

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET
DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

جامعة فرحات عباس – سطيف

UNIVERSITE FERHAT ABBAS * SETIF *

DEPARTEMENT DE : GENIE DES PROCEDES

THESE DE DOCTORAT EN SCIENCES

OPTION : GENIE ELECTROCHIMIQUE

PRESENTÉE PAR : MAUCHE NAIMA

THEME

**CARACTERISATION ET ETUDE DES PROPRIETES
ELECTROCHIMIQUES ET SPECTROSCOPIQUES DES
POLYMERES ORGANIQUES CONDUCTEURS CONJUGUES –
DOPAGE PAR DES METAUX DE TRANSITION D'OLIGO ET
POLYOLIGOTHIOPHENES**

Soutenue le : 15/04/2009

Devant la commission d'examen composée de :

S. CHAFAA	Professeur, Université, Ferhat Abbas, Sétif	Président
B. NESSARK	Professeur, Université, Ferhat Abbas, Sétif	Rapporteur
F. DJAZI	Professeur, Université 20 Août 1955, Skikda	Examineur
L. MAKHLOUFI	Professeur, Université Abd Rahman Mira, Bejaia	Examineur
Z. BOUMERZOUG	Professeur, Université Mohamed Khider, Biskra	Examineur
F. NAAMOUNE	Professeur, Université, Ferhat Abbas, Sétif	Examineur
S. AEIYACH	Maître de conférences, Université Paris 7, Paris, France	Invité

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire d'Electrochimie du Département de Génie des Procédés de l'Université de Sétif, puis au Laboratoire d'Interfaces, Traitements, Organisations et Dynamiques des Systèmes (ITODYS), sous la direction du Pr Belkacem NESSARK, qui a su, à force de patience et de disponibilité, m'apporter les conseils et le soutien nécessaires, à la paillasse comme au cours de la rédaction de la thèse. Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance.

Je voudrais bien évidemment remercier très sincèrement Salah AEIYACH, Dr à l'université paris 7. Je voudrais le remercier pour m'avoir apporté toute son énergie et son aide contribué à la réalisation de ce travail durant ma formation en France.

Toute ma reconnaissance va également à Monsieur Pr Michel DELAMAR, directeur de l'ITODYS, pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire

J'exprime mes plus sincères remerciements à Monsieur le Professeur Salah CHAFAA pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse

Mes remerciements vont également à Monsieur les Professeurs Monsieur Laid MAKHLOUFI, Monsieur Fayçal DJAZI, Monsieur Zakaria BOUMERZOUG et Monsieur Farid NAAMOUNE, pour avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse

Un merci tout particulier à Melle Saloua Chelly qui a apporté une contribution particulière à ce travail. Je la remercie pour sa disponibilité, ses nombreux conseils et ses remarques, qui ont constitué un précieux soutien tout au long de mon séjour en France.

Je tiens à remercier tout particulièrement et chaleureusement Dr M. Mehdi CHEHIMI pour ses conseils, ses encouragements et son aide précieuse concernant les analyses XPS.

Je remercie sincèrement Souad AMMAR- MERRAH pour son aide, pour ses conseils scientifiques, sa disponibilité et sa bonne humeur.

Je tiens également à remercier Carole Connan , pour avoir effectué les analyses XPS, Marrie Jossef VAULAY pour avoir réaliser les images MEB, Stéphanie LAU-TRUONG pour avoir réaliser les spectres Raman. Un grand merci aussi à Alain ADENIER pour m'avoir aider à apprendre l'utilisation du spectrophotomètre FTIR.

Un merci spéciale à: Madame Marianne Chambert et Fabienne Vitler pour leur serviabilité.

J'adresse tous mes remerciements à l'ensemble du personnel des deux laboratoires (professeurs, techniciens, étudiants) qui par leur aide ou simplement leur amitié ont contribué à la réalisation de ce travail.

Je tiens également à remercier le Ministère Algérien de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique de m'avoir accordé le financement qui m'a permis d'achever ma thèse de Doctorat en sciences.

A ma chère amie Sabrina, je lui exprime ma profonde amitié en lui souhaitant bon courage pour ses recherches.

Je ne veux pas passer sous silence sans remercier tous mes amis: Salim, Hassan, Lynda, Mourad, Sihem, pour les précieux moments passes en leur compagnie.

Je tiens, à remercier du fond du coeur ma famille et spécialement mes parents dont l'affection et le soutien constant qu'ils m'ont portés ont été déterminants dans la réussite de mon parcours universitaire.

Enfin, merci à tous qui ont contribué de près ou de loin à ce travail

Tables des matières

<i>Introduction générale.....</i>	<i>1</i>
--	-----------------

Chapitre I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE GENERALITES SUR LES POLYMERES ORGANIQUES CONDUCTEURS

1. HISTORIQUE SUR LES POLYTHIOPHENES.....	5
2. PRESENTATION.....	6
3. PROPRIETES DES POLYMERES ORGANIQUES CONDUCTEURS.....	7
3.1. Conductivité.....	7
3.2. Méthodes de synthèse.....	8
3.3. Electropolymérisation (exemple des thiophènes).....	9
3.4. Solubilité	10
3.5. Propriétés chimiques.....	12
3.6. Propriétés optiques.....	13
3.7. Dopage des polymères.....	14
3.7.1. Dopage chimique.....	15
3.7.2. Dopage électrochimique.....	15
4. DOMAINE D'APPLICATIONS DES POLYMERES.....	15
4.1. Electronique moléculaire.....	16
4.1.1. Transistors à effet de champs.....	16
4.1.2. Diodes électroluminescentes.....	17
4.1.3. Cellules photovoltaïques.....	18
4.2. Electrochromisme.....	20
4.3. Electrocatalyse.....	21
4.4. Protection contre la corrosion.....	21
5. GENERALITES SUR LES METAUX DE TRANSITION.....	23
5.1. Définition.....	23
5.2. Configuration électronique.....	23
5.3. Propriétés chimiques.....	24
5.4. États d'oxydation variables.....	24

5.5. Activité catalytique.....	25
5.6. Composés colorés.....	25
5.7. Propriétés physicochimiques des métaux utilisés.....	26
5.7.1. <i>Le cuivre</i>	26
5.7.2. <i>Le cobalt</i>	26
5.7.3. <i>L'argent</i>	27
6. METALLOPOLYMERES OU COMPLEXES DE METAUX.....	27
6.1. Conduction dans les métallopolyères.....	27
6.2. Différents types de métallopolyères.....	28
6.2.1. <i>Métallopolyères à chaîne pendante (type I)</i>	28
6.2.2. <i>Métallopolyères conjugués de type II</i>	28
6.2.3. <i>Métallopolyères conjugués de type III</i>	29
6.2.4. <i>Métallopolyères de type II' et III' incorporant des systèmes à</i> <i>.valence mixte</i>	30
6.2.5. <i>Métallopolyères de type IV: polymères branchés</i>	31
7. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	32

Chapitre II

METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISEES

1. SOLVANT ET REACTIFS.....	39
1.1. Solvant et électrolyte support.....	39
1.2. Sels dopants.....	39
1.3. Différents monomères utilisés.....	39
2. SYNTHÈSE DES OLIGOTHIOPENES.....	40
2.1. 5-aldehyde-2,2',5',2''-terthiophène et 5-hexyle-2,2',5',2''-terthiophène.....	40
2.2. (2,6-dicarboxylate-pyridine)-2,2'bithiophène.....	40
2.2.1. <i>2,2'-Bithiophene</i>	41
2.2.2. <i>2-(Trimethylstannyl)-2,2'-bithiophene</i>	41
2.2.3. <i>Diethyl-4-bromo-2,6-pyridinedicarboxylate</i>	41

2.2.4. L'acide (2,6-dicarboxylate-pyridine)-2,2'bithiophène.....	42
3. SYNTHÈSE DES COMPLEXES.....	42
3.1. Synthèse de complexe α 2TAC-Cu.....	43
3.2. Synthèse de complexe α 2TAC-Ag.....	43
3.3. Synthèse de complexe de α P(AC) ₂ T-Cu.....	43
3.4. Synthèse de complexe de α P(AC) ₂ T-Ag.....	44
4. CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE.....	44
4.1. Cellule électrochimique.....	44
4.2. Préparation d'une électrode modifiée.....	45
4.3. Applications des électrodes.....	46
4.3.1. <i>Electrocatalyse</i>	46
4.2.2. <i>Corrosion des aciers</i>	56
5. TECHNIQUES D'ANALYSE ELECTROCHIMIQUE.....	46
5.1. Voltampérométrie cyclique.....	46
5.1.1. Principe de la voltampérométrie cyclique.....	46
5.1.2. Courants et potentiels des pics dans des systèmes électrochimiques.....	47
5.1.3. <i>Avantage de la méthode</i>	48
5.2. Spectroscopie d'impédance.....	48
5.2.1. <i>Principe de la méthode</i>	48
5.2.2. <i>Circuit de Randles</i>	49
5.2.3. <i>Avantages de la méthode</i>	50
5.2.4. <i>Appareillage et conditions expérimentales</i>	51
6. Techniques spectroscopiques.....	51
6.1. Spectroscopie IR.....	51
6.1.1. <i>Théorie et principe</i>	51
6.1.2. <i>Application de la spectroscopie Infra rouge</i>	52
6.1.4 <i>Appareillage et conditions expérimentales</i>	53
6.2. Spectroscopie Raman.....	53
6.2.1. <i>Principe de l'effet Raman</i>	53

6.2.2. Echantillon.....	54
6.2.3. Avantages et inconvénients de la spectroscopie Raman.....	54
6.2.4. Appareillage et conditions expérimentales.....	54
6.3. Spectroscopie UV-Visible.....	55
6.3.1. Principe de la spectroscopie d'absorption électronique.....	55
6.3.2. Différentes types de transitions électroniques.....	55
6.3.3. Appareillage et conditions expérimentales.....	56
6.3.4. Etude de la complexation par UV-visible.....	57
6.3.4.a. Constantes de complexation.....	57
6.3.4.b Traitement numérique des données.....	59
6.4. Spectroscopie de photoélectrons (XPS).....	59
6.4.1. Historique de la méthode d'analyse XPS.....	59
6.4.2. Principe de l'ESCA.....	60
6.4.3. Appareillage et conditions expérimentales.....	61
6.5. Diffraction des rayons X.....	61
6.6. Microscopie à balayage électronique (MEB).....	62
7. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	62

Chapitre III

CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE ET SPECTROSCOPIQUE DE FILMS D'OLIGO OU POLYOLIGOTHIOPHENES DOPES AVEC LES METAUX DE TRANSITION : Cu, Co, Ag

1. DOMAINE DE STABILITE DU SOLVANT.....	65
2. CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE DES METAUX DE TRANSITION UTILISES EN MILIEU H₂O/LiClO₄ ET CH₃CN/TBAP.....	65
2.1 Etude de cuivre.....	65
2.2. Etude de cobalt.....	66
2.3. Etude de l'argent.....	67

3. OBTENTION DES ELECTRODES MODIFIEES PAR INCORPORATION DE METAUX DE TRANSITION.....	68
4. ETUDE DU BITHIOPHENE.....	69
4.1. Electropolymérisation du bithiophène.....	69
4.2. Analyse de film de polybithiophène.....	71
4.2.1. <i>Effet de la concentration de CuCl₂ en solution sur la teneur de Cu incorporé dans le film de polybithiophène.....</i>	<i>72</i>
4.2.2. <i>Effet de la quantité d'électricité consommé sur la quantité de cuivre incorporé.....</i>	<i>73</i>
4.2.3. <i>Effet de la durée du trempage sur la quantité de cuivre incorporé....</i>	<i>74</i>
4.2.4. <i>Effet de la concentration de la solution de trempage.....</i>	<i>75</i>
4.3. Analyse par XPS de films de polybithiophène modifiés par le cuivre.....	77
4.4. Analyse de films de P2T par microscopie électronique à balayage (MEB).....	79
5. ETUDE DU 5-ACIDE CARBOXYLIQUE 2,2'-BITHIOPHENE (α2TAC).....	80
5.1. Effet de temps d'immersion sur la quantité de cuivre complexé.....	83
5.2. Analyse de film de (2TAC) ₂ par XPS.....	85
5.3. Analyse du film de (α 2TAC) ₂ par MEB.....	87
5.4. Incorporation du cobalt et de l'argent.....	88
6. ETUDE DU 5-ALDEHYDE-2,2',5',2"-TERTHIOPHENE (α3TCHO).....	90
6.1. Electropolymérisation.....	90
6.2. Analyse du film de P(3TCHO).....	90
6.3. XPS du film de P3TCHO en absence et en présence de CuCl ₂	91
6.4. Analyse du film de P(α 3TCHO) par MEB.....	93
7. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	97

Chapitre IV

SYNTHESE ET CARACTERISATION DES COMPLEXES FORMES À PARTIR D'OLIGOTHIOPHENES AVEC LES METAUX DE TRANSITION

Partie 1

CARACTERISATION SPECTROSCOPIQUE ET ELECTROCHIMIQUE DES COMPLEXES

1. CARACTERISATION DE COMPLEXE 2TAC-Cu.....	101
1.1. Spectroscopie IR.....	102
1.2. Spectroscopie Raman.....	103
1.3. Diffraction de rayons X (DRX).....	104
1.4. Spectroscopie UV-Visible.....	105
1.5. Analyse par XPS.....	106
1.6. Voltampérométrie cyclique de complexe 2TAC-Cu.....	108
2. CARACTERISATION DE COMPLEXE 2TAC-Ag.....	109
2.1. Caractérisation par spectroscopie IR.....	109
2.2. Spectroscopie Raman.....	110
2.3. Spectroscopie UV-Visible.....	111
2.4. Analyse par XPS.....	112
2.5. Voltampérométrie cyclique de complexe α2TAC-Ag.....	113
2.6. Analyse électrochimique de film de complexe 2TAC-Ag.....	115
2.6.1. $CH_3CN/TBAP$	115
2.6.2. $H_2O/LiClO_4$	116
3. CARACTERISATION DE COMPLEXE ($\alpha P(AC)_2T$)-Cu.....	117
3.1. Spectroscopie IR.....	117
3.2. Spectroscopie Raman.....	118
3.3. Diffraction des rayons X.....	118
3.4. UV-Visible.....	119
3.5. Analyse XPS.....	120
3.6. Voltampérométrie cyclique de complexe ($\alpha P(AC)_2T$)-Cu.....	121
4. CARACTERISATION DE COMPLEXE DE ($\alpha P(AC)_2T$)-Ag.....	122
4.1. Spectroscopie IR.....	122
4.2. Spectroscopie Raman.....	123
4.3. Analyse XPS de complexe ($\alpha P(AC)_2T$)-Ag.....	124
4.4. Voltampérométrie cyclique de complexe ($\alpha P(AC)_2T$)-Ag.....	125

4.5. Analyse électrochimique de film de complexe d'Ag déposé sur l'électrode..	126
--	-----

Partie 2

Etude des propriétés complexantes par spectrophotométrie UV-visible

1. SPECTRES UV-VISIBLE CARACTERISTIQUES DES LIGANDS.....	131
2. SPECTRES UV-VISIBLE CARACTERISTIQUES DES LIGAND EN PRESENCE DES CATIONS.....	132
2.1. Affinité de la complexation de α 2TAC.....	132
2.1.1. complexation avec les cations de Cu^{2+}	132
2.1.2. Complexation avec les cations de Co^{2+}	133
2.1.3. Complexation avec les cations de Ag^+	134
2.2. Affinité de la complexation de $(\alpha\text{p}(\text{ac})_2\text{t})$	135
2.2.1. Complexation avec le Cu^{2+}	135
2.2.2. Complexation avec les cations Ag^+	136
2.2.3. Complexation avec les cations Co^{2+}	137
2.3. Affinité de complexation de α 3TCHO.....	138
2.3.1. Complexation avec les cations Cu^{2+}	138
2.3.2 Complexation avec les cations Co^{2+}	139
2.3.3. Complexation avec les cations Ag^+	140
3. CALCUL DES CONSTANTES DE STABILITE DES COMPLEXES.....	141
4. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	142

Chapitre V

APPLICATION DES ELECTRODES MODIFIEES PAR LES OLIGOTHIOPHENES

1. ELECTROCATALYSE.....	145
1.1. Electrocatalyse sur électrodes modifiées par des films de polyoligothiophènes.....	146
1.1.1. Nature de film.....	146
1.1.2. Effet de temps d'immersion.....	148

1.1.3. Effet de la nature de métal.....	149
1.1.4. Effet de la concentration de l'acide ascorbique.....	150
1.1.5. Stabilité de complexe film-M.....	151
1.2. Etude électrocatalytique du film de complexe (2TAC-Ag ⁺).....	152
2. REVETEMENT CONTRE LA CORROSION DES ACIERS.....	155
2.1. Electropolymérisation de 3T sur l'acier A 304 et A 316.....	155
2.1.1. Comportement électrochimique de l'acier A304 et A316 en absence et en présence du polymère dans un milieu H ₂ SO ₄ 0,5 M.....	156
2.1.2. Comportement électrochimique de l'acier A304 et A316 en absence et en présence du polymère dans 3% NaCl.....	159
2.1.3. Mesures potentiodynamiques.....	160
2.1.4. Variation de potentiel avec le temps.....	162
2.1.4.a. Etude dans la solution H ₂ SO ₄	162
2.1.4.b. Etude dans la solution de NaCl.....	163
2.1.5. Mesures électrochimiques de la spectroscopie d'impédance.....	165
4. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	168
Conclusion générale.....	170

Introduction générale

Introduction générale

Dans la vie de tous les jours, on a l'habitude de rencontrer des polymères, que l'on considère comme des plastiques isolants. Pourtant, vers la fin des années 1970, trois grands scientifiques (Heeger, MacDiarmid et Shirakawa, Prix Nobel de Chimie en 2000) ont découvert qu'un polymère, le polyacetylene, pouvait être rendu conducteur comme un métal: les films de polyacetylene devenaient 10^9 fois plus conducteurs après une exposition à des vapeurs d'iode, de chlore ou de brome qu'ils ne l'étaient à l'origine [1]. Cette découverte a attiré l'attention de nombreux autres scientifiques sur le polyacetylene, puis progressivement sur la polyaniline [2,3], le polypyrrole [4] et les polythiophènes [5], qui présentent l'avantage d'être chimiquement plus stables que le polyacetylene au contact de l'air. Ils constituent aujourd'hui les polymères organiques conducteurs les plus étudiés.

La clé de la conductivité de ces polymères réside dans la présence d'une succession de liaisons simples et doubles conjuguées, le long du squelette du polymère. Chaque liaison contient ainsi une liaison σ , et chaque double liaison contient également une liaison π , qui elle est énergétiquement plus faible. Toutefois, cette structure conjuguée n'est pas suffisante pour rendre un polymère conducteur: il est aussi nécessaire d'introduire des porteurs de charge sous la forme d'électrons ou de trous au sein du matériau. C'est ce que permet de faire le dopage, qui consiste en une réaction d'oxydation ou de réduction chimique.

Les polymères conjugués présentent un inconvénient majeur puisqu'ils sont infusibles et insolubles dans la plupart des solvants à cause de leur forte polarisabilité. Afin de les solubiliser à l'échelle moléculaire, une option consiste à ajouter des substituants volumineux sur les squelettes conjugués de manière à stabiliser stériquement les chaînes en solution, ceci a été réalisé par différents groupes de recherche [4,6,7].

Ils sont utilisés à grande échelle dans de nombreuses applications, pouvant être très variées. Ils peuvent être employés en tant que conducteurs électriques, diodes électroluminescentes et transistors [7-9], comme électrolytes solides dans des batteries [10-12], et les dispositifs électrochromiques [13,14], du fait qu'ils peuvent à plusieurs reprises subir le processus de dopage/dédopage électrochimique. Aussi, ces matériaux moléculaires constituent une classe prometteuse pour des applications en électrocatalyse [15,16], comme les biosenseurs ioniques et enzymatiques depuis leur combinaison avec les propriétés de métal-polymères [17-19].

Pour les rendre encore plus attractifs dans leurs domaines d'utilisation, il est nécessaire aussi de trouver des moyens permettant d'améliorer leurs propriétés électriques à long terme, pour ouvrir d'autres champs d'applications. Et ceci par la synthèse de nouveaux matériaux composites par l'incorporation ou la dispersion des ions métalliques dans la matrice de polymère conducteur,

La présence des ions métalliques dans la matrice de polymère augmente leur conductivité électrique. Ce phénomène est appelé le dopage interne [20]. De même, l'enchaînement des cycles des unités de polymère en présence de la complexation d'un métal peut augmenter le poids de la chaîne et la conductivité électrique.

Les matériaux composites sont généralement des électrodes modifiées par un dépôt de polymère basées sur la dispersion d'un électrocatalyseur ou de particules métalliques (Pt, Ag, Cu,...) dans sa matrice. De nombreux matériaux composites sont élaborés à partir d'un polymère dans lequel sont dispersés des particules ou des nanoparticules. En effet, l'incorporation de particules au sein de matériaux polymère permet profondément de modifier leurs propriétés mécaniques [21], thermiques [22] électriques [23] et magnétiques [24] et ainsi d'élargir leur domaine d'application.

Ce travail a pour but de préparer des électrodes modifiées par les films d'oligo et poly-oligothiophènes et d'étudier leur comportement électrochimique et spectroscopique avant et après leur exposition dans des solutions contenant les métaux de transition tel que le cuivre, le cobalt et l'argent.

Les films sont formés par l'électropolymérisation d'oligothiophènes simples ou fonctionnalisés par des groupements acide carboxylique ou aldéhyde, obtenus à la surface de l'électrode sous forme de couches minces. Ces films sont considérés comme ligands linéaires qui contiennent des unités coordinantes capables de complexer des métaux de transition.

Le travail est présenté en cinq chapitres:

Le premier chapitre est une revue bibliographique dont la première partie est consacré à la description des polymères organiques conducteurs ; leurs différents modes de synthèse, leurs propriétés chimiques, électrochimiques ainsi que leurs principales applications. La deuxième partie est consacrée à la présentation de différents métallopolymeres et les complexes de métaux.

Le deuxième chapitre décrit les méthodes et les techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail.

Le troisième chapitre porte sur l'étude des propriétés électrochimiques et spectroscopiques des films d'oligothiophènes (2T, α 2TAC, α P(AC)₂2T, 3T, α 3TCHO, et α Hex3T) ou de leurs polymères correspondants, préparés électrochimiquement, et caractérisés à l'aide de différentes techniques électrochimiques et spectrométriques (XPS, MEB). L'effet de l'incorporation des ions de métaux de transition dans les films d'oligothiophènes, l'influence de la substitution par différentes fonctions des ligands a été la base dans cette étude.

Le quatrième chapitre, aborde en premier lieu la caractérisation spectroscopique et électrochimique des complexes synthétisés chimiquement à partir des ligands monomères de bithiophènes substitués par des groupements acide carboxylique avec les métaux Cu et Ag. La deuxième partie concerne la complexation en solution par spectroscopie d'absorption UV-visible, en vue de déterminer la constante de complexation.

Le cinquième chapitre, est consacré à l'application des électrodes modifiées par les films obtenus électrochimiquement à partir des oligothiophènes seuls ou de complexes, dans les domaines de l'électrocatalyse et de la corrosion. L'électrocatalyse de la réaction d'oxydation de l'acide ascorbique a été effectuée sur les films modifiés par les particules métalliques. La protection contre la corrosion des aciers A304 et A316 est effectuée en utilisant le film de polyterthiophène (P3T).

Enfin, le travail se termine par une conclusion générale à travers laquelle sont évoquées quelques perspectives futures à ce travail.

Références bibliographiques

- [1] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, G.K. Chiang, A.J. Heeger, J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1977) 578.
- [2] A.G. MacDiarmid, J.C. Chiang, M. Halpern, S.W. Huang, S.L. Mu, N.D.L. Somasiri, W. Wu, S.Y. Yaniger, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 121 (1985) 173.
- [3] E.M. Geniés, C. Tsintavis, A.A. Syed, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 121 (1985) 181.
- [4] A.F. Diaz, K.K. Kanazawa, G.P. Gardini, J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1979) 635.
- [5] G. Tourillon, F. Garnier, J. Electroanal. Chem. 135 (1982) 173.
- [6] D.M. Welsh, L.J. Kloeppner, L. Madrigal, M.R. Pinto, B.C. Thompson, K.S. Schanze, Macromolecules. 35 (2002) 6517.
- [7] J. Roncali, Chem. Rev. 97 (1997) 173.

-
- [8] J.H. Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, K. Mackay, R.H. freind, P.L. Burns, A.B. Holmes, *Nature*. 347 (1990) 539.
- [9] C.J. Drury, C.M. Mutsaers, M. Hart, C.M. Matters, D.M. Leeuw, *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 108.
- [10] T.J. Yamamoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1981) 187.
- [11] Y. Gofer, H. Sarker, J.G. Killian, T.O. Poeher, P.C. Searson, *Appl. Phys. Lett.* 71 (1997) 1582.
- [12] Y. Gofer, H. Sarker, J.G. Killian, T.O. Poeher, P.C. Searson, *J. Electroanal. Chem.* 443 (1998) 103.
- [13] I. Schwendeman , R. Hickman, G. Sonmez, P . Schottland, K . Zong, D.W .Welsh, *Chem. Mater.* 14 (2002) 3118.
- [14] M.A. De Paoli, G. Casalbore-Miceli, E.M. Girotto, W.A. Gazotti, *Electrochim. Acta.* 44 (1999) 2983.
- [15] H.D. Abruna, *Coord. Chem. Rev.* 86 (1988) 135.
- [16] H. Zhank, S.K. Lundsford, I. Marawi, J.F. Robinson, H.B. Mark, *J. Electroanal. Chem.* 424 (1997) 101.
- [17] J. Bobacka, Z. Gao, A. Ivaska, A. Lewenstam, *J. Electroanal. Chem.* 368 (1994) 33.
- [18] A. Cirpan, S. Alkan, L. Toppare, Y. Hepuzer, Y. Yagci, *Bioelectrochem.* 59 (2003) 29.
- [19] S. Alkan, L. Toppare, U. Bakir, Y. Yagci, *Synth. Met.* 123 (2001) 95.
- [20] J.E. Katon (Ed.), *Organic Semiconducting Polymers*, Marcel Dekker, New York, (1968)
- [21] A. OKada, A. Usuki, *Mat. Scien and Ing V C3.* (1995) 109- 115.
- [22] S. Wang, H. Hu, R. Zong, Y.Tang, Z. Chen, W.Fan, *Appl. Clay, Scien.* 25 (2004) 49-55.
- [23] B.S. Kim, P.T. Mather, *Macromolecules.* 35 (2002) 8378-8384.
- [24] A.Y. Bernakov, B. L. Scott, V. Golub et al., *J. Phys. Chem. Solid.* 77 (2004) 4248-4252.

