

UNIVERSITE CHEIKH ANTA DIOP DE DAKAR

Faculté des Sciences et Techniques

LABORATOIRE DE CHIMIE-PHYSIQUE ORGANIQUE ET
D'ANALYSE INSTRUMENTALE



DIPLÔME D'ETUDES APPROFONDIES

En Chimie Physique Appliquée à L'Energie

Mémoire Présenté et Soutenu Publiquement par :

Monsieur Mamadou DIENG

Maître ès Science

Le 14 Novembre 2008

Sous le thème :

**SYNTHESE ET ETUDE DE COMPLEXES
ORGANOMETALLIQUES PAR VOIE
ELECTROCHIMIQUE ET
ELECTROPOLYMERISATION DU 1,1'-p-PHENYLENE
DIPYRIDYL SUR ELECTRODE DE PLATINE**

JURY

| | | | |
|--------------|--|-----------------------|--------|
| Président : | M. Serigne Amadou NDIAYE | Professeur | (UCAD) |
| Examineurs : | M. Mohamed Lamine GAYE | Professeur | (UCAD) |
| | M. Modou FALL | Professeur | (UCAD) |
| | M ^{me} Diariétou Gningue SALL | Maître de Conférences | (UCAD) |

Année Académique : 2008/2009

Dédicaces

Je dédie ce travail à :

- la mémoire de ma tante Codou SY. Vous demeurez toujours présente dans mon esprit. Que le bon dieu vous accueille dans son Paradis (AMEN).
- Mon père Abdou DIENG.
- Ma mère Fatou FALL.
- Mes frères et sœurs.
- Mon homonyme.
- Tous mes amis.

REMERCIEMENTS :

Au terme de ce travail, je tiens à remercier Madame Diariétou Gningue SALL, Maître de Conférences qui, après m'avoir accepté à ses cotés, à consacrer la plus part de son temps et ses moyens à ma formation. Merci Madame.

Je ne trouve pas les mots pour vous remercier. Il ne reste qu'à prier pour que la grâce du tout puissant se répande de façon éternelle sur vous et sur toutes vos familles (AMEN).

Mes sincères remerciements vont à Monsieur Serigne Amadou NDIAYE, Professeur, qui a accepté de présider ce jury.

Je remercie Mohamed Lamine GAYE Monsieur, Professeur, en tant que membre du jury.

Je remercie Monsieur Modou FALL, Professeur, pour avoir accepté de juger ce travail.

Je tiens à témoigner ma reconnaissance à Monsieur Abdou Khadre DIOP, Professeur, qui m'a toujours soutenu, conseillé et aidé.

Je remercie Monsieur Ousmane DIOUF, Maître de Conférences, pour son aide précieuse dans le travail.

Je remercie sincèrement mon grand, Monsieur Abdou Karim DIAW.

Je remercie les membres de l'équipe pour leur disponibilité, conseil et soutien.

Finalement j'exprime toute mon affection à ma famille et à mes amis, qui ont partagé avec moi ce moment de vie en me soutenant sans relâche.

Sommaire :

| | |
|--|----|
| DEDICACES..... | 1 |
| REMERCIEMENTS..... | 2 |
| SOMMAIRE..... | 3 |
| LISTE DES FIGURES..... | 5 |
| LISTE DES TABLEAUX..... | 7 |
| A- INTRODUCTION..... | 8 |
| B- ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE..... | 11 |
| B- I / Synthèse chimique classique..... | 11 |
| B- II / Synthèse électrochimique..... | 13 |
| C- PARTIE EXPERIMENTALE..... | 14 |
| C-I /Préparation des ligands..... | 15 |
| C- I -1 /Synthèse du ligand N, N'-bis-(pyridinyloxométhyl)-1,2-diaminobenzène : H ₂ L _A | 15 |
| C-I-2/Synthèse du ligand pyridine-2,6-bis-(2'-hydroxybenzylidèneméthylhydrazide) H ₄ L _B | 16 |
| C-I-3/Synthèse du ligand oxalyldihydrazino-bis (2-acétylthiophène) H ₂ L _C .. | 17 |
| C-II /Préparation des complexes..... | 18 |
| C-II-1/Synthèse du complexe {Cu(L _A)(o-phen)}..... | 19 |
| C-II-2 / Synthèse du complexe [Cu ₂ (L _C)(o-phen) ₂ (ClO ₄) ₂] | 19 |
| C-II-3/ Synthèse du complexe [Cu(o-phen) ₂ (ClO ₄) ₂].H ₂ O..... | 20 |
| D / RESULTATS ET DISCUSSIONS..... | 21 |
| D-I / Etude des ligands..... | 23 |
| D-I-1 / Le ligand N, N'-bis-(pyridinyloxométhyl)-1,2-diaminobenzène H ₂ L _A | 23 |

| | |
|---|----|
| D-I-2/Le ligand pyridine-2,6-bis-(2'-hydroxybenzylidèneméthylhydrazide): H ₄ L _B | 25 |
| D-I-3/Le ligand oxalyldihydrazino-bis (2-acéthylthiophène) : H₂L_C | 27 |
| D-II/ Etude des complexes | 29 |
| D- II-1/Etude du complexe {Cu(L_A)(o-Phen)} | 29 |
| D-II-2/ Etude du complexe [Cu₂(L_C)(o-phen)₂(ClO₄)₂] | 31 |
| D-II-3/Complexe avec l'ortho-phénantroline [Cu(o-phen)₂(ClO₄)₂.H₂O | 33 |
| D-III/ Etude par voltamétrie cyclique de l'ortho-phénantroline et du complexe [Cu ₂ (L _C)(o-phen) ₂ (ClO ₄) ₂]..... | 38 |
| D-III-1/ Etude de l'ortho-phénanthroline | 38 |
| D-III-2/ Etude du complexe [Cu₂(L_C)(o-phen)₂(ClO₄)₂] | 41 |
| E- Electropolymérisation du 1,1'phénylène dipyridyl sur platine | 47 |
| E-I / INTRODUCTION | 48 |
| E- II /Appareillage et produits | 49 |
| E- II- 1 / Appareillage | 49 |
| E- II- 2 / Produits | 49 |
| E- III / Electropolymérisation du 1,1'phénylène dipyridyl et caractérisation | 50 |
| E- III- 1 / Etude des caractéristiques du monomère et du polymère | 50 |
| E- III- 2 / Etude des propriétés électrochimiques et de la nature des film | 55 |
| CONCLUSION GENERALE | 58 |
| BIBLIOGRAPHIE | 59 |
| Résumé | 62 |

LISTE DES FIGURES :

| | |
|---|-----------|
| Figure 1 : Schéma de la cellule..... | 18 |
| Figure 2 : Spectre I.R du ligand H ₂ L _A | 24 |
| Figure 3 : Spectre I.R du ligand H ₄ L _B | 26 |
| Figure 4 : Spectre I.R du ligand H ₂ L _C | 28 |
| Figure 5 : Spectre I.R du complexe {Cu(L _A)(o-phen)}..... | 30 |
| Figure 6 : Spectre U.V du complexe {Cu(L _A)(o-phen)}..... | 30 |
| Figure 7 : Structure du complexe {Cu(L _A)(o-phen)}..... | 31 |
| Figure 8 : Spectre I.R du complexe [Cu ₂ (L _C)(o-phen) ₂ (ClO ₄) ₂] | 32 |
| Figure 9 a : Structure du complexe [Cu ₂ (L _C)(o-phen) ₂ (ClO ₄) ₂] (cis)..... | 32 |
| Figure 9 b : Structure du complexe [Cu ₂ (L _C)(o-phen) ₂ (ClO ₄) ₂] (trans)..... | 33 |
| Figure 10 : Structure du complexe [Cu(o-phen) ₂ (ClO ₄) ₂].H ₂ O..... | 34 |
| Figure 11 : Voltamogramme du composé C ₁₂ H ₈ N ₂ à différentes vitesses de balayages (-0,2 à 1,5 V) ACN (PF ₆ ⁻)..... | 39 |
| Figure 12 : Intensité de l'oxydation en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage..... | 40 |
| Figure 13 : Intensité de réduction en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage..... | 41 |
| Figure 14 : Voltamogramme du composé [Cu ₂ (L _C)(o-phen) ₂ (ClO ₄) ₂] à différentes vitesses de balayages (-0,3 à 1,8V) ACN (PF ₆ ⁻)..... | 44 |
| Figure 15 : Intensité de l'oxydation en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage..... | 45 |
| Figure 16 : Intensité de réduction en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage..... | 46 |
| Figure 17 : Voltamogrammes de l'oxydation du 1,1'-phénylène dipyridyl 10 ⁻⁵ M dans CH ₃ CN + 10 ⁻¹ M tBaPF ₆ | 52 |
| Figure 18 : Voltamogrammes de l'électropolymérisation du 1,1'-phénylène dipyridyl 10 ⁻² M dans l'acétonitrile + 10 ⁻¹ M de tBaPF ₆ | 53 |
| Figure 19 : Courbes chronopotentiométrique de l'électropolymérisation du 1',1-phénylène dipyridyl 10 ⁻² M dans l'acétonitrile + 10 ⁻¹ M tBaPF ₆ | 54 |

Figure 20: Voltamogrammes de l'électroactivité en fonction de la vitesse de balayage du poly(1,1'-p-phenylène dipyridyl) 10^{-2} M dans l'acétonitrile + 10^{-1} M de $tBaPF_6$**56**

Figure 21: Etude de la cinétique de dopage du poly(1,1'-p-phenylène dipyridyl) dans l'acétonitrile.....**57**

LISTE DES TABLEAUX :

| | |
|---|-----------|
| Tableau 1 : Données cristallographiques du complexe | 35 |
| Tableau 2 : Longueurs de liaisons [\AA] et angles [$^{\circ}$] pour le complexe | 36 |
| Tableau 3 : Valeurs des différents potentiels redox, des courants des pics anodique et cathodique..... | 39 |
| Tableau 4 : Valeurs des différents potentiels redox, des courants du pic anodique et cathodique..... | 43 |

A- Introduction :

La chimie des complexes métalliques a connu un développement spectaculaire au cours de ces dernières années, du fait de l'intérêt qu'elle suscite vis-à-vis de la chimie médicale, de la biologie et du traitement de l'information [1, 2]

Par conséquent de nombreuses procédures de synthèse des complexes ont été développées. Parmi celles-ci nous pouvons citer deux axes principaux utilisés au sein de notre laboratoire :

- la méthode « template » [3, 4],
- et l'autre méthode qui consiste d'abord à synthétiser le ligand puis le complexe à partir de ce dernier [3, 5].

Outre les voies chimiques précédentes, une méthode de synthèse électrochimique de complexe métallique a été développée.

Cette procédure de synthèse électrochimique de complexes métalliques a été largement étudiée, dans le cas des ligands organiques ayant un caractère acide, possédant souvent un groupement qui est généralement l'hydroxyle (O-H) ou des groupements pyrrol ou thiophène [6, 7, 8, 9].

Certains auteurs ont utilisé cette méthode pour synthétiser des complexes :

- du ruthénium $[\text{Ru}(\text{R-pyS})_2(\text{PPh}_3)_2]$, (R = H, 3-CF₃, 5-CF₃, 3-Me₃Si) ; $[\text{Ru}(\text{RpymS})_2(\text{PPh}_3)_2]$, (R = 4-CF₃ ; 4,6-MeCF₃) et $[\text{Ru}(\text{RpySe})_2(\text{PPh}_3)_2]$, (R = H ; 3-CF₃ ; 5-CF₃) [10],

- $[\text{M}(6\text{-Bu}^1\text{SidmepyS})]$ (M = Cu, Ag) ou $[\text{M}(6\text{-Bu}^1\text{SidmepyS})_2]$ (M=Ni, Cd) [1],

- du zinc $[\text{ZnL}_2\text{L}']$ de la série des ligands N-2-bipyridylsulfonamide (HL) et 1,10-phénanthroline ou 2,2'-bipyridine (L') en utilisant une oxydation électrochimique du métal (comme anode) dans une solution d'acétonitrile du ligand et du co-ligand [11].

- du cobalt avec le [(4-méthylphenyl) sulfonyl]-1H-imino-2-oxazolines en utilisant cette méthode électrochimique [12].

Ainsi dans notre travail, nous avons synthétisé des ligands N, N'-bis(-(2'-hydroxyl pyridinyloxométhyl)-1,2-diaminobenzène H₂L_A, pyridine-2,6-bis-(2'-hydroxybenzylidèneméthylhydrazide): H₄L_B et oxalyldihydrazino-bis-(2-

acétylthiophène) H_2L_C . A partir de ces ligands nous avons préparé les complexes : $\{Cu(L_A)(o\text{-phen})\}$, $[Cu_2(L_C)(o\text{-phen})_2(ClO_4)_2]$ et $[Cu(o\text{-phen})_2(ClO_4)]_2 \cdot H_2O$.

Dans le cadre d'un autre axe de travail, nous avons fait l'électropolymérisation du 1,1'-p-phenylène dipyridyl sur électrode de platine. Le poly-1,1'-p-phenylène dipyridyl sera caractérisé électrochimiquement.

B- Etude bibliographique

B- Etude bibliographique :

Il existe deux méthodes pour synthétiser des complexes : la méthode chimique classique et la méthode électrochimique.

B- I / Synthèse par méthode chimique classique:

Dans notre laboratoire les deux approches précédemment décrites ont été utilisées. Ainsi GAYE et SALL [13] ont utilisé la méthode « template » pour synthétiser des complexes en utilisant le 2,6-diformyl-4-chlorophénol comme cétoprécurseur et la 2,6-diaminopyridine comme polyamine. Ils ont aussi utilisé le 2,2'-dihydroxy-3,3'-diacétyl-5,5'-dichlorophénylméthane comme cétoprécurseur [14]. Les métaux utilisés sont ceux de la série des éléments de transition. Toujours suivant cette approche, GAYE et *coll.* [15] ont utilisé une polyamine avec une longue chaîne ($C_{16}H_{33}$) afin de solubiliser les complexes formés. SALL et *coll.* ont préparé des complexes à partir du ligand 2,6-bis(carboxyméthylsulfanylméthyl)-4-méthylphénol [17]. Ils ont étudié les complexes formés avec les éléments de transition de la première série [15], mais aussi avec les lanthanides [17].

TAMBOURA [2] a préparé des ligands polydentates possédant des cavités suffisamment grandes pour loger un ou plusieurs éléments métalliques. Des complexes mononucléaires de lanthanides et de métaux de transition et des complexes homobinucléaires de lanthanides, de métaux de transition ainsi que des complexes hétérobinucléaires de lanthanides et de métaux de transition ont été préparés et caractérisés.

DIOUF et *coll.* [18] ont publié des travaux portant sur la synthèse et études des propriétés spectroscopiques, magnétiques et électrochimiques des complexes du cuivre (II) et du nickel (II). Les ligands tridentates bases de Schiff, tels que : le méthoxysalicylaldéhyde acétylhydrazone $C_{10}H_{12}N_2O_3$, le 3-méthoxy-(2'-hydroxyphényl) salicylaldéhyde $C_{14}H_{13}NO_3 \cdot 11H_2O$ et le salicylaldéhyde acétylhydrazone $C_9H_{10}N_2O_2$ ont été obtenus à la suite de la condensation de l'acétylhydrazine ou du 2-aminophénol avec le salicylaldéhyde ou de l'ortho-vanilline.

Le ligand 2,6-bis-(carboxyméthylsulfanylméthyl)-4-méthylphénol (H_3L) a été synthétisé et caractérisé dans notre laboratoire.

Ces ligands sont utilisés pour la préparation de complexes mono et binucléaires.

Des complexes mononucléaires MLH ($M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn$) hétérobinucléaires $CuM'LOAc$ ($M' = Ni, Zn$) ont été préparés.

Pour les complexes binucléaires les deux centres métalliques sont pontés par l'oxygène phénolique.

