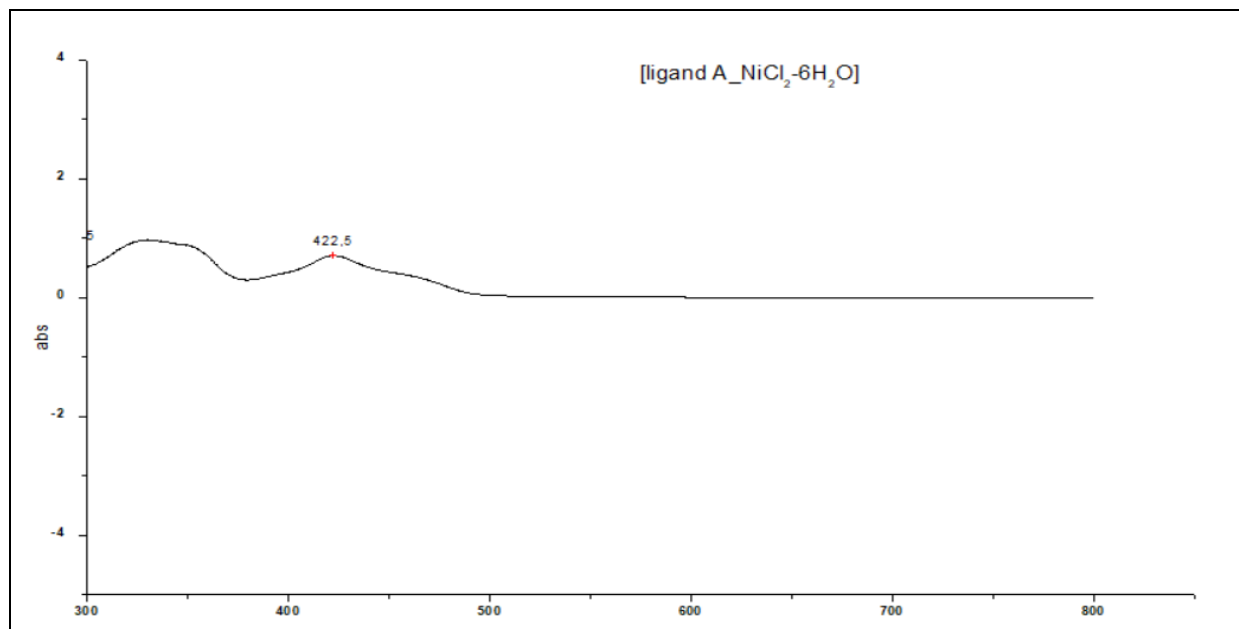


Figure IV.17 : Spectre UV-visible du complexe [ligand A-NiCl₂.6H₂O]