Chapitre I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE GENERALITES SUR LES POLYMERES ORGANIQUES CONDUCTEURS

Chapitre I

L'objectif de ce chapitre consiste à exposer quelques rappels généraux sur les polymères organiques conducteurs électroniques et à décrire certaines de leurs applications. Quelques données sur les métaux de transition et les métallopolymères ont été également présentés.

1. HISTORIQUE SUR LES POLYTHIOPHENES

L'histoire des polymères conjugués a commencé au début des années 1970 avec la découverte de polynitrure de soufre $[(-S=N-)x]$ qui présente à température ambiante une conductivité proche de celle d'un métal ($\sim 10^3$ S/cm). Cette propriété remarquable suscite l'intérêt de la communauté scientifique, qui étudie rapidement d'autres composés pouvant présenter des propriétés analogues.

Toutefois, l'étude des polythiophènes (PTh) et plus largement des polymères organiques conducteurs s'est essentiellement effectuée durant les trois dernières décennies jusqu'à l'obtention en 2000 du prix Nobel de chimie par Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid et Hideki Shirakawa « pour la découverte et le développement de polymères conducteur ». Ils découvrent, en 1977 qu'il est possible de moduler la conductivité électrique du polyacétylène moyennant l'introduction contrôlée de molécules donneuses ou acceptuses d'électrons (c'est le phénomène de dopage) faisant alors passer le polymère de l'état d'isolant à celui de conducteurs [1].

En 1979 Diaz et al [2] ont produit le premier film flexible et stable, le polypyrrole (PPy) ayant une grande conductivité (100 S.cm^{-1}). Le réactif se polymérise sur l'électrode de platine lors de l'oxydation anodique dans l'acétonitrile.

En 1982 Tourillon et Garnier [3] ont montré que l'oxydation anodique des hétérocycles pentagonaux conduit à la formation de films de polythiophène (PTh), de polyfuranne (PFu), ou de polypyrrole (PPy).

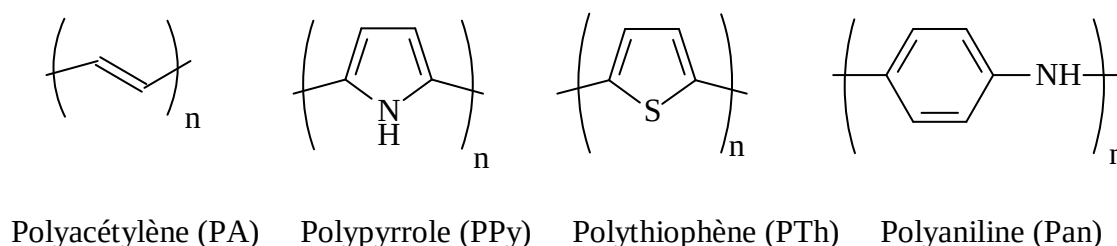
Ainsi, un nombre important de travaux a déjà été publié sur les polythiophènes, le premier d'entre eux date de 1981 [4]. Schopf et KoBmehl ont ainsi publié une revue claire entre 1990 et 1994 [5]. Roncali [6] observa la synthèse par voie électrochimique en 1992, et les propriétés électroniques des PTh substitués en 1997 [7]. La Revue de McCullough de 1998 s'appesantissait sur les synthèses chimiques de PTh conducteurs [8]. Une revue générale sur les polymères conjugués des années 1990 a été menée par Reddinger et

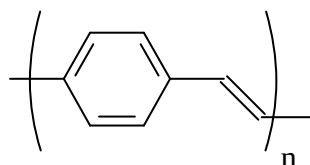
Reynolds en 1999 [9]. Enfin, Swager et al, ont étudié des capteurs chimiques basés sur des polymères conjugués en 2000 [10]. Ces articles sont d'excellents guides pour mettre en lumière les premières publications sur les PTh des deux dernières décennies. Depuis lors, l'imagination des chercheurs a permis la création de nombreux polymères conjugués stables présentant des conductivités électriques élevées [1].

2. PRESENTATION

A la différence des métaux, les polymères sont des isolants électriques, c'est-à-dire qu'ils ne conduisent pas de courant. Dès les années 1960, la synthèse chimique de polymères conjugués est maîtrisée. Ces polymères présentent une alternance de liaisons simples et doubles et devraient permettre la délocalisation des électrons. Parmi ces polymères, le polyacétylène [11] présente une conductivité semblable à celle des isolants [12]: $\sigma = 5.10^{-6} \Omega^{-1}.cm^{-1}$. Ce n'est qu'en 1977 que Heeger, MacDiarmid et Shirakawa constatent une importante augmentation d'ordre de grandeur de sept de la conductivité du polyacétylène lorsque celui-ci est exposé à des vapeurs d'halogène [13]. Cette conduction électronique intrinsèque du matériau est liée au dopage du polymère par oxydation et l'insertion simultanée d'halogénures dans les chaînes de polymère.

Depuis cette première observation de conduction du polyacetylene, d'autres polymères conjugués présentant des propriétés d'un semi-conducteur ont été synthétisés: on peut citer, en particulier, le polypyrrole, le polythiophène, la polyaniline et le poly-(p-phenylène vinylène) (figure 1). Tous ces polymères ont en commun un squelette carboné constitué d'une alternance de simple et doubles liaisons dont les orbitales π se conjuguent pour former une super-orbitale. Ils possèdent des largeurs de gap similaires à celles des semi- conducteurs.





Poly(p-phénylène vinylène) (PPV)

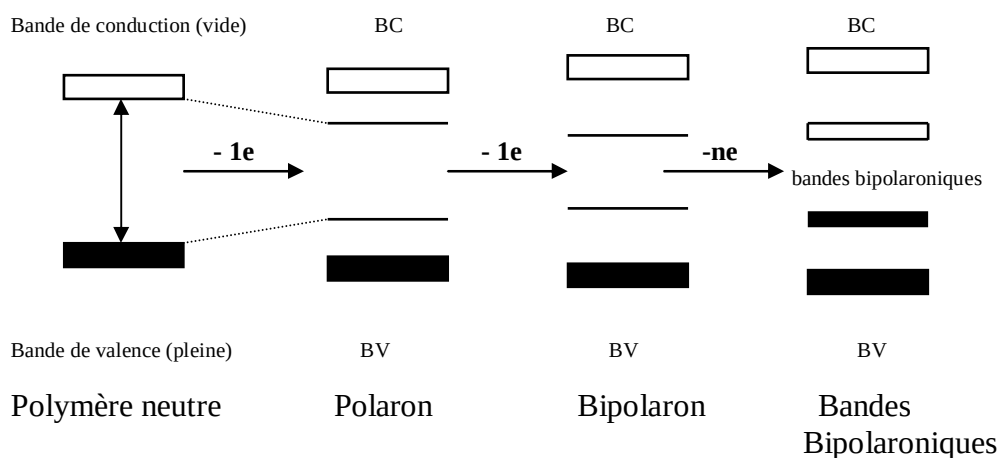
Figure I-1. Quelques exemples de polymères conjugués

3. PROPRIETES DES POLYMERES ORGANIQUES CONDUCTEURS

3.1. Conductivité

Les polymères conducteurs électroniques présentent une structure de bandes [14] semblable à celle rencontrée dans les semi-conducteurs. Le niveau le plus haut de la bande de valence (pleine) est appelé l'orbitale HOMO et le niveau le plus bas de la bande de conduction (vide) correspond à la LUMO (figure 2). L'énergie de la bande interdite, appelée gap en anglais, a une valeur comprise entre 0,7 et 5 eV. Ces polymères présentent donc souvent une bande d'absorption dans le spectre du visible.

Ce gap est trop important pour permettre un peuplement par voie thermique: à l'état neutre les polymères sont des semi-conducteurs. Le dopage du polymère correspond à l'oxydation (dopage p) ou à la réduction (dopage n) de la matrice qui va devenir conductrice. C'est la nature des porteurs de charges qui détermine le type de dopage du polymère. Le dopage p correspond à une conduction par mobilité des trous tandis que le dopage n correspond à une mobilité des électrons dans le polymère.

**Figure I-2.** Structure de bande d'un polymère conjugué en fonction du dopage.

La figure 3 montre l'évolution des bandes au cours du dopage p: l'oxydation de polymère neutre conduit à la formation de sites de type radical cation entraînant une déformation locale du polymère de nature quinonique plutôt qu'aromatique. Le niveau électronique correspondant, ou niveau polaronique, est alors situé entre les bandes de valence et de conduction. Une oxydation plus poussée du polymère conduit à la formation de sites dicationiques de spin nul correspondant au niveau électronique bipolaronique [14]. Les oxydations successives conduisent ainsi à l'agrégation des niveaux polaroniques en bandes polaroniques puis en bandes bipolaroniques.

Contrairement aux semi-conducteurs inorganiques, le dopage des polymères conducteurs électroniques est réversible et la réduction du polymère dopé p conduit au polymère neutre. Au cours du dopage, les contre-ions s'insèrent dans la matrice de polymères conducteurs électroniques pour assurer l'électroneutralité du matériau. Par exemple, pour le polythiophène déposé sur une électrode, la réaction électrochimique de dopage /dédopage s'écrit:

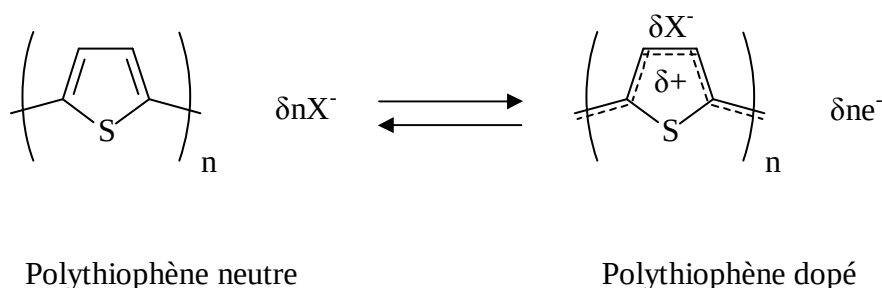


Figure I-3. Dopage réversible du polythiophène

δ dit taux de dopage, est la charge portée par unité monomère. Sa valeur est généralement comprise entre 0,1 et 0,33 ; X^- est le contre – ion (ou ion dopant) assurant l'électroneutralité.

3.2. Méthodes de synthèse

La synthèse des polymères organiques conducteurs (POC) s'effectue par: oxydation chimique, ou électrochimique et par couplage organométallique.

- **l'oxydation chimique** des monomères thiophènes ou anilines oxydés, par exemple, par le chlorure ferrique conduisent rapidement à la formation de polymères de haut poids moléculaire [15] mais avec de nombreuses impuretés, ce qui limite sa conductivité.
- **le couplage organométallique** au palladium: Suzuki [16] ou Stille [17] ont permis plus récemment de mettre au point des méthodes d'oligomérisation et de polymérisation permettant le contrôle de la régio-régularité [18] des polymères en limitant au maximum les défauts dans le polymère.
- **Le couplage électrochimique** est la méthode qui va nous intéresser le plus au cours de ce travail car il permet l'obtention d'un film de polymère directement dopé et adhérent sur la surface de l'électrode (figure 4) et ce, parce que notre travail a pour but d'étudier des films de polymères conjugués préparés par voie électrochimique. Cette méthode de synthèse s'applique particulièrement bien au thiophène et au pyrrole et permet le contrôle de l'épaisseur du film par coulométrie.

3.3. Electropolymérisation (exemple des thiophènes)

L'électropolymérisation consiste à faire croître des chaînes de polymères conjugués à la surface d'une électrode. La polymérisation a lieu à partir d'une solution électrolytique contenant le monomère. Un potentiel est alors appliqué entre deux électrodes placées au cœur de la solution. Les thiophènes sont des systèmes riches en électrons (donneurs d'électrons), leur polymérisation a lieu sur l'anode via une oxydation irréversible du monomère: c'est une polymérisation anodique.

L'état final des chaînes de polythiophène formées par électropolymérisation dépend énormément des paramètres expérimentaux, nature de l'électrode, potentiel ou intensité du courant imposé, température, solvant utilisé, concentration en monomère [6,19]. Il est possible d'obtenir des chaînes linéaires ou branchées. Il est également difficile de maîtriser parfaitement les masses des chaînes obtenues par cette méthode. De plus, la présence de couplages en position 3,4 entre monomères réduit de manière drastique l'efficacité de la conjugaison en position 2 et 5. Enfin, les quantités de polymère sont généralement faibles et inférieures à celles obtenues par les synthèses chimiques. Ainsi, leur degré de cristallinité est inférieur à celle des polythiophènes synthétisés chimiquement [20]. Ce type de polymérisation est encore fréquemment utilisé en raison de sa mise en œuvre. Il est pratique et ne nécessite aucune purification du produit.

Le mécanisme [6] habituellement retenu pour l'électropolymerisation du thiophène se passe en trois étapes (figure 4): le monomère s'oxyde en un radical cation qui se dimérise puis perd deux protons pour s'aromatiser. Comme le dimère est plus oxydable que le monomère [21] le mécanisme se poursuit par le couplage entre les radicaux cations du dimère et celui du monomère et ainsi de suite jusqu'à ce que le polymère formé devient insoluble et précipite à l'électrode.

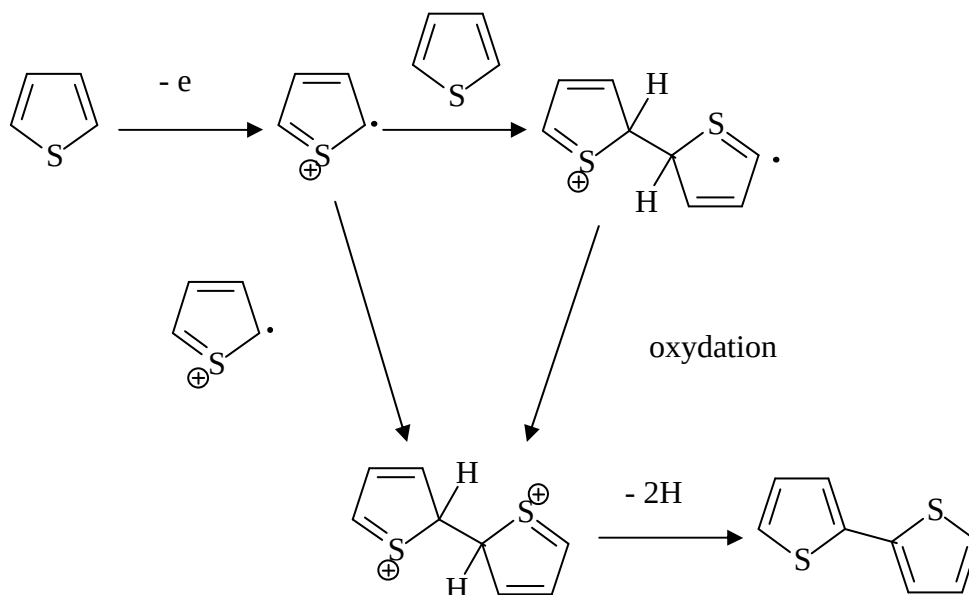


Figure I-4. Premières étapes d'une électropolymérisation de thiophène [6]

Les polythiophènes présentent une forte hydrophobicité, ils sont rarement synthétisés en milieu aqueux. On trouve dans la littérature des exemples de synthèse électrochimique en milieu acide, mais les polymères formés dans ce cas possèdent des longueurs de chaîne moins importantes que ceux synthétisés en milieu organique [22]. Les milieux les plus souvent utilisés sont des solvants aprotiques comme l'acétonitrile, le carbonate de propylène ou le nitrobenzène. Pour obtenir des polymères de bonne qualité, il faut que l'électrolyte soit absolument anhydre [6]. Comme dans le cas des synthèses effectuées par oxydation chimiques, les polymères obtenus électrochimiquement sont synthétisés à l'état dopé. Les anions dopants ont donc une forte influence sur la morphologie des polymères [6]. Dans la plupart des cas, l'ion dopant qui a servi à la polymérisation est l'ion le plus adéquat pour doper ensuite le polymère, ce dernier ayant adapté sa structure à ce dopant pendant sa formation [23].

Les méthodes électrochimiques les plus couramment employées pour la formation de films de polymères à partir d'une solution de monomère sont la voltampérométrie cyclique, la chronopotentiométrie ou l'électrolyse potentiostatique. Ces méthodes permettent de contrôler très précisément la morphologie des polymères, ainsi que la masse et l'épaisseur déposée. La voltampérométrie cyclique est intéressante pour observer la progression de la réaction [24,25]. Le choix du courant appliqué en chronopotentiométrie permet d'obtenir soit des films fins et homogènes (faibles densités de courant), soit des structures nodulaires (fortes densités de courant) [25-27]. La synthèse par la méthode potentiostatique peut être effectuée à un seul potentiel ou par étapes successives à différents potentiels et permet d'obtenir des films fins et homogènes [28, 29].

3.4. Solubilité

La solubilité des polythiophènes en milieu organique a toujours constitué un problème majeur aussi bien au niveau de leur synthèse que de leur mise en oeuvre. Pour faciliter leur solubilité, il est souvent nécessaire d'introduire des groupements latéraux le long du squelette conjugué. Ces substituants sont à l'origine d'une répulsion stérique entre les chaînes ce qui limite fortement leur agrégation.

Les PTh non substitués sont conducteurs après dopage, et possèdent une excellente stabilité chimique, comparés à d'autres polymères conducteurs comme le polyacétylène ou le polyéthylène selon la nomenclature de IUPAC : $(C_2H_2)_n$, qui sont peu manipulables et solubles uniquement dans des mélanges de solutions comme le trifluorure et le pentafluorure d'arsenic [30]. Cependant, en 1987, des exemples de PTh organo-solubles ont été reportés. Elsenbaumer et al [31], en utilisant un réactif de Grignard catalysé par du nickel, ont pu synthétiser deux PTh solubles, le poly(3-butylthiophène) et le poly(3-méthylthiophène-'co'-3'-octylthiophène), qui peuvent être déposés en films et dopés à l'iode pour atteindre des conductivités de 4 à 6 S/cm. Hotta et al [32] ont synthétisé par voie électrochimique du poly(3-butylthiophène) et du poly(3-hexylthiophène) et postérieurement par voie chimique [33], et caractérisé ces polymères en solution [34], puis déposé en films [35]. Les polyalkylthiophènes solubles montrent à la fois du thermochromisme et du solvatochromisme dans le chloroforme et le 2,5-diméthyltétrahydrofurane [36]

Aussi, en 1987, Wudl et al [37] ont réussi la synthèse de poly(3-thiophènealcanesulfonate)s hydrosolubles. En plus de leur conférer l'hydrosolubilité, les groupes latéraux sulfonates agissent comme des contre-ions, et induisent donc un auto-dopage de ces polymères conducteurs. Les PTh substitués avec des fonctions acides carboxyliques [38], acides acétiques [39], acides aminés [40], et uréthanes [41] sont aussi hydrosolubles.

Plus récemment, des poly(3-(perfluorooctyl)thiophène)s solubles dans du dioxyde de carbone supercritique [42] ont été synthétisés par voies chimique et électrochimique par Collard et al [43]. Enfin, des oligothiophènes non substitués terminés à chaque extrémité par des esters d'alkyles thermiquement labiles ont été déposés en film à partir de solution, puis chauffés afin d'éliminer leurs groupes terminaux solubilisant. Des images de microscopie à force atomique (AFM) ont montré un accroissement significatif de l'ordre à longue portée après chauffage.

3.5. Propriétés chimiques

Macroscopiquement, les polythiophènes sont des polymères principalement amorphes, bien que des zones cristallines soient observées lorsque les polymères sont particulièrement réguliers [44-47], ces derniers se présentent sous différentes formes selon la méthode de synthèse utilisée.

Les synthèses chimiques conduisent à des polymères sous forme de poudres très fines dont les couleurs varient du rouge au noir. Ils sont infusibles et insolubles dans tous les solvants aqueux ou organiques connus. En revanche, en greffant sur le noyau thiophène de longues chaînes (alkyles, butyl, alkoxy ...), les polythiophènes peuvent être dissous dans certains solvants, ce qui permet d'en faire des films plus ou moins épais, ou encore des gels [48-51]. Les principales études structurales ont été effectuées sur ce type de polymères solubles.

Les synthèses électrochimiques donnent lieu à des dépôts de polymères sur les électrodes. Selon les conditions de synthèse, les films peuvent être plus ou moins épais, plus ou moins homogènes macroscopiquement, plus ou moins ordonnés microscopiquement.

De nombreuses techniques sont utilisées pour caractériser les propriétés chimiques et optiques des polythiophènes, ainsi que pour comprendre les mécanismes de conduction et les paramètres qui influencent ces propriétés.

3.6. Propriétés optiques

Les propriétés optiques des polythiophènes varient fortement lors du dopage. Et la spectroscopie d'absorption UV-visible est très efficace pour caractériser ces propriétés optiques [20, 52-67] et mesurer le gap d'énergie correspondant à la transition π - π^* dans ces polymères [7, 59]. Des changements structuraux entraînant des modifications optiques apparaissent pour la plupart des polythiophènes lors de leur dopage électrochimique. La figure 5 montre le spectre d'absorption d'un poly-3-octylthiophène (POT) effectué à différents potentiels [60,61]. Lorsque le polymère est à l'état neutre, il absorbe vers 450 nm, ce qui correspond à un composé de couleur rouge. Lorsque le potentiel augmente (oxydation du POT), on observe un changement de structure qui se caractérise par la disparition de la bande d'absorption à 450 nm et par l'apparition d'une bande d'absorption vers 860 nm qui correspond à une couleur bleu-vert [60, 62-64]. Ce comportement est similaire pour tous les polythiophènes [61,65].

Une transition π - π^* a été observée avec un maximum d'énergie d'absorption caractéristique d'un polymère non dopé. Aux étapes intermédiaires d'oxydation, de nouveaux pics caractéristiques d'un polymère dopé apparaissent dans la région de faible énergie d'absorption. La hauteur de la transition π - π^* diminue avec le taux de dopage [61]. L'observation de ces pics d'absorption suggère la formation d'états oxydés (polarons, bipolarons) [62].

Ainsi, Les spectres d'absorption UV-visible des polythiophènes sont généralement caractérisés par une bande intense et large, avec un maximum d'absorption qui varie avec la longueur de la chaîne du polymère, un maximum d'absorption à 541 nm, caractéristique d'une longue chaîne de polymère, est observé pour le polyméthylthiophène obtenu électrochimiquement [66]. Le dopage électrochimique conduit à l'apparition de la bande d'absorption du polymère entre 650 et 1800 nm, caractéristique de la présence de porteurs de charge libres [62]. Ces résultats spectroscopiques montrent clairement que les polythiophènes et ses dérivés, manifestent un mouvement des porteurs libres le long de la chaîne carbonée.

Les études théoriques suggèrent la formation d'états électroniques dans le gap aux cours de l'oxydation du polymère. Les études optiques (UV-visible, RPE, et magnétique) confirment la formation de polarons et bipolaron dans les oligothiophènes et polythiophènes.

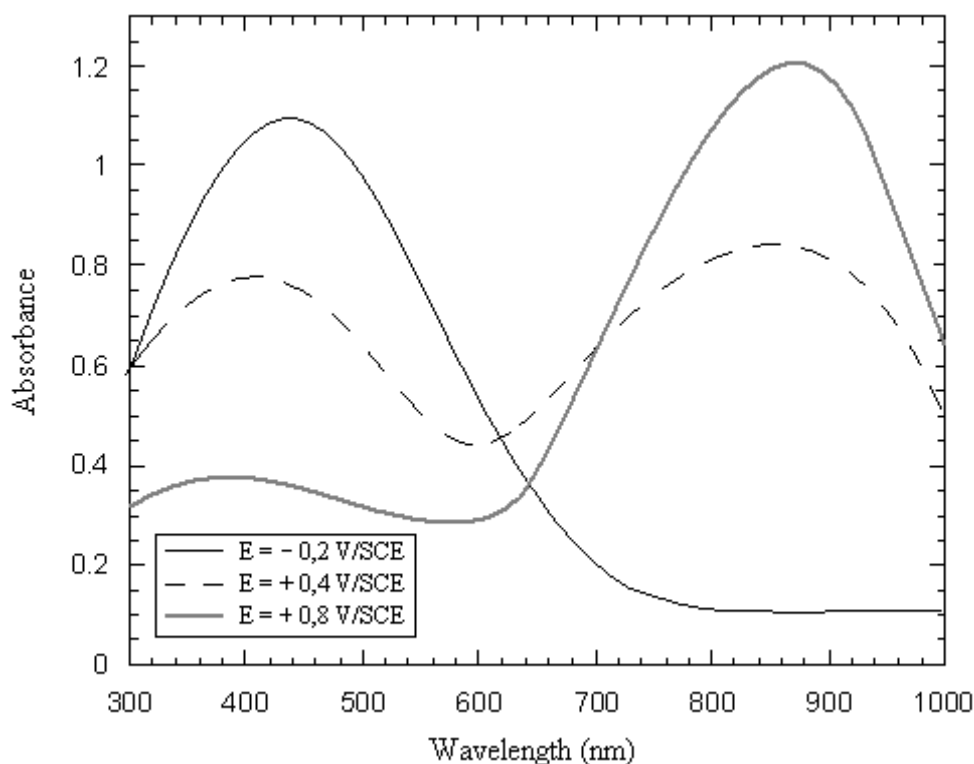


Figure I-5 : Absorption UV-Vis du poly(3-octylthiophène) à différents potentiels [62,63].