L'introduction d'une fonction lipophile au sein d'un ligand peut présenter des intérêts avérés pour l'application en catalyse. De nombreux composés lipophiles ont été synthétisés dans le laboratoire : $LaL(NO_3).5H_2O$, $YbL(NO_3)_2(OH)_2.6(H_2O)$, $Eu_2L(NO_3)(OH)_2.2H_2O.2EtOH$, $LaSnMe_2Cl_2L(NO_3).5(H_2O)$ avec $L = C_{38}H_{55}N_3O_2$ [16].

B-II / Synthèse par méthode électrochimique :

Au laboratoire les complexes métalliques peuvent être synthétisés à l'aide du procédé à anode consommable, développé il y'a une vingtaine d'années. Ce procédé de synthèse s'effectue dans une cellule munie d'une lame métallique qui joue le rôle d'anode et d'une cathode cylindrique (fil en or ou en platine).

Il est évident que pour la méthode électrochimique il est possible au cours d'une même expérience d'effectuer plusieurs transferts électroniques (oxydation) successifs ce qui paraît difficile par les méthodes chimiques classiques.

L'électron peut également être une particule électroactive particulièrement efficace pour induire des réactions en chaîne dans le cas de réactions de substitution de ligands, pour activer également certaines liaisons [12].

- LOURIDO et *coll.* [1] ont synthétisé des complexes de formules générales $[M(6\text{-Bu}^t\text{SidmepyS})]$ ($M = \text{Cu}, \text{Ag}$) ou $[M(6\text{-Bu}^t\text{SidmepyS})_2]$ ($M = \text{Ni}, \text{Cd}$). Ces complexes ont été préparés par une oxydation électrochimique du métal convenable dans une solution d'acétonitrile du ligand (6-Bu^tSidmepySH) et du 2,2'-bipyridine (bipy).

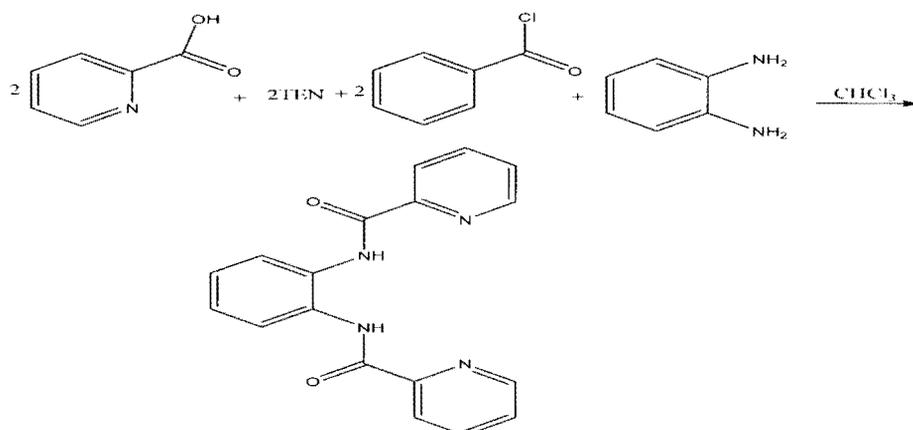
-BELOSO et *coll.* [11] ont synthétisé des complexes du zinc $[ZnL_2L']$ de la série des ligands N-2-bipyridylsulfonamide (HL) et 1,10-phénanthroline ou 2,2'-bipyridine (L'). Le métal est utilisé comme anode, il est plongé dans une solution d'acétonitrile contenant le ligand, le co-ligand et un sel électrolytique.

-CASTRO et *coll.* [12] ont préparé des composés du cobalt (II) avec [(4-méthylphényl)sulfonyl]-1H-imino-2-oxazolines en utilisant la méthode électrochimique.

C- PARTIE EXPERIMENTALE

C-I / Préparation des ligands :

C-I-1 /Synthèse du ligand N, N'-bis-(pyridinyloxométhyl)-1,2-diaminobenzène : H₂L_A



Mode opératoire :

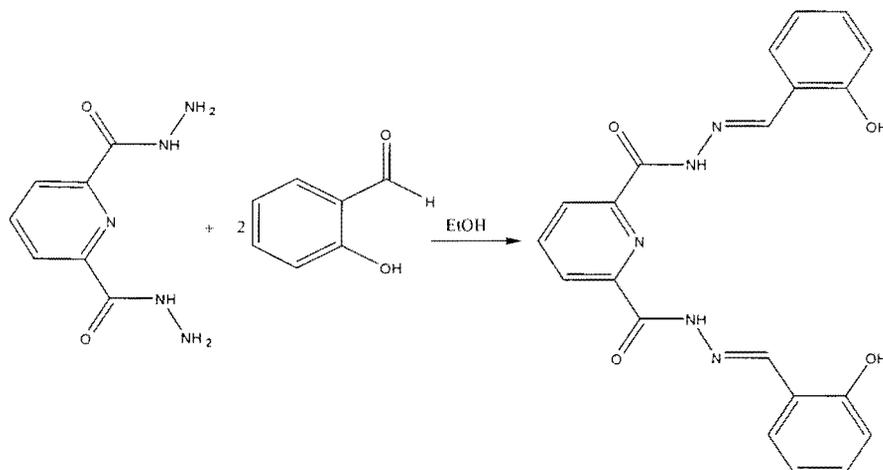
Dans un ballon contenant 60 ml de chloroforme, on introduit 4,1 g (33,4 mmol) d'acide picolinique et 4,66 ml (33,4 mmol) de triéthylamine. On obtient une solution jaune. Le mélange est refroidi à 0° C dans un bain glacé. On maintient une agitation vigoureuse. On y ajoute lentement à 0°C 3,91 ml (33,4 mmol) de chlorure de benzoyle et la solution reste jaune. On retire le bain glacé à la fin de l'addition avant d'y ajoute 1,8 g (16,6 mmol) d'orthophénylènediamine dissous dans le chloroforme (30 ml). Il apparaît un précipité marron. On continue l'agitation pendant une heure puis le précipité est récupéré par filtration et lavé avec le chloroforme (2 x 20ml) puis avec de l'éther diéthylique (2 x 20ml) avant d'être séché sous P₂O₅.

La masse du produit est 4g soit un rendement 75,77%.

Le point de fusion est 240°C.

Solubilité: DMF, DMSO

C-I-2/Synthèse du ligand pyridine-2,6-bis-(2'-hydroxybenzylidèneméthylhydrazide): H₄L_B



Mode opératoire :

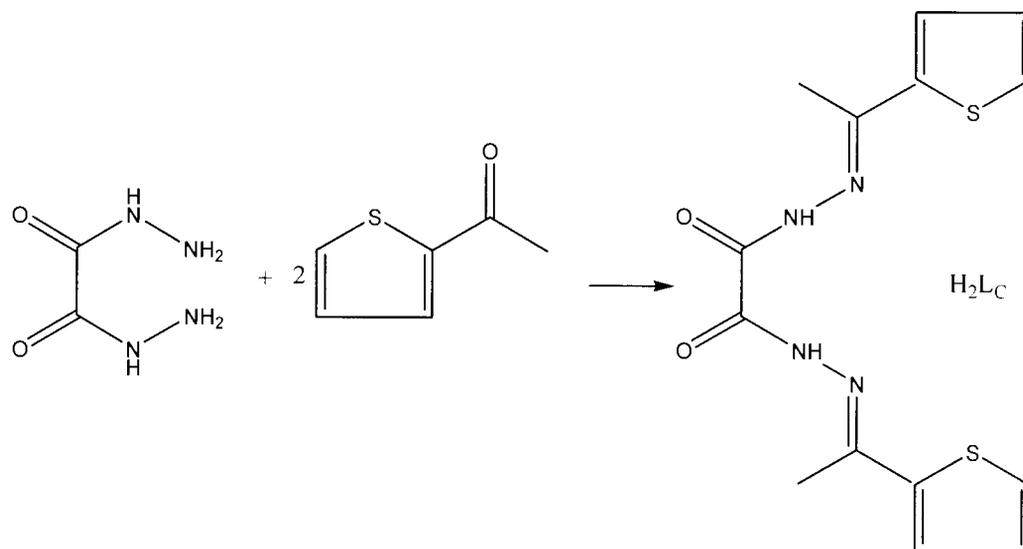
Dans un ballon de 250 ml contenant 100 ml d'éthanol on introduit 3 g (15,3 mmol) du ligand pyridine-2,6-dicarbohydrazide. Le mélange est chauffé à reflux jusqu'à la dissolution totale du ligand. On y ajoute 3,75 ml (30,74 mmol) de salicylaldéhyde. On maintient le reflux pendant trois heures. Il apparaît un précipité jaune. Au refroidissement, le précipité est récupéré par filtration, puis séché sous P₂O₅.

Nous obtenons 2g soit un rendement de 32,28 %.

Le point de fusion du produit est 226°C.

Solubilité DMF, DMSO, CHCl₃.

C-I-3 /Synthèse du ligand oxalyldihydrazino-bis (2-acéthylthiophène) H₂L_C:



Mode opératoire:

On dissout 0,936 g (7,92 mmol) d'oxalyldihydrazine dans 100 ml d'un mélange H₂O/MeOH (50/50). On ajoute 2 g (15,85 mmol) de 2-acéthylthiophène puis quelques gouttes d'acide acétique glacial. On porte le mélange à reflux pendant six heures. Le précipité obtenu est récupéré par filtration, lavé avec du méthanol (50 ml) et de l'éther diéthylique (2 x 50 ml). Le solide jaune clair isolé est recristallisé dans un mélange CHCl₃/MeOH (90/10).

Nous obtenons 2,5 g soit un rendement de 96%.

Analyse élémentaire : % calculé (% trouvé)

C : 50,05 (50,28), H : 4,03 (4,22), N : 17,17 (16,75), S : 20,46 (20,22).

L'analyse élémentaire confirme la formule brute du composé identifié H₂L_C.

C- II /Préparation des complexes :

La méthode électrochimique utilisée pour synthétiser les complexes est semblable à celle décrite par LOURIDO et *coll* [10].

La cellule (figure I) est constituée d'une plaque métallique suspendue à un fil en or comme anode et un fil en or comme cathode.

Le ligand (HL) et l'ortho-phenantroline (L') ont été dissous dans l'acétonitrile et 0,0260 g (0,0760 mmol) de tétrabutylammonium perchlorate est ajouté à la solution.

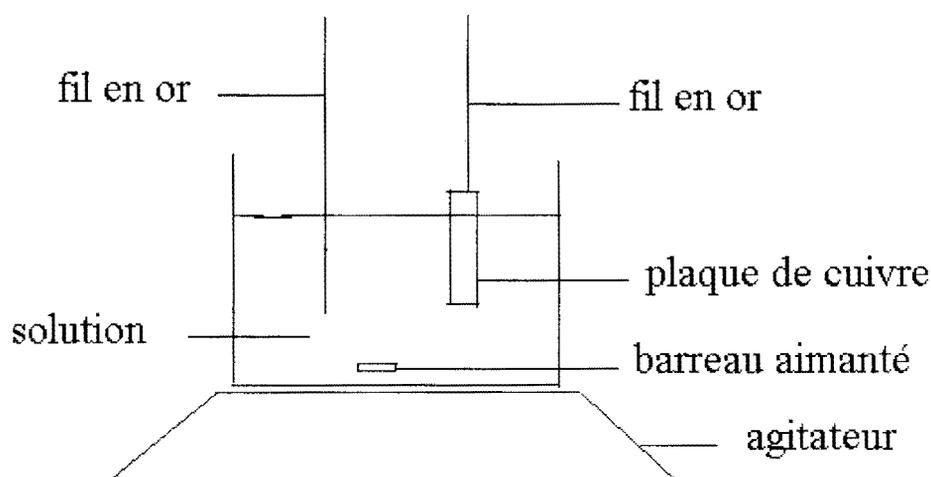


Figure I : Schéma de la cellule

On impose un courant d'intensité ($I = 10 \text{ mA}$) suffisant pour la dissolution du métal.

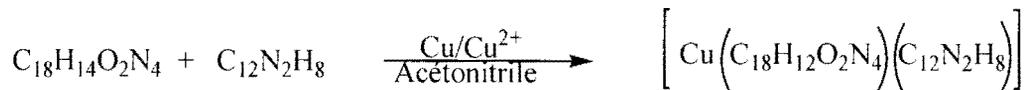
Le mélange réactionnel est agité pendant deux heures.

Le schéma de la cellule peut être résumé comme suit :



À la fin de la réaction la solution est filtrée et le filtrat est laissé en évaporation lente.

C- II- 1 / Synthèse du complexe {Cu(L_A)(o-phen)}:



Le ligand $C_{18}H_{14}O_2N_4$ (H_2L_A) 0,1186 g (0,3730 mmol) et l'ortho-phénanthroline ($C_{12}H_8N_2$) 0,0739 g (0,3730 mmol) ont été introduits dans l'acétonitrile et 0,0260 g (0,0760 mmol) de tétrabutylammonium perchlorate est ajouté à la solution.

Le mélange réactionnel est agité pendant deux heures.

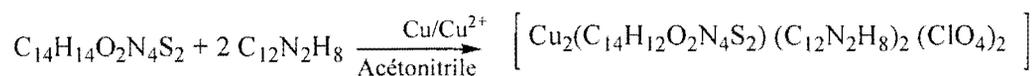
A la fin de la manipulation la solution est filtrée. Le filtrat est mis en évaporation lente.

Après quelques jours les cristaux obtenus ont été récupérés par filtration.

La masse obtenue est de 4,27g soit un rendement de 18,15%.

Le point de fusion est supérieur à 260°C.

C- II- 2 / Synthèse du complexe [Cu₂(L_C)(o-phen)₂(ClO₄)₂]:



Le ligand $C_{14}H_{14}O_2N_4S_2$ (H_4L_B) 0,0752g (0,1865 mmol) et l'ortho-phénanthroline ($C_{12}H_8N_2$) 0,0739 g (0,3730 mmol) ont été introduits dans l'acétonitrile et 0,0260 g (0,0760 mmol) de tétrabutylammonium perchlorate est ajouté à la solution.

Le mélange réactionnel est agité pendant deux heures puis la solution est filtrée. Le filtrat est mis en évaporation lente.

Après quelques jours les cristaux de couleur bleue obtenus ont été récupérés par filtration.

La masse obtenue est de 2,15 g soit un rendement de 10,04%.

Le point de fusion est 220°C.

C- II- 3/ Synthèse du complexe $[\text{Cu}(\text{o-phen})_2(\text{ClO}_4)]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$:



L'ortho-phénanthroline ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$) (0,0739 g, 0,3730 mmol) a été introduit dans l'acétonitrile et 0,0260 g (0,0760 mmol) de tétrabutylammonium perchlorate est ajouté à la solution.

Le mélange réactionnel est agité pendant deux heures puis la solution est filtrée. Le filtrat est mis en évaporation lente. Après quelques jours on obtient des cristaux de couleur bleue que l'on récupère par filtration.

La masse obtenue est de 0,049 g soit un rendement de 8,50%.

Le point de fusion est supérieur à 260°C.

D- RESULTATS ET DISCUSSIONS

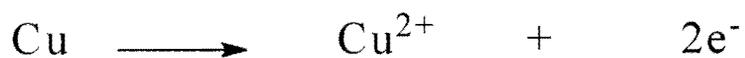
Les composés sont de formules générales $[\text{CuLL}']$ où L représente l'anion correspondant au ligand et L' le co-ligand c'est-à-dire le 1,10-phénanthroline (phen).