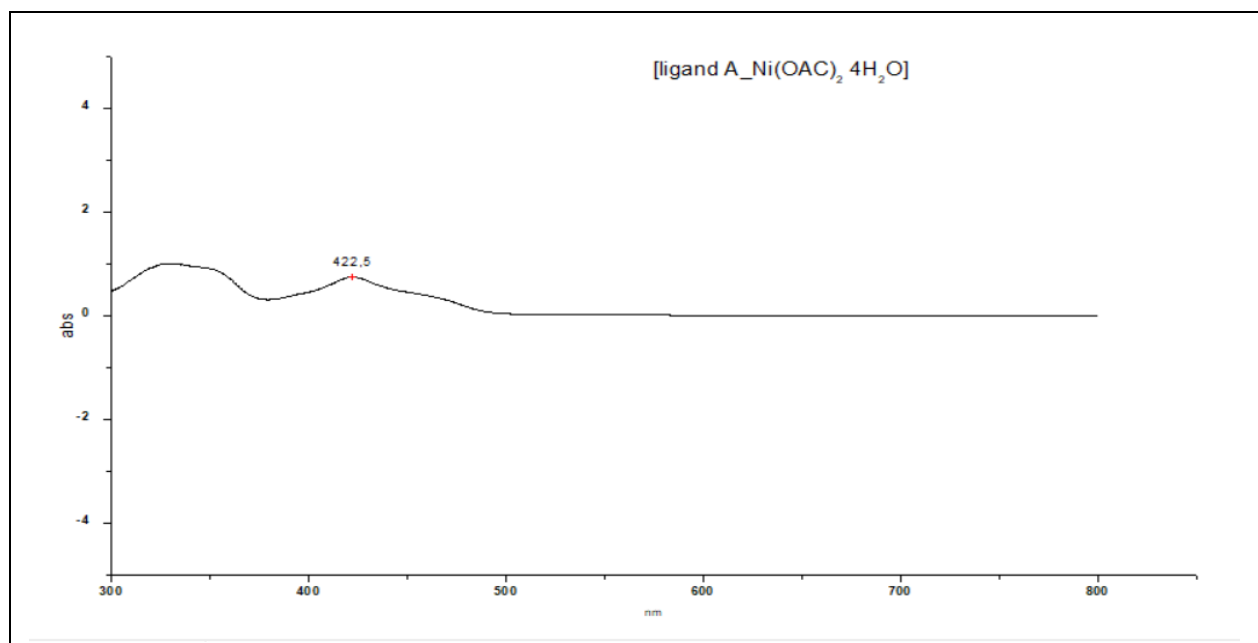


Figure IV.18 : Spectre UV-visible du complexe [ligand A-Ni(OAC)₂.4 H₂O]

- complexes des ligands B :

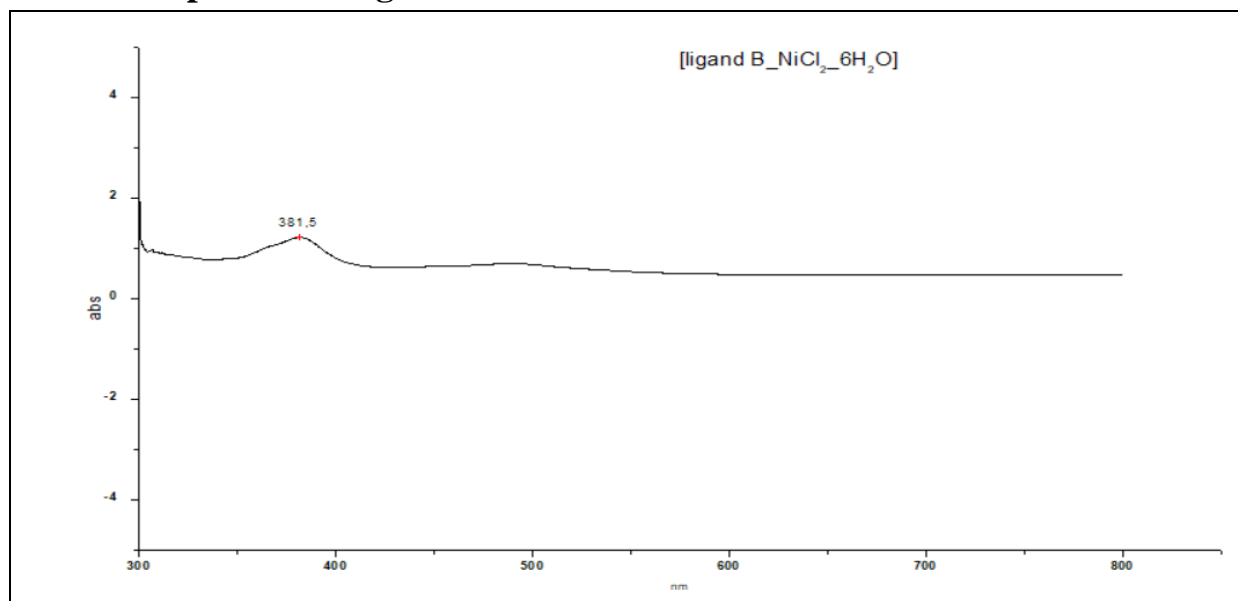


Figure IV.19 : Spectre UV-visible du complexe [ligand B-NiCl₂.6H₂O]