3.7. Dopage des polymères

Le dopage d'un polymère organique conducteur conjugué est une intercalation d'anions ou de cations avec création d'un nombre égal de charges positives ou négatives mobiles sur les chaînes polymères. Ces ions introduisent une variation de la structure du polymère. L'étude structurale de l'insertion des métaux alcalins (Na, K, Rb, Cs) dans le polyacétylène [67] a par exemple montré que, suivant la nature des dopants, et le taux de dopage, on arrive à augmenter le taux d'orientation et de cristallinité. Le dopage en général, entraîne la modification de la structure de la molécule (géométrie) et par conséquent la modification des propriétés électroniques (conductivité) et optiques (couleur) des polymères. Il existe deux principales méthodes de dopage des polymères conducteurs, toutes deux se basent sur une oxydo-réduction.

3.7.1. Dopage chimique

Les polymères peuvent être dopés par l'ajout d'un réactif chimique qui oxyde (ou réduit) le système, ce qui fait transiter les électrons de la bande de valence à la bande de conduction, rendant ainsi le système plus conducteur. Le dopage chimique, consiste à exposer le polymère, par exemple, une pellicule de mélanine, à un oxydant (de l'iode ou du brome) ou à un réducteur (très rare, ce qui implique l'utilisation de métaux alcalins).

3.7.2. Dopage électrochimique

La seconde méthode, appelée dopage électrochimique, utilise une électrode recouverte d'un polymère et immergée dans une solution électrolytique dans laquelle le polymère est insoluble. On applique une tension entre les électrodes qui provoque un mouvement des ions de la solution et des électrons qui se fixent alors sur le polymère traité, ou s'en échappent. On obtient ainsi un excès (dopage N) ou un défaut (dopage P) d'électrons au niveau de la bande de conduction du polymère.

Cette méthode est une des plus efficaces, mais surtout celle qui bénéficie du plus de recherches : le dopage N, qui ne peut se produire en présence d'oxygène, est plus facile à effectuer : on peut éliminer l'oxygène dans le milieu électrolytique avec des moyens convenables.

Les dopants peuvent être des accepteurs d'électrons, tels que le AsF_5 ou les halogènes ou bien des donneurs d'électrons comme les métaux alcalins. La conductivité varie avec la concentration du dopant. Le dopage peut aussi entraîner un réarrangement des doubles liaisons dans des polymères non conjugués pour générer un système conducteur conjugué.

Le dopage est nécessaire pour élever la conductivité de ces polymères à des niveaux pratiques. Parmi les dopants typiques, on trouve souvent le AsF_5 et le I_2 , lesquels sont réduits respectivement en AsF_6^- et I_3^- .

4. DOMAINE D'APPLICATIONS DES POLYMERES

De nombreuses applications ont été proposées pour les polymères conducteurs, y compris des transistors à effet de champ [68], des diodes électroluminescentes, des cellules

photovoltaïques, des films photochimiques, matériaux d'optique non linéaire [69], des piles électriques et diodes. Parmi les techniques les plus avancées on peut citer :

4.1. Electronique moléculaire

4.1.1. Transistors à effet de champs

Les polymères conjugués sont des semi-conducteurs susceptibles de remplacer un jour le silicium ou le germanium dans des puces utilisées en microélectronique.

Les premiers transistors à effet de champ (FET, décrit dans la figure 6) utilisant un polymère conjugué comme matériau actif ont été rapportés en 1986 par Tsumura et al [70].

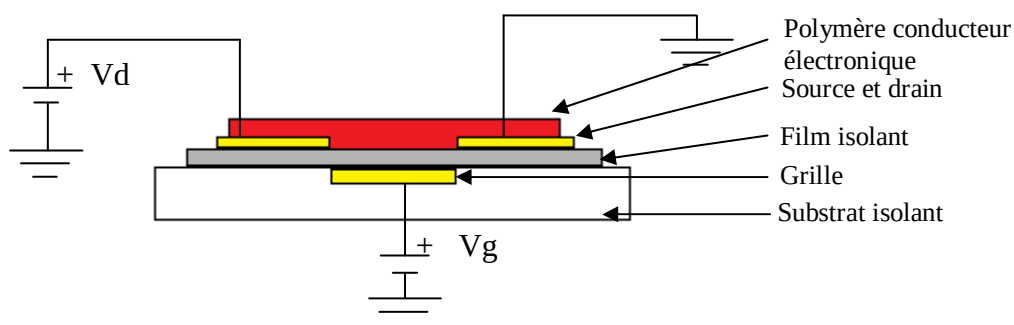


Figure I-6. Exemple de transistor à effet de champ à base de polymère sur substrat plastique [70].

Des transistors à effet de champ ont été fabriqués en couche mince, le semi-conducteur est soit un oligomère organique conjugué, oligomères du thiophène ou polyalcènes linéaire, les résultats sont encourageants, et les mobilités d'effet du champs s'approchent de celles du silicium amorphe hydrogéné. Les transistors obtenus par dépôt en couche mince des matériaux conjugués organiques sont fabriqués selon la géométrie, dite inverse dans laquelle on dépose en premier lieu la grille métallique puis successivement l'isolant et le semi-conducteur et enfin les électrodes : source et drain. La caractérisation des matériaux en couche mince consiste à mesurer les caractéristiques : courant de drain en fonction de la tension pour différentes valeurs de la tension de grille [71].

4.1.2. Diodes électroluminescentes

Les diodes électroluminescentes à base de matériaux organiques suscitent un grand intérêt comparativement aux matériaux inorganiques puisqu'il est possible d'obtenir de grandes surfaces de façon relativement aisée. Ces polymères électroluminescents peuvent être déposés sur une grande variété de substrats dont la forme pourrait même être arrondie. Enfin, le coût de production des polymères est en général plus faible que celui des matériaux inorganiques. Dans une diode électroluminescente l'émission de lumière est causée par la recombinaison de trous et d'électrons au sein d'un matériau luminescent. Les électrons et les trous sont transportés respectivement dans les bandes de conduction et de valence. Évidemment, les caractéristiques de l'électroluminescence vont dépendre de la nature du matériau émetteur. En d'autres termes, la couleur observée sera fonction de la structure électronique du matériau.

Le principe de fonctionnement de l'électroluminescence est le suivant:

- 1) Les porteurs de charges de signes opposés sont introduits dans la couche active.
- 2) Les porteurs de charges se déplacent dans la couche active à l'aide du champ électrique appliqué
- 3) Les porteurs de charges de signes opposés se recombinent et forment ainsi des espèces excitées. Une des canaux de désexcitation de ces espèces excitées est une transition radiative qui produit une émission de lumière.

Il est donc clair que ces processus sont extrêmement importants pour obtenir une diode qui possède une bonne efficacité quantique. En premier lieu, la formation des excitons et en second lieu, leur désexcitation.

Pour obtenir une diode qui possède des performances élevées, les électrodes métalliques sont choisies de telle façon que la différence d'énergie entre les bandes de valence et de conduction du polymère et les fonctions de travail des métaux soit minimale. La façon la plus simple de réaliser une diode électroluminescente est de déposer le polymère entre deux électrodes métalliques. Le polymère conjugué utilisé dans les diodes électroluminescentes doit avoir un rendement quantique de photoluminescence (PL) élevé. En effet, le rendement quantique de PL est directement proportionnel au rendement quantique d'électroluminescence (EL). La première diode électroluminescente utilisant les polymères conjugués a été fabriquée en 1990 par Burroughes [72]. Elle était à base de Poly(p-phénylènevinylène) (PPV) et la structure utilisée par les auteurs est présentée sur la figure 6. L'oxyde d'étain dopé à l'indium (ITO) est utilisé comme électrode injectant des

trous, tandis que l'aluminium est utilisé comme électrode injectant des électrons. Cependant, le PPV est un matériau inadéquat du fait de son infusibilité et de son insolubilité dans les solvants organiques, d'où la nécessité de modifier le PPV et de ce fait, le rendre soluble par fixation de chaînes latérales flexibles, par exemple, un des dérivés ayant été employé est le poly(2-méthoxy-5-(2'-éthyl)héxyloxy- Poly(p-phénylènevinylène) (MEH-PPV), (figure 7).

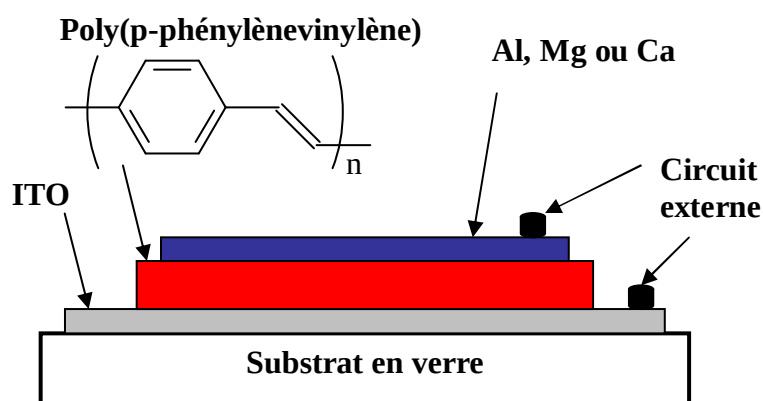


Figure I-7. Schéma de la première diode électroluminescente réalisée avec un polymère conjugué [72].

4.1.3. Cellules photovoltaïques

Une cellule photovoltaïque organique est composée d'une couche active organique entre deux électrodes. La figure 8 représente un schéma simplifié d'une telle cellule.

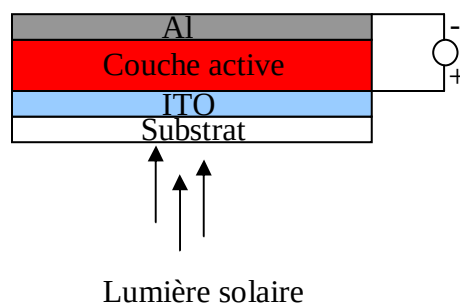


Figure I-8. Schéma général d'une cellule photovoltaïque organique.

Une électrode transparente, généralement d'ITO (anode, oxyde d'indium et d'étain (In_2O_3) $_{90}$ (SnO_2) $_{10}$), est déposée sur un substrat transparent comme du verre ou du plastique. Pour la cathode, de l'aluminium est déposé par évaporation sur la couche active.

Cette couche active organique est composée de deux matériaux, l'un transporteur de trous, l'autre transporteur d'électrons.

De grands travaux avancés dans le domaine du photovoltaïque ont été menés depuis les années 1990 avec les travaux de Sariciftci [73], et le développement de polymères semi-conducteurs tels que le poly(*p*-phenylènevinylène) ou les polythiophènes. Aujourd'hui, on distingue plusieurs grandes classes de polymères conjugués utilisés pour la fabrication d'une cellule photovoltaïques.

La conversion de la lumière en électricité par une cellule photovoltaïque organique peut être schématiquement résumée en 4 étapes [74-77].

- l'absorption d'un photon conduisant à la formation d'un état excité du matériau organique avec la création de paire électron-trou localisée en forte interaction (exciton).
- la diffusion de l'exciton jusqu'à un site de dissociation.
- la dissociation de l'exciton et la création de porteurs de charges libres.
- le transport des charges (trous et électrons) dans chacun des matériaux organiques et la collection des charges aux électrodes.

L'absorption de photons par un matériau organique, chromophore, conduit ce matériau à l'état excité mais ne conduit pas directement à la création de charges électriques libres. Il se crée des paires électron-trou localisées en forte interaction, de nature coulombienne, couramment appelées excitons. Ces derniers diffusent ensuite vers un site de dissociation, c'est-à-dire à l'interface entre le matériau transporteur de trous et le matériau transporteur d'électrons.

Plusieurs propriétés des polymères, en plus du fait qu'ils soient facilement mis en oeuvre, sont indispensables pour l'obtention de cellules solaires performantes: faible gap, haut potentiel d'oxydation et bon transport de charges. Ces paramètres gouvernent les valeurs qui déterminent le rendement d'une cellule solaire.

Des photovoltaïques originaux à base de dérivés d'oligothiophènes ont été préparés [78]. 5 formyl-2,2': 5', 2''-terthiophene (3T-CHO) et le complexe de terre rare (terbium) basé sur le ligand 5,5'-bis (5 (2,2'-bithiophene))-2,2'-bipyridine (B2TBPY), ont été synthétisés. Les propriétés photovoltaïques de 3T-CHO et de complexe de Tb basés sur le ligand de B2TBPY ont été étudiées. Sous l'illumination de 78,2 mW/cm², le dispositif d'ITO/3T-CHO/PCH/Al (avec PCH est 3,4,9,10-Perylenetetracarboxylic dianhydride) a un courant de court-circuit de 1,81 mA/cm², une tension à circuit ouvert de 2,25V et l'efficacité de conversion photoélectrique de 2,52 %. Le dispositif d'ITO/B2TBPY-

Tb/PCH/Al a un courant de court-circuit de $2,47 \text{ mA/cm}^2$, une tension de circuit ouvert de $0,57 \text{ V}$ et l'efficacité de conversion photoélectrique de $0,52 \%$.

4.2. Electrochromisme

La plupart des polymères conducteurs montrent un changement de couleur en fonction de leur degré d'oxydoréduction, cela est particulièrement spectaculaire pour le polypyrrole et le polythiophène. Dans ce dernier cas, une simple variation de potentiel électrique fait passer un film mince de couleur verte à la couleur rouge. Les caractéristiques obtenues ont permis d'envisager la mise au point d'écrans plats pour affichage ou pour les postes de télévision.

Les propriétés électrochimiques du Poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) sont utilisées aussi pour produire des glaces et miroirs pouvant devenir opaques ou réfléchissants lors de l'application d'un courant électrique [79]. Une application généralisée des fenêtres électrochromes pourrait faire économiser des milliards de dollars par an sur les coûts d'air conditionné [80]. Enfin, Phillips a commercialisé un téléphone portable avec un miroir PEDOT basculable électriquement (figure 9).



Figure I-9. Quelques exemples technologiques à base de matériaux polymère organique :

1) téléphone portable, 2) Ecran d'affichage flexible à base de matériaux organiques et concept d'un crayon incorporant un écran flexible (photo fournie par Universal Display Corporation pour le site : http://innovatech.be/dossiers/ecrans_flexibles/ecran_affichage_flexible.php)

4.3. Electrocatalyse

L'électrocatalyse est la science qui a pour but de modifier les vitesses des réactions électrochimiques de sorte que la sélectivité, le rendement et l'efficacité soient maximisés. Les électrodes modifiées sont largement employées dans le domaine de l'électrocatalyse [81 82].

L'application des polymères conducteurs comme supports des microparticules en électrocatalyse a été le sujet de nombreux travaux, comme la polyaniline, le polypyrrole et le polythiophène en particulier. La raison principale de l'incorporation des particules en métal dans les matrices poreuses de polymère est de disperser ces particules afin d'augmenter la surface spécifique de ces matériaux ayant pour résultat une efficacité électrocatalytique améliorée [83,84].

L'oxydation électrocatalytique du méthanol est probablement la réaction la plus étudiée avec les polymères conducteurs dans lesquels sont dispersés des particules de platine, dus aux applications possibles de ce système en piles à combustible [85,86]. En conséquence, l'activité électrocatalytique de ces matériaux a été également étudiée pour l'oxydation d'hydrogène [87,88]. Peu de travaux ont été effectués pour étudier le comportement de ces électrodes modifiées pour des réactions de réduction. Des études pour la réduction de l'oxygène ont été déjà rapportées [89,90], tandis que la réaction d'évolution d'hydrogène reste moins étudiée [90].

Différents procédures ont été proposés pour obtenir les électrocatalyseurs dispersés, tridimensionnel (3D) ou bidimensionnel distribués dans la matrice de polymère. Il a été montré que le facteur le plus crucial de l'activité électrocatalytique de la couche composite est la manière dont les particules en métal sont distribuées dans le film de polymère [86-91]. Les films de polymères modifiés avec les particules métalliques sont généralement synthétisés sur des substrats inertes tel que le platine (Pt), l'or (Au) ou le carbone vitreux (Cv).

4.4. Protection contre la corrosion

Des polymères organiques conducteurs peuvent être déposés tant que couche de protection contre la corrosion (polyaniline et polypyrrole) [92]. Les propriétés anti corrosion de la polyaniline sont connues depuis le début du siècle. La polyaniline est utilisée comme inhibiteur d'oxydo réduction qui est la cause majeure de la corrosion de

l'acier, de l'aluminium et du cuivre. L'intérêt des produits organiques pour cette application, réside dans l'aptitude à la formation du film protecteur avec son support (résistance thermique, mécanique, chocs,...) évitant l'apparition de fentes, amorces de points d'attaques corrosives.

Deberry et Vuhback [93] étaient les premiers qui ont rapporté la possibilité d'employer les polymères conducteurs en tant que revêtement électroactif sur les métaux actifs/passifs en utilisant la polyaniline comme exemple concret pour la prévention de corrosion. La polymérisation de l'aniline pour former la polyaniline a été effectuée potentiodynamiquement sur un substrat en acier inoxydable, au lieu des substrats de platine, qui sont généralement utilisés pour la polymérisation des monomères. Le polypyrrole a été également considéré comme un revêtement possible pour le même but tandis que la polyaniline a été avec succès prévu comme un bon revêtement de protection [94].

Dans ce domaine, l'influence des revêtements de polyaniline, de polypyrrole et, plus récemment, de polythiophène sur la corrosion ont été intensivement étudiées [95]. Les études antérieures [93] ont indiqué que ces polymères conducteurs peuvent réduire le degré de corrosion. Les premiers travaux sur la protection des métaux contre la corrosion ont tout naturellement porté sur l'utilisation de la technique d'électropolymérisation des phénols sur des substrats tels que le fer, le cuivre ou le zinc en milieu hydro-alcoolique, acide ou basique [96]. Cependant, le caractère isolant de l'oxyde de polyphénylène (PPO) a conduit à des films relativement poreux et peu épais (épaisseur inférieure à 1 μm), limitant de ce fait l'efficacité de la protection contre la corrosion.

Les polymères conducteurs obtenus à partir du thiophène et ses dérivés ont un intérêt spécial dans la recherche en raison de leur gap d'énergie plus bas et de leur forte stabilité [97]. L'électropolymérisation du thiophène et ses dérivés a également attiré beaucoup d'attention, et des films uniformes de polymère pourraient être formés sur des surfaces en métal noble avec de meilleures propriétés électriques comparées à d'autres polymères conducteurs [98-100]. Cependant, le potentiel d'oxydation élevé du thiophène, 1,8 V/ECS, constitue un inconvénient substantiel pour la synthèse des films de polythiophène sur les métaux oxydables [101]. Néanmoins, il y a eu quelques tentatives pour leur usage dans des applications anticorrosives. Tüken et al [98] ont synthétisé le PTh sur l'acier inoxydable et ont prouvé que le film protège efficacement le substrat une fois placé dans une solution de 0,5 M d'acide sulfurique. Rammelt et al [102] ont signalé que des films homogènes et très adhérents de poly-3-méthylthiophène peuvent électrosynthétiser sur l'acier doux après un traitement spécial préalable de surface.

L'application des polymères organiques conducteurs pour la protection contre la corrosion est due à leur forte stabilité et la facilité de modifier leur structure [103].

5. GENERALITES SUR LES METAUX DE TRANSITION

5.1. Définition

Il est bien connu que les métaux de transition, tels que le cuivre, le nickel, et le cobalt et d'autres métaux sont largement utilisés dans le domaine de l'électrochimie. Ils sont employés comme catalyseur dans les réactions électrochimiques et le dépôt de ces métaux à la surface des électrodes permet d'obtenir des électrodes modifiées présentant une bonne activité électrocatalytiques. Les métaux de transition, ayant des propriétés redox et de complexation importantes, font partie des substrats susceptibles de réagir avec les espèces réactives de l'oxygène.

Le nom des métaux de transition provient de leur position dans le tableau périodique des éléments, qui représente l'addition successive d'un électron dans l'orbitale d des atomes lorsqu'on passe de l'un à l'autre à travers la période. Les métaux de transition sont strictement définis par l'IUPAC comme « les éléments qui possèdent à l'état atomique une sous-couche d partiellement remplie ou qui forment au moins un ion avec une sous-couche d partiellement remplie », ce qui exclut les éléments du groupe 12 (Zn, Cd, Hg) qui ont une configuration électronique d^{10} à l'état atomique et à leur état ionique stable qui est déchargé. Une définition moins stricte est habituellement adoptée dans laquelle le terme transition se réfère au passage entre le groupe 2 (anciennement IIA) et le groupe 13.

5.2. Configuration électronique

Les éléments venant avant le groupe des métaux de transition (éléments 1-20) dans le tableau périodique ne possèdent pas d'électron dans les orbitales d, mais seulement dans les orbitales s et p. Du scandium au zinc, les éléments du bloc d remplissent progressivement leur orbitale d à travers la série. À l'exception du cuivre et du chrome, tous les éléments du bloc d ont deux électrons dans leur sous-couche extérieure ns, même les éléments avec une sous-couche (n-1)d incomplète. Ceci est inhabituel car normalement les orbitales de nombre quantique principal plus faible sont remplies avant les orbitales de

nombre quantique principal plus élevé, mais dans ce cas les orbitales ns des éléments du bloc d ont une énergie plus faible que les orbitales (n-1)d. Comme les atomes sont toujours dans leur état énergétique le plus stable, les orbitales ns sont remplies d'abord (diagramme de Klechkowski). Le cuivre et le chrome possèdent un seul électron dans leur orbitale extérieure 4s, car le fait d'avoir une couche 3d complètement remplie (Cu) ou demi-remplie (Cr) apporte une stabilisation électronique particulière.

5.3. Propriétés chimiques

Les éléments de transition ont en général une forte densité, une température de fusion et de vaporisation élevées (excepté le mercure qui est liquide à température ambiante). Ces propriétés proviennent de la capacité des électrons de la sous-couche d de se délocaliser dans le réseau métallique. Dans les substances métalliques, plus le nombre d'électrons partagés entre les noyaux est grand, plus grande est la cohésion du métal.

Parmi les plus importantes caractéristiques de la famille des métaux de transition on peut citer la formation des composés colorés, la possibilité d'existence de nombreux états d'oxydation, la formation de complexes et enfin certains éléments sont de bons catalyseurs.

5.4. États d'oxydation variables

Comparés aux métaux alcalino-terreux (groupe 2) tel que le calcium, les métaux de transition, sauf ceux des groupes 3 et 12, peuvent former des ions avec une grande variété d'états d'oxydation. Les métaux alcalino-terreux, tels que le calcium sont stables à l'état d'oxydation +II, alors qu'un métal de transition peut adopter des degrés d'oxydation de -III à +VIII. On peut en comprendre la raison en étudiant les potentiels d'ionisation des deux groupes. L'énergie requise pour enlever un électron du calcium est faible jusqu'à ce que l'on commence à enlever des électrons sous les deux électrons de sa sous-couche 4s. En fait Ca^{3+} a une telle énergie d'ionisation qu'on ne le trouve pas naturellement. En revanche avec un élément comme le vanadium on observe une augmentation linéaire de l'énergie d'ionisation entre les orbitales s et d, ceci étant dû à la très faible différence énergétique entre les orbitales 3d et 4s.

Certains motifs peuvent être observés à travers une période des métaux de transition :

- Le nombre d'états d'oxydation de chaque ion augmente jusqu'au manganèse, puis diminue. Cette chute est provoquée par la plus forte attraction entre les protons du noyau et les électrons, les rendant plus difficiles les ionisations successives.
- Quand un élément est dans un faible état d'oxydation, on peut le trouver sous forme d'ion simple. En revanche pour les états d'oxydation les plus élevés on le trouve souvent sous forme de composé lié de manière covalente à l'oxygène ou au fluor.

5.5. Activité catalytique

Certains métaux de transition forment de bons catalyseurs homogènes et hétérogènes. Par exemple, le fer est un catalyseur dans le procédé de Haber, le nickel et le platine sont utilisés dans l'hydrogénation des alcènes.

5.6. Composés colorés

Une autre caractéristique des métaux de transition est la facilité de former des complexes avec des molécules porteuses de paires d'électrons, les ligands. Ceux-ci s'unissent aux métaux de transition par un type de liaison particulière, dite de coordination, nettement plus faible que la liaison covalente. La liaison de coordination est une mise en commun d'une ou plusieurs paires d'électrons, en provenance de la couche 2S du ligand, avec des orbitales vides du métal.

À cause de leur structure électronique, les métaux de transition forment de nombreux ions et complexes colorés. Leur couleur peut même varier suivant les états d'oxydation d'un même ion. Par exemple MnO_4^- (Mn dans un état d'oxydation +7) est violet, alors que Mn^{2+} est rose pâle.