Cette réaction est accompagnée d'un dégagement de dihydrogène (H_2) au niveau de la cathode. Nous avons le mécanisme réactionnel suivant :

Cathode:



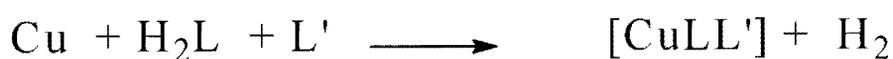
Anode:



Bilan:



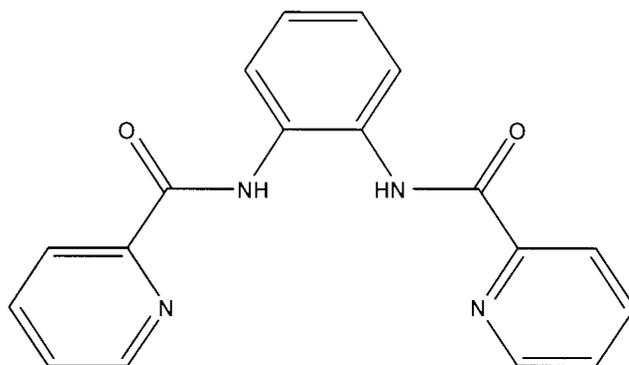
Si on ajoute le co-ligand L'



D- I / Etude des ligands:

D-I-1 / Le ligand N, N'-bis-(pyridinyloxométhyl)-1,2-diaminobenzène

H₂L_A:



Le spectre infrarouge du ligand (figure 2) présente dans la zone des hautes fréquences une large bande d'intensité moyenne à 3270 cm^{-1} . Cette bande est attribuée à la vibration de $\nu(\text{N-H})$ amide. La bande à 1656 cm^{-1} est attribuée à la vibration de valence $\nu(\text{C=O})$. Les bandes pointées dans la région de 1609 cm^{-1} à 1498 cm^{-1} sont affectées aux vibrations de valence des liaisons $\nu(\text{C=C})$ et $\nu(\text{C=N})$ des noyaux aromatiques [2]. La bande forte à 758 cm^{-1} justifie la présence d'un noyau aromatique ortho-disubstitué.

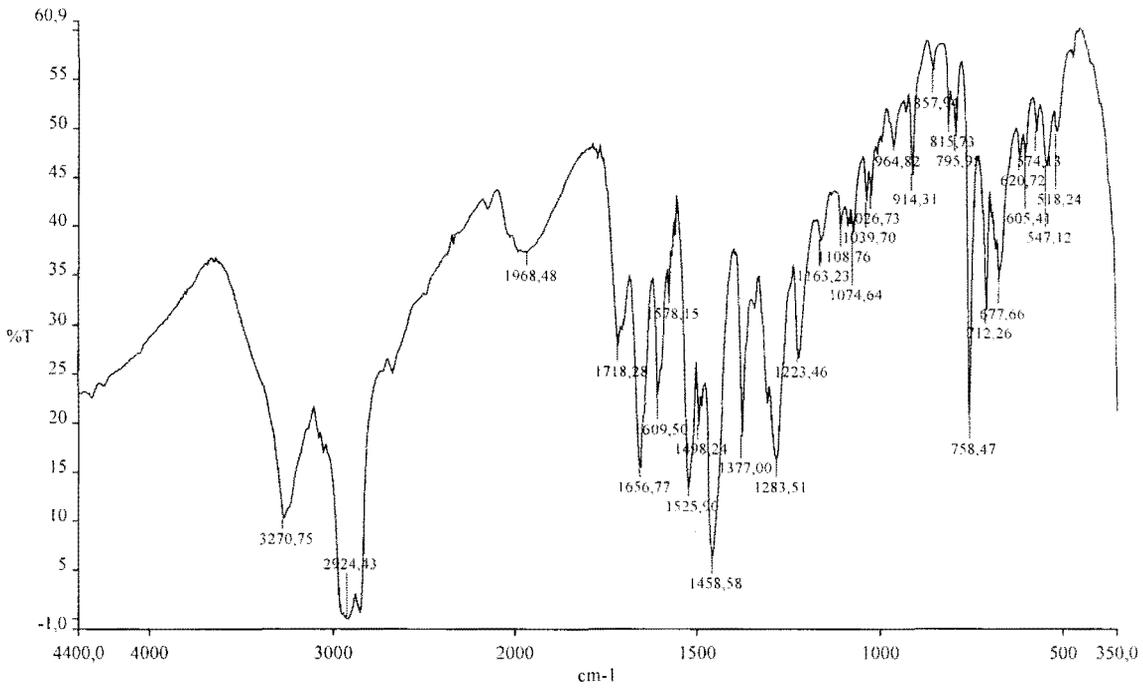
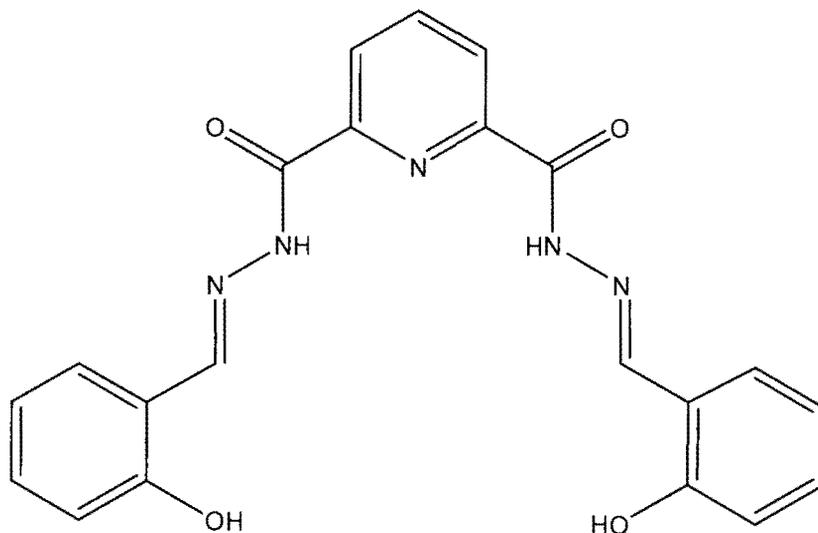


Figure 2 : Spectre I.R du ligand H₂L_A

D-I-2/ Le ligand pyridine-2,6-bis-(2'-hydroxybenzylidèneméthylhydrazide): H₄L_B



Le spectre I.R du ligand (figure 2) présente une bande intense 1624 cm^{-1} attribuée à la vibration de la liaison $\nu(\text{C}=\text{O})$ de l'amide [19]. La bande $\nu(\text{C}=\text{N})$ est pointée à 1576 cm^{-1} [18].

On remarque aussi la disparition de la bande à 3500 cm^{-1} correspondant aux vibrations des protons NH_2 et celle de la bande à 1705 cm^{-1} relative à la vibration $\nu(\text{C}=\text{O})$ du salicylaldéhyde.

La disparition de ces deux bandes et l'apparition de la vibration à 1576 cm^{-1} montrent que la réaction de condensation a eu lieu [20].

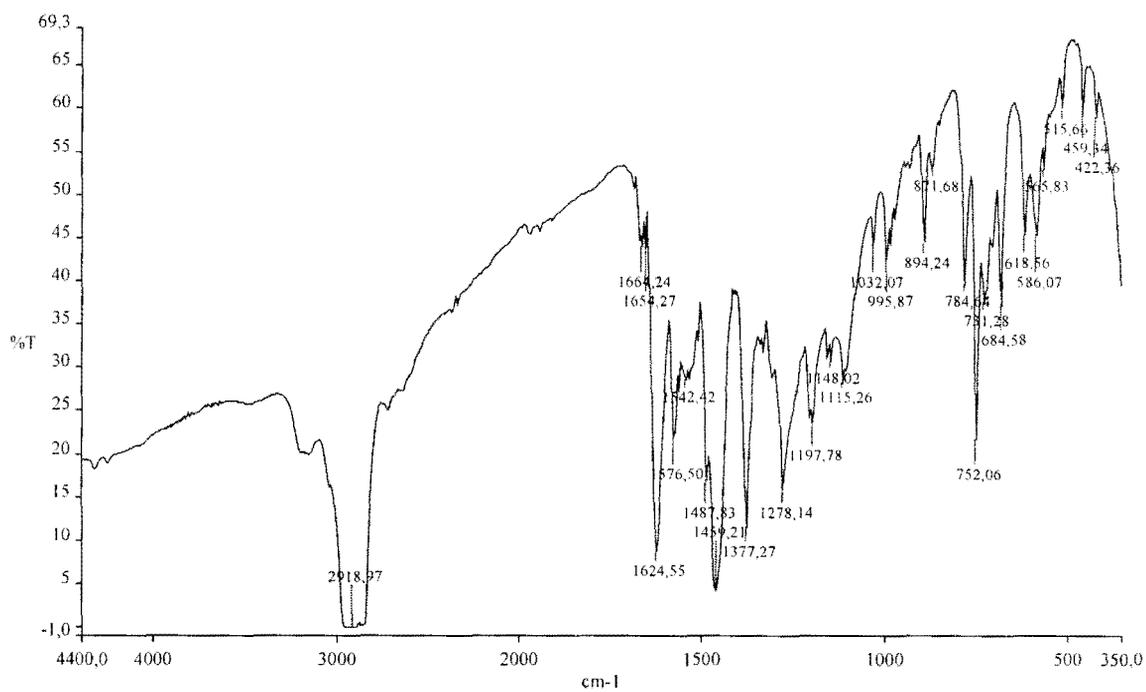
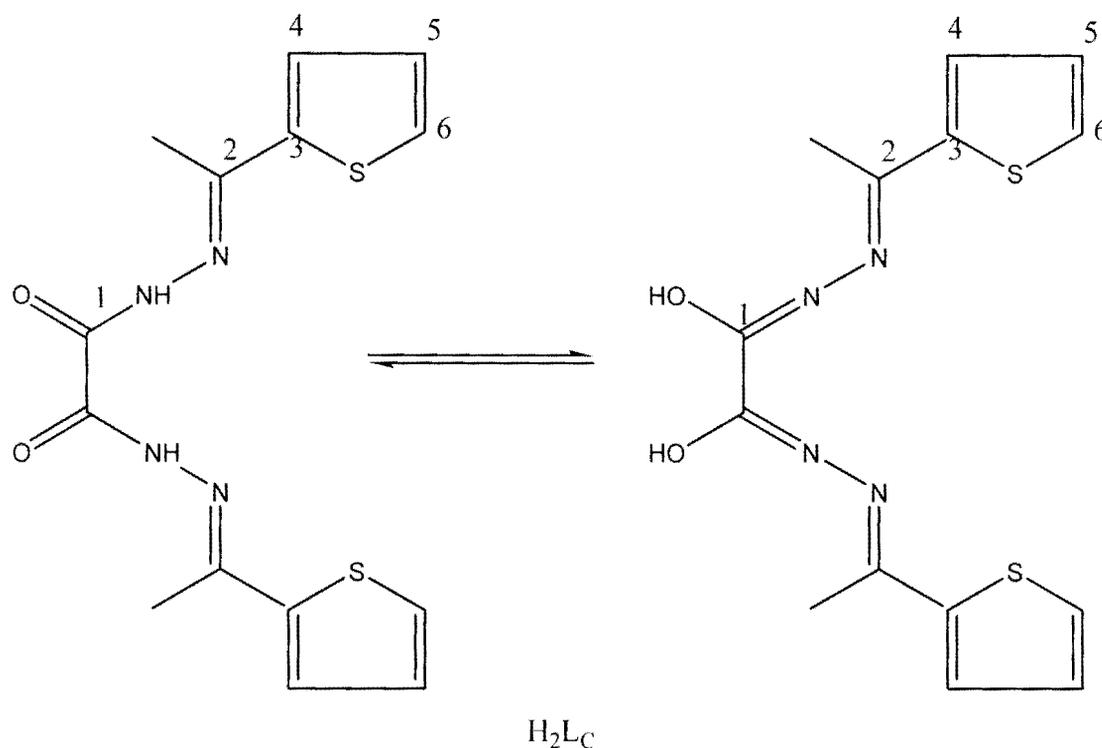


Figure 3 : Spectre I.R du ligand H₄L_B

D-I-3/Le ligand oxalyldihydrazino-bis (2-acéthylthiophène) : H_2L_C



Le spectre I.R du ligand (figure 3) montre une bande large et intense à 1676 cm^{-1} correspondant à la vibration $\nu(\text{C}=\text{O})$ amide et vers 1560 cm^{-1} on a la vibration $\nu(\text{C}=\text{N})$.

L'absence d'une bande double vers 3500 cm^{-1} correspondant aux vibrations NH_2 nous permet de conclure que la réaction de condensation a eu lieu.

La bande à 3313 cm^{-1} est attribuée à $\nu(\text{N-H})$ amide. Donc à l'état solide le ligand est sous sa forme amide.

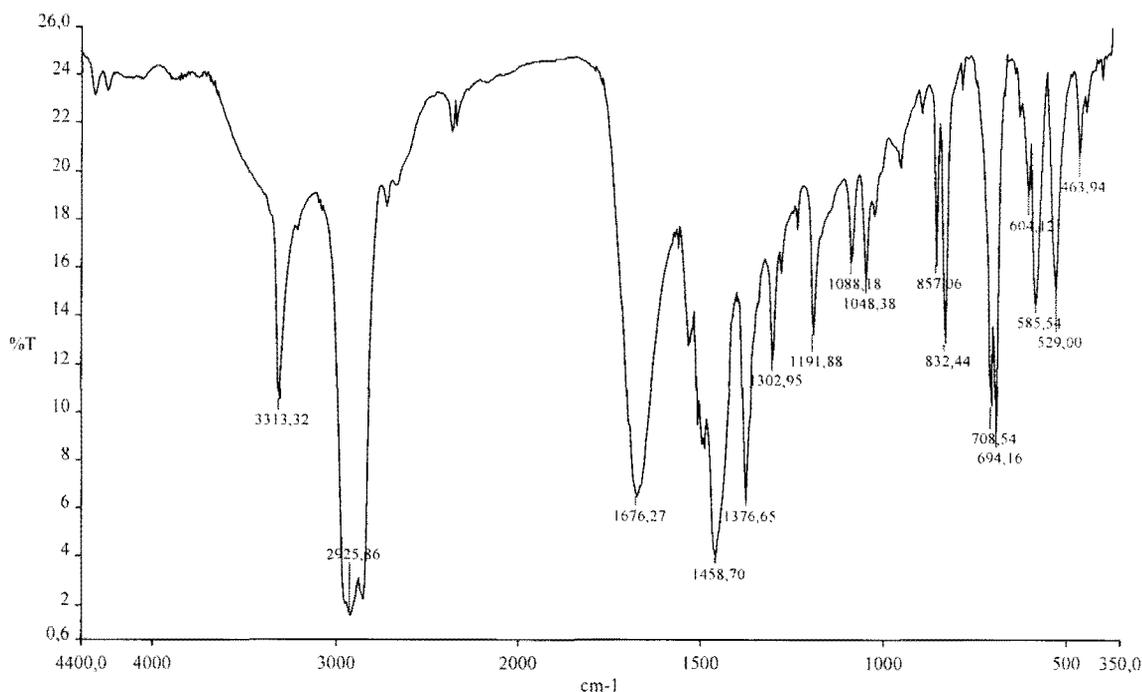


Figure 4 : Spectre I. R du ligand H₂L_C

-Sur le spectre RMN ¹H de ce composé nous avons un signal à 2,23 ppm attribué aux groupements méthyles. Le signal qui apparaît à 11,15 ppm correspond aux deux protons NH (amide). Nous avons aussi des multiplets à 7,7 ; 7,4 et 7,2 ppm correspondant respectivement aux deux protons des carbones C₆ ; C₅ et C₄.

Le signal noté à 11,36 ppm correspond à δ_{OH} montre qu'en solution on a une tautomérisation. En effet une partie de la forme amide s'est transformée en iminole en solution.

-Le spectre RMN ¹³C montre que les signaux des différents atomes de carbone sortent dans l'intervalle 14,98 à 168,06 ppm. Les signaux des atomes de carbone C₂, C₁, C₃, C₄ et C₅ apparaissent respectivement à 168,06 ppm, 157,4 ppm, 146 ppm, 130,3 ppm, 128,7 ppm.

Les autres signaux qui apparaissent à 14,98 ppm et 15,78 ppm sont attribués respectivement à CH₃.

D-II / Etude des complexes :

D-II-1/Etude du complexe {Cu(L_A)(o-Phen)}

Le spectre I.R. de ce complexe est représenté sur la figure 5.

Sur le spectre I.R du complexe, il apparaît une bande d'absorption vers 1588 cm^{-1} attribuée à la vibration $\nu(\text{C}=\text{O})$. Cette bande était pointée à 1656 cm^{-1} sur le spectre du ligand libre. Ce glissement vers les basses fréquences est une preuve que la complexation a eu lieu. Elle passe de 1656 cm^{-1} sur le spectre du ligand libre à 1585 cm^{-1} sur celui du complexe.