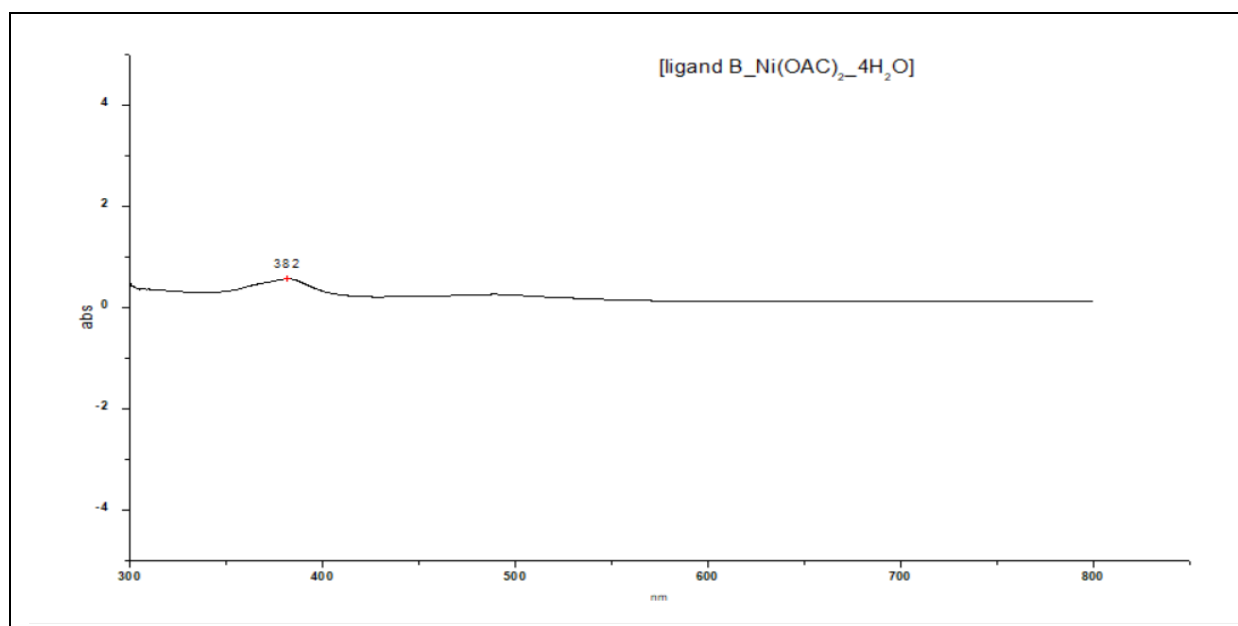


Figure IV.20 : Spectre UV-visible du complexe [ligand B-Ni(OAC)₂.4 H₂O]

- Les ligands et complexes sans pvc :
- Ligands A :