La formation de complexes peut jouer un rôle important dans la couleur d'un composé possédant un métal de transition. Ceci provient du fait que les ligands ont un effet sur la sous-couche 3d. Comme les complexes formés ont une symétrie plus basse que la symétrie sphérique de l'ion métallique nu, les niveaux énergétiques des orbitales 3d ne sont plus les mêmes. Il peut donc y avoir des transitions électroniques entre les orbitales 3d, qui se situent souvent dans le rayonnement visible. On peut ainsi observer une modification de la couleur de l'ion complexé en fonction des ligands utilisés.

La couleur d'un complexe dépend de :

- la nature de l'ion métallique, particulièrement du nombre d'électrons dans ses orbitales d.

- l'arrangement des ligands du métal, par exemple des isomères peuvent avoir une couleur différente.
- la nature des ligands entourant le cation métallique.

5.7. Propriétés physicochimiques des métaux utilisés

5.7.1. Le cuivre

Depuis la haute antiquité les hommes ont utilisé le cuivre. Ce dernier est un métal rouge-brun, malléable et ductile, et c'est le meilleur conducteur de la chaleur et de l'électricité après l'argent.

Le cuivre ne réagit ni avec l'oxygène de l'air, ni avec l'eau. Sur les surfaces en contact avec l'air il se forme un film verdâtre de carbonate de cuivre, il réagit à chaud avec les acides oxydants, il est oxydé à froid par l'air humide contenant du gaz carbonique ce qui donne une couleur vert-gris. Il fournit des composés toxiques sous l'action des acides faibles en particulier dans l'acide acétique. Sa couleur foncée à l'air par oxydation est noircit par sulfuration à l'air sec et l'eau pure. Tout cela confirme le caractère relativement noble de ce métal.

Le potentiel standard du couple Cu/Cu^+ est supérieur a celui de l'hydrogène 0,337 V/ENH. Celui de Cu/Cu^{2+} est de 0,52 V. Le cuivre n'est ainsi pas corrodé par les solutions complexantes (par exemple l'oxydant), par contre, les solutions acides ou alcalines renfermant des oxydants le corrodent et peuvent constituer des solutions de décapage.

Le cuivre, contrairement au fer, zinc et plomb ne déplace pas le potentiel d'hydrogène de ces solutions dans les acides oxydants (acide nitrique, acide sulfurique concentré et à chaud).

5.7.2. Le cobalt

Le cobalt a été découvert par GEORG Brandt (Allemagne) en 1735. Etymologie du nom vient de l'allemand cobalt signifiant lutin, mauvais esprit.

Le cobalt est un métal de couleur blanc grisâtre, malléable et ductile. Il est ferromagnétique jusqu'à 1150 °C, on en connaît dix isotopes radioactifs dont le Co^{60} , utilisé en radiothérapie.

Le cobalt est bivalent ou trivalent, le cobalt réagit à chaud avec les halogènes, l'oxygène, le soufre, et il est attaqué par les acides, inaltérable à la température ordinaire. Le cobalt s'oxyde en donnant un oxyde salin Co_3O_4 , les acides l'attaquent à froid et les halogènes à chaud. Avec l'oxyde de carbone, le cobalt forme deux dérivés carbonyles de formules $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ et $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$, ces sels sont utilisés depuis l'antiquité dans la fabrication du verre et des céramiques.

5.7.3. L'argent

L'argent est un métal précieux, dont le nom désigne aussi les billets et pièces de monnaies. L'origine du mot viendrait d'un étymon indo-européen *arg-* signifiant «brillant» et serait l'équivalent en sanskrit de *ar-jun* signifiant «brillant»

C'est un métal relativement ductile et très malléable, apprécié pour son éclat blanc particulier. Son principal défaut provient de son oxydation spontanée à l'air libre et surtout de sa sulfuration, qui forme une couche sombre à la surface du métal. L'argent est utilisé en joaillerie, comme métal précieux ; en électronique, car il présente la conductivité la plus forte de tous les métaux ; ainsi qu'en photographie, les sels d'argent étant photosensibles. Cette dernière activité était la plus grande consommatrice de ce métal, avant que les procédés modernes permettent de récupérer l'argent dans les bains de développement et ainsi de le recycler en bonne partie.

6. METALLOPOLYMERES OU COMPLEXES DE METAUX

Du fait des nombreux degrés d'oxydation disponibles, les complexes des métaux de transition présentent des caractéristiques optiques et électrochimiques particulièrement intéressantes et déjà largement utilisées, par exemple en catalyse. Ces propriétés physicochimiques, toujours liées aux mouvements électroniques, peuvent venir s'ajouter ou moduler celle de la matrice polymère conjuguée.

6.1. Conduction dans les métallopolyères

La conduction électronique dans les polymères conducteurs électroniques incluant des complexes de métaux de transition est régie par deux modes de conduction distincts :

- La conductivité redox se produit entre des sites métalliques ayant des degrés d'oxydations différents. On parle de « hopping », ce qui correspond à une conduction par des sauts d'électrons de proche en proche. Cette conduction est possible dans les métallopolyères

dont la matrice est isolante à condition qu'elle soit suffisamment poreuse pour laisser les contre-ions migrer pour équilibrer la charge électrique.

- La conductivité par bande s'applique surtout au sein de la matrice polymère conjugué. Elle est liée au recouvrement des orbitales π tout au long d'une chaîne polymère et est régie par la théorie des bandes comme dans les métaux.

6.2. Différents types de métallopolyères

Il faut distinguer quatre classes [104,105] de polymères incluant des complexes métalliques régulièrement repartis dans la matrice ainsi que deux sous classes dérivées présentant des systèmes bimétalliques (figure 10).

6.2.1. Métallopolyères à chaîne pendante (type I)

Le type I correspond à des complexes de métaux de transition qui sont reliés à la matrice polymère par des chaînes saturées souples qui isolent électriquement le centre rédox de la matrice. On les appelle «polymères à chaîne pendante» [106] et ils présentent une additivité des phénomènes redox de la matrice et des complexes. Le premier métallopolyère à chaîne pendante a été synthétisé par G. Bidan et coll., au début des années 1980 [107]. Il inclut un complexe de ruthénium bis-bipyridine, ces dernières sont liées de manière covalente à la chaîne polypyrrole. Ce concept a été largement développée et repris par de nombreux groupes [108]. On peut notamment distinguer les pyrroles substitués sur l'azote [109,110] et ceux substitués en C3 [111] avant électropolymérisation. Ces derniers sont plus électroactifs, plus faciles à polymériser mais présentent également un potentiel d'oxydation plus faible, donc une faible stabilité vis à vis de la sur-oxydation [111]. Du fait de la très grande surface spécifique de ces films électrodeposés, la principale application de telles électrodes modifiées sont la catalyse hétérogène en y greffant des complexes ayant des propriétés catalytiques comme les cyclames [112] ou les porphyrines [113].

6.2.2. Métallopolyères conjugués de type II

Le type II correspond aux polymères qui incluent des ligands au sein de la chaîne polymère conjuguée. Les ions métalliques sont complexés par des ligands polymères électroactifs. L'état redox du métal complexe influence les niveaux électroniques de la

chaîne polymère entraînant une modification des propriétés de la matrice et inversement. Ce phénomène, appelé coopérativité a été découvert par Wrighton et Wolf en 1994 [114]. Ils ont constaté que l'état de dopage d'un polythiophene-bithiazole greffé par des complexes du ruthenium[I] triscarbonyles influençait la force de la liaison C=O des carbonyles. Cette influence réciproque du métal sur le polymère a été mise à profit pour l'élaboration de capteurs électrochimiques [115].

Les polymères de type II ont été développés en incorporant différents types de ligands: des bipyridines [116-120], des salènes [121,122], des phénanthrolines [123] et les bithiazoles.

Le groupe de T. Yamamoto [116,124] a montré que l'insertion de ruthénium [II] dans une polybipyridine induit une importante augmentation de la conductivité (le matériau devient semi-conducteur) et une déformation importante des vagues redox indiquant une forte coopérativité entre matrice et métal. D'autres exemples sont décrits dans les travaux de P. Pickup [116], en particulier les polymères alternant régulièrement les unités 2,2'-bipyridine avec d'autres groupes comme des thiophènes, permettant une électropolymérisation [118] même si pour des questions de régiorégularité du polymère, un couplage chimique peut être préféré [117].

Les salènes (dérivés du N,N'-bis(salicylidene)-diaminoéthane) sont d'excellents complexants pour les ions appréciant la géométrie plan-carrée (nickel[II] [125], cobalt [II] [125] cuivre[II] [126-128]. Les salènes peuvent être fonctionnalisés sur le cycle aromatique par des thiophènes pour permettre l'électropolymérisation [122]. Des thiophènes (ou des terthiophènes) ont également été incorporés en position 3,4 du salène ce qui correspond à la jonction entre les azotes [101]. Finalement les salènes peuvent s'électropolymériser directement par leurs sites aromatiques (salicylaldehyde) [125,129].

6.2.3. Métallopolymères conjugués de type III

Le type III correspond aux polymères qui contiennent le métal au sein même de la chaîne et les orbitales du métal font partie intégrante du système π délocalisé. Les polymères conjugués du troisième type sont plus rares car ils impliquent une liaison forte entre le métal et le ligand ainsi qu'une délocalisation électronique entre le métal et les ligands. Cette liaison métal-ligand peut être faite à travers des ligands thiolène sur un métal appréciant les coordinations plan-carré comme le nickel [II] (labile) ou le palladium [II] (moins labile) [130]. Bien que l'équipe de Hursthouse [131] ait obtenu un polymère stable

électrochimiquement avec le nickel, elle note une certaine instabilité du groupe nickel-thiolène avec une démétallation assez importante au cours des balayages électrochimiques.

D'autres polymères ont été synthétisés, comme les monomères possédant deux oxydations. L'action de cuivre [I] ou d'argent [I] conduit à un polymère conjugué de type III. Ici encore la labilité des métaux utilisés rend les polymères très sensibles au type de solvant.

Une dernière catégorie de polymères de type III, très intéressante pour les applications photoélectriques, concerne des polymères composés de deux ligands bipyridines [132] ou terpyridines [133]; Ils forment des complexes stables avec le ruthénium[II] ou l'osmium[II].

Dans le cas du ligand contenant deux terpyridines [133], le polymère forme une tige rigide grâce à la rigidité de chacun des monomères utilisés et à la géométrie autour du métal. Le groupe de Hjelm [134,135] a synthétisé des molécules semblables avec une approche différente : en partant d'une terpyridine substituée par un thiophène, ils forment d'abord le complexe (de ruthénium [II] ou d'osmium [II]) qui est ensuite électropolymérisé pour former des tiges. En plus des propriétés photoélectriques de ces matériaux, leur conduction électrique est très bonne.

6.2.4. Métallopolymères de type II' et III' incorporant des systèmes à valence mixte

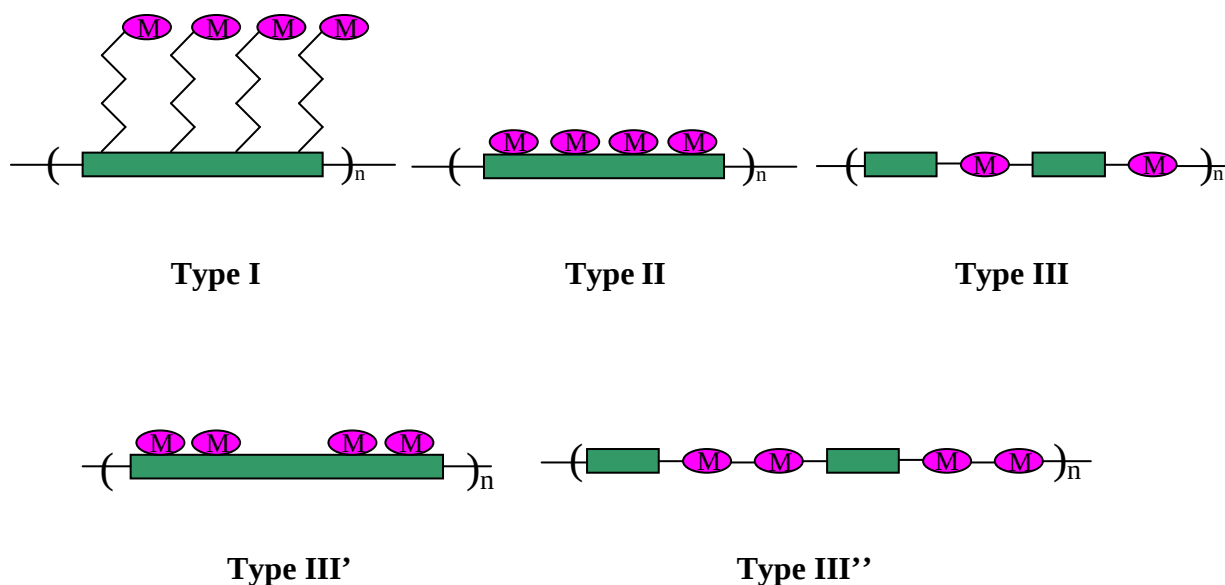
Il est intéressant de rapprocher les centres métalliques deux à deux pour créer un système à valence mixte au sein de la matrice. Le type II' correspond aux métaux directement connectés à la matrice polymère alors que le type III' correspond à ce même système bimétallique inséré dans le système π délocalisé. Dans ces systèmes, les métaux sont appariés deux à deux permettant une communication très forte entre les centres redox. Le système réagit alors comme un seul centre redox avec deux niveaux électroniques. Si la communication est modérée on observe l'apparition de deux signaux distincts. En l'absence d'interactions entre les deux centres, ceux-ci réagissent indépendamment et ne donnent naissance qu'à un signal unique biélectronique.

Les salènes et les aniles bimétalliques synthétisés par Maumy et al. [136] forment des films électrodéposés de type II', ils présentent une très forte communication entre les centres métalliques (cuivre[II] ou nickel[II]) qui sont très proches et réagissent donc comme un seul système électrochimique. Seule la réduction d'un cuivre [II] par

monomère à pu être mise en évidence, indiquant une très forte corrélation entre les deux centres. Les aniles présentent une faible conjugaison entre les métaux et la matrice : les centres métalliques ne participent donc pas au système π du polymère.

6.2.5. Métallopolymères de type IV: polymères branchés

Ce dernier type de polymères est appelé système « branché » ou « dendrimère ». En fait chaque monomère est susceptible d'être connecté à plus de deux autres monomères induisant une réticulation importante. De très nombreux exemples ont été rapportés : par exemple les polymères encastrés réalisés à partir de phénanthrolines substitués par des groupes polymérisables [137]. Le groupe de J. Roncali [138,139] a également rapporté un silicium substitué de quatre groupes terthiophènes à la géométrie tétraédrique tout a fait remarquable qui s'électrodépote avant de se dimériser pour former des segments sexithiophènes. D'autres exemples ont été rapportés à base de porphyrines tetrasubstituées par des pyrroles (électropolymérisables) ou de $\text{Ru}(\text{bipy})^{2+}_3$ ou chaque bipyridine est substitué de deux groupes électropolymérisables. Chaque complexe est alors susceptible de réaliser quatre ou six liaisons avec d'autres complexes [109, 117].



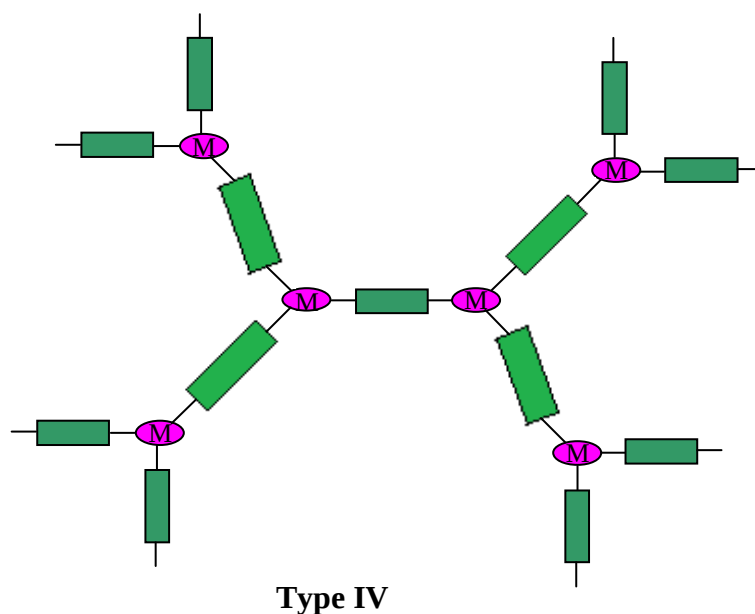


Figure I-10. Les quatre classes de polymères conjugués contenant des centres métalliques.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] G. Pourtois, A.G. MacDiarmid, A.J. Heeger, J. Chem. Soc. Comm. (1977) 578.
- [2] A.F. Diaz, K.K. Nanazawa, G.P. Gardini, J. Chem. Soc. Chem. Comm (1979) 635.
- [3] G. Tourillon, F. Garnier, J. Electroanal. Chem. 135(1982) 173.
- [4] G.B. Street, T.C. Clarke, IBM J. Res. Dev. 25 (1981) 51–57.
- [5] G. Schopf, G. Kößmehl, Adv. Polym. Sci. 129 (1997) 1–166.
- [6] J. Roncali, Chem. Rev. 92 (1992) 711–738.
- [7] J. Roncali, Chem. Rev. 97 (1997) 173–205.
- [8] R.D. McCullough, Adv. Mater. 10 (1998) 93–116.
- [9] J.L. Reddinger, J.R. Reynolds, Adv. Polym. Sci. 145 (1999) 57–122.
- [10] D.T. McQuade, A.E. Pullen, T.M. Swager, Chem. Rev. 100 (2000) 2537–2574.
- [11] S. Kambara, M. Hatano, T. Hosoe, Kogyo Kagaku Zasshi. 65 (1962) 720-723.
- [12] S.V. Meshcheryakov, Y.A. Shvachkin, Khim. Khim. Tekhnol., Tezisy Kraev. Nauchno-Tekh. Konf. Molodykh Uch., Aspir. Spets.-Khim. Kubani, 2nd, vol. 2, (1973) 206-207.
- [13] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 16 (1977) 578-580.

- [14] T.C. Chung, J.H. Kaufman, A.J. Heeger, F. Wudl, Phys. Rev. B. no 2, 30 (1984).
- [15] J. Bruce, F. Challenger, H.B. Gibson, W.E. Allenby, J. Inst. Pet. 34 (1948) 226-235.
- [16] S. Guillerez, G. Bidan, Synth. Met. no. 2. 93 (1998) 123-126.
- [17] L. Trouillet, A.D. Nicola, S. Guillerez, Synth. Met. no. 1-3. 102 (1999) 1474-1475.
- [18] R.D. McCullough, R.D. Lowe, M. Jayaraman, D.L. Anderson, J. Org. Chem. no. 4, 58 (1993) 904-912.
- [19] H. Nguyen Cong, C. Sene, P. Chartier, J. Chim. Phys. 92 (1995) 979-982.
- [20] M. Leclerc, F.M. Diaz, G. Wegner, Makromol. Chem. 190 (1989) 3105-3116.
- [21] O. Hammerich, V.D. Parker, Adv. Phys. Org. Chem. 20 (1984) 55.
- [22] S. Mu, S.M. Park, Synth. Met. 69 (1995) 311-312.
- [23] S.A. Chen, C.C. Tsai, Macromol. 26 (1993) 2234-2239.
- [24] S. Aeiyaich, A. Kone, M. Dieng, J.J. Aaron, P.C. Lacaze, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1991) 822-824.
- [25] R.D. McCullough, P.C. Ewbank, Handbook of Conducting Polymers 2nd Ed. édité par T.A. Skotheim, R.L. Elsenbauer and J.R. Reynolds (1998) 225-258.
- [26] Y. Gofer, J.G. Killian, H. Sarker, T.O. Poehler, P.C. Searson, J. Electroanal. Chem. 443 (1998) 103-115.
- [27] O.A. Semenikhin, L. Jiang, T. Iyoda, K. Hashimoto, A. Fujishima, Synth. Met. 110 (2000) 195-201.
- [28] E. Lankinen, G. Sundholm, P. Talonen, H. Granö, F. Sundholm, J. Electroanal. Chem 460 (1999) 176-187.
- [29] H. Sarker, Y. Gofer, J.G. Killian, T.O. Poehler, P.C. Searson, Synth. Met. 97 (1998) 1- 6.
- [30] J.E. Frommer, Acc. Chem. Res. 19 (1986) 2-9.
- [31] R.L. Elsenbaumer, K.Y. Jen, R. Oboodi, Synth. Met. 15 (1986) 169-174.
- [32] S. Hotta, S.D.D.V. Rughooputh, A.J. Heeger, F. Wudl, Macromol. 20 (1987) 212-215.
- [33] S. Hotta, M. Soga, N. Sonoda, Synth. Met. 26 (1988) 267-279.
- [34] S. Hotta, Synth. Met. 22 (1987) 103-113.
- [35] S. Hotta, S.D.D.V. Rughooputh, A.J. Heeger, Synth. Met. 22 (1987) 79-87.
- [36] S.D.D.V. Rughooputh, S. Hotta, A.J. Heeger, F. Wudl, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed 25 (1987) 1071-1078.

- [37] A.O. Patil, Y. Ikenoue, F. Wudl, A.J. Heeger, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 1858–1859.
- [38] P. Englebienne, M. Weiland, *Chem. Commun.* (1996) 1651–1652.
- [39] B.S. Kim, L. Chen, J.P. Gong, Y. Osada, *Macromol.* 32 (1999) 3964–3969.
- [40] M. Andersson, P.O. Ekeblad, T. Hjertberg, O. Wennerström, O. Inganäs, *Polym. Commun.* 32 (1991) 546–548.
- [41] S.D. Jung, D.H. Hwang, T. Zyung, W.H. Kim, K.G. Chittibabu, S.K. Tripathy, *Synth. Met.* 98 (1998) 107–111.
- [42] J.M. DeSimone, Z. Guan, C.S. Elsbernd, *Science*. 257 (1992) 945–947.
- [43] L. Li, K.E. Counts, S. Kurosawa, A.S. Teja, D.M. Collard, *Adv. Mater.* 16 (2004) 180–183.
- [44] Y. Gofer, J.G. Killian, H. Sarker, T.O. Poehler, P.C. Searson, *J. Electroanal. Chem.* 443 (1998) 103–115.
- [45] F. Garnier, G. Tourillon, J.Y. Barraud, H. Dexpert, *J. Mat. Sci.* 20 (1985) 2687–2694.
- [46] M. Shimomura, M. Kaga, N. Nakayama, S. Miyauchi, *Synth. Met.* 69 (1995) 313.
- [47] B. Pépin-Donat, B. Sixou, A. de Geyer, A. Viallat, L.W. Fah Hin, *J. Chim. Phys.* 95 (1998) 1225–1228.
- [48] L. Kreja, W. Czervinski, J. Kurzawa, M. Kurzawa, *Synth. Met.* 72 (1995) 153–158.
- [49] J. Li, K. Aoki, *J. Electroanal. Chem.* 453 (1998) 107–112.
- [50] E. Rebourt, B. Pépin-Donat, E. Dinh, M. Nechtschein, *J. Chim. Phys.* 92 (1995) 775–778.
- [51] B. Pépin-Donat, E. Rebourt, A. Viallat, *J. Chim. Phys.* 92 (1995) 779–782.
- [52] P. Buvat, P. Hourquebie, *Synthetic Metals* 101 (1999) 17–18.
- [53] F. Andreani, E. Salatelli, M. Lanzi, F. Bertinelli, A.M. Fichera, M. Gazzano, *Polymer* 41 (2000) 3147–3157.
- [54] C. Lee, K.J. Kim, S.B. Rhee, *Synth. Met.* 69 (1995) 295–296.
- [55] M. Kobashi, H. Takeuchi, *Synth. Met.* 101 (1999) 585–586.
- [56] M. Lemaire, R. Garreau, D. Delabouglise, J. Roncali, H.K. Yousoufi, F. Garnier, *New J. Chem.* 14 (1990) 359–364.
- [57] M. Leclerc, K. Faïd, *Handbook of Conducting Polymers* 2nd Ed. édité par

- T.A.Skotheim, R.L. Elsenbauer, J.R. Reynolds (1998) 225-258.
- [58] T. Yohannes, J.C. Carlberg, O. Inganäs, T. Solomon, *Synth. Met.* 88 (1997) 15-21.
- [59] L. Kreja, W. Czervinski, J. Kurzawa, M. Kurzawa, *Synth. Met.* 72 (1995) 153-158.
- [60] P. Buvat, P. Hourquebie, *Synth. Met.* 101 (1999) 17-18.
- [61] M. Biserni, A. Marinangeli, M. Mastragostin, *J. Electrochem. Soc., Electrochemical science and Technology*, 132 (1985) 1597.
- [62] M.A. Sato, S. Tanaka, K. kaeriyama, *Synth. Met.* 18 (1987) 229.
- [63] M.Leclerc, F.M. Diaz, G.Wegner, *Makromol. Chem.* 190 (1989) 3105-3116.
- [64] M.Aizawa, S.Watanabe, H.Shinohara, H.Shirakawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1985) 264-265
- [65] M.A. Sato, S. Tanaka, K. kaeriyama, *Synth. Met.* 14 (1987) 279.
- [66] A. Yassar, J. Roncalé, F. Garnier, *Macromolecules*, 22 (1989) 804.
- [67] F. Saldi, M. Lelaurain, D. Billaud, *J. Chim. Phys.* 89 (1992) 997.
- [68] F. Garnier, (Eds: Müllen, K.; Wegner, G.), Wiley-VCH, Weinheim, (1998) ISBN 3- 527-29438-4
- [69] M.G. Harrison, R.H. Friend, (Eds: Müllen, K.; Wegner, G.), Wiley-VCH, Weinheim, 1998. ISBN 3-527-29438-4.
- [70] A. Tsumura, H. Koezuka, T. Ando, *Appl. Phys. Lett.* 49 (1986) 1210-1212.
- [71] G. Horowitz, P. Delonnoy, *J. Chem. Phys.* 89(1992)1037.
- [72] H. Thienpont, G.L.J.A Rikken, E.W. Meijer, W. ten Hoeve, H. Wynberg, *Phys. Rev. Lett.* 17 (1990) 2141.
- [73] N.S. Sariciftci, L. Smilowitz, A.J. Heeger, F. Wudl, *Science*. 258 (1992) 1474-1476.
- [74] J-M. Nunzi, C. R. Physique. 3 (2002) 523-542.
- [75] S. Gunes, H. Neugebauer, N.S. Sariciftci, *Chem. Rev.* 107 (2007) 1324-1338
- [76] R.A.J. Janssen, J.C. Hummelen, N.S. Sariciftci, *MRS bulletin* 30 (2005) 33-36.
- [77] C. Brabec, V. Dyakonov, J. Parisi, N.S. Sariciftci, *Organic Photovoltaics*, Springer Series in Materials Science. 60 (2003).
- [78] P. Liu, X. Wang, Y. Zhang, X. Zhou, W. Deng, *Synth. Met.* 155 (2005) 565–568.
- [79] H.W. Heuer, R. Wehrmann, S. Kirchmeyer, *Adv. Funct. Mater.* 12 (2002) 89–94.
- [80] D.R. Rosseinsky, R.J. Mortimer, *Adv. Mater.* 13 (2001) 783–793.
- [81] C-X. Cai, H-X. Ju, H-Y. Chen, *Anal. Chim. Acta* 310 (1995) 145.
- [82] M.H. Pournaghi-Azar, H. Razmi-Nerbin, *J. Electroanal. Chem.* 456 (1998) 83.