La disparition de la bande de vibration $\nu(\text{NH})$ sur le spectre du complexe suggère la participation des atomes d'azote dans la sphère de coordination du cation.

Sur le spectre U. V (figure 6), nous remarquons une absorption à 727 nm assignée aux transitions d-d d'un ion $\text{Cu}(\text{II})$ à environnement octaédrique [21].

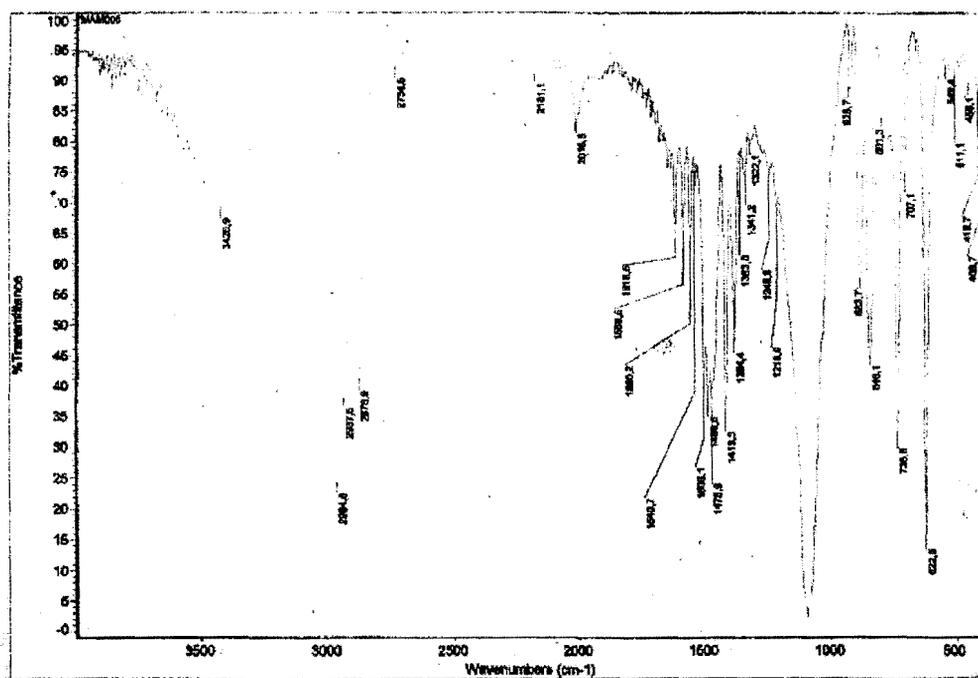


Figure 5: Spectre I.R du complexe $\{Cu(L_A)(o-Phen)\}$

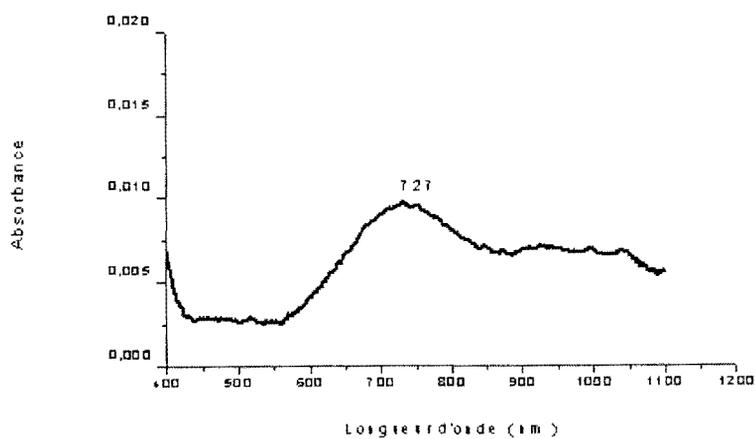


Figure 6: Spectre U.V du complexe $\{Cu(L_A)(o-Phen)\}$

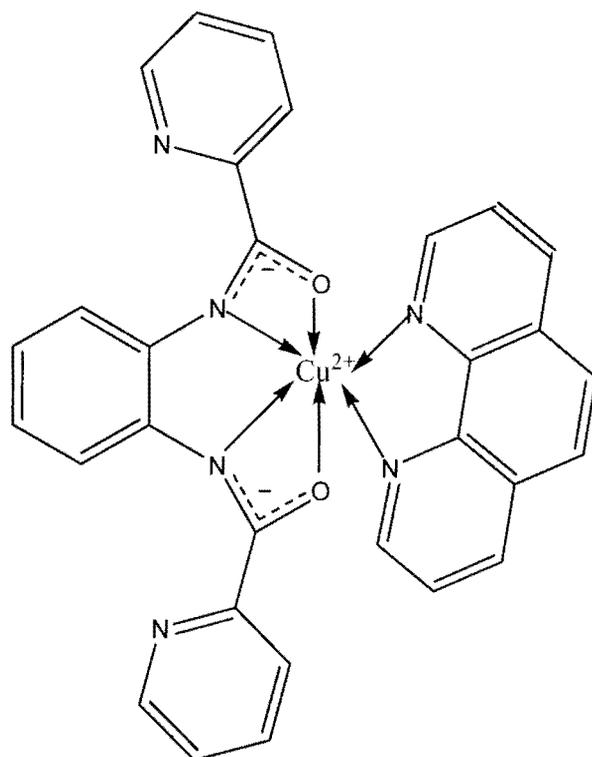


Figure 7: Structure du complexe $\{Cu(L_A)(o-Phen)\}$

D-II-2/ Etude du complexe $[Cu_2(L_C)(o-phen)_2(ClO_4)_2]$:

Le spectre I.R du complexe (figure 8) présente des bandes à 3420 cm^{-1} , 1384 cm^{-1} , 1519 cm^{-1} , 1588 cm^{-1} , 1618 cm^{-1} attribuées respectivement à $\nu(N-H)$, $\nu(C-N)$, $\nu(C=C)$, $\nu(C=N)$ et $\nu(C=O)$. Il apparaît aussi une bande d'absorption vers 1147 cm^{-1} attribuée à la vibration νClO_4^- . Nous notons le déplacement vers les basses fréquences de la bande attribuée à la vibration $\nu(C=O)$ (carbonyles) pointée à 1618 cm^{-1} .

Le déplacement de la bande du carbonyle vers les basses fréquences montre que l'atome d'oxygène est lié avec le métal.

Les résultats spectroscopiques nous permettent de proposer deux structures à environnements pentaédriques autour de l'atome de cuivre.

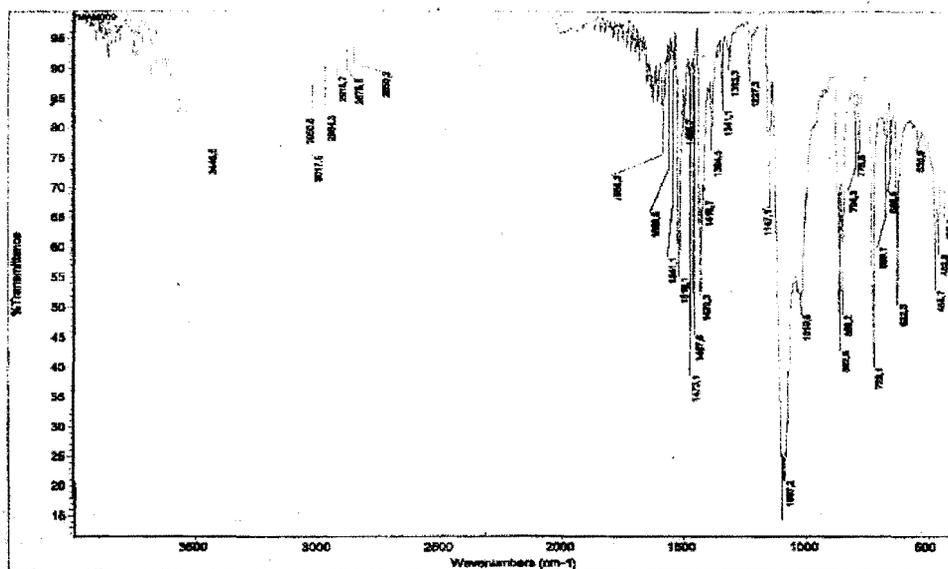


Figure 8: Spectre I. R du complexe $[\text{Cu}_2(\text{L}_C)(\text{o-phen})_2(\text{ClO}_4)_2]$

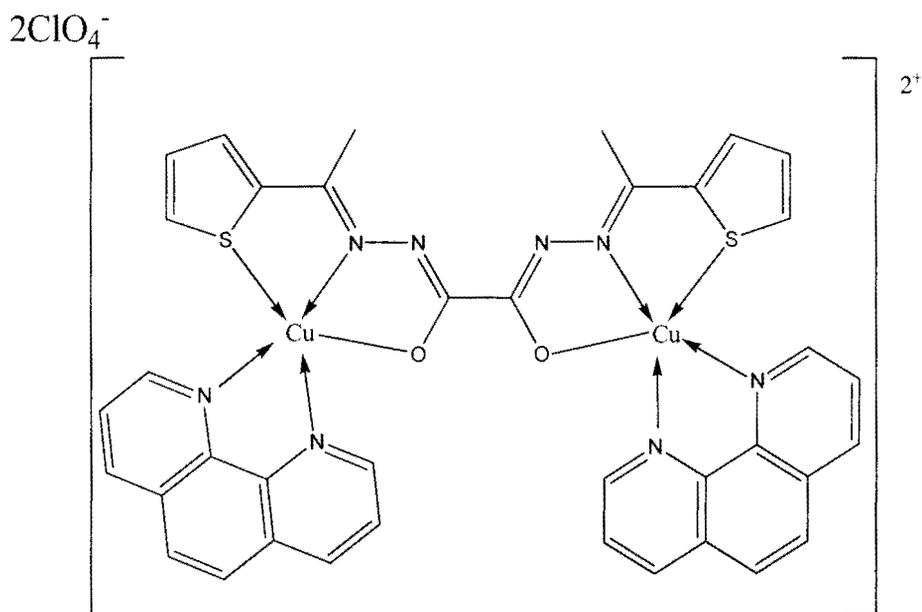


Figure 9 a: Structure du complexe $[\text{Cu}_2(\text{L}_C)(\text{o-phen})_2(\text{ClO}_4)_2]$ (cis)

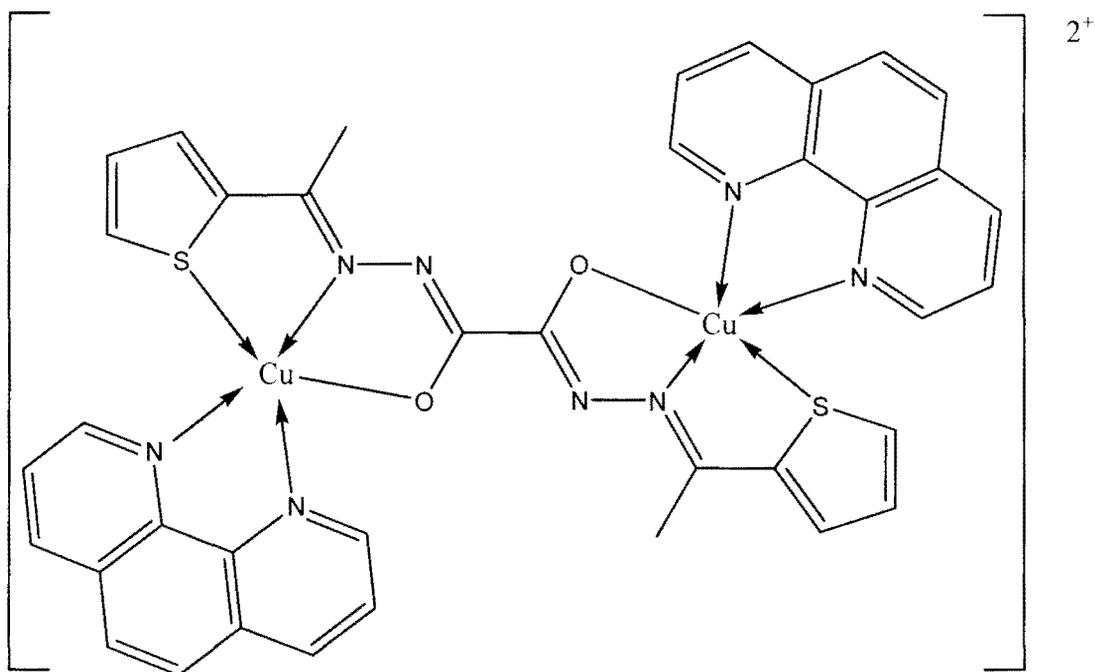
2ClO_4^- 

Figure 9 b: Structure du complexe $[\text{Cu}_2(\text{L}_C)(\text{o-phen})_2(\text{ClO}_4)_2]$ (trans)

D-II-3/Complexe avec l'orthophénanthroline : $[\text{Cu}(\text{o-phen})_2(\text{ClO}_4)]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Le complexe est préparé à partir de la phénanthroline en utilisant la procédure électrochimique. Les cristaux obtenus après évaporation lente sont étudiés par diffraction des rayons X.

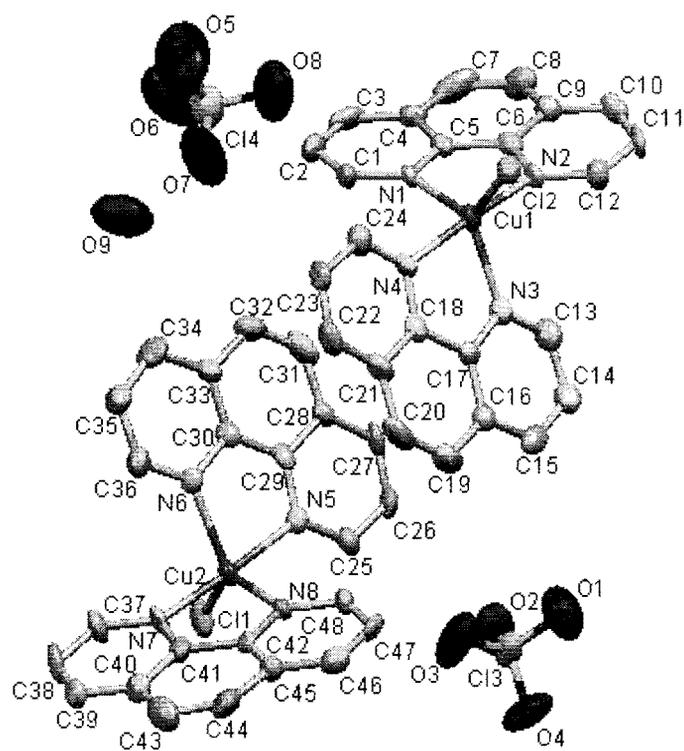


Figure 10 : Structure cristalline du complexe.