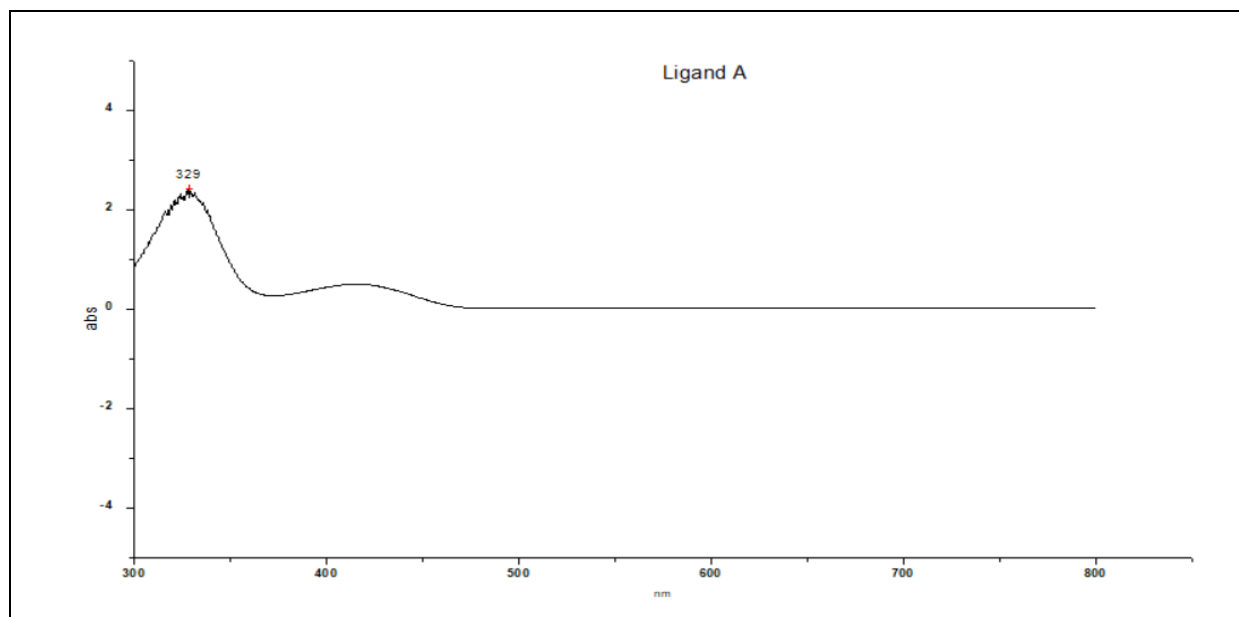


Figure IV.25 : Spectre UV-visible du ligand A

- **Ligands B**

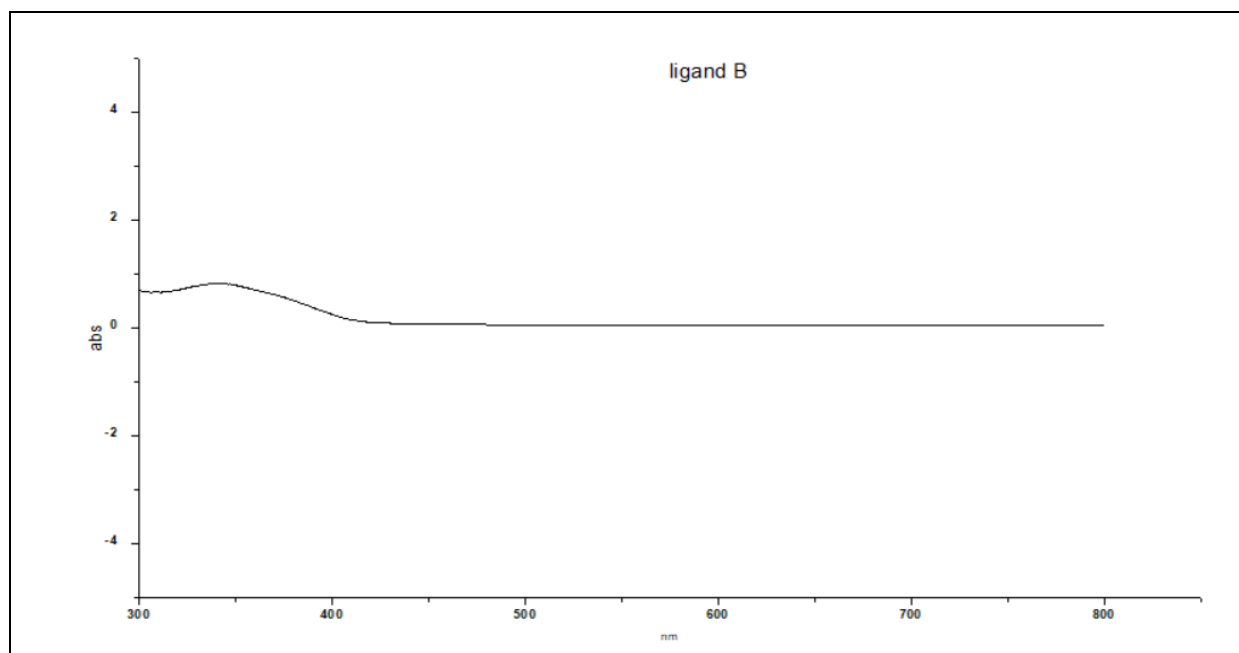


Figure IV.26 : Spectre UV-visible du ligand B

- complexes de ligand A :