- [83] A. Malinauskas, *Synth. Met.* 107 (1999) 75.
- [84] J. Shan, P.G. Pickup, *Electrochim. Acta.* 46 (2000) 119.
- [85] M. Hepel, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 124.
- [86] E. Barendrecht, A. Elzing, L.J.J. Janssen, A. van der Putten, W. Visscher, F. Vork, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* 8 (1987) 211.
- [87] C.S.C. Bose, K. Rajeshwar, *J. Electroanal. Chem.* 333 (1992) 235.
- [88] K. Bouzek, K-M. Mangold, K. Jüttner, *Electrochim. Acta.* 46 (2000) 661.
- [89] S. Holdcroft, L. Funt, *J. Electroanal. Chem.* 240 (1988) 89.
- [90] C.C. Chen, C.S.C. Bose, K. Rajeshwar, *J. Electroanal. Chem.* 350 (1993) 161.
- [91] J. Shan, P.G. Pickup, *Electrochim. Acta.* 46 (2000) 119.
- [92] S. Roth, *One Dimensional Metals.* Press Weinheim. (1995).
- [93] G. Kousik, S. Pitchumani, N.G. Renganathan, *Prog. Org. Coat.* 43 (2001) 286.
- [94] F. Beck, R. Michaelis, F. Schluten, B. Zinger, *Electrochim. Acta.* 39 (1994) 229.
- [95] D.W. DeBerry, *J. Electrochem. Soc.* 132 (1985) 1022.
- [96] M.C. Pham, P. Mourcel, P-C. Lacaze J-E. Dubois, *Bull. Soc. Chim.* A1393 (1985) 1169.
- [97] K. R. Prasad, N. Munichandraiah, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002)
- [98] T. Tüken, B. Yazici, M. Erbil, *Appl. Surf. Scien.* 239 (2005) 398.
- [99] A.F. Diaz, J. Crowley, J. Bargon, G.P. Gardini, J.B. Torrance, *J. Electroanal. Chem.* 121 (1981) 355.
- [100] U. Barsch, F. Beck, *Syn. Met.* 55 (1993) 1638.
- [101] S. Aeiyaeh, E.A. Bazzaoui, P.C. Lacaze, *J. Electroanal. Chem.* 434 (1997) 153.
- [102] U. Rammelt, P.T. Nguyen, W. Plieth, *Electrochim. Acta.* 46 (2001) 4251.
- [103] P. Zarras, N. Anderson, C. Webber, D.J. Irvin, A. Guenther, J.D. Stenger-Smith, *Radiation Physics and Chemistry.* 68 (2003) 387.
- [104] T.L. Stott, M.O. Wolf, *Coord. Chem. Rev.* 246 (2003) 89-101
- [105] I. Manners, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA, April 2004.
- [106] S.J. Higgins, *Chem. Soc. Rev.* 26 (1997) 247-257.
- [107] G. Bidan, A. Deronzier J.C. Moutet, *Nouv. J. Chim.* 8 (1984) 501.
- [108] A. Deronzier, J.C. Moutet, *Coord. Chem. Rev.* 147 (1996) 339-371.
- [109] G. Bidan, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 735.
- [110] G. Bidan, M. Guglielmi, *Synth. Met.* 15 (1986) 49-58.
- [111] A.P. Kozikowski, X.M. Cheng, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 3239 -3240.
- [112] J.P. Collin, J.P. Sauvage, *Chem. Commun.* 1 (1987)1075.

- [113] F. Bedioui, J. Devynck, C. Bied-Charreton, *Acc. Chem. Res.* 28 (1995) 30.
- [114] M.O. Wolf, M.S. Wrighton, *Chem. Mater.* 6 (1994) 1526.
- [115] D.T. McQuade, A.E. Pullen, T.M. Swager, *Chem. Rev.* 100 (2000) 2537-2574.
- [116] P.G. Pickup, *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 1641-1653.
- [117] S. Panozzo, F. Lafolet, L. Trouillet, J-C. Vial, S. Guillerez, *Synth. Met.* 142 (2004) 201-206.
- [118] S.S. Zhu, T.M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 12568-12577.
- [119] S.S. Zhu, T.M. Swager, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* 8 (1996) 497- 500.
- [120] S.S. Zhu, R.P. Kingsborough, T.M. Swager, *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 2123- 2131.
- [121] J.L. Reddinger, J.R. Reynolds, *Chem. Mater.* 10 (1998) 896.
- [122] R.P. Kingsborough, T.M. Swager, *Chem. Mater.* 12 (2000) 872-874.
- [123] J.M. Kern, J.P. Sauvage, G. Bidan, B. Divisia-blohorn, *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.* 4 (2003) 3470-347.
- [124] T. Yamamoto, T. Maruyama, Z.H. Zhou, T. Ito, T. Fukuda, Y. Yoneda, F. Begum, T. Ikeda, S. Sasaki, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 4832.
- [125] J.L. Reddinger, J.R. Reynolds, *Macromol.* 30 (1997) 673.
- [126] P. Audebert, P. Capdevielle, M. Maumy, *Synth. Met.* 43 (1991) 3049-3052.
- [127] P. Audebert, P. Capdevielle, M. Maumy, *New J. Chem.* 15 (1991) 235-237.
- [128] P. Audebert, P. Capdevielle, M. Maumy, *New J. Chem.* 16 (1992) 697-703.
- [129] P. Audebert, P. Hapiot, P. Capdevielle, M. Maumy, *J. Electroanal. Chem.* 338 (1992) 269-278.
- [130] C. Pozo-Gonzalo, R. Berridge, P. J. Skabara, E. Cerrada, M. Laguna, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, *Chem. Commun.* (2002) 2408-2409.
- [131] C.L. Kean, D.O. Miller, P.G. Pickup, *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 2949.
- [132] S. Kelch, M. Rehahn, *Macromol.* 30 (1997) 6185-6193.
- [133] S. Kelch, M. Rehahn, *Macromol.* 32 (1999) 5818.
- [134] J. Hjelm, E.C. Constable, E. Figgemeier, A. Hagfeldt, R. Handel, C.E. Housecroft, E. Mukhtar, E. Schoeld, *Chem. Commun.* (2002) 284-85.
- [135] J. Hjelm, R.W. Handel, A. Hagfeldt, E.C. Constable, C.E. Housecroft, R.J. Forster, *Electrochem. Commun.* 6 (2004) 193-200.
- [136] P.H. Aubert, P. Audebert, P. Capdevielle, M. Maumy, M. Roche, *New J. Chem.* 23 (1999) 297-301.
- [137] J. marc Kern, J.P. Sauvage, G. Bidan, B. Divisia-blohorn, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 41 (2003) 3470-3477.

- [138] J. Roncali, C. Thobie-Gautiera, H. Brisseta, J.F. Favarta, A. Guyb, J. Electroanal. Chem. 381 (1995).
- [139] J. Roncali, Chem. Rev. 97 (1997) 173-205.

Chapitre II

METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISEES

Chapitre II

1. SOLVANT ET REACTIFS

1.1. Solvant et électrolyte support

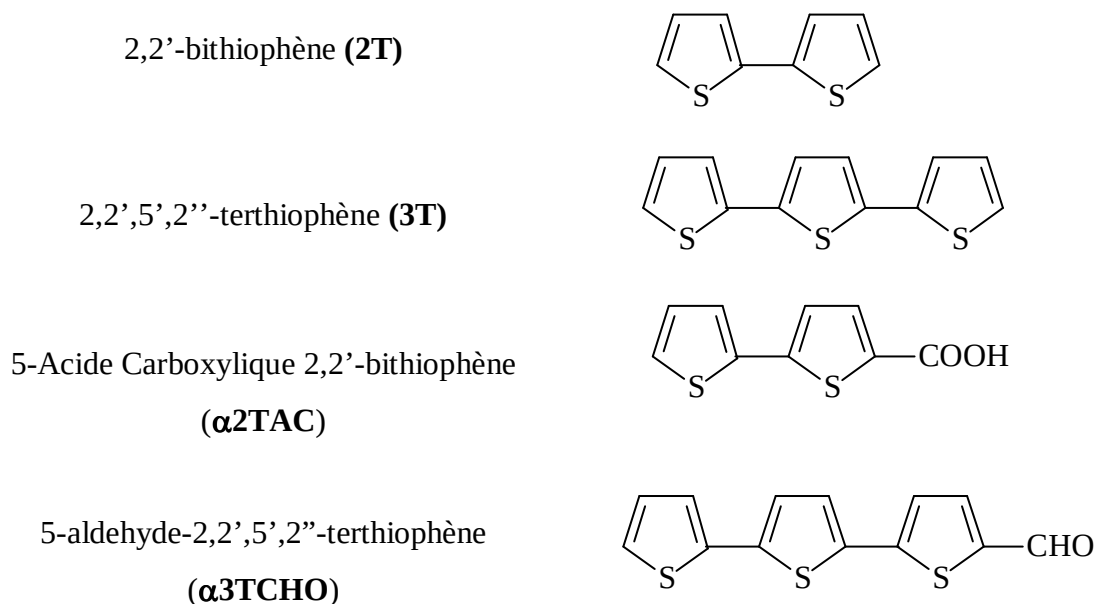
Les solvants (Prolabo) utilisés sont l'acétonitrile (CH_3CN), le méthanol (CH_3OH), l'éthanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), le diméthyl sulfoxyde DMSO et l'eau distillée. Les électrolytes support sont le perchlorate de lithium (LiClO_4) et le tetrabutylamonium perchlorate (TBAP).

1.2. Sels dopants

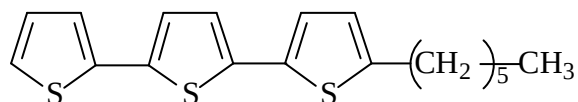
Les dopants utilisés sont le chlorure de cuivre (CuCl_2), le chlorure de cobalt (CoCl_2) et le nitrate d'argent (AgNO_3); produits commerciaux (*Fluka*) utilisés sans traitement préalable.

1.3. Différents monomères utilisés

Les différents monomères oligothiophènes utilisés sont donnés dans le schéma1:



5-hexyle-2,2',5',2''-terthiophène
(α Hex3T)



(2,6-dicarboxylate-pyridine)-2,2'bithiophène
(α P(AC)₂2T)

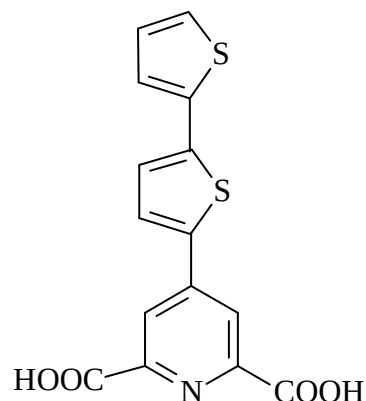


Schéma II-1. Structures chimiques des oligothiophènes étudiés

Les réactifs chimiques (schéma 1) (Aldrich et Acros) sont des produits commerciaux d'une grande pureté et qui ne nécessitent pas de purification supplémentaire avant de procéder à l'électropolymérisation, à l'exception du 5-aldehyde-2,2',5',2''-terthiophène, 5-hexyle-2,2',5',2''-terthiophène, et le (2,6-dicarboxylate-pyridine)-2,2'bithiophène qui, eux, ont été synthétisés.

2. SYNTHÈSE DES OLIGOTHIOPENES

2.1. 5-aldehyde-2,2',5',2''-terthiophène et 5-hexyle-2,2',5',2''-terthiophène : Ces deux composés ont été préparés chimiquement [1], selon la méthode décrite par A.M. Eacherin *et al.* [2-4].

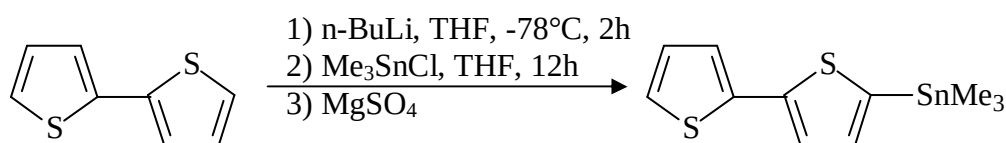
2.2. (2,6-dicarboxylate-pyridine)-2,2'bithiophène

Le (2,6-dicarboxylate-pyridine)-2,2'bithiophène est préparé chimiquement après une synthèse préalable de:

2.2.1. 2,2'-Bithiophene: le bithiophène est préparé selon le protocole expérimental décrit par Kirsch *et al* [5].

2.2.2. 2-(Trimethylstannyl)-2,2'-bithiophene

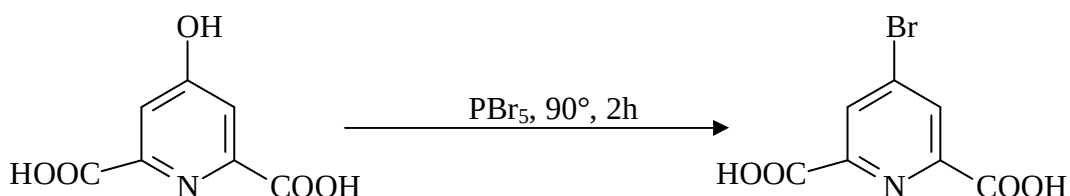
A -78°C, le n-BuLi (2,5 M dans l'hexane, 4,0 ml, 10 mmol) a été ajouté goutte-à-goutte à une solution du bithiophene (1,66 g, 10 mmol) dans le THF anhydre (20 ml). Après agitation du mélange durant 2h à température ambiante, une solution du chlorure de triméthylether (2,81 g, 10 mmol) dans le THF (20 ml) est ajouté à -78 °C. Le mélange réactionnel est a nouveau agité durant 12h à température ambiante. Ensuite, le solvant est éliminé sous vide et le mélange réactionnel est dilué à l'eau (200 ml). L'hexane (3 × 75 ml), a été utilisé pour l'extraction de la phase organique. Après séchage sur sulfate de magnésium anhydre, et élimination du solvant, un produit avec un rendement de 70% est isolé. Ce dernier est utilisé sans purification préalable dans l'étape suivante [6].



2.2.3. Diethyl-4-bromo-2,6-pyridinedicarboxylate

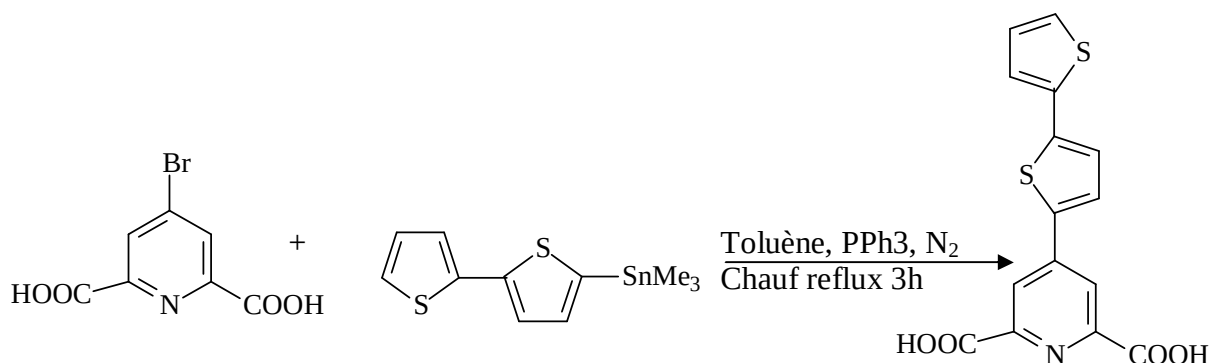
Un mélange d'acide chelidamique monohydrate (3,16 g, 15,7 mmol) et du pentabromide de phosphore (31,5 g, 75 mmol) est chauffé à 90° C, jusqu'à fusion et ébullition du solide. Ce mélange est agité à cette température durant 2h. Une fois, que la solution est refroidie, 23 ml de chloroforme sont ajoutés et la solution qui sera ensuite filtrée. Le précipité est refroidi dans un bain de glace et par la suite 125 ml d'éthanol sont ajoutés. Après élimination du solvant et purification de produit par chromatographie sur gel de silice en utilisant le mélange Pentane/Acétate d'éthyle (6/4) comme éluant., Des cristaux blancs ont été obtenus (2,2 g, 46 %) [7].

RMN (CDCl₃): δ_H: 8.41 (s, 2H, ArH), 4.46 (q, 4 H, J₃ = 7.1 Hz), 1.43 (t, 6 H, J = 7.1 Hz)
 δ_C 163.7 (C=O), 149.5 (NCC=O), 134.9 (BrCCHC), 131.1 (OCH₂CH₃), 62.7 (BrC), 14.2 (OCH₂CH₃).



2.2.4. L'acide (2,6-dicarboxylate-pyridine)-2,2'bithiophène

2-(Trimethylstannyl)- 2,2'-bithiophene (1,8 g, 5 mmol) dans 10 ml de toluène anhydre a été ajouté à un mélange de Diethyl-4-bromo-2,6-pyridinedicarboxylate (0,96 g, 3 mmol) et de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0,29 g, 5% mmol) dans le toluène anhydre (10 ml) sous une atmosphère de N_2 . Le mélange réactionnel a été chauffé à reflux durant 3h. Le toluène est ensuite éliminé par évaporation. Après ajout de 50 ml du CHCl_3 au mélange réactionnel, la solution est filtrée et le CHCl_3 est éliminé par évaporation. Enfin, le produit est obtenu par cristallisation dans l'éther diéthylique sous forme de poudre brune avec un rendement de 87 %.



3. SYNTHÈSE DES COMPLEXES

Un complexe est un édifice de plusieurs atomes ou molécules, autour d'un cation métallique autour duquel sont liés des ligands. Ces derniers sont des molécules possédant un ou plusieurs doublets d'électrons libres, pour pouvoir se lier au cation central. Les ligands peuvent être des atomes ou molécules, neutres ou chargés.

3.1. Synthèse de complexe α 2TAC-Cu

Le complexe a été préparé selon le procédé décrit dans la littérature [8]. 0,39 mmol (50 mg) du 2,2'-bithiophene carboxylique acide sont dissous dans 0,8 ml du méthanol puis 0,39 mmol (15,6 mg) de NaOH sont ajoutés. Après 30 mn d'agitation 0,195 mmol (26,1 mg) de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans 0,5 ml du méthanol sont ajoutés goutte à goutte à la solution. Le mélange réactionnel est ensuite agité durant 30 minutes. La formation du complexe s'accompagne d'un changement de couleur du jaune clair vers le vert. Le précipité est séparé par filtration, lavé avec du méthanol plusieurs fois, et séché sous vide.

FT-IR (KBr) cm^{-1} : $\nu_{\text{O-H}} = 3358$, $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$: 1552, $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$: 1413, $\nu(\text{C=C})$ 1514-1459, $\nu_{\text{s}}(\text{C-S})$: 813, $\nu_{\text{as}}(\text{C-S})$: 777. $\lambda_{\text{max}} = 336 \text{ nm}$

3.2. Synthèse de complexe α 2TAC-Ag

Le complexe 2TAC-Ag est synthétisé selon la même méthode que celle utilisée pour le complexe précédent du cuivre: du 2-bithiophene carboxylique acide (0,238 mmol, 50 mg)/ méthanol (0,8 ml), NaOH (0,238 mmol, 9,52 mg), (0,119 mmol, 20,2 mg) d' AgNO_3 . En raison de la non solubilité d' AgNO_3 dans le méthanol, la réaction est réalisée dans un mélange des solvants méthanol / eau (0,4 ml).

FT-IR (KBr) cm^{-1} : $\nu(\text{O-H})$: 3463, $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$: 1554- 1509, $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$: 1457- 1377, $\nu(\text{C=C})$ 1514-1459, $\nu_{\text{s}}(\text{C-S})$: 801, $\nu_{\text{as}}(\text{C-S})$: 769. $\lambda_{\text{max}} = 321 \text{ nm}$.

3.3. Synthèse de complexe de $\alpha\text{P(AC)}_2\text{T-Cu}$

L'acide (2,6-dicarboxylate-pyridine)-2,2'bithiophène (0,5 mmol, 166 mg), méthanol (1 ml), NaOH (1 mmol, 40 mg), CuCl_2 (0,25 mmol, 42,5 mg), MeOH (0,75 ml). Le complexe obtenu a une couleur jaune foncée.

FT-IR (KBr) cm^{-1} : $\nu(\text{O-H})$: 3463, $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$: 1652, $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$: 1461-1431 vs, $\nu(\text{CN})$: 1608 vs, $\nu_{\text{s}}(\text{C-S})$: 805 vs, $\nu_{\text{as}}(\text{C-S})$: 792. $\lambda_{\text{max}} = 389 \text{ nm}$

3.4. Synthèse de complexe de $\alpha P(AC)_2 2T-Ag$

L'acide **(2,6-dicarboxylate-pyridine)-2,2'bithiophène** (0,15 mmol ; 50 mg), MeOH (0,8 ml), NaOH (150 μ l; 2N), (0,15 mmol; 25,5 mg) AgNO₃, MeOH (0,75ml + 2 gouttes d'eau).

FT-IR (KBr) cm^{-1} : ν (O-H), = 3500–3000 vs, ν_{as} (COO): 1584 vs, ν_s (COO): 1431-1349, ν_s (C-S): 799, ν_{as} (C-S): 744. λ_{max} = 321 nm.

4. CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE

Toutes les électrosynthèses et les analyses électrochimiques ont été effectuées avec un potentiostat/galvanostat de type *EG&G Princeton Applied Research modele 273* en mode potentiostat et à température ambiante (25°C). Toutes les expériences sont pilotées par un PC utilisant un logiciel Chem.

4.1. Cellule électrochimique

L'électropolymérisation et l'analyse des propriétés électrochimiques des films de d'oligo et poly(oligothiophène) obtenus sur des électrodes ont été effectués en utilisant ces dernières comme électrodes de travail dans une cellule électrochimique.

La cellule électrochimique (figure 1) est constituée d'un montage classique à trois électrodes, la géométrie de la cellule de synthèse a été optimisée pour pouvoir travailler avec des volumes allant de 2 à 10 ml.

L'électrode de travail utilisée est un disque de platine de 2 mm de diamètre, ou une électrode modifiée par le polymère organique conducteur obtenu lors de l'électropolymérisation du monomère. Avant toute électrosynthèse, l'électrode (un disque ou plaque de platine, lame d'ITO (oxyde d'étain et d'indium déposé sur verre) est polie préalablement sur un tissu spécial recouvert d'une pâte diamantée de granulométrie 1 μ m, puis, rincée, successivement avec les solvants organiques: éthanol, acétone et acétonitrile. L'électrode auxiliaire est un fil de platine ou une grille en acier inox d'une grande surface. L'électrode de référence utilisée dans tout ce travail est au calomel saturée, Cette électrode est isolée de la solution d'étude par un verre fritté.

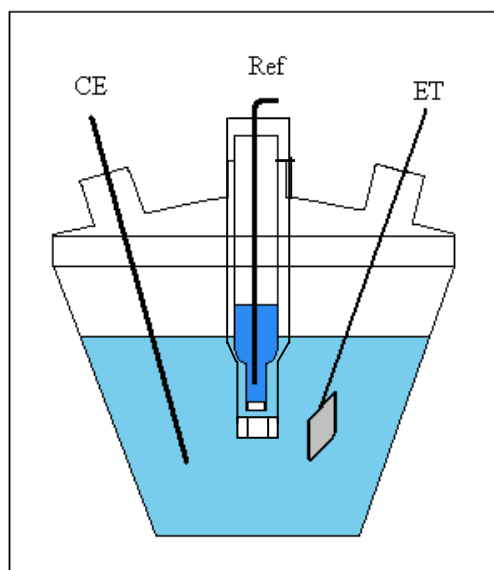


Figure II-1. Représentation schématique d'une cellule électrochimique pour la synthèse de polyoligothiophènes

4.2. Préparation d'une électrode modifiée

La préparation d'une électrode modifiée par un film d'oligothiophène; ou de polyoligothiophène est obtenue à partir du monomère d'oligothiophène dissous dans une solution de l'acétonitrile. Cette électrode modifiée par le film est ensuite immergée dans une solution de cuivre (II).