Tableau 1. Données cristallographiques du complexe

| | |
|---|---|
| Formule empirique | C₂₄H₁₇Cl₂CuN₄O_{4,5} |
| Couleur; Forme | Vert, prisme |
| Masse molaire | 567,87 |
| Température (K) | 293(2) |
| Dimensions du cristal (mm) | 0,20 x 0,20 x 0,15 |
| Système cristallin | Monoclinic |
| Groupe d'espace | P21/c |
| <i>a</i> (Å) | 17,081(3) |
| <i>b</i> (Å) | 11,298(2) |
| <i>c</i> (Å) | 24,554(4) |
| α (°) | 90.00 |
| β (°) | 108,625(2) |
| γ (°) | 90,00(0) |
| <i>V</i> (Å ³) | 4490,2(13) |
| Z | 8 |
| Densité mesurée (Mg m ⁻³) | 1,680 |
| Coefficient d'absorption (mm ⁻¹) | 1,256 |
| Angle θ pour la collecte. (°) | 25,01 |
| Indices h, k, l | -20 ≤ h ≤ 16 ; -9 ≤ k ≤ 13 ; -27 ≤ l ≤ 29 |
| Nombre de réflexions collectées | 7906 |
| réflexions Indépendantes (<i>R</i> _{int}) | 4670 |
| Données /paramètres | 640/0 |
| Indices Finaux <i>R</i> [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] | <i>R</i> ₁ = 0,0942 , <i>wR</i> ₂ = 0,1828 |
| Indices <i>R</i> (pour toutes les données) | <i>R</i> ₁ = 0,1584, <i>wR</i> ₂ = 0,2104 |
| GOF | 1,090 |

Tableau 2 : Longueurs de liaisons [Å] et angles [°] pour le complexe.

| | | | |
|---------|-----------|------------|------------|
| Cu1-N2 | 1,971(6) | N2-Cu1-N4 | 176,2(3) |
| Cu1-N4 | 1,992(5) | N2-Cu1-N1 | 81,3(3) |
| Cu1-N1 | 2,057(6) | N4-Cu1-N1 | 98,5(2) |
| Cu1-N3 | 2,095(7) | N2-Cu1-N3 | 96,6(3) |
| Cu1-Cl2 | 2,317(3) | N4-Cu1-N3 | 80,1(2) |
| Cu2-N7 | 1,983(6) | N1-Cu1-N3 | 119,4(3) |
| Cu2-N5 | 2,001(6) | N2-Cu1-Cl2 | 92,2(2) |
| Cu2-N8 | 2,071(6) | N4-Cu1-Cl2 | 91,05(19) |
| Cu2-N6 | 2,116(6) | N1-Cu1-Cl2 | 124,30(19) |
| Cu2-Cl1 | 2,269(3) | N3-Cu1-Cl2 | 116,29(18) |
| Cl3-O4 | 1,360(7) | N7-Cu2-N5 | 175,6(3) |
| Cl3-O2 | 1,404(6) | N7-Cu2-N8 | 81,6(3) |
| Cl3-O3 | 1,414(7) | N5-Cu2-N8 | 97,1(2) |
| Cl3-O1 | 1,435(9) | N7-Cu2-N6 | 96,2(3) |
| Cl4-O7 | 1,208(8) | N5-Cu2-N6 | 80,4(2) |
| Cl4-O6 | 1,306(9) | N8-Cu2-N6 | 112,0(2) |
| Cl4-O8 | 1,394(8) | N7-Cu2-Cl1 | 92,5(2) |
| Cl4-O5 | 1,413(12) | N5-Cu2-Cl1 | 91,50(19) |
| N1-C1 | 1,331(8) | N8-Cu2-Cl1 | 130,28(19) |
| N1-C5 | 1,336(9) | N6-Cu2-Cl1 | 117,67(18) |
| N2-C12 | 1,338(9) | C1-N1-C5 | 117,6(7) |
| N2-C6 | 1,340(10) | C12-N2-C6 | 117,9(7) |
| N3-C13 | 1,340(9) | O4-Cl3-O2 | 112,8(6) |
| N3-C17 | 1,363(8) | O4-Cl3-O3 | 110,4(5) |
| N4-C24 | 1,314(9) | O2-Cl3-O3 | 109,6(5) |
| N4-C18 | 1,344(9) | O4-Cl3-O1 | 106,4(6) |
| N5-C25 | 1,335(9) | O2-Cl3-O1 | 107,3(5) |
| N5-C29 | 1,355(9) | O3-Cl3-O1 | 110,2(6) |
| N6-C36 | 1,321(9) | O7-Cl4-O6 | 123,0(9) |
| N6-C30 | 1,381(9) | O7-Cl4-O8 | 110,7(6) |
| N7-C37 | 1,330(9) | O6-Cl4-O8 | 111,0(7) |
| N7-C41 | 1,356(9) | O7-Cl4-O5 | 106,6(10) |
| N8-C48 | 1,314(9) | O6-Cl4-O5 | 97,2(9) |
| N8-C42 | 1,352(9) | O8-Cl4-O5 | 106,0(7) |

Le complexe $[\text{Cu}(\text{o-phen})_2(\text{ClO}_4)]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ cristallise dans le système monoclinique avec comme groupe d'espace $P2_1/c$. La structure de ce composé est constituée d'une unité mononucléaire dans laquelle on trouve deux molécules monochargées et deux ions perchlorate dans l'unité asymétrique. L'environnement géométrique autour de l'atome de

cuiivre est une pyramide à base carrée. Le cuiivre est penta coordiné avec deux atomes d'azote de chacune des deux molécules de ligand phénantroline et d'un atome de chlore. Les distances associées à la sphère de coordination du cuiivre (II) sont : 2,057(6) Å pour Cu1-N1, 1,971(6) Å pour Cu1-N2, 2,095(7) Å pour Cu1-N3, 1,992(5) Å pour Cu1-N4 et 2,317(3) pour Cu1-Cl2 ; 2,001(6) Å pour Cu2-N5, 2,116(6) Å pour Cu2-N6, 1,983(6) Å pour Cu2-N7, 2,071(6) Å pour Cu2-N7 et 2,269 (3) pour Cu2-Cl1.

Les angles les plus grands autour du Cu(II) sont centrés [β : N2-Cu1-N4=176,2(3) $^\circ$ et β : N7-Cu2-N5=172,6(3) $^\circ$] et sont plus grands que les seconds [α : N1-Cu1-Cl2=124,3(19) $^\circ$ et α : N8-Cu2-Cl1=130,28(19) $^\circ$].

Le paramètre de distorsion d'un polyèdre de coordination est défini par la valeur $\tau = (\beta - \alpha)/60$ où β et α représentent les deux angles les plus grands autour du centre métallique. Les valeurs de $\tau = 0,86$ pour Cu1 et $\tau = 0,75$ pour Cu2 qui peuvent être comparées aux valeurs idéales de 1 pour une bipyramide trigonale et 0 pour une pyramide à base carrée indique clairement que l'environnement autour des atomes de Cu sont des bipyramides trigonales. Les atomes [N1, N3 et Cl2] et [N6, N8 et Cl1] forment les bases des bipyramides pour Cu1 et Cu2 respectivement, alors que les positions axiales sont respectivement occupées par N2 et N4 pour Cu1 ; N5 et N7 pour Cu2.

D-III/ Etude par voltamétrie cyclique de l'orthophénanthroline et du complexe $[\text{Cu}_2(\text{L}_C)(\text{o-phen})_2(\text{ClO}_4)_2]$:

Nous avons étudié par voltamétrie cyclique l'orthophénanthroline et le complexe $[\text{Cu}_2(\text{L}_C)(\text{o-phen})_2(\text{ClO}_4)_2]$ dans l'acétonitrile. Cette étude nous a permis de faire une caractérisation électrochimique de ces composés.

Cette technique est souvent utilisée pour l'étude des complexes et permet d'avoir une idée sur l'état d'oxydation du métal, les cinétiques de transfert et la stabilité thermodynamique des complexes.

Dans ce travail, nous avons étudié l'orthophénanthroline et le complexe $[\text{Cu}_2(\text{L}_C)(\text{o-phen})_2(\text{ClO}_4)_2]$ dans l'acétonitrile.

Nous avons délimité la zone à l'intérieur de laquelle ni le solvant ni l'électrolyte support ne participent à la réaction à l'électrode. Pour l'acétonitrile le domaine est compris entre -2,5 à +2,5V.

Les mesures électrochimiques sont faites à l'aide d'un potentiostat de type DINAMIC-EIS VOLTAMMETRY PGZ 301 couplé avec un ordinateur.

Cette étude est réalisée dans un solvant organique (CH_3CN) en présence de 10^{-3} M du complexe et de 10^{-1} M de tétrabutylammonium perchlorate (sel électrolytique).

D-III-1/ Etude par voltamétrie cyclique de l'orthophénanthroline :

Les courbes voltampérométriques sont représentées sur la figure 11 et les valeurs des différents potentiels redox, des courants des pics anodique et cathodique sont données dans le tableau 3:

Les courbes présentent une vague en oxydation et une vague en réduction. En augmentant la vitesse de balayage de 20 à 500 mVs^{-1} (figure 11) nous remarquons que le nombre de pics reste inchangé de même que l'allure générale des courbes.

| Composé | solvant | Eox (V) | Ered (V) | Ipa (mA) | Ipc (mA) |
|----------------|--------------------|-----------|------------|-----------|-----------|
| $C_{12}H_8N_2$ | CH ₃ CN | 1 | 0,78 | 0,135 | 0,043 |

Tableau 3 : Valeurs des différents potentiels redox, des courants des pics anodique et cathodique

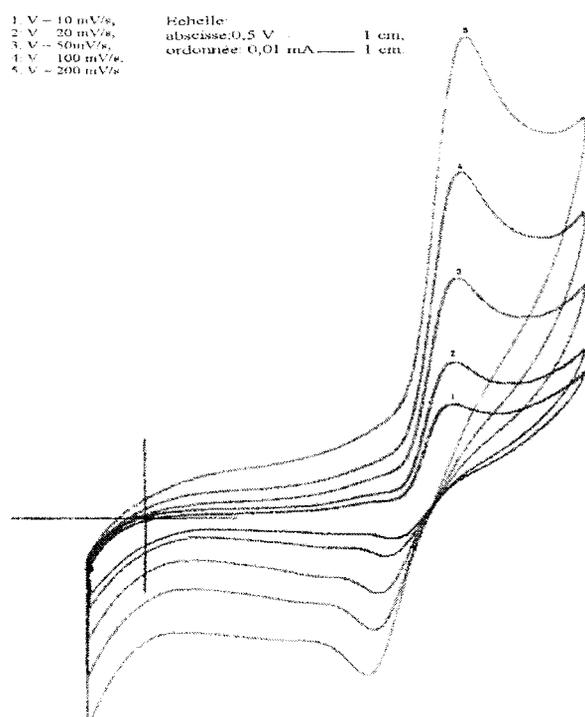


Figure 11 : Voltammogramme de l'ortho-phénanthroline $C_{12}H_8N_2$ à différentes vitesses de balayages (-0,2 à 1,5V) CH₃CN (PF₆⁻).

Discussion :

La différence entre le potentiel de pic et de demi pic sont toutes différentes de 56,5 mV, et le rapport des courants des pics anodiques (i_{pa}) sur les courants des pics cathodiques (i_{pc}) sont différents de l'unité ce qui correspond à un processus quasi-réversible [3, 23].

Nous avons représenté sur les figures 12 et 13 la variation du courant de pic (i_p) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage. On obtient une droite avec un coefficient de corrélation de 0,99 ce qui permet de conclure qu'on est en présence d'un processus de diffusion.

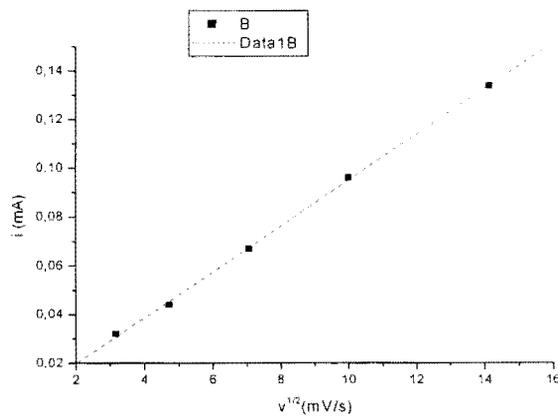


Figure 12 : Intensité de l'oxydation en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.

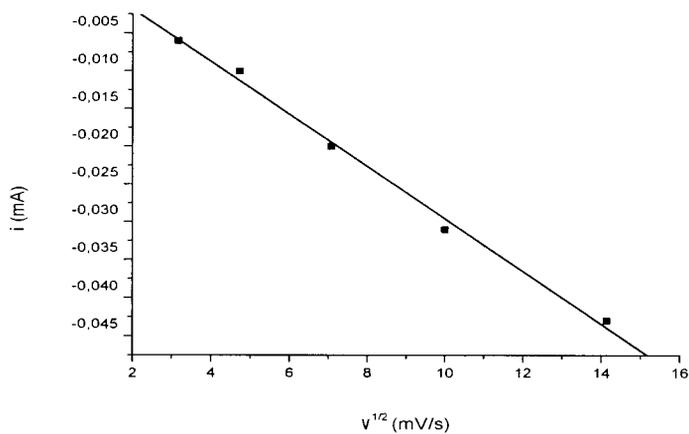
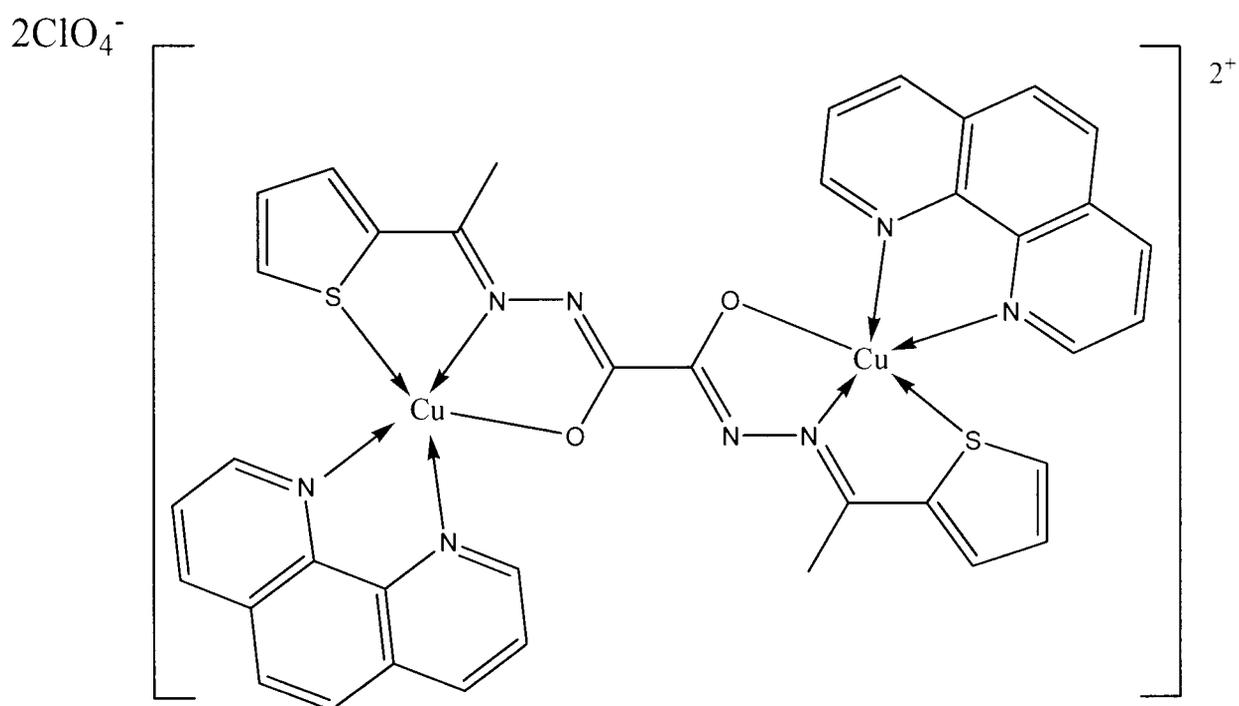


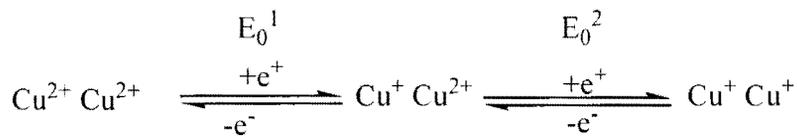
Figure 13 : Intensité de réduction en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.

D-III- 2/ Etude du complexe $[\text{Cu}_2(\text{L}_C)(\text{o-phen})_2(\text{ClO}_4)_2]$



Les courbes voltampérométriques sont représentées sur la figure 14 et les valeurs des différents potentiels redox, des courants des pics anodique et cathodique sont données dans le tableau 4.

Les courbes voltampérométriques présentent toutes deux vagues en oxydation et deux vagues en réduction. La présence de ces vagues, nous permet d'envisager un processus d'oxydoréduction en deux étapes avec un échange mono électronique selon le schéma suivant :



Ce processus nous permet de dire qu'il existe une interaction entre les deux centres métalliques que seul un phénomène de couplage permet d'expliquer.