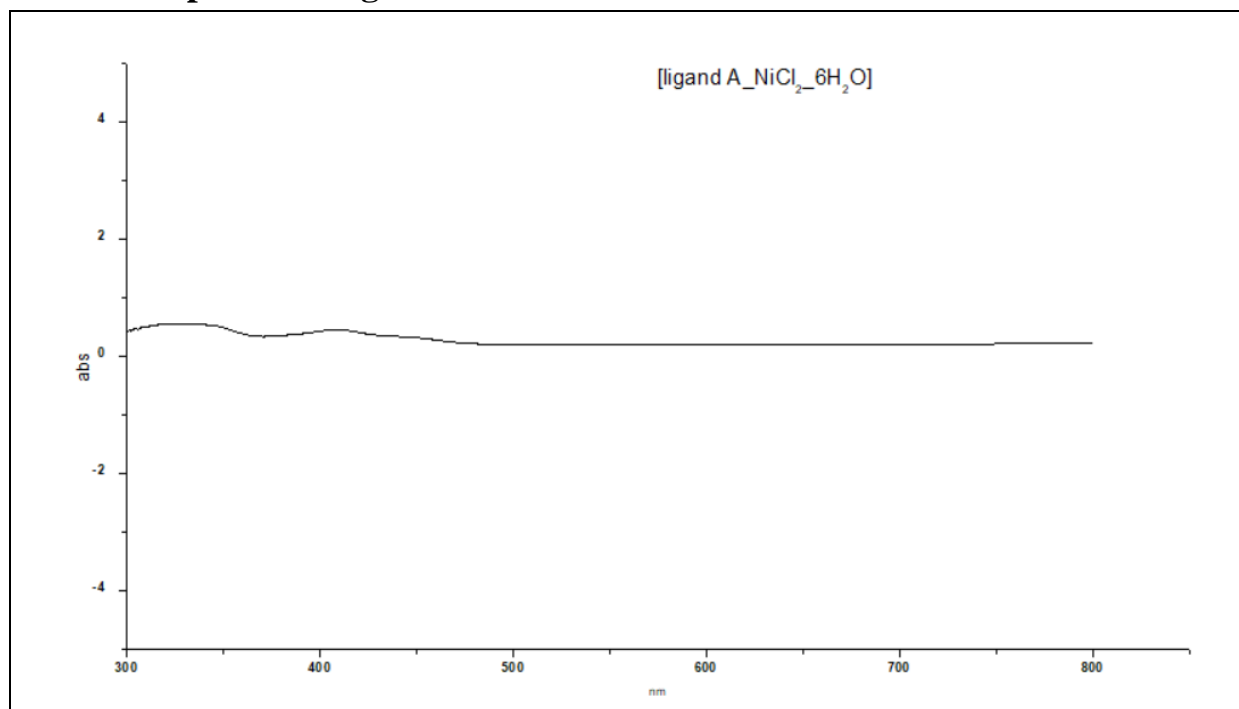


Figure IV.27 : Spectre UV-visible du complexe [ligand A-NiCl₂.6H₂O]

- Complexes de ligand B :