Le film de polymère ou du dimère a été déposé sur l'électrode par électropolymerisation effectué par cyclage entre 0V et 1,6V/ECS, à partir du monomère correspondant (10^{-2} M) dissous dans un système solvant/électrolyte support $\text{CH}_3\text{CN/TBAP}$ (0,1 M). L'électrode modifiée ainsi obtenue est lavée avec l'acétonitrile pour éliminer l'excès de monomère. Le complexe polyoligothiophenes-Cu(II) a été obtenu en immergeant l'électrode modifiée dans une solution de CuCl_2 (10^{-2} M) pour une période de 10 min. Cette dernière est ensuite lavée avec de l'eau distillée.

4.3. Applications des électrodes

4.3.1. Electrocatalyse

L'utilisation des électrodes, modifiées par les films après leur complexation avec les particules métalliques, a été appliquée à l'oxydation électrocatalytique de l'acide ascorbique (AA) dans la solution tampon de phosphate (0,2 M, pH = 7). Cette solution a été préparée par la dissolution d'une pastille de 10 g de $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans 200 ml de l'eau distillée, contenant ($5,10^{-3}$ M) d'AA.

4.2.2. Corrosion des aciers

Le test de la protection des poly-oligothiophènes (P3T) contre la corrosion est effectué sur des aciers inox de types: A304 (%:C: 0,08; Si: 0,75; Mn: 2,00; P: 0,045, S: 0,030, Cr: 18, NI: 8,00) et A 316 (%: C: 0,08; Si: 0,75; Mn: 2,00; P: 0,045; S: 0,030; Cr: 16, NI: 10,0; Mo: 2,00); dans des solution d'acide sulfurique (0,5 M) et de chlorure de sodium (3%) considérée comme une solution marine.

5. TECHNIQUES D'ANALYSE ELECTROCHIMIQUE

5.1. Voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique, plus communément appelée voltamétrie cyclique (VC), est une des méthodes électrochimiques les plus efficaces pour la caractérisation des réactions de transfert de charges. Elle consiste à imposer une rampe linéaire en potentiel avec une vitesse de balayage positive ou négative, et à enregistrer l'intensité du courant. Le montage utilisé est généralement un montage à trois électrodes.

5.1.1. Principe de la voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique est la mesure des variations du courant en fonction de la tension appliquée à l'électrode de travail (figure 2a). Les courbes obtenues sont caractéristiques de la solution électrolytique contenue dans cette cellule électrochimique. Elle peut donc être utilisée à des fins d'analyses pour déterminer:

- La nature et la concentration des espèces oxydables aux réductibles présentes.
- Le coefficient de diffusion et la surface spécifique du matériau conducteur.
- Mesure des paramètres cinétiques, et ce lorsqu'une réaction chimique se trouve couplée à une réaction électrochimique [9].

Les principales grandeurs d'un voltampérogramme cyclique (figure 2b) sont :

I_{pa} , I_{pc} : courants de pics anodique et cathodique.

E_{pa} , E_{pc} : potentiels de pics anodique et cathodique.

$E_{pa/2}$, $E_{pc/2}$: potentiels à mi-hauteur des pics anodique et cathodique.

ΔE_p : différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc} .

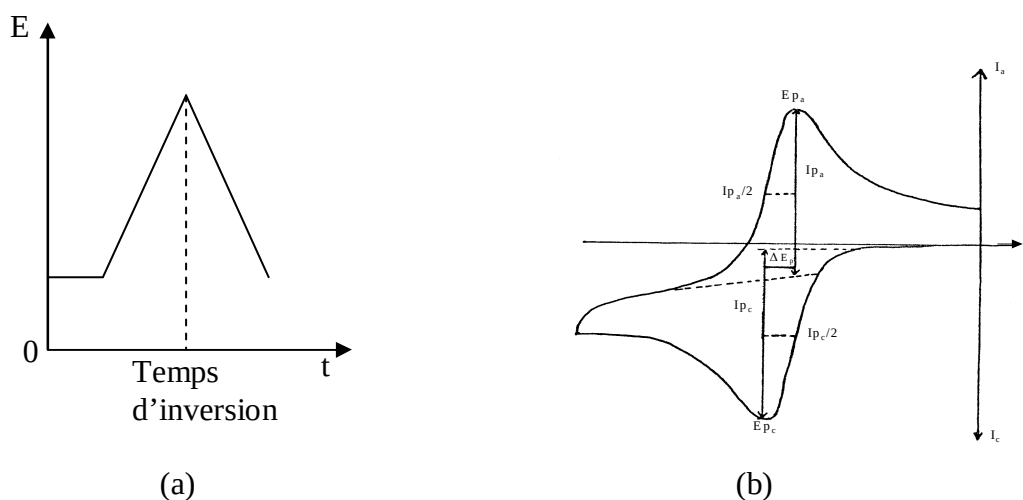


Figure II-2. Balayage cyclique de potentiel (a) et Allure d'un voltampérogramme cyclique et ses principales grandeurs (b)

5.1.2. Courants et potentiels des pics dans des systèmes électrochimiques

1) Lors d'une cinétique de transfert électronique rapide (réversible) comparée à celle de diffusion du réactif, le courant de pic est donné par l'expression suivante :

$$I_p = (2,69 \cdot 10^5) A n^{3/2} D_{ox}^{1/2} C_{ox} v^{1/2}$$

et le potentiel de pic est donné par l'expression :

$$E_p = E_{1/2} - 0,029/n$$

Un mécanisme réversible est caractérisé par un écart $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = 60 \text{ mV}$.

Et un rapport des courants, anodique et cathodique : I_{pa}/I_{pc} égal à 1.

2) Dans le cas de la cinétique de transfert électronique semi rapide, le courant est donné par la relation:

$$I_p = (2,69.10^5) A n^{3/2} D_{ox}^{1/2} C_{ox} v^{1/2} K_s$$

3) Quand la cinétique de transfert électronique est lente (irréversible), l'expression du courant devient :

$$I_p = (2,99.10^5) A n(\alpha n_a)^{1/2} D_{ox}^{1/2} C_{ox} v^{1/2}$$

Où :

D_{ox} : coefficient de diffusion de l'espèce réactive (cm^2/s)

C : concentration de l'espèce électroactive au sein de l'électrolyte ($mole/cm^3$)

n : nombre total d'électrons échangés

v : vitesse de balayage de potentiel (V/s)

A : surface de l'électrode (cm^2)

I_p : intensité du courant du pic (A)

α : coefficient de transfert de charge

K_s : constante de vitesse.

5.1.3. *Avantage de la méthode*

Parmi les avantages de la voltampérométrie cyclique, nous pouvons citer; l'analyse des solutions et la détermination des conditions d'oxydation ou, de réduction électrochimique, l'étude de la ré-oxydation des produits formés à l'électrode, et la rapidité de la mesure.

5.2. Spectroscopie d'impédance

La méthode d'impédance est une des puissantes techniques utilisées dans le domaine de l'électrochimie et des matériaux, elle donne des renseignements sur les propriétés de transport de charge au sein des matériaux et des phénomènes électrochimiques se produisant aux interfaces électrode-solution.

5.2.1. *Principe de la méthode*

La méthode consiste à introduire une perturbation au moyen d'un signal alternatif (sinusoïdal) de faible amplitude (quelque millivolt) et étudier la façon dont le système

électrochimique répond à cette perturbation de l'état stationnaire. Le signal d'entrée est donné par la relation suivante:

$$e = E \sin x$$

Le signal de sortie (ou la réponse) est donné par: $I = I \sin(ax + \phi)$

Le rapport entre le signal de sortie et celui d'entrée transformée dans le plan de Laplace, définit la fonction de transfert qui est l'impédance, donnée par l'équation:

$$I = \frac{e}{i}$$

Cette impédance est une grandeur complexe pouvant être représentée dans le plan complexe par ses composants imaginaires (-Im) en fonction de réelle (Re),

Cette impédance est donnée par:

$$Z = \text{Re}(Z) - j\text{Im}(Z), \text{ notée aussi } Z = R - jX$$

Les valeurs physiques recherchées sont: la fréquence, le déphasage et le module Z comme nous l'avons récapitulé.

Le module de l'impédance est la longueur du vecteur donné par:

$$|Z| = (\text{Re}^2(Z) + \text{Im}^2(Z))^{1/2}$$

L'angle (déphasage) entre l'axe des X et le vecteur définit la phase π sont donnés par:

$$\tan \phi = \text{Im}(Z) / \text{Re}(Z) \quad \text{et} \quad \tan \phi = X / R$$

5.2.2. Circuit de Randles

L'analyse du comportement électrochimique par les méthodes d'impédances consiste à modéliser la cellule électrochimique par un circuit électrique équivalent. Différents modèles ont été proposés [10, 11], ces circuits sont des modifications de circuit équivalent classiques de Randles qui est le prototype de circuit équivalent pour les systèmes électrochimiques.

En prenant en considération la capacité de la double couche C_{dl} , on est conduit au circuit équivalent de Randles (figure 3a) où l'impédance faradique Z_f du circuit est remplacée par la résistance de transfert R_t en série avec l'impédance de Warburg. On peut

montrer que la partie haute fréquence du diagramme d'impédance est un demi-cercle similaire à celui qui est obtenu dans le cas d'un circuit RC parallèle ou série et la partie basse fréquence est une impédance de Warburg. Comme le montre la figure 3b, l'extrapolation de la droite à 45° représentant l'impédance de Warburg dans le plan complexe, coupe l'axe réel pour :

$$R_0 = R_e + R_t - R_t^2 \cdot \lambda^2 \cdot C_{dl}$$

Différentes formes peuvent être obtenues pour le diagramme d'impédance dépendant des valeurs relatives des paramètres de charges et de diffusion. De ce fait, l'obtention des grandeurs électrochimique par simple extrapolation de la droite à 45° peut être difficile.

Ce circuit comprend une résistance de l'électrolyte (R_e), une impédance faradique caractérisée par une résistance de transfert de charge (R_t) et une impédance de diffusion (impédance de Warburg, Z_w) parallèle avec une capacité à double couche (C_{dl}) [10,11].

Ainsi, la méthode d'impédance consiste en la caractérisation complète de l'interface et permet l'identification des processus qui se déroule à une interface électrochimique. Cette méthode peut être d'une grande précision, et elle est fréquemment utilisée pour la détermination des paramètres du transfert de charge et les études de la structure de la double couche [9].

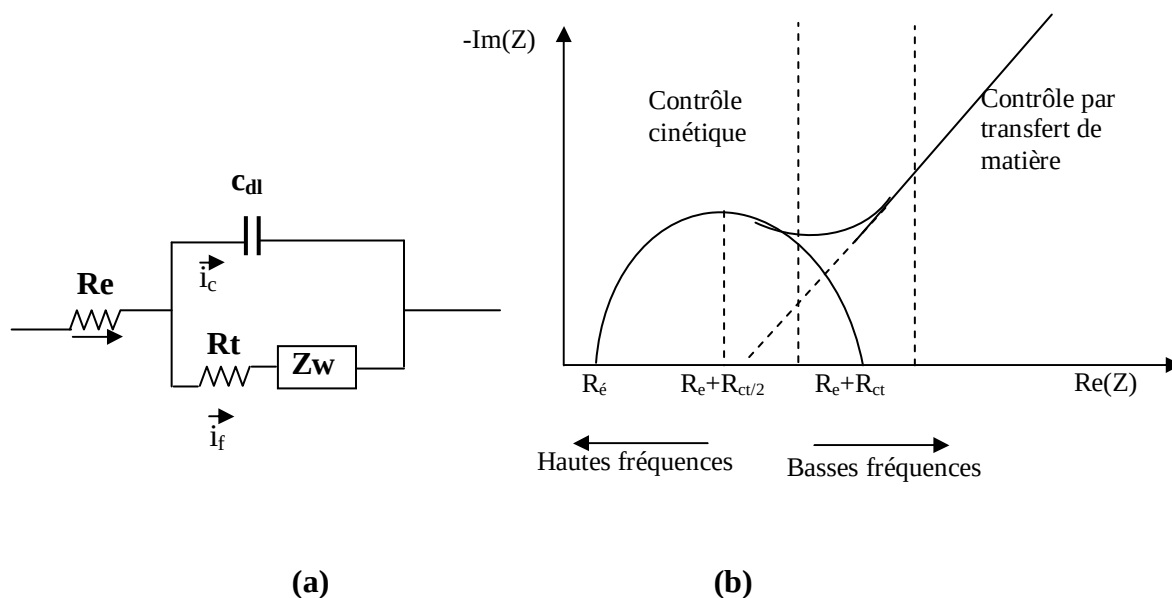


Figure II-3. Circuit équivalent de Randles (a).
Circuit équivalent d'une cellule électrochimique (b).

5.2.3. Avantages de la méthode

Cette méthode présente de nombreux avantages par rapport aux autres méthodes électrochimiques, parmi les plus importants, on peut citer la possibilité d'effectuer des mesures expérimentales de grande précision car la réponse peut être moyennée sur une longue période de temps. Au moyen de cette méthode, on peut aussi identifier aisément, à partir de la réponse du système, les contributions liées à l'électrolyte et celles liées à l'électrode. Les avantages de la spectroscopie d'impédance ouvrent aussi un champ d'application vaste, tel que: la mesure de la conductivité des électrolytes (dans les liquides ou dans les matériaux solides) et l'étude de la cinétique des réactions électrochimiques aux électrodes (application dans le domaine de la corrosion, des batteries,...etc.).

5.2.4. Appareillage et conditions expérimentales

Les mesures de la spectroscopie d'impédance ont été réalisées en utilisant un potentiostat (*Voltalab 40*) couplé avec un microordinateur équipé d'un logiciel voltamaster. Les diagrammes ont été enregistrés sur une gamme de fréquences (100 kHz - 100 mHz) et avec une amplitude de 5 mV. Toutes les expériences ont été effectuées à une température ambiante.

6. Techniques spectroscopiques

6.1. Spectroscopie IR

6.1.1. Théorie et principe

La spectrométrie infrarouge recouvre plusieurs méthodes d'identification et de dosage non destructives basées sur l'absorption (ou la réflexion) par l'échantillon du rayonnement électromagnétique de longueur d'onde comprise entre 1 et 1000 μm . La partie la plus riche en information et la plus accessible expérimentalement est celle du moyen infrarouge (2,5 – 25 μm). Les absorptions dans ce domaine constituent une signature des composés examinés et permettent de déduire des particularités de structure.

Dans la gamme de longueur d'onde citée plus haut, le rayonnement électromagnétique interagit avec les niveaux d'énergie des molécules; il induit, à la

résonance, des transitions entre niveaux de vibrations. On peut en déduire des informations sur la nature des liaisons chimiques présentes dans un composé. Chaque type de liaison (*e.g.* C=C ; C=O ; C-O) présente une absorption du rayonnement électromagnétique dans une bande de longueur d'onde relativement étroite. Cette dernière peut être légèrement modifiée par l'environnement de la liaison. La spectrométrie infrarouge est donc une méthode d'identification. Elle est aussi employée comme méthode de dosage lorsque l'analyse quantitative est possible.

La spectrométrie infrarouge conduit à un document de base appelé spectre infrarouge. Celui-ci représente graphiquement, en fonction de la longueur d'onde, le rapport en chaque point des intensités transmises, avec et sans échantillon. Ce rapport, appelé transmittance T , peut être remplacé par l'absorbance, $A = \log (1/T)$, paramètre directement exploitable en analyse quantitative. Dans le domaine du moyen infrarouge, il est d'usage d'exprimer les longueurs d'ondes sous forme de nombres d'ondes (cm^{-1}). La longueur d'onde et le nombre d'onde sont liés par la formule:

$$\nu(\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{\lambda(\text{cm})}$$

Ce qui implique:

$$E = \frac{hc}{\lambda} = hc \nu$$

Où ν , nombre d'onde,

λ , la longueur d'onde (nm),

c , la vitesse de la lumière (cm.s^{-1})

h , la constante de Planck (J.s)

L'échelle du spectre, linéaire en cm^{-1} , donc linéaire en énergie, est présentée de telle sorte que les grandes longueurs d'onde, qui correspondent aux faibles énergies, soient situées à droite du graphique.

6.1.2. Application de la spectroscopie Infra rouge

Les bandes d'absorption des fonctions étaient relativement fixées du fait que la constante de raideur d'une liaison est peu modifiée par son environnement. Il est donc normal que la spectrométrie infrarouge serve en premier lieu à l'analyse fonctionnelle des composés. Par exemple, toutes les cétones ont dans leur spectre, une bande intense entre

1760 et 1650 cm^{-1} de même que les aldéhydes et les esters. Cette bande a été évidemment attribuée au groupe $\text{C}=\text{O}$.

Les domaines ont été progressivement précisés:

- 1725 - 1705 cm^{-1} cétones saturées;
- 1685 - 1665 cm^{-1} cétones insaturées.

On peut consulter les tableaux pour connaître les bandes d'absorption des principales liaisons et fonctions de différents composés.

6.1.4 Appareillage et conditions expérimentales

Les spectres infrarouges des complexes et de leurs précurseurs ont été effectués sur des pastilles en KBr dans une étendue de fréquence de 4000 à 400 cm^{-1} , on utilisant un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier de marque Magna 860 - Nicolet.

6.2. Spectroscopie Raman

Spectroscopie Raman est utilisée pour une analyse qualitative et quantitative des matériaux. La caractérisation exacte de radiation Raman dépend de la composition chimique de l'échantillon et chaque composé possède un spectre spécifique.

6.2.1. Principe de l'effet Raman

La spectroscopie Raman est une technique complémentaire à l'infrarouge. Elles sont basées sur la même origine physique: la vibration des liaisons entre atomes d'une molécule qui correspond à des transitions permises entre les différents niveaux d'énergie vibrationnelle. La nature différente des deux processus d'interaction à l'origine de l'effet Raman et de l'infrarouge (absorption, réflexion ou émission) font que certaines vibrations seront seulement actives en infrarouge et d'autres seulement actives en Raman, d'autres le seront pour les deux ou ni l'une ni l'autre. Par conséquent, pour construire une image vibrationnelle complète d'une molécule il faut utiliser les deux techniques.

La spectroscopie Raman sera plus efficace pour détecter les changements de polarisation (lors de la vibration) des squelettes homo ou hétéronucléaires facilitant ainsi la détection des changements de conformation par exemple dans le cas des polymères avec un squelette C-C carboné (alors que la spectroscopie infrarouge qui demande une variation

de moment dipolaire au cours de la vibration sera plus utile lorsqu'on étudie les substituants polaires).

Le mode opératoire demande des puissances laser faibles, comprises entre 2 mW et 50 μ W au niveau de l'échantillon. Le temps d'obtention d'un spectre est très variable, de quelques secondes pour les très bons diffuseurs Raman, jusqu'à une heure.

6.2.2. Echantillon

Cette analyse peut être effectuée sur tous les états physiques de la matière et ne demande aucune préparation particulière de l'échantillon. Elle peut donc s'appliquer sur des composés cristallisés ou amorphes, minéraux ou organiques. Mais ces derniers, sont généralement de mauvais diffuseurs Raman, plus difficiles à étudier. Si plusieurs composés y sont présents, le spectre obtenu est la somme des spectres de chacun des produits. Comme toute observation visuelle, l'étude par spectrométrie Raman n'altère pas l'échantillon.

6.2.3. Avantages et inconvénients de la spectroscopie Raman

Parmi les avantages de la spectroscopie Raman on peut citer: l'échantillon ne nécessite pas de préparation avant analyse. L'analyse est non destructive. L'étude de solutions aqueuses est possible et la cellule liquide en verre est utilisable. La résolution spatiale est meilleure en microscopie (1 à 5 μ m suivant λ du laser utilisée).

Les inconvénients de la méthode sont :

- Echantillon fluorescent (même si excitation dans le proche infrarouge) effet Raman masqué.
- Echantillon devrait avoir au moins une épaisseur de 100 μ m.
- Bibliothèque de spectres encore très incomplète.
- Analyse quantitative s'effectue avec précaution.
- Sensibilité moins bonne qu'en infrarouge.

6.2.4. Appareillage et conditions expérimentales

Les spectres Raman ont été enregistrés à la température de la pièce, en utilisant un appareil *DILOR XY* multichannel équipée d'un détecteur *CCD 1024 x 256 pixels JOBIN YVON*. Un microscope est utilisé pour focaliser l'excitation de rayon laser, en utilisant un laser d'Ar ionisé pour exciter l'échantillon avec une longueur d'onde d'excitation de 514,5

nm ou un laser He-Ne avec une longueur d'onde d'excitation de 632 nm, avec une intensité de laser de 80 mW pour collecter le signal Raman dans une direction rétrodiffusée.

6.3. Spectroscopie UV-Visible

6.3.1. Principe de la spectroscopie d'absorption électronique

Les spectres enregistrés dans le visible et l'ultraviolet des molécules organiques sont des spectres d'absorption. On les obtient à l'aide d'un spectrophotomètre qui compare, pour chaque longueur d'onde, l'énergie transmise à l'énergie incidente.

Lorsqu'une molécule est irradiée par de la lumière visible ou ultraviolette, elle peut subir une transition électronique au cours de laquelle un électron est excité et monte, de l'orbitale qu'il occupe dans l'état fondamental jusqu'à une orbitale de plus haute énergie, grâce au quantum énergétique absorbé. La fréquence de la radiation absorbée correspond à la différence énergétique $\Delta E = h\nu = hc/\lambda$ entre les deux orbitales concernées [12].

Où ν , la fréquence (Hz),

L'intensité d'une bande donnée est exprimée en général en fonction du coefficient d'extinction molaire ϵ donnée par la loi de Beer-Lambert:

$$A = \log (I_0/I) = \epsilon Cl$$

Où : I_0 , l'intensité lumineuse incidente. I , l'intensité lumineuse transmise.

C , la concentration molaire. A , densité optique.

l , la longueur en (cm) de la solution traversée.

6.3.2. Différentes types de transitions électroniques

La transition électronique $\pi-\pi^*$ met en jeu l'excitation d'un électron d'une orbitale π à une autre orbitale d'énergie plus élevée, les autres transition importantes couramment rencontrées sont les transition $\sigma-\sigma^*$, $n-\sigma^*$, $n-\pi^*$ (figure 4).

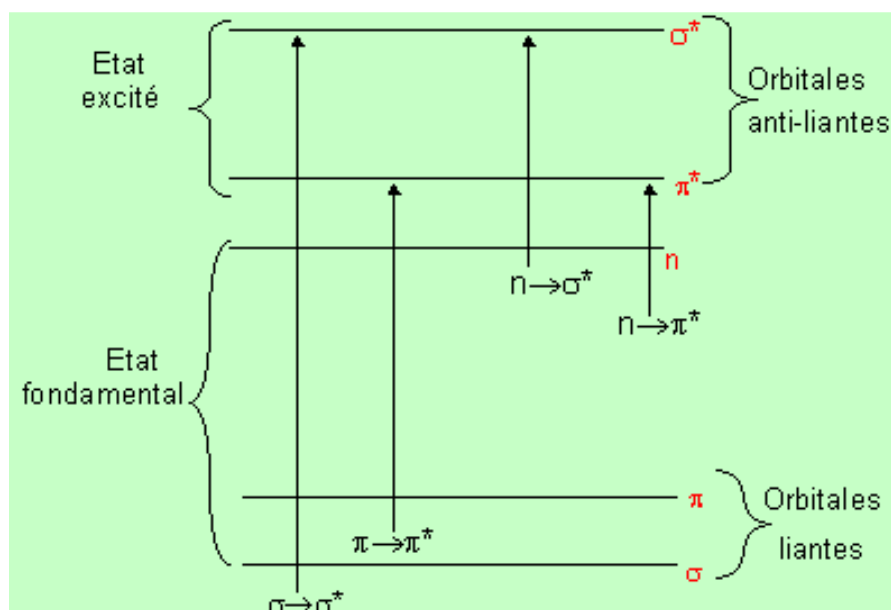


Figure II-4. Energies relatives de quelques types de transitions électroniques [13].

Les liaisons σ étant en générale très fortes, la séparation entre les niveaux σ et σ^* est très grande et l'énergie pour provoquer une transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$ est très élevée.

L'excitation d'un électron appartenant à un doublet libre (électrons non liants), de l'azote, de l'oxygène, du soufre ou des halogènes, par exemple, sur une orbitale moléculaire antiliante σ^* est appelée transition $n \rightarrow \sigma^*$. Ces transitions nécessitent des énergies plus faibles que les transitions $\sigma \rightarrow \sigma^*$ car les niveaux énergétiques des orbitales non liantes n sont plus élevés que ceux des orbitales liantes σ . Si l'atome portant le doublet électronique non partagé fait partie d'un système insaturé au sein d'une molécule, ou est conjugué avec tel système, une transition d'énergie encore plus faible peut se produire. C'est la transition $n \rightarrow \pi^*$ qui consiste en une excitation d'un électron non liant n sur une orbitale π^* antiliante.

6.3.3. Appareillage et conditions expérimentales

Toutes les analyses sont effectuées dans CH_3CN ou DMSO, à des concentrations de 10^{-5} à 10^{-3} M. Les mesures spectrophotométriques ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre *Carry 500 Scan Uv-Vis – Nir Spectrophotometer*, piloté par un ordinateur au moyen du programme *Vision Scan*. La cuve est en quartz (*Hellman*) de trajet optique égal à 1 cm.

6.3.4. Etude de la complexation par UV-visible

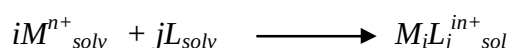
La complexation a été suivie par spectrophotométrie d'absorption UV-vis. Dans le cas de la formation d'un complexe, des variations spectrales sont observées suite à l'ajout progressif d'une solution de métal à une solution du ligand. Ces variations peuvent se traduire généralement par une diminution ou une augmentation de l'absorbance et parfois par l'apparition de points isobestiques caractéristiques de la formation, au moins, d'une espèce en équilibre.