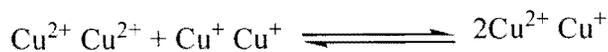
Cette interaction entre les deux centres métalliques peut être perçue à partir de la constante de co-proportionnalité (K_{co}).

$$K_{co} = \exp(-F\Delta E/RT) \text{ avec } \Delta E = E_0^2 - E_0^1$$

E_0^1 = potentiel d'équilibre de la première étape,

E_0^2 = potentiel d'équilibre de la deuxième étape,

K_{co} est la constante d'équilibre de la réaction suivante :



D'après Robin - Day [24] la constante de co-proportionnalité nous renseigne sur la délocalisation du système :

- «classe I» $K_{co} \leq 4$ systèmes non délocalisés,
- «classe II» $4 \leq K_{co} \leq 10^3$ systèmes peu délocalisés,
- «classe III» $10^6 \leq K_{co} \leq 10^{38}$ systèmes complètement délocalisés.

La valeur de K_{co} est supérieure à 10^6 , ce qui permet de le classer parmi les systèmes complètement délocalisés «classe III».

| composé | Solvant | Ered(V) | Eox(V) | E_0^1 | E_0^2 | $\Delta E = E_0^2 - E_0^1$ | Kco |
|-----------------------|--------------------|---------------|--------------|---------|---------|----------------------------|-------------------|
| $C_{12}H_8N_2)_2Cl_2$ | CH ₃ CN | 0,31 -0,09 | 0,62 0,19 | 0,46 | 0,05 | -0,41 | $3,75 \cdot 10^7$ |

Tableau 4 : Valeurs des différents potentiels redox, des courants des pics anodique et cathodique

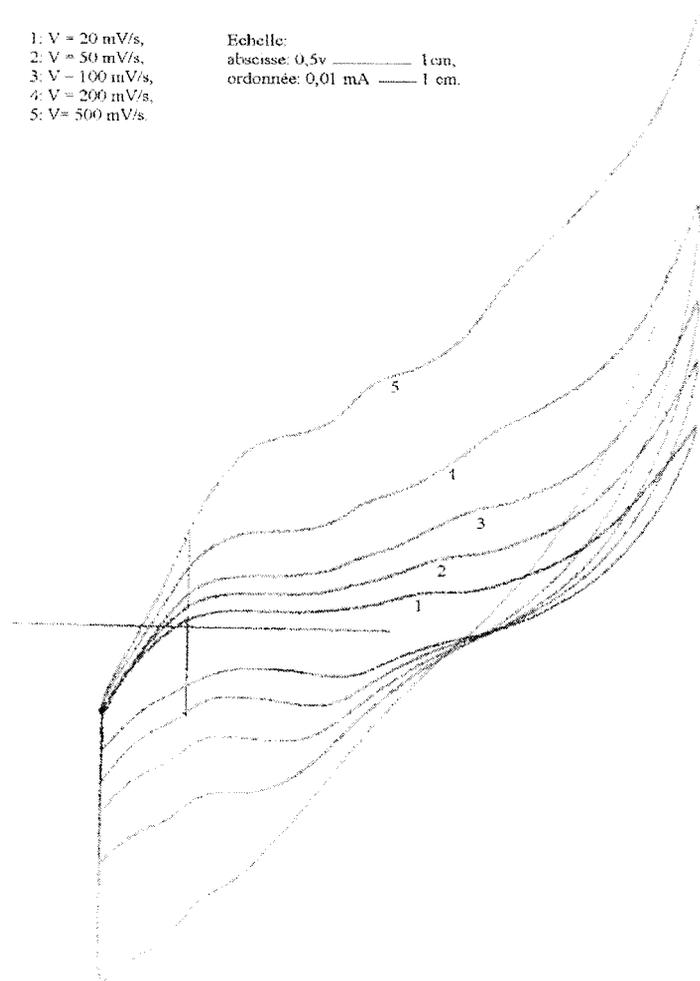


Figure14 : Voltammogramme du composé $[\text{Cu}_2(\text{L}_c)(\text{o-phen})_2(\text{ClO}_4)_2]$ à différentes vitesses de balayages (-0,3 à 1,8V) CH_3CN (PF_6^-).

Discussion :

-Le processus est quasi-réversible. Ceci est attesté par la valeur $|E_p - E_{p1/2}|$ (différence de potentiel de pic E_p et le potentiel de demi pic $E_{p1/2}$) et par le rapport de i_{pa}/i_{pc} (i_{pa} = courant du pic anodique, i_{pc} = courant du pic cathodique) qui est différent de 1 [23]. Pour des systèmes réversibles ces valeurs sont des constantes $|E_p - E_{p1/2}| = 56,5$ mV et $i_{pa}/i_{pc} = 1$ [3].

-En faisant varier la vitesse de balayage entre 500mV/s et 20mV/s, le nombre de pic ne change pas et l'allure des courbes reste inchangée, ce qui confirme l'absence de décomplexation [24].

-Nous avons représenté sur les figures 15 et 16 la variation du courant de pic (i_p) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage. On obtient une droite avec un coefficient de corrélation de 0,99 ce qui permet de conclure qu'on est en présence d'un processus de diffusion.

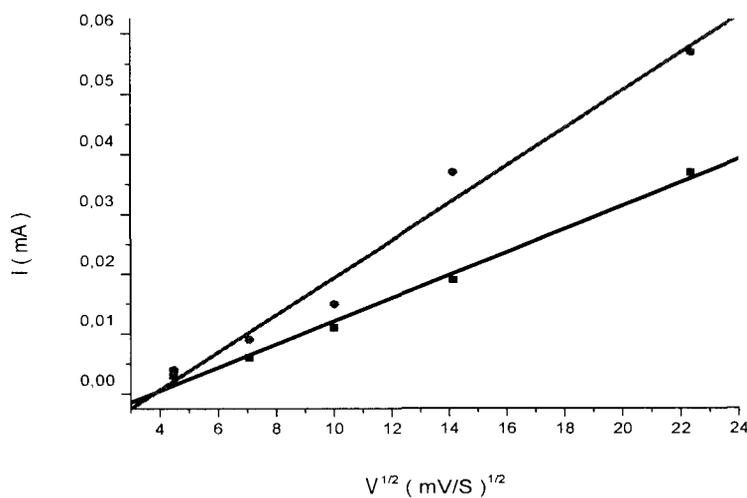


Figure 15 : Intensité de l'oxydation en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.

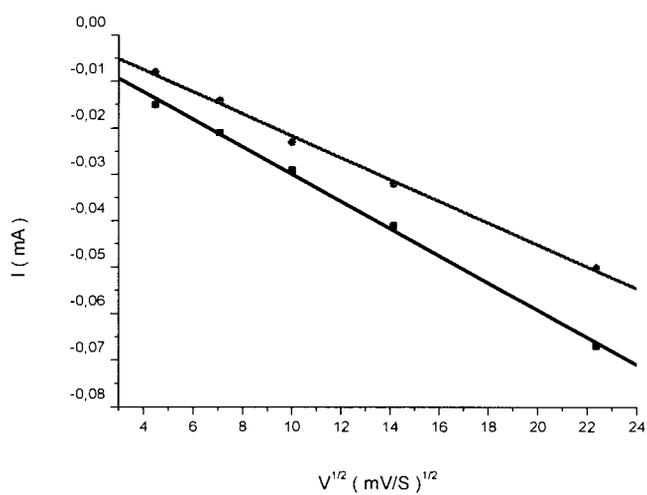


Figure 16 : Intensité de réduction en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.

**E- Electropolymérisation du
1,1'-p-phénylène dipyridyl sur
platine :**

E- I / INTRODUCTION :

Depuis plusieurs décennies, les polymères conducteurs sont l'objet de nombreuses études. Cet intérêt est lié à leurs propriétés physico-chimiques intéressantes, leur relative facilité de fabrication, leur légèreté et leur faible coût de production: ils peuvent être utilisés comme semi-conducteurs organiques, matériaux électroluminescents, revêtement organique sur les métaux oxydables pour la lutte contre la corrosion, matières actives dans le cas des batteries, et comme dispositifs électrochromes etc.

En particulier, un monomère tel que le pyrrole est intéressant du fait de l'intérêt sans cesse croissant vis à vis de la chimie médicale, la synthèse organique et la chimie des matériaux [22, 25, 26] mais aussi ses propriétés physico-chimiques peuvent être modulées en greffant des substituants caractéristiques et spécifiques sur le squelette pyrrolique. D'ailleurs de nombreuses procédures de fabrication du pyrrole ont été développées [27, 28, 38].

L'intérêt des monomères issus de ces diverses voies de synthèse a fait de la chimie des matériaux un domaine pluridisciplinaire où se côtoient les différents embranchements de la chimie en générale (chimie organique, électrochimie, photochimie) [30, 31]. Cette originale diversité est liée en partie à la possibilité de modifier l'unité monomérique par greffage de nombreuses fonctions chimiques, conduisant souvent à l'optimisation ou à la modification des différentes propriétés [32, 33].

A cette modulation s'adjoint la possibilité de les polymériser dans divers milieux (organique, micellaire...) et selon plusieurs techniques (électrochimique, chimique...) et enfin de concevoir plusieurs applications avec de tels matériaux [34, 35].

L'impact du milieu et l'effet catalytique du pyrrole sur le processus d'électrosynthèse du N-phénylpyrrole a été étudié dans la littérature et il s'est avéré que par la présence de traces de pyrrole et par l'optimisation du milieu on pouvait améliorer les propriétés physico-chimiques du poly-(N-phénylpyrrole) obtenu [36, 37]. Un tel état de fait, nous a conduit à vouloir aussi étudier l'effet d'un substituant électrodonneur sur les propriétés physico-chimique du polymère en greffant un pyrrole par rapport au premier pyrrole.

Dans cette étude, l'accent sera mis sur les caractéristiques électrochimiques du poly-1,1'-p-phenylène dipyrrolyl électrosynthétisé en milieu organique.

E- II /Appareillage et produits :

E- II- 1 / Appareillage :

L'électropolymérisation est réalisée dans un solvant organique (CH_3CN) en présence de 10^{-2}M de 1,1'-p-phénylène dipyridyl comme monomère et de 10^{-1}M de tBaPF_6 (sel électrolytique). Ces mesures électrochimiques se font à l'aide d'un potentiostat de type DINAMIC-EIS VOLTAMMETRY PGZ 301 couplé avec un ordinateur dans une cellule tricol reliée au potentiostat par les trois électrodes conformément à la littérature [36, 37]. On utilise comme électrode de travail un disque de platine de diamètre 5 mm, une contre électrode en grille d'acier inoxydable et une électrode au calomel saturée (ECS) comme référence. Ces films seront caractérisés par les méthodes électrochimiques.

L'étude des caractéristiques électrochimiques du monomère (10^{-5} M) et de la polymérisation du 1,1'-p-phénylène dipyridyl a été réalisée par voltamétrie cyclique. Par ailleurs la méthode de courant imposé a été utilisée aussi pour la formation des films.

E- II- 2 / Produits :

- 1,1'-p-phénylène dipyridyl a été synthétisé en se basant sur la méthode de Clauson-Kaas [38],
- tétrabutylammonim hexafluorophosphate (Avogadro),
- acétonitrile (Aldrich).

E- III / Electropolymérisation du 1,1'-phénylène dipyridyl et caractérisation :

E- III- 1 / Etude des caractéristiques du monomère et du polymère:

L'étude de l'oxydation du monomère se fait par voltamétrie cyclique entre 0 et 1,5 V à différentes vitesses de balayages $50 \leq V_b \leq 500$ et dans une solution diluée de 10^{-5} M de 1,1'-p-phénylène dipyridyl.

La figure 17 correspondant à cette étude montre deux pics anodiques vers 0,85 et à 1,25 V/ECS que nous avons attribués respectivement à l'oxydation du pyrrole et du phényle. Par ailleurs le processus de formation des films s'est fait en effectuant un balayage linéaire de potentiel entre 0 et 1,3 V/ECS, pendant 10 cycles, en présence de 1,1'-phénylène dipyridyl 10^{-2} M et de $tBaPF_6$ 10^{-1} M en solution dans l'acétonitrile. On remarque la formation d'une couche rougeâtre de films sur l'électrode de Pt (d=5mm). Les voltammogrammes obtenus (figure 18), montrent un pic anodique vers 0,55 V/ECS et un pic cathodique vers 0,45 V/ECS correspondant respectivement à l'oxydation et à la réduction du polymère. Ces pics caractéristiques augmentent d'amplitude avec le nombre de cycles et traduisent le phénomène de croissance régulière de films de poly-1,1'-p-phénylène dipyridyl électroactifs et adhérents sur l'électrode de platine. Par ailleurs on note un abaissement d'environ 100 mV/ECS du potentiel d'oxydation et de réduction du polymère par rapport à ceux obtenus avec le poly-N-phénylpyrrole électrocatalysé par le pyrrole. On décèle également un déplacement du potentiel d'oxydation du polymère vers les bas potentiels par rapport à celui du monomère traduisant ainsi l'augmentation de la conjugaison dans la chaîne polymérique. Les courbes chrono-potentiométriques obtenues par la méthode galvanostatique (figure 19), montre la formation des films de bonne qualité pour des densités de courants comprises entre $0,125 \leq J \leq 0,5$ mA/cm².

Pour des densités de courant $J \geq 1 \text{ mA/cm}^2$ on note l'apparition d'un second pallier très intensif pour un temps inférieur à 2 mn, ce pallier supérieur est probablement dû à une dégradation liée à une suroxydation des polymères. D'ailleurs le film obtenu au second pallier n'est pas électroactif. Notons que le pallier supérieur n'apparaît dans le cas du N-phénylpyrrole, pour $J = 1 \text{ mA/cm}^2$ qu'au bout de 4 mn ce qui est contradictoire avec l'effet électrodonneur du pyrrole en position para du phényle. Cette incohérence est liée à la présence d'un double site de dopage, sur les deux pyrroles, en présence de poly-1,1'-p-phenylène dipyridyl qui peut conduire à une suroxydation plus rapide.

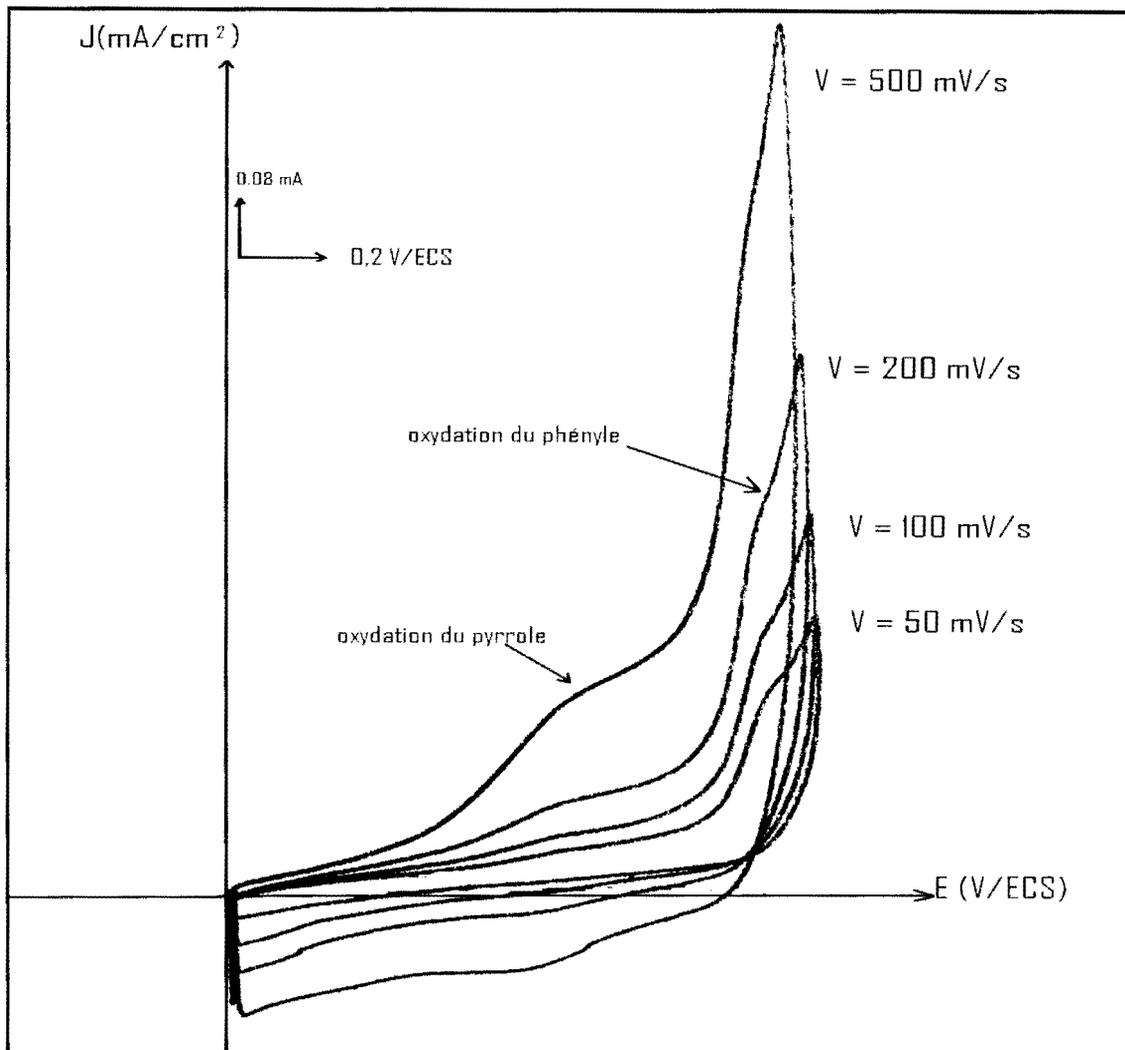


Figure 17 : Voltammogrammes de l'oxydation du 1,1'-phénylène dipyridyl 10^{-5} M dans $\text{CH}_3\text{CN} + 10^{-1} \text{ M tBaPF}_6$.