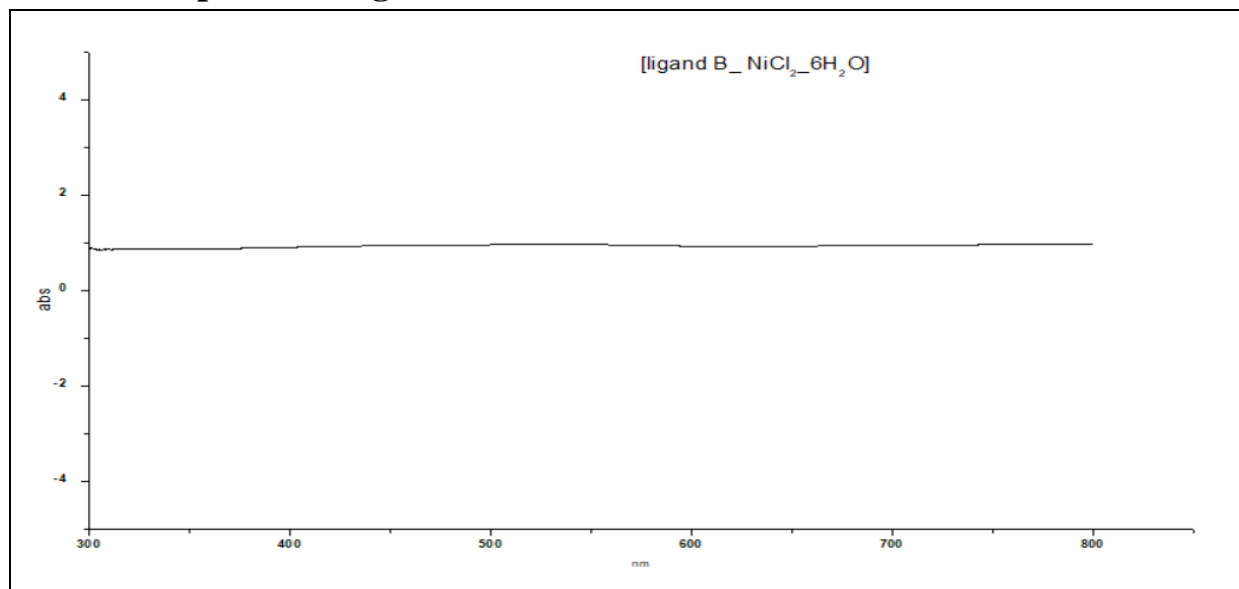


Figure IV.28 : Spectre UV-visible du complexe [ligand A-NiCl₂.6H₂O]

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. La préparation des bases de Schiff a partir des composés aminés orthophenylène diamine et éthylène diamine. Les circonstances nous ont poussées à réorienter ce travail vers une recherche bibliographique sur les méthodes chimiques (Spectroscopie IR- UV –visible), physiques (point de fusion) et méthode électrochimique (la voltampérométrie cyclique),

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

Abstract:

This work was initially oriented towards a laboratory synthesis relating to the design of a modified electrode containing Schiff base complexes grafted onto the polymeric matrix of PVC, the preparation of Schiff bases from the amino compounds orthophenylène diamine and éthylènediamine , Circumstances have prompted us to reorient this work towards a bibliographic research on chemical methods (IR-UV spectroscopic - visible), Physics (melting point) and electrochemical method (cyclic voltampérométrie).

Keywords: Modified électrode, Schiff-based complexes, PVC.

الملخص:

كان هذا العمل موجّهًا في البداية نحو توليف معمل يتعلّق بتصميم إلكترود معدل يحتوي على مجمعات قاعدة شيف مطعمّة على مصفوفة بوليمرية منبولي كلوريد الفينيل، وتحضير قواعد شيف من المركبات الأمينية أورثوفينيلين ديامين وإيثيلين ديامين وقد أدت بنا الظروف إلى إعادة التوجيه هذا العمل نحو البحث الببليوغرافي حول الطرق الكيميائية (الأشعة تحت الحمراء - الأشعة فوق البنفسجية الطيفية - المرئية ، الفيزيائية (نقطة الانصهار) والطريقة الكهروكيميائية (قياس الفولتبرومتر الدوري) ،

الكلمات المفتاحية: إلكترود معدل , مجمعات أساسها شيف,بولي كلوريد الفينيل