Les constantes de stabilité ont été déterminées à 20°C en faisant varier le rapport de la concentration en métal à la concentration de ligand : $R_{ML} = C_M/C_L$, avec C_M et C_L concentrations respectives en métal et ligand.

Les spectres UV-vis des oligothiophènes et des solutions obtenues après chaque ajout métallique ont été enregistrés sur un domaine de longueurs d'onde allant de 200 à 800 nm. Ces derniers montrent que ces oligomères absorbent entre 220 et 450 nm. Les spectres d'absorption dans l'UV varient selon la nature du ligand étudié. La complexation a été réalisée par un titrage direct dans la cuve spectrophotométrique en ajoutant, directement et progressivement, une solution métallique à l'aide d'une micropipette à un volume initial de 3 ml de la solution de ligand. La solution a été agitée pendant une minute pour atteindre l'équilibre.

6.3.4.a. Constantes de complexation

L'équilibre général de la formation d'un complexe entre un cation métallique M^{n+} et un ligand neutre L dans un solvant S s'écrit :



Si on fait abstraction du solvant, à cet équilibre correspond une constante globale thermodynamique définie par les expressions:

$$K_{ij} = \frac{(M_iL_j^{in+}_{sol})}{(M^{n+})^i(L)^j} = \frac{f(M_iL_j^{in+}_{sol})}{f(M^{n+})^i(L)^j} \times \frac{[M_iL_j^{in+}_{sol}]}{[M^{n+}]^i[L]^j}$$

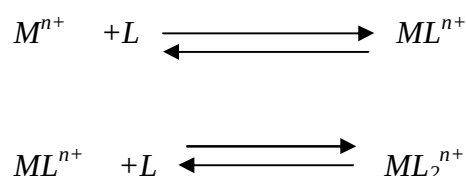
dans lesquelles les parenthèses (x) désignent l'activité des espèces, $f(x)$ leur facteur d'activité et les crochets $[x]$ les concentrations. Il serait possible, étant donné ces conditions expérimentales (force ionique, solvant...) et à température donnée, de définir des constantes de complexation K_{ij} qui ne seraient fonction que des concentrations, à savoir:

$$K_{ij} = \frac{[M_i L_j^{in+}]_{sol}}{[M^{n+}]^i [L]^j}$$

Les constantes de complexation se réfèrent à des équilibres globaux mettant en jeu les constituants et les complexes. Il est possible aussi de définir des constantes de stabilité successives K .

$$K_{ij} = \frac{[M_i L_j^{in+}]_{sol}}{[M^{n+}]^i [L]^j}$$

Par exemple et dans le cas particulier de la formation successive de deux complexes ML et ML_2 , l'équilibre global de la formation de ML_2 , auquel correspond la constante globale est la somme de deux équilibres successifs:



auxquels correspondent les constantes successives K_{ML} :

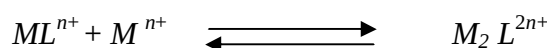
$$K_1 = \frac{[ML^{n+}]}{[M^{n+}][L]} \quad K_{12} = \frac{[ML_2^{n+}]}{[M^{n+}][L]}$$

Et l'on peut montrer que: $\log \beta_{12} = \log K_1 + \log K_{12}$

De même, dans le cas de la formation d'espèce binucléaire $M_2 L^{2n+}$, on associe la constante

$$K_{21} = \frac{[M_2 L^{2n+}]}{[ML^{n+}][M^{n+}]}$$

qui correspond à l'équilibre:



6.3.4.b Traitement numérique des données

Les données spectrophotométriques UV-Vis obtenues pour les différents systèmes (absorbances relevées à différentes longueurs d'onde) sont ensuite utilisées pour la détermination des constantes de complexation (stabilité) K_{ij} des espèces en solution.

Il existe plusieurs programmes permettant d'étudier la formation des complexes en solution. A partir de mesures de pH et d'autres paramètres, ils permettent d'affiner les constantes de stabilité des complexes. Le programme utilisé au laboratoire est le programme SPECTFIT.

Le principe de ce programme consiste à introduire les données qui sont :

- les valeurs des concentrations analytiques en ligand et en métal ;
- le pH de la solution
- le nombre de points
- un modèle, c'est-à-dire le nombre et la stoechiométrie des complexes supposés formés, ainsi que des valeurs estimées des constantes de complexation.

6.4. Spectroscopie de photoélectrons (XPS)

Il existe plusieurs techniques de caractérisation, qui, seules ou couplées entre-elles permettent d'étudier les propriétés physico-chimiques des surfaces. La spectroscopie de photons (XPS: *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) ou ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*) est une technique particulièrement adaptée à la caractérisation de la chimie des surfaces.

6.4.1. Historique de la méthode d'analyse XPS

Si les principes de base de cette technique étaient connus depuis le début des années 1900 (rayons X et photoémission), ce n'est qu'en 1950 que les premiers travaux du professeur *Kai Siegbahn* de l'université d'*Uppsala* (Suède) ont permis de donner naissance à l'XPS.

Il fallait attendre les années 1970 pour que soient mis sur le marché des spectromètres performants permettant à l'XPS de s'imposer comme une des techniques de référence pour l'étude des surfaces.

6.4.2. Principe de l'ESCA

La spectroscopie de Photoélectrons X est une des techniques principales utilisées pour l'analyse des surfaces. Cette analyse se fait par quantification des électrons émis lors de l'irradiation d'un échantillon à l'aide d'un faisceau mono ou polychromatique de photons X. L'analyse des spectres XPS permet l'identification et le dosage relatif des éléments présents en surface (1 à 5 nm de profondeur) et la détermination de leur degré d'oxydation. Tous les éléments peuvent être détectés sauf l'hydrogène et l'hélium. Une possibilité d'analyser des échantillons isolants existe. L'analyse s'effectue sous ultravide (10^{-9} - 10^{-10} torr).

La surface de l'échantillon est bombardée par un faisceau de rayons X monochromatiques comme le montre la figure 5. Ces photons X sont absorbés par la matière, l'énergie transférée E_x sert, entre autres, à exciter les électrons de coeur des atomes présents: $E_x = E_l + E_c$, avec E_l et E_c sont respectivement l'énergie de liaison et l'énergie cinétique de l'électron excité.

E_l est caractéristique d'une couche électronique donnée pour un élément donné. En fixant E_x et en mesurant E_c , il est possible de remonter à E_l donc à la nature de l'atome excité.

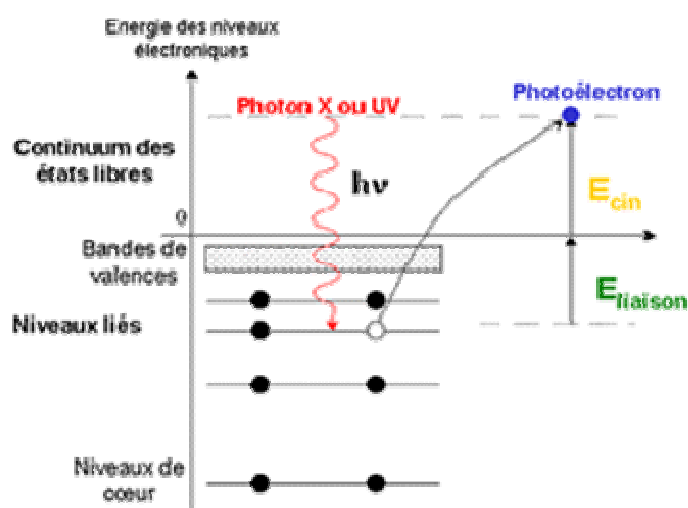


Figure II-5. Schéma représentant le principe de l'XPS

Dans la pratique, la détection consiste en un filtrage en énergie cinétique des électrons émis. Le spectre ESCA est ainsi décrit par une succession de pics qui correspondent à une énergie E_i donnée (par exemple, pic C1s = excitation des électrons de la couche 1s du carbone), d'où la possibilité de réaliser une analyse élémentaire.

Il y a globalement peu d'interférence entre les pics des différents éléments. Même lorsqu'un pic peut correspondre à plusieurs éléments, il y a en général un moyen de lever l'ambiguïté en étudiant l'ensemble du spectre élémentaire: présence/absence d'un pic secondaire, intensité relative des pics caractéristiques des éléments soupçonnés, étude des pics Auger. Le signal sous chaque pic/raie R de l'élément A étant proportionnel au nombre d'atomes de type A, l'analyse ESCA est quantitative.

Enfin, l'intensité du signal en fonction de l'épaisseur et de l'échantillon est amortie par un facteur $\exp(-e/l)$ avec l , le libre parcours moyen des électrons dans la matière: plus on s'éloigne de la surface, moins les électrons éjectés auront de chance d'être détectés, c'est-à-dire plus leur contribution au signal total est faible. C'est ainsi que 70 % du signal détecté provient des (l) premiers nm, et qu'au delà de $3l$, la contribution est négligeable. l étant de l'ordre de 1 à 2 nm, la profondeur d'analyse est donc de 3 à 5 nm, c'est pourquoi la technique ESCA est une technique d'analyse de surface.

6.4.3. Appareillage et conditions expérimentales

Les spectres de XPS ont été enregistrés sur un système *Thermo VG ESCALAB 250 Scientific Spectrometer*, utilisant une source monochromatique de rayons X qui est la raie $K\alpha$ du l'aluminium Al (1486,6 eV). Les échantillons (poudres ou plaques) ont été maintenus dans le vide pendant une nuit complète sous une pression de 5×10^{-8} mbar avant leur introduction dans la chambre d'analyse.

Toutes les énergies de liaison ont été calibrées par rapport à celle du carbone aliphatique C1s égale à 285 eV.

6.5. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique très utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés (cristaux, minéraux, argiles...). La méthode générale

consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X et à mesurer l'intensité des rayons X qui est diffusée selon l'orientation de l'espace. Ces rayons X diffusés interfèrent entre eux, l'intensité présente alors des maxima dans certaines directions, on parle de phénomène de diffraction. Selon la nature de l'information recherchée (identification minéralogique simple ou structure cristalline) et selon la nature de l'échantillon étudié, différentes analyses sont possibles. La méthode utilisée dans notre cas est la méthode des poudres.

La diffraction RX des poudres a été effectuée sur un diffractomètre *Panalytical X'pert Pro* équipé par un détecteur multichannel (*X'celerator*), en utilisant la radiation Co K_α ($\lambda = 1,7889\text{\AA}$). Les spectres de la diffraction de rayon X ont été enregistrés avec un angle de diffraction 2θ variant de $10-60^\circ$ avec un pas de balayage de $0,02 (2\theta)$ et un temps d'acquisition de 50 s. Des paramètres de cellules ont été obtenus à partir des données de DRX en employant des programmes *TREOR* [14-16].

6.6. Microscopie à balayage électronique (MEB)

Le MEB est actuellement la technique la plus utilisée en matière de topographie à l'échelle microscopique; son avantage considérable par rapport à des microscopes optiques, par exemple, réside dans le fait que l'image ne souffre pas d'une profondeur de champs limité.

Le principe de la microscopie électronique à balayage consiste à balayer la surface d'un échantillon par un faisceau d'électrons finement localisés pour en collecter, par détecteur respectif, les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés. Le matériau analysé doit être conducteur afin d'éviter des phénomènes de charge dus aux électrons: la métallisation peut s'effectuer par exemple au carbone ou encore à l'or.

Dans cette étude, nous avons utilisé un microscope électronique à balayage *JEOL, Modèle JSM 6100*. Les images correspondantes aux films de polymère analysés ont été obtenues entre 15 KV et 30 KV.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] B. Nessakh, G. Horowitz, F. Garnier, F. Deloffre, P. Srivastava, A. Yassar, J. Electroanal. Chem. 399 (1995) 97-103.

-
- [2] J. Kagan, S.K. Arora, J. Org. Chem. 48 (1983) 4317-4320.
- [3] A.M. Eacherin, C. Soucy, L.C. Leitch, J.T. Arnason, p. Morand, Tetrahedron. 44 (1988) 2403-2412.
- [4] J. Nakayama, Y. Nakamura, T. Tajiri, M. Hoshino, Heterocycles. 24 (1986) 637-640.
- [5] M.M.M. Raposo, G. Kirsch, Heterocycles. 55 (2001) 1487-1498.
- [6] L.S. Miguel, W.W. Porter III, A.J. Matzger, Org. Lett. 9 (2007) 1005-1008.
- [7] H. Takalo, J. Kankare, Acta Chim. Scand. (1987) 219-221.
- [8] D. Panagoulis, E. Pontiki, E. Skeva, C. Raptopoulou, S. Girousi, D. Hadjipavlou-Litina, C. Dendrinou-Samara, J. Inorganic Biochem. 101 (2007) 623.
- [9] D. Baner, M. Lamache, C. Colin, G. Coté, Technique de l'Ingénieur, 5 (1985) 2125.
- [10] Gabielli, Technique de l'ingénieur, 1-18 (4-1994) 2210.
- [11] Grundberg, Technique de l'ingénieur, M8 (1989) (1908-2290-9).
- [12] J. Heinz, K. Hinkelmann, M. Dietrich, J. Morten S. Dechema, Monographite. 102 (1986) 209.
- [13] L. Allinger, M.P. Cava, D.C. De Jongh, C.R. Johnson, N.A. Lebel, C.L. Stevens, Chimie Organique, Ed Mc-Graw-Hill Paris (1975).
- [14] P.E. Werner, Z. KRIST. 120 (1964) 375-387.
- [15] P.E. Werner, L. Eriksson, M.C. Westdahl, J. Appl. Crystallogr. 18 (1985) 367-370.
- [16] M. Evain, private publication (Institut Jean Rouxel des Matériaux de Nantes), France (1992).

Chapitre III

***CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE ET
SPECTROSCOPIQUE DES FILMS D'OLIGO OU
POLYOLIGOTHIOPHENES DOPES AVEC LES METAUX DE
TRANSITION : Cu, Co, Ag***

Chapitre III

La modification électrochimique de surface des électrodes par électrodéposition des films de polymères conducteurs joue un rôle important dans le domaine de l'électrocatalyse et de l'électroanalyse [1,2]. Parmi ces polymères conducteurs, les polythiophènes sont les plus étudiés et synthétisés, en raison de leur grande stabilité chimique et leurs propriétés électrochimiques, électroniques spécifiques.

L'introduction des ions métalliques dans les polymères conducteurs conduit à l'obtention de nouveaux matériaux hybrides inorganiques-organiques. En effet, l'incorporation des ions dans les polymères organiques conjugués a son origine les complexes de polyalkynyl avec le platine(II) [3]. En principe, une grande variété d'ions métalliques et d'anions peut être inclus. Si ces ions sont catalytiquement ou électrocatalytiquement actifs, de nouveaux matériaux composites catalytiques peuvent être obtenus, dont les propriétés seront déterminées non seulement par la nature des dopants catalytiquement actifs, mais également, par la modification de la matrice de polymère conducteur [4,5].

Ce chapitre concerne l'incorporation ou la complexation électrochimique de métaux de transition (Cu^{2+} , Co^{2+} et Ag^{+}) par des films de : polybithiophène P(2T), dimère de 5-Acide Carboxylique 2,2'-bithiophène (α 2TAC)2, Polyterthiophène (P3T), Poly (5-hexyle-2,2',5',2''-terthiophène) ($\text{P}\alpha\text{Hex3T}$) et Poly(5-aldehyde-2,2',5',2''-terthiophène) ($\text{P}\alpha\text{3TCHO}$). Les films ont été obtenus électrochimiquement à partir des monomères correspondants : 2T, α 2TAC, 3T, αHex3T , α3TCHO et dopés avec les cations métalliques pour former des électrodes modifiés par incorporation de particules métalliques M-poly(oligothiophène).

Afin d'avoir une idée sur le rôle de la substitution sur l'incorporation ou la complexation des métaux par le film de polymère, nous avons au cours de ce chapitre fait l'étude sur deux oligothiophènes non substitués (2T et 3T) et deux autres substitués en position α , l'un par un groupement acide; le α 2TAC et l'autre par le groupement aldehyde; le α3TCHO . Cette étude est complétée par la caractérisation électrochimique et spectroscopique des matériaux composites obtenus à partir des films de polymères modifiés par des sels de cuivre, cobalt, et argent. Différents paramètres ont été analysés au cours de ce chapitre.

1. DOMAINE DE STABILITE DU SOLVANT

Le système solvant/électrolyte support utilisé au cours de ce travail a été l'acetonitrile/tetrabutylammonium perchlorate. Le voltamperogramme cyclique (figure.1) correspondant, montre que ce système possède un large domaine de stabilité électrochimique, allant de -1 à 2,80 V environ. Ce système d'électrolyte donne une bonne conductivité (30 mS.cm^{-1} à 25°). Ce solvant est pratiquement le plus utilisé pour l'électropolymérisation et la caractérisation des thiophènes, ce qui justifie aussi son choix [6]. Des études ont montré que des solvants organiques aprotiques comme l'acétonitrile, carbonate de propylène, favorisaient le dopage de ces polymères [7].

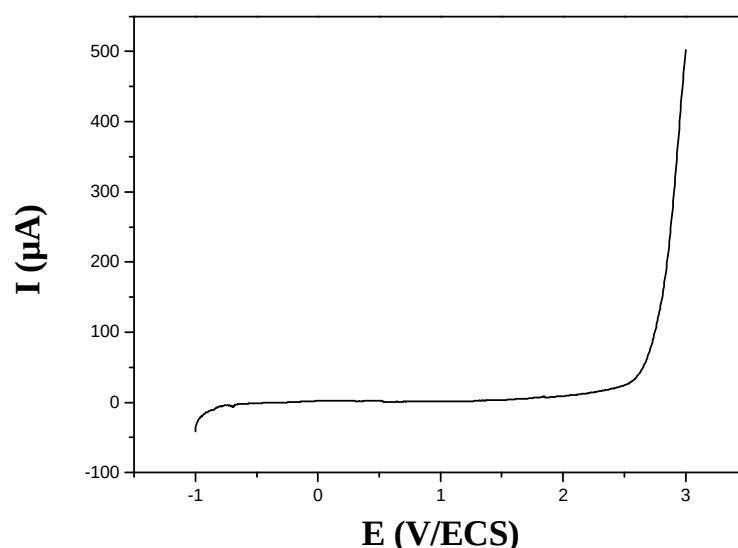


Figure III- 1. Voltamperogramme d'une électrode de Pt immergée dans $\text{CH}_3\text{CN}/ \text{TBAP}$ $0,1\text{M}$ à $v = 100 \text{ mV/s}$

2. CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE DES METAUX DE TRANSITION UTILISES EN MILIEU $\text{H}_2\text{O}/\text{LiClO}_4$ ET $\text{CH}_3\text{CN}/\text{TBAP}$.

2.1 Etude de cuivre

Le comportement électrochimique du cuivre, sur une électrode de platine (Pt) a été étudié dans une solution aqueuse et dans une solution organique contenant CuCl_2 (10^{-2} M), à une vitesse de balayage de 50 mV . L'étude voltampérométrique dans une solution

aqueuse a été faite sur un domaine de potentiel compris entre -0,8 et 0,8 V/ECS. La courbe obtenue, (figure 2a), montre lors du balayage de potentiel positif deux pics d'oxydation observés à 232 mV et 436 mV/ECS, qui sont caractéristique de l'oxydation du cuivre. Lors du balayage retour, on constate deux pics de réduction situés à -37 et -275 mV/ECS. Le voltampérogramme cyclique effectué dans une solution de CH₃CN/TBAP (0,1 M), sur un même domaine de potentiel à la même vitesse de balayage (figure 2b), montre de même deux pics anodiques situés à E = 544 et 921 mV/ECS, et deux pics cathodiques à E = 770 et 398 mV/ECS.

La différence entre les deux milieux, est que en milieu organique, les pics d'oxydation et de réduction sont très déplacés vers les potentiels positifs. Les deux couples rédox observés dans les deux milieux correspondent à Cu²⁺/Cu⁺ et Cu⁺/Cu⁰ [8,9]

On note toutefois que CuCl₂ est faiblement soluble dans le système CH₃CN/TBAB. A cet effet, pour des concentrations supérieures à 10⁻² M, les ultrasons pour dissoudre le sel métallique dans la solution ont été à chaque fois utilisés.

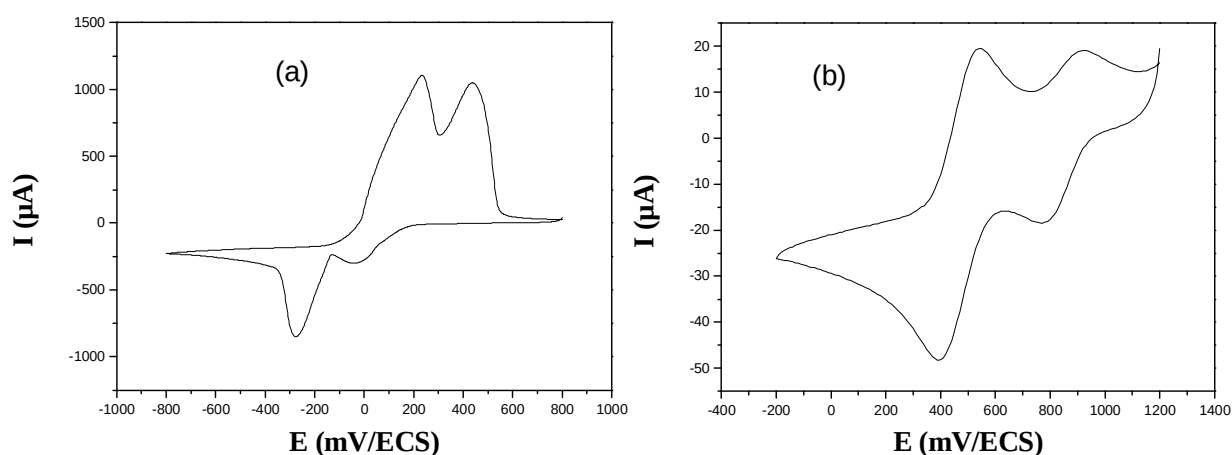


Figure III-2. Voltampérogrammes cycliques relatifs à une solution de H₂O/LiClO₄ (0,1 M) + CuCl₂ (10⁻¹ M) (a) et CH₃CN/TBAP (0,1M) + CuCl₂ (b), obtenus sur l'électrode de platine (Pt), à v=100 mV/s

2.2. Etude de cobalt

Le comportement électrochimique de cobalt a été étudiée aussi sur une électrode de platine par voltampérométrie cyclique dans une solution de H₂O/LiClO₄ (0,1 M) contenant (10⁻¹ M) de chlorure de cobalt (CoCl₂), à une vitesse de balayage de 100 mV/s, dans une

gamme de potentiel comprise entre -1200 et 200 mV/ECS. La courbe (Figure 3) montre un pic anodique à un potentiel $E = -176$ mV/ECS caractéristique de l'oxydation du cobalt, précédé par un épaulement vers -700 mV lors du balayage de potentiel positif et un pic de réduction à un potentiel $E = -1064$ mV/ECS, un épaulement de réduction aux environs de -600 mV, lors de balayage retour. On note que l'enregistrement successif dans une gamme de potentiel comprise entre -1300 et 200 mV/ECS ne montre aucune évolution de l'allure du voltampérogramme ; les intensités des courants et les potentiels des pics d'oxydation et de réduction restent inchangés lors du cyclage. Cependant, l'étude faite en milieu organique (CH_3CN) montre deux pics d'oxydation observés à 58 et à 133 mV et un pic de réduction à -705 mV suivie par un épaulement vers -1100 mV, attribués probablement aux couples $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^+$ et Co^+/Co^0 [10,11].

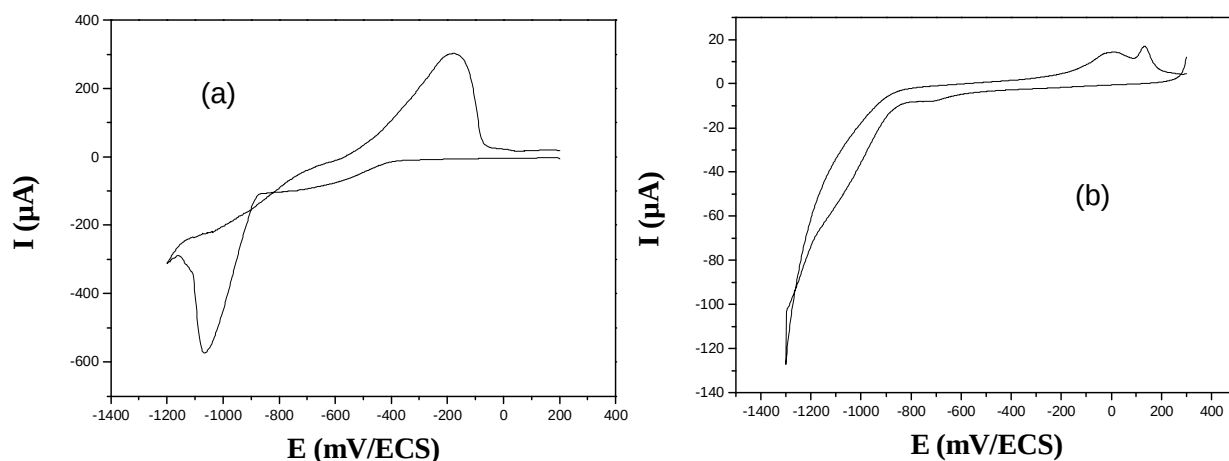


Figure III-3. Voltampérogrammes cycliques relatifs à une solution de CoCl_2 de (10^{-1} M), obtenus sur l'électrode de platine (Pt) dans une solution de: $\text{H}_2\text{O}/\text{LiClO}_4$ (0,1 M) (a), $\text{CH}_3\text{CN}/\text{TBAP}$ (0,1 M) (b), à $v = 100$ mV/s

2.3. Etude de l'argent

Les courbes de la figure 4(a,b) représentent les voltampérogrammes cycliques relatifs à une solution de nitrate d'argent AgNO_3 dissous dans le système $\text{H}_2\text{O}/\text{LiClO}_4$ (0,1 M). Sur une étendue de potentiel compris entre 0 et 800 mV (figure 4.a), la courbe montre, lors du balayage aller, un pic à $E = 590$ mV, caractéristique de l'oxydation d'argent et lors de balayage retour un pic de réduction à $E = 250$ mV correspond à la réduction de l'argent.