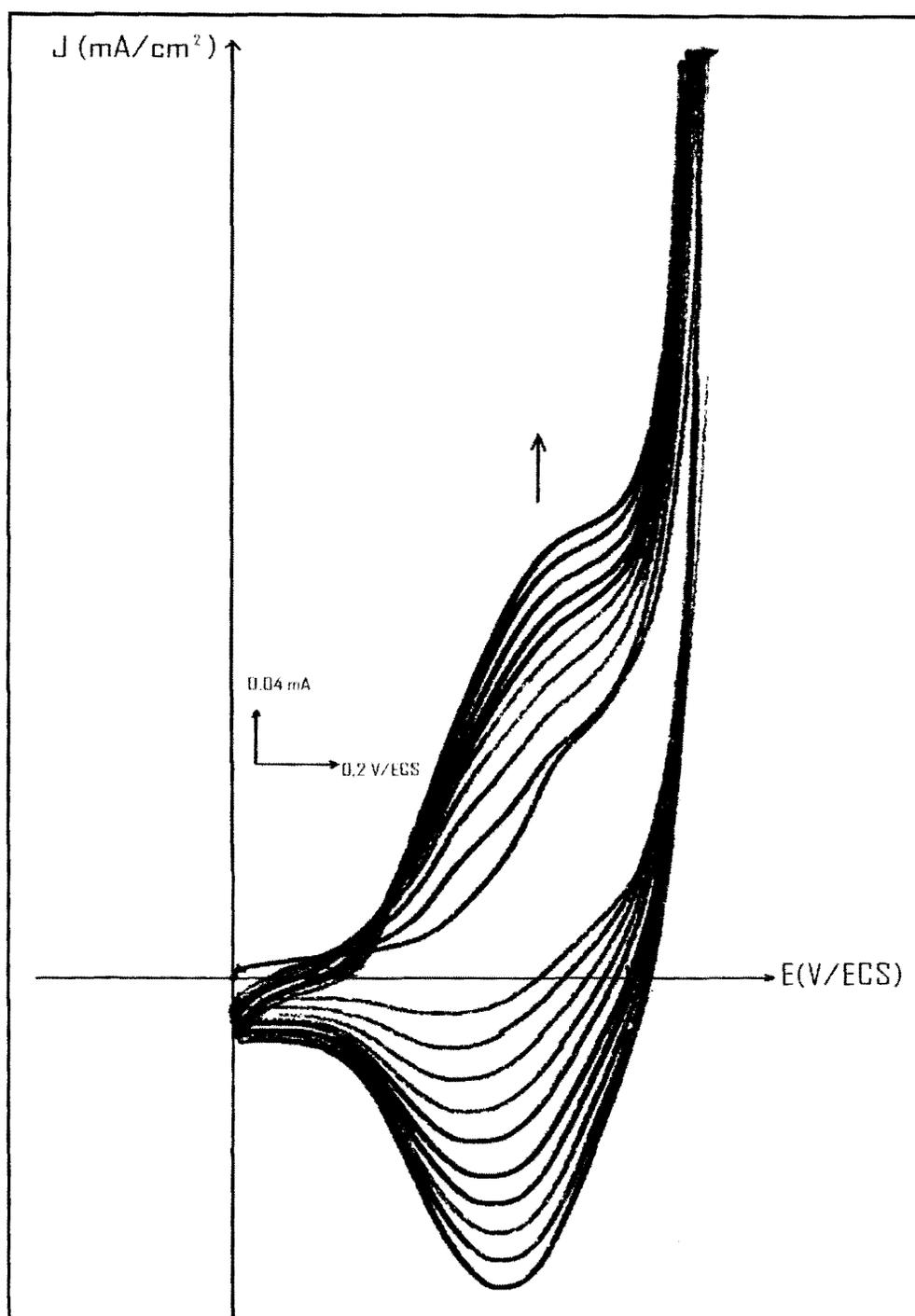


Figure 18: Voltammogrammes de l'électropolymérisation du 1,1'-p-phenylène dipyridyl 10^{-2} M dans l'acétonitrile + 10^{-1} M de tBaPF_6 .

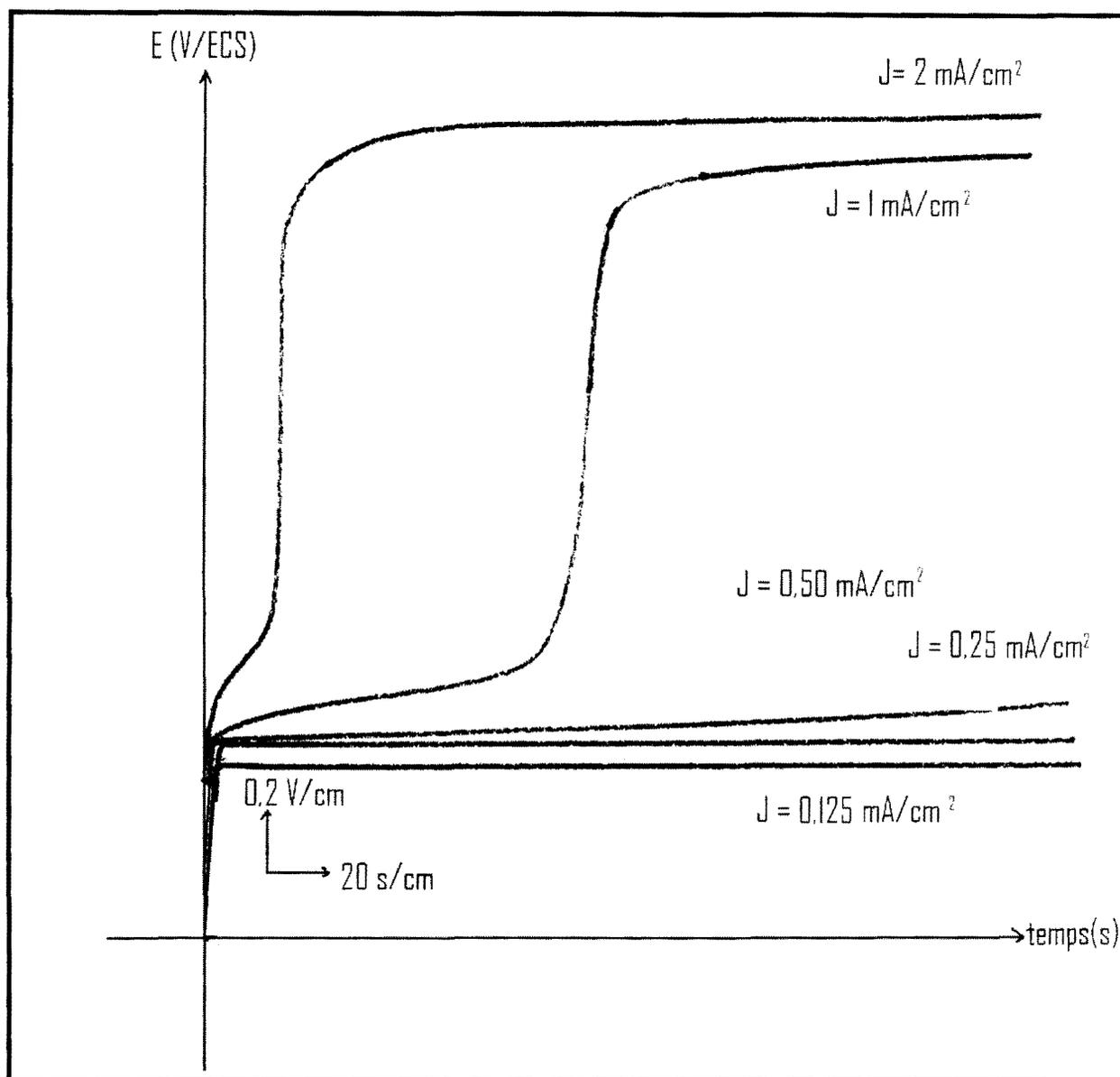


Figure 19: Courbes chronopotentiométrique de l'électropolymérisation du 1',1-phenylène dipyridyl 10^{-2}M dans l'acétonitrile + 10^{-1}M tBaPF₆.

E- III- 2 / Etude des propriétés électrochimiques et de la nature des

films :

L'étude de l'électroactivité des polymères électrodéposés sur l'électrode de platine, en fonction de la vitesse de balayage (figure 20) est réalisée en présence de $t\text{BaPF}_6$ 10^{-1} M dans l'acétonitrile.

La figure 20 montre un pic anodique à 0,55 V/ECS réversible vers 0,45 V/ECS correspondant à l'oxydation et à la réduction du PPDP. Cette vague redox augmente d'amplitude avec la vitesse de balayage. L'étude de la cinétique de dopage (figure 21) montre une linéarité de l'intensité de ces pics caractéristiques du film avec la vitesse de balayage donc un processus électrochimique contrôlé par des réactions à la surface de l'électrode. Par ailleurs on note un effet électrochrôme qui se manifeste par un changement de couleur entre l'état oxydé (rouge) et l'état réduit (vert). Ces valeurs de potentiels d'oxydation et de réduction subissent un abaissement de potentiel de l'ordre de 200 mV/ECS par rapport au poly-(N-phénylpyrrole) seul et de 100 mV/ECS en présence de trace de pyrrole [36, 37]. Par ailleurs la différence de potentiel $\Delta E = E_{\text{ox}} - E_{\text{red}}$ est faible. Ces résultats confirment donc une plus grande amélioration des propriétés électrochimiques du polymère lorsque le pyrrole est directement lié au N-phénylpyrrole du fait de l'effet électrodonneur du substituant.

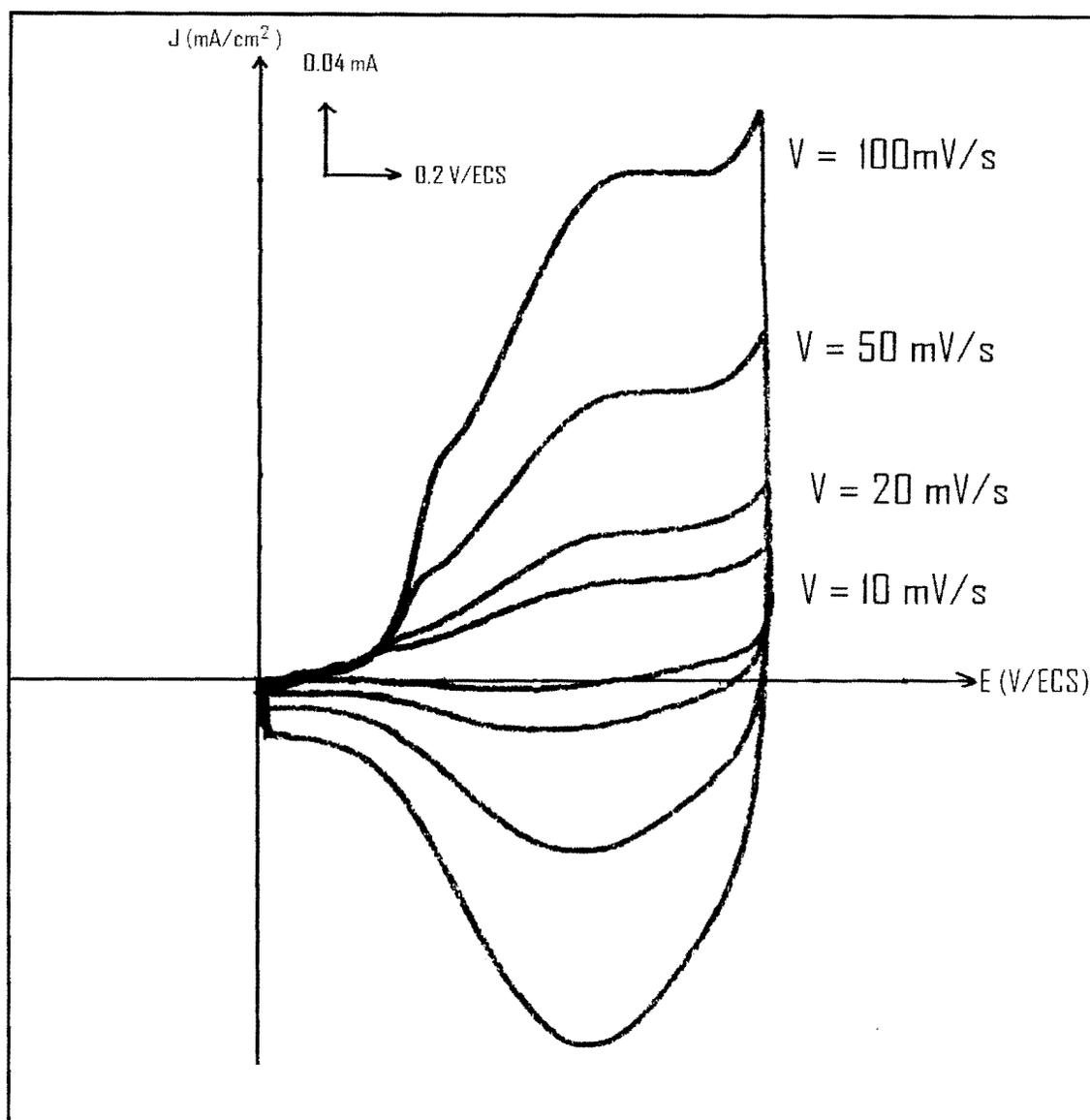


Figure 20: Voltammogrammes de l'électroactivité en fonction de la vitesse de balayage du poly-1,1'-p-phenylène dipyridyl 10^{-2} M dans l'acétonitrile + 10^{-1} M de tBaPF_6 .

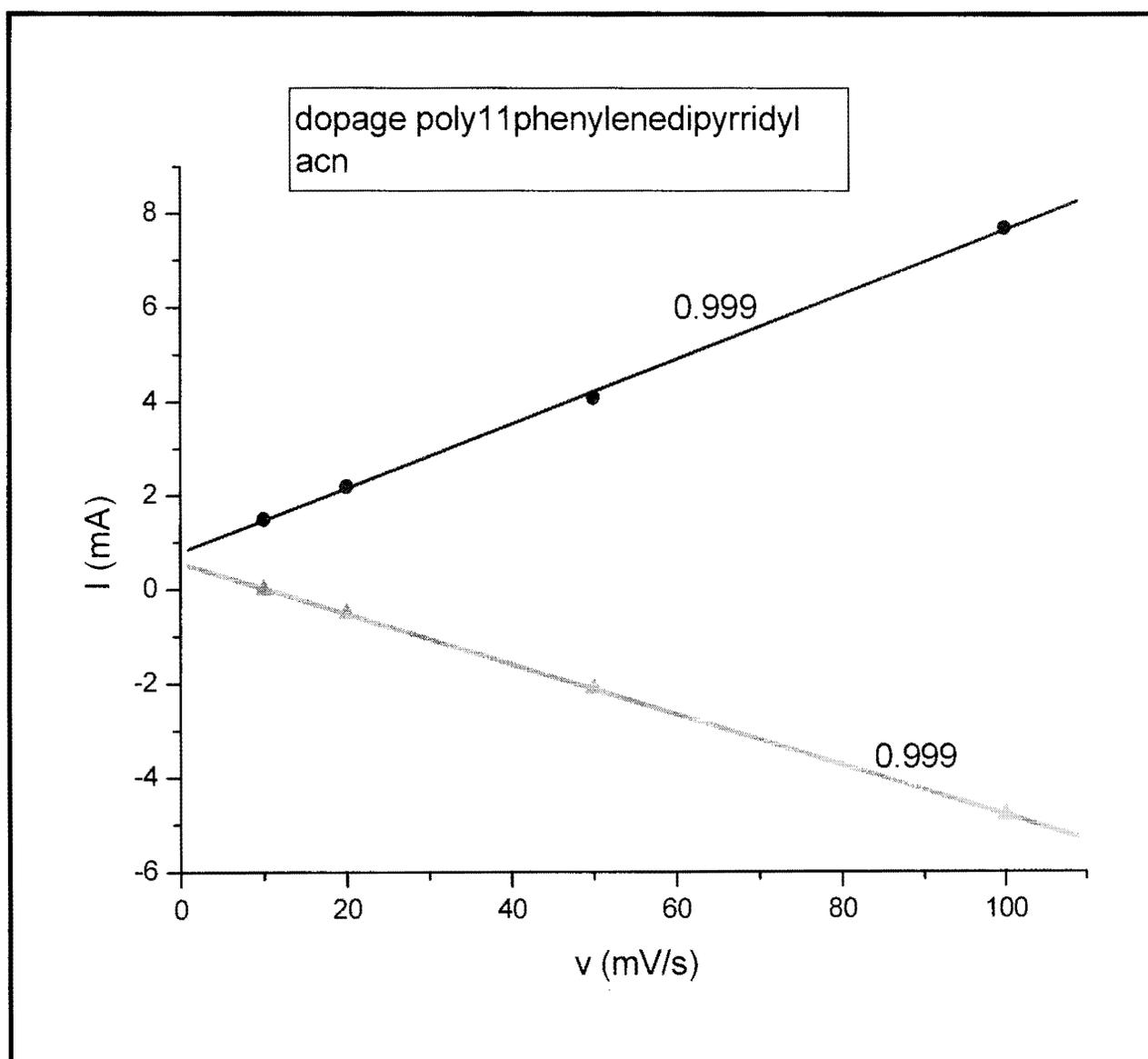


Figure 21: Etude de la cinétique de dopage du poly-1,1'-p-phenylène dipyridyl dans l'acétonitrile.

CONCLUSION GENERALE

Ce présent travail nous a permis de synthétiser trois ligands :

- N, N'-bis-(pyridinyloxométhyl)-1,2-diaminobenzène H_2L_A ,
- pyridine-2,6-bis-(2'-hydroxybenzylideneméthylhydrazide): H_4L_B .
- oxalyldihydrazino-bis (2-acéthylthiophène) H_2L_C .

Des complexes ont été synthétisés à partir de ces ligands avec le métal cuivre. Nous avons utilisé différentes méthodes physiques : analyse élémentaire, spectroscopie Infra-Rouge (I.R), Résonance Magnétique Nucléaire (R.M.N du 1H et du ^{13}C) et spectroscopie U.V pour caractériser et proposer des structures pour les ligands ainsi que pour les complexes $\{Cu(L_A)(o-Phen)\}$, $[Cu_2(L_C)(o-phen)_2(ClO_4)_2]$.

La structure du complexe $[Cu(o-phen)_2(ClO_4)]_2.H_2O$ est déterminée par la diffraction des rayons X.

L'étude électrochimique nous a permis de conclure une interaction entre les deux centres métalliques pour le complexe $[Cu_2(L_C)(o-phen)_2(ClO_4)_2]$.

Par ailleurs, l'étude de l'électropolymérisation du 1,1'-p-phenylène dipyridyl conduit la formation de films très adhérents, électroactifs et ayant des propriétés nettement meilleures que celles obtenues avec le poly-N- phénylpyrrole même électrocatalysé par le pyrrole.

Dans la suite du travail, nous envisageons de synthétiser d'autres ligands et leurs complexes mononucléaires, dinucléaires et trinucléaires avec d'autres métaux (Ni, Cd, Fe, Al etc). D'autres techniques tels que la spectroscopie de masse, la conductimètre, le magnétisme etc, nous permettrons de mieux élucider les structures des complexes proposés.

Nous envisageons aussi d'utiliser les monomères issus des dérivés du pyrrole comme ligand dans les processus de formation des complexes métalliques.

BIBLIOGRAPHIE :

- [1]- P. P. Lourido, J. A. G. Vázquez, J. Romero, M. S. Louro, A. Sousa, J. Zubieta, *Inorg. Chim. Acta*, **27**, **1999**, 1-8.
- [2]- F. B. Tamboura, thèse de doctorat 3^{ème} cycle, Dakar **2002**, 12.
- [3]- O. Diouf, *D.E.A*, Dakar **1997**, 1.
- [4]- R. Mehif, A. E. Martell, *J. Chem. Soc. Chem. Commun*, **1989**, 1521.
- [5]- E. F. Hasty, L. J. Wilson, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem*, **1978**, 1834-1841.
- [6] T. Sogo, J. Romero, A. Sousa, A. de Blas, M. L. Dura'n, E. E. Castellano, *Z. Naturforsch.*, **43**, **1988**, 611.
- [7] J. Castro, J. Romero, J. A. G. Va'zquez, M. L. Dura'n, A. Castin' eiras, A. Sousa, D. E. Fenton, *J. Chem. Soc., DaltonTrans.*, **1990**, 3255.
- [8] (a) E. S. Raper, *Coord. Chem. Rev.* **61**, **1985**, 115; (b) E. S. Raper, *Coord. Chem. Rev.*, **153**, **1996**, 199; (c) E. S. Raper, *Coord. Chem. Rev.*, **165**, **1997**, 475.
- [9] J. S. Piso, J. A. G. Va'zquez, J. Romero, M. L. Dura'n, A. S. Pedrares, E. Labisbal, O. R. Nascimento. *Inorg. Chim. Acta*, **328**, **2002**, 111-122
- [10]- A. S. Pedrares, M. L. Dura'n, J. Romero, J. A. G. Va'zquez, J. C. Monteagudo, A. Sousa, J. R. Dilworth, *Inorganica Chimica Acta*, **359**, **2006**, 863-876.
- [11]- I. Beloso, J. Castro, J. A. G. Vázquez, P. P. Lourido, J. Romero, A. Sousa, *Polyhedron*, **22**, **2003**, 1099-1111.
- [12]- J. Castro, S. Cabaleiro, P. P. Lourido, J. Romero, J. A. G. Vázquez. A. Sousa, *Polyhedron*, **20**, **2001**, 2329-2337.
- [13]- M. Gaye, A. S. Sall, *Bull. Soc. Ethiop.*, **9**(1), **1995**, 31-41.
- [14]- M. Gaye, A. S. Sall, *J. Fac Sci Dakar* **Al**(1), **1994**, 7-14.
- [15]- M. Gaye, A. S. Sall, O. Sarr, U. Russo, N. Vidali, *Polyhedron*, **4**, **1995**, 655-661.
- [16]- M. Diop thèse de doctorat 3^{ème} cycle, Dakar **2004**.
- [17]- A. S. Sall, M. Gaye, U. Russo, Vidinoto, *J. Chem Research.*, **266**(M), **1995**, 1647-1655.
- [18]- O. Diouf, D. G. Sall, M. L. Gaye, A. S. Sall, *C. R. Chem.*, **2007**, 1-9.

- [19]- S.Qing-Lao, J.Pan-ming, W.Xiao-Li, H.Guo-Sheng, M. Young-Xiang, *Synth.React.Met.Org.Chem.*, 26(10), **1996**, 1753.
- [20]- S.Aime, M.Botta, U. Casselato, S. Tamburini and P.A. Vigato, *Inorg. Chem.*, 34, **1995**, 5825-5831
- [21]- O. Diouf, thèse de doctorat d'état, Dakar **2006**,185.
- [22]- A. K. Diaw, thèse de doctorat 3^{ème} cycle, Dakar **2005**,7.
- [23]- E. Bullita, U. Casselato, P. Guerriero, P. A. Vigato, *Inorg. chim. Acta*, 129, **1987**, 127-138.
- [24]- M. B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem*, 10, **1967**, 247.
- [25] A) Y. Hayakawa, K. Kawasaki et H. Seto, *Tetrahedron Lett*, 33, **1992**, 2701. B) W.Y.Yoshida, K. K. Lee, A. R. Carroll, P. Scheuner, *Helv. Chim. Acta*, 75, **1992**, 1721. C) A. Jones, *Pyrrroles*, Willey, New York, **1990**.
- [26] A) R. Jackstell, H. Klein, M. Beller, K. -D. Wiese et D. Röttger *Eur. J.Org.Chem.* **2001**, 3871-3878. B) J. Lehuedu, B. Fauconneau, L. Barrier, M. Ourakow, A. Piriou et J. M. Vierfond, *Eur. J. Med. Chem*, 34, **1999**, 991. C) J. Arrowsmith, S. A. Jennings, A. S. Clark et M. F. G. Stevens, *J. Med. Chem*, 45, **2002**, 5458.
- [27] a) A. Hantzsch, *Ber. Dtsch. Chem. Ges*, 23, **1890**, 1474. b) D. C. Beelen van, J. Wolters et A. Gen van der, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 98, **1979**, 437. c) V. F. Ferreira, M. C. B. V De Souza, A. C. Cunha, L. O. R. Pereira et M. L. G. Ferreira, *Org. Prep. Proced. Int*, 33, **2002**, 411.
- [28]a) L. Knorr, *Ber. Dtsch. Chem. Ges*, 17, **1884**, 1635. b) J. M. Hamby et J. C. Hodges, *Heterocycles*, 35, **1993**, 843. c) I. Elghamry, *Synth Commun*. 32, **2002**, 897.
- [29] C. Paal, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1885**, 367. b) P. K. Chui, K. H. Lui, P. N. Maini et M. P. Sammes, *J. Chem.Soc. Chem. Commun*, **1987**, 109. c) P. K. Chui et M. P. Sammes, *Tetrahedron*, 46, **1990**, 3439.
- [30] A. K. Bunten et K. K. Ashok *Macromolecules*, 29, **1996**, 2885-2893.
- [31] X. C. Li, H. Sirringhaus, F. Garnier, A.B. Holmes, S. C. Moratti, W. Clegg, S. J. Teat et R. H. Freid, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, **1998**, 2206-2207.
- [32] M. E. Nicho, H. Hu, C. L. Mata, J. Escalante, *Solar Energy Material & Solar Cell*, 82, **2004**, 105-118.

- [33] C. Talani, R. Zamboni, R. Danieli, P. Ostoja, W. Porzio, R. Lazzaroni et J. L. Bredas, *Physica Scripta*, 40, **1989**, 781-785.
- [34] D. Gningue-Sall, M. Fall, M. M. Dieng, J. J. Aaron et P. C . Lacaze, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1, **1999**, 1731-1734.
- [35] K. Naoi, Y. Oura, M. Maeda et S. Nakamura, *J. Elctro. Chem. Soc* **1995**, 142- 417.
- [36] A. K. D. Diaw, D. Gningue-Sall, A. Koné, G. Dione, M. M. Dieng, *J. Soc. Ouest-Afr. Chim*, 21, **2006**, 77-85.
- [37] A. K. D. Diaw, D. Gningue-Sall, A. Koné, M. M. Dieng, *J. Soc. Ouest-Afr. Chim*, **2007**, accepte.
- [38] N. Elming et N. Clauson-Kaas, *Acta. Chem. Scand*, 6, **1952**, 867-874.

Résumé:

Dans ce travail, des complexes du cuivre ont été synthétisés à partir de trios ligands.

Nous avons aussi utilisé différentes techniques d'analyses : l'infrarouge (IR), la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du ^1H et du ^{13}C et la microanalyse pour déterminer la structure des ligands.

Les données de la spectroscopie IR et de la spectroscopie UV ont permis d'élucider les structures des complexes obtenus.

La structure du complexe $[\text{Cu}(\text{o-phen})_2(\text{ClO}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ est déterminée par la diffraction des rayons X.

L'étude par voltamétrie cyclique du complexe $[\text{Cu}(\text{Lc})(\text{o-phen})_2(\text{ClO}_4)_2]$ révèle un processus d'oxydoréduction en deux étapes avec des échanges mono électroniques. Les valeurs de K_{co} très élevées de ce complexe font qu'il appartient à la classe III selon le classement de Robin-Day. Cette étude prouve l'interaction entre les deux centres métalliques ainsi que l'absence de décomplexation.

Nous avons aussi réalisé l'électropolymérisation du 1,1'-phénylène dipyridyl sur une électrode de platine par voltamétrie cyclique et par méthode de courant imposé en milieu organique. La caractérisation électrochimique des films obtenus a été réalisée.

UNIVERSITE CHEIKH ANTA DIOP DE DAKAR

Faculté des Sciences et Techniques

LABORATOIRE DE CHIMIE MINERALE ET ANALYTIQUE



DIPLÔME D'ETUDES APPROFONDIES

En Chimie Physique Appliquée à L'Energie

Mémoire Présenté et Soutenu Publiquement par :

Monsieur **Mamadou DIENG**

Maître ès Science

Le 14 Novembre 2008

Sous le thème :

SYNTHÈSE ET ETUDE DE COMPLEXES ORGANOMETALLIQUES PAR VOIE ELECTROCHIMIQUE ET ELECTROPOLYMERISATION DU 1,1'-PHENYLENE DIPYRIDINE SUR ELECTRODE DE PLATINE

JURY

| | | | |
|--------------|--|-----------------------|--------|
| Président : | M. Mohamed Lamine GAYE | Professeur | (UCAD) |
| Examineurs : | M. Serigne Amadou NDIAYE | Professeur | (UCAD) |
| | M. Modou FALL | Professeur | (UCAD) |
| | M ^{me} Diariétou Gningue SALL | Maître de Conférences | (UCAD) |

Année Académique : 2008/2009

Résumé:

Dans ce travail, nous avons synthétisé trois ligands. Des complexes du cuivre ont été synthétisés à partir de ces ligands.

Nous avons utilisé différentes techniques d'analyses Infra Rouges (I.R.), Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du ¹H et du ¹³C, la microanalyse pour déterminer la structure des ligands.

Pour les complexes obtenus, les données de la spectroscopie I.R. et de la spectroscopie U.V. ont permis d'élucider les structures.

La structure du complexe [Cu(o-phen)₂(ClO₄)₂·H₂O] est déterminée par la diffraction des rayons X.

L'étude par voltamétrie cyclique du complexe [Cu₂(L_C)(o-phen)₂(ClO₄)₂] révèle un processus d'oxydoréduction de deux étapes avec des échanges mono électroniques. Les valeurs de K_{co} très élevées de ce complexe font qu'il appartient à la classe III selon le classement de Robin Day. Cette étude prouve l'interaction entre les deux centres métalliques ainsi que l'absence de décomplexation.

Nous avons aussi réalisé l'électropolymérisation du 1,1'-phénylène dipyridyl sur une électrode de platine par voltamétrie cyclique et par méthode de courant imposé en milieu organique et la caractérisation par méthode électrochimique des films obtenus.