Alors que, l'étude dans une solution de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{TBAP}$, montre un pic d'oxydation vers 860 mV et un pic de réduction vers 50 mV. L'allure de la courbe est très mal définie par rapport à celle qui est observée en milieu aqueux attestant de la complexité du processus se produisant à l'électrode, en milieu organique. Le même comportement de l'argent est observé aussi sur une électrode de carbone vitreux dans la solution de CH_3CN avec un déplacement de potentiel de pics vers des faibles valeurs [12].

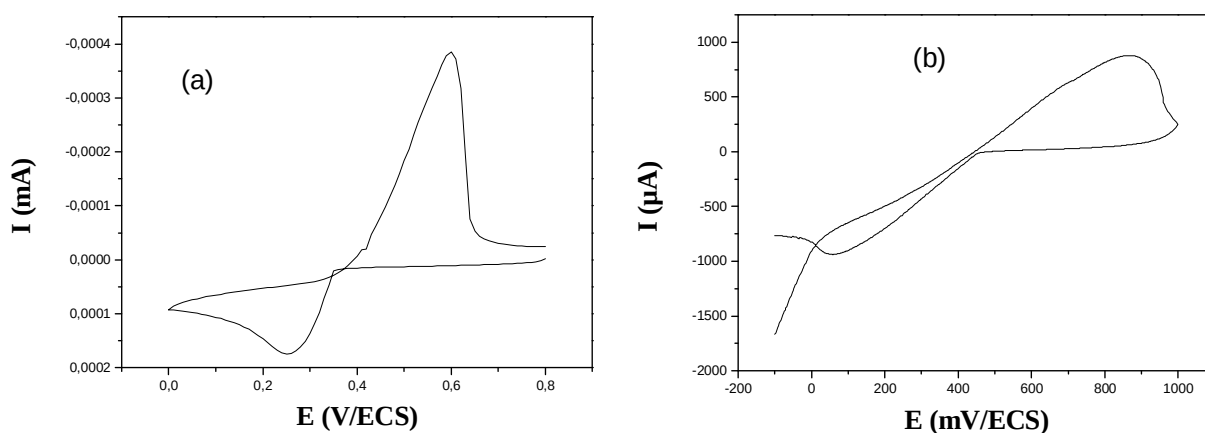


Figure III-4. Voltamperogrammes cycliques correspondant à AgNO_3 (10^{-1} M) dans une solution de: $\text{H}_2\text{O}/\text{LiClO}_4$ (0,1 M) (a), $\text{CH}_3\text{CN}/\text{TBAP}$ (0,1 M) (b), $v = 100$ mV/s

3. OBTENTION DES ELECTRODES MODIFIEES PAR INCORPORATION DE METAUX DE TRANSITION

Afin d'avoir plus d'information sur les différentes possibilités d'incorporation ou de complexation des cations métalliques par le film de polymère ; nous avons utilisé dans cette étude divers oligomères de thiophènes. Certains sont non substitués et d'autres substitués en position α avec des groupements aldéhyde ou acide carboxylate. L'étude est basée sur plusieurs paramètres qui pouvant avoir un effet sur la quantité de métal incorporée et sur les propriétés du film obtenu.

Le dopage ou l'incorporation des métaux de transition dans les films est réalisé selon trois méthodes. La première consiste en la formation de film à partir d'une solution contenant le monomère et le sel d'ions de métal de transition dopant. Dans ce cas, l'incorporation du métal (cuivre) s'effectue, en même temps, que la formation du film de polymère ou de l'adsorption du monomère sur l'électrode. Le film est obtenu par

voltampérométrie cyclique par balayage successif, ou à potentiel contrôlé choisi au potentiel du pic d'oxydation. Cette méthode est connue sous le nom de la méthode de codéposition qui semble être la seule manière d'avoir de tels composés et elle est considérée comme une des possibilités remarquables pour fabriquer de nouveaux matériaux [13,14].

La seconde méthode consiste à former dans un premier temps le film de polymère à partir d'une solution contenant uniquement le monomère, puis à immerger l'électrode modifiée par le film obtenu dans une solution contenant le sel de cation métallique pendant quelques minutes (10 min par exemple). Enfin, la troisième consiste en l'électrodéposition de métal (cuivre) à potentiel contrôlé sur une électrode modifiée par le polymère organique conducteur (bithiophène) en présence d'agitation, à partir d'une solution de sel de cuivre.

Après le dopage, l'électrode est rincée avec de l'eau distillée, puis transférée dans une cellule électrochimique contenant une solution d'électrolyte support en milieu aqueux ou organique (CH_3CN) pour tester l'électroactivité du matériau moléculaire obtenu.

4. ETUDE DU BITHIOPHENE

Afin d'avoir des informations concernant la possibilité d'incorporation ou de complexation du métal de transition et la façon dont il peut se trouver lié au film de polymère, et l'état dont il peut se trouver dans le film : cationique, sous forme de particules métalliques, complexé ou possibilité d'existence sous différentes formes en même temps. Nous avons préféré dans un premier temps, faire l'étude avec un oligomère non substitué ; le bithiophène, qui lui, est un oligothiophène qui conduit généralement à un polythiophène ayant de très bonnes propriétés électrochimiques. Et ce, avant d'entamer l'étude avec d'autres oligothiophènes substitués par des groupements: alkyle, aldéhyde ou acide, où d'autres phénomènes mécanistiques peuvent intervenir.

4.1. Electropolymérisation du bithiophène

Les polymères organiques conducteurs sont généralement synthétisés par voie électrochimique [7,15-17]. Ils sont électrodéposés sous forme de films sur des substrats conducteurs, le plus souvent métalliques (Pt, Au, Cv). Ceci permet de contrôler très précisément les conditions de polymérisation ainsi que la masse de polymère déposée.

Ainsi, l'électropolymérisation de bithiophène a été effectuée par voltampérométrie cyclique (cyclage), à potentiel constant, ou à courant constant, en utilisant comme solution

$\text{CH}_3\text{CN/TBAP}$ (0,1 M) contenant 10^{-2} M de 2T, sur une électrode de Pt. L'enregistrement des courbes a été effectué dans une gamme de potentiel comprise entre 0 et 1500 mV, à une vitesse de balayage de 50 mV/s. Les voltampérogrammes cycliques (figure 5) correspondants montrent lors de l'enregistrement du premier cycle, une vague d'oxydation très faiblement intense aux environs de 1030 mV, caractéristique de la formation du radical cation et un second pic d'oxydation à 1300 mV très intense correspondant à la formation de dication [18]. Le radical cation a une grande réactivité chimique, conduit généralement à la formation du film de polymère qui précipite sur l'électrode. Lors de balayage négatif de potentiel, on observe un large pic cathodique aux environs de 900 mV attribué à la réduction de film formé sur l'électrode. On note que la surface de l'électrode est couverte par le film dès le premier cycle. L'enregistrement successif de voltampérogrammes cycliques, montre une augmentation de l'intensité des pics d'oxydation et de réduction attestant par ce fait qu'un dépôt de polymère électroactif est entrain de se faire sur la surface de l'électrode [19,20], l'épaisseur de film augmente au cours du cyclage et la surface de l'électrode devient plus grande que celle que possède l'électrode nue [21]. Ceci est aussi accompagné d'un déplacement du potentiel du pic d'oxydation vers les valeurs plus positives et du potentiel du pic de réduction vers des valeurs plus négatives d'où un écart à la réversibilité au fur et à mesure que le film se forme. Le grand décalage et la séparation de potentiel des pics peuvent être attribués aussi à la résistivité élevée des films de polymère produits et à la longueur du segment électroactif dans le polymère avec la propagation de la charge par le saut d'électron [21].

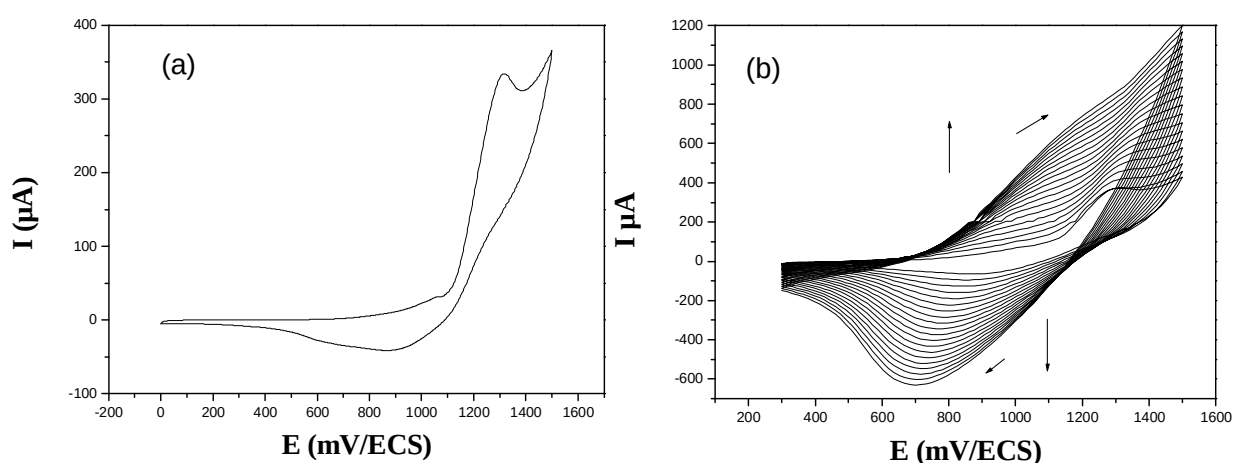


Figure III-5. Voltampérogrammes cycliques successifs enregistrés sur platine à $v = 50$ mV/s d'une solution de $\text{CH}_3\text{CN/TBAP}$ (0,1 M)+ 2T (10^{-2} M), 1^{er} cycle entre 0 et 1500 mV/ECS (a), cyclage entre 300 et 1300 mV/ECS (b).

4.2. Analyse de film de polybithiophène

Après l'électrosynthèse, un film rouge brique de polybithiophène, très fortement adsorbé est obtenu sur l'électrode. Il est ensuite lavé successivement avec de l'acétone et de l'acétonitrile afin d'éliminer les molécules du monomère ou d'électrolyte support restant dans le film. Une fois séché avec un jet d'argon, ce dernier est analysé par voltampérométrie cyclique dans un système solvant/électrolyte support en absence du monomère [22].

Les voltampérogramme relatifs au film formé, enregistrés sur un domaine de potentiel compris entre 0 et 1500 mV montre lors du balayage aller, un pic d'oxydation correspond à l'oxydation de polymère déposé sur l'électrode et lors de balayage retour un pic à 700 mV attribué à la réduction de film de polymère formé (figure 6). On remarque que le potentiel de pic d'oxydation est à 1230 mV donc inférieur à celui du monomère [23] et le pic de réduction de film se trouve à 700 mV environ. L'enregistrement successif de voltampérogrammes cycliques ne montre aucune évolution de l'allure du voltampérogramme, ce qui implique que le film de polybithiophène obtenu est électrochimiquement stable, et que le processus de dopage/dédopage de polymère sur l'électrode est réversible. Ceci a été constaté par d'autres études antérieures effectuées sur différents oligomères de thiophène [7, 24-28].

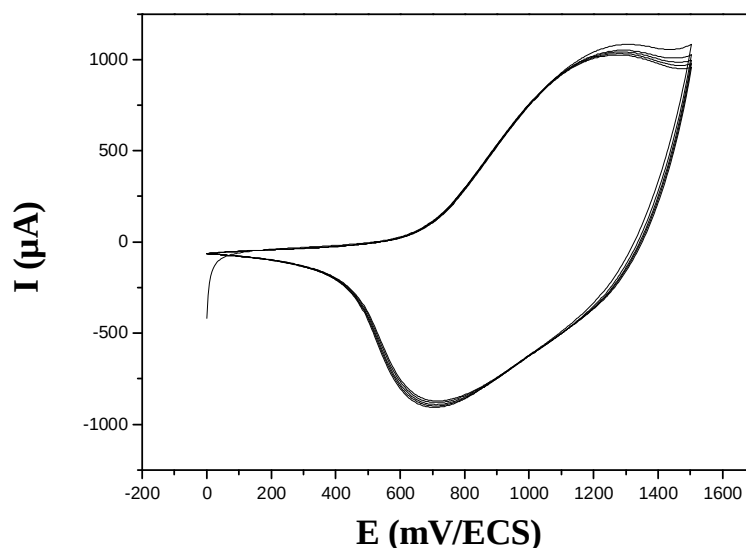


Figure III-6. Voltampérogrammes cycliques de film de polybithiophène dans $CH_3CN/TBAP$ (0,1 M), $v = 50$ mV/s

4.2.1. Effet de la concentration de CuCl_2 en solution sur la teneur de Cu incorporé dans le film de polybithiophène

Dans le but d'avoir des informations sur l'effet de la présence du cuivre incorporé, des électrodes modifiées par des films de polymère organique conducteur dans lequel est incorporé un cation métallique, ont été obtenus à partir d'une solution de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{TBAP}$ ($0,1 \text{ M}$) + 2T (10^{-2} M) + CuCl_2 pour différentes concentration en sel CuCl_2 (10^{-4} , $5 \cdot 10^{-4}$, 10^{-3} , 10^{-2} M) en maintenant en solution la concentration de 2T et celle de TBAP constantes. Le film est obtenu par balayage successif de potentiel (cyclage) sur un domaine allant de 0 à 1500 mV/ECS , à $v = 50 \text{ mV/s}$. Il est ensuite lavé avec de l'acétone, et enfin analysé dans une solution exempte de monomère et de CuCl_2 , en utilisant le système solvant/électrolyte support, $\text{H}_2\text{O}/\text{LiClO}_4$ ou $\text{CH}_3\text{CN}/\text{TBAP}$.

L'analyse par voltampérométrie cyclique du film formé pour différentes concentrations de CuCl_2 dans $\text{CH}_3\text{CN}/\text{TBAB}$ ($0,1 \text{ M}$), montre une légère augmentation de l'intensité du courant des pics anodiques observés à 0 et à 200 mV caractéristique de l'oxydation du cuivre, il en est de même pour les vagues cathodiques, ce qui montre par conséquent que du cuivre est incorporée à l'intérieur du film de polymère et que sa teneur dans le film augmente avec sa concentration en solution de trempage (figure 7). Ceci montre que les propriétés électrochimiques du polymère peuvent être modifiés par l'incorporation d'ions métalliques dans la matrice du polymère [4,5].

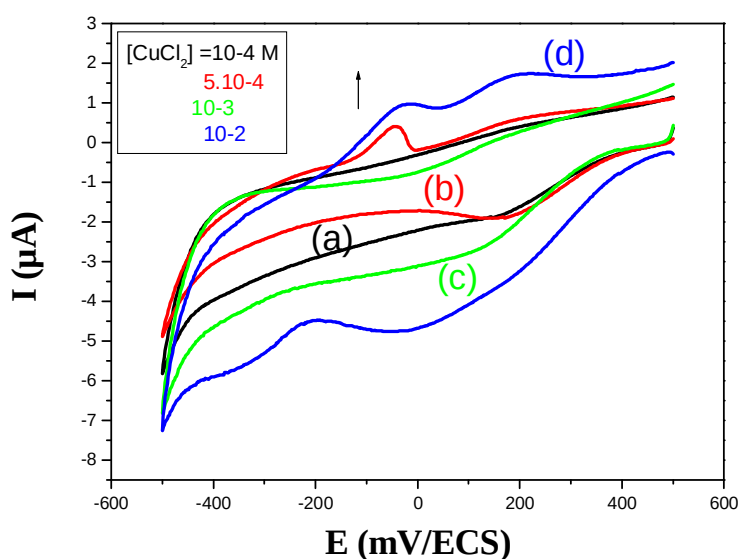


Figure III-7. Analyse de film de polybithiophene préparé pour différentes concentrations de CuCl_2 en solution de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{TBAP}$ ($0,1 \text{ M}$), $v = 50 \text{ mV/s}$

4.2.2. Effet de la quantité d'électricité consommée sur la quantité de cuivre incorporé

Les films de polymère obtenus par cyclage entre 0 et 1400 mV, à $v = 50$ mV/s, pour différents nombres de cycles ($n = 5, 10, 15, 20$), respectivement pour différentes quantités d'électricités, ont été analysés. Le dernier cycle est toujours enregistré et la quantité d'électricité consommée lors des n cycles est notée dans chaque cas. Après rinçage avec l'acétonitrile, le film de polymère, est analysé dans un système solvant/électrolyte support. L'électrode modifiée par le film de polymère est ensuite trempée pendant 10 minutes dans une solution aqueuse de CuCl_2 (0,1 M) et analysée dans une solution $\text{CH}_3\text{CN/TBAP}$ (0,1M) et dans une solution aqueuse $\text{H}_2\text{O/LiClO}_4$ (0,1 M) exempte de sel et de monomère. La manipulation est faite pour différent nombre de cycles c'est-à-dire pour différentes quantités d'électricité, et l'aller du voltampérogramme cyclique est à chaque fois enregistré en vue d'analyser le cuivre. Les voltampérogrammes cycliques correspondants aux films obtenus avant et après trempage ont été comparé entre eux (figure 8). On remarque clairement que la quantité de cuivre incorporé dans le film de polybithiophène augmente en fonction de la quantité d'électricité consommée lors de la formation de film c'est-à-dire avec l'augmentation de l'épaisseur de film de polybithiophène. Ceci implique une augmentation de la surface du dépôt à travers laquelle le cuivre peut diffuser facilement en raison de la bonne porosité du film formé.

L'analyse de l'électrode modifiée par le film de polymère après trempage dans une solution de chlorure de cuivre et lavage pour éliminer toutes traces de cuivre non associé au polymère est effectué dans une solution aqueuse de $\text{H}_2\text{O/LiClO}_4$ (0,1 M). Le choix de ce milieu est du au fait que le cuivre incorporé dans le film est mieux détecté dans ce milieu d'analyse en raison de sa bonne électroactivité en milieu aqueux. Le choix de ce milieu est fait en vue de maintenir le même anion que celui du TBAP utilisé en milieu organique lors de la synthèse du film. Ce dernier, étant non soluble en milieu aqueux, alors que le cuivre est mieux détecté en milieu aqueux qu'en milieu organique.

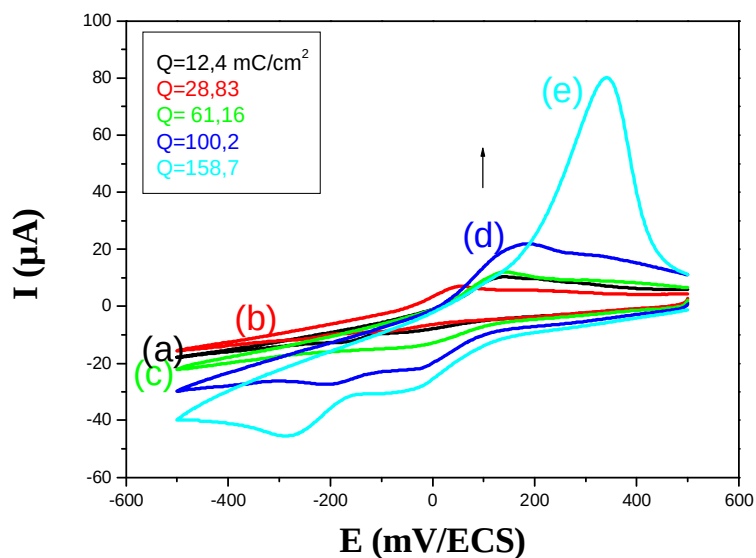


Figure III-8. Voltampérogrammes cycliques correspondant aux films de polybithiophène modifiés par incorporation de CuCl_2 , obtenus pour différentes quantités d'électricité, dans une solution de $\text{H}_2\text{O}/\text{LiClO}_4$ (0,1 M), $v = 50 \text{ mV/s}$.

4.2.3. Effet de la durée du trempage sur la quantité de cuivre incorporé

Des films de poly(2T) obtenus à potentiel constant $E = 1,25 \text{ V/ECS}$ pendant une durée d'électrolyse de 240 s ce qui correspond à une quantité d'électricité consommée (Q) de: 64,76 mC, après les durées de trempage (t) de 2, 5, 10, 20, 30 min, dans une solution $\text{H}_2\text{O}/\text{CuCl}_2$ (0,1 M), ont été analysés. La comparaison des voltampérogrammes cycliques obtenus (figure 9) pour les différents temps d'immersion, montre une petite augmentation du courant du pic d'oxydation du matériau composite observé aux environ de 240 mV. Ces résultats indiquent que l'accumulation de cuivre sur la surface de l'électrode modifiée augmente avec la durée de trempage de cette dernière. L'évolution des pics de réduction se fait d'une manière non régulière.

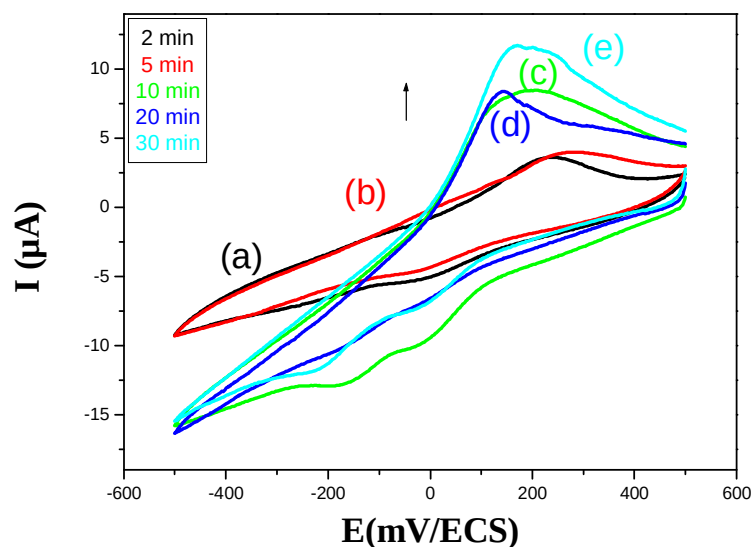


Figure III-9. Voltampérogrammes cycliques relatifs aux électrodes modifiées par un film de polybithiophène obtenus pour différents temps d'immersion dans une solution de CuCl_2 (10^{-1} M) dissous dans $\text{H}_2\text{O}/\text{LiCO}_4$ 0,1 M, $v = 50$, mV/s

4.2.4. Effet de la concentration de la solution de trempage

Les courbes de la figure 10 représentent les voltampérogrammes cycliques correspondants à des électrodes modifiées par le polybithiophène après son immersion dans une solution aqueuse de CuCl_2 à différentes concentration varie de (10^{-4} , 10^{-3} , 10^{-2} , $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$). Comme le montre la superposition des voltampérogrammes cyclique, on remarque lors de balayage de potentiel positif deux pics anodiques qui apparaissent respectivement vers 0 V et à 146 mV et deux pics cathodiques à -76 mV et 110 mV correspondant aux différents états d'oxydation et de réduction du cuivre (voir voltampérogramme correspondant à la solution 10^{-3} M en sel). Les potentiels des pics d'oxydation de ces derniers se déplacent vers des valeurs plus négatives et leur intensité croît avec l'augmentation de la concentration du sel dans la solution de trempage. Ceci suggère que l'incorporation ou la diffusion de cuivre à l'intérieur du film s'effectue plus favorablement avec des solutions de trempage plus concentrées. Aussi, l'allure des voltampérogrammes est complètement modifiée aux fortes concentrations montrant par ce fait que les propriétés électrochimiques évolue avec la concentration du cuivre en solution et des matériaux composites ayant des propriétés catalytiques peuvent être obtenus.

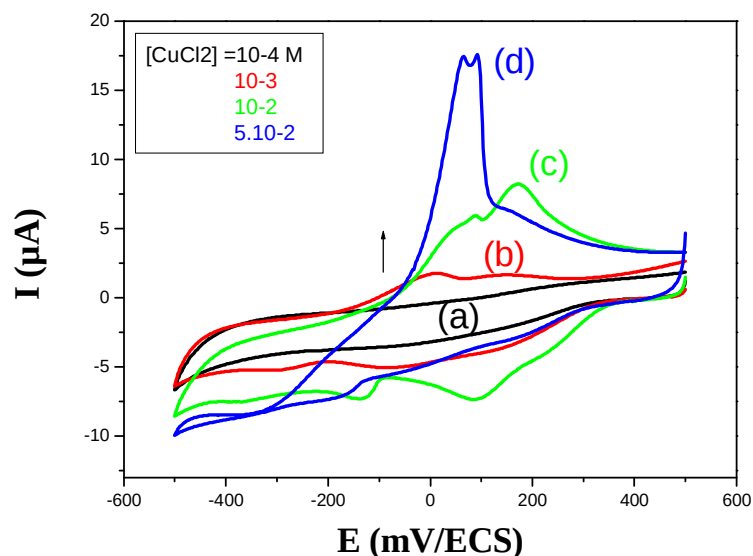


Figure III-10. Analyse de film de polybithiophène après son immersion dans une solution de $\text{CH}_3\text{CN/TBAP}$ (0,1 M) contenant CuCl_2 à différentes concentrations, $v = 50 \text{ mV/s}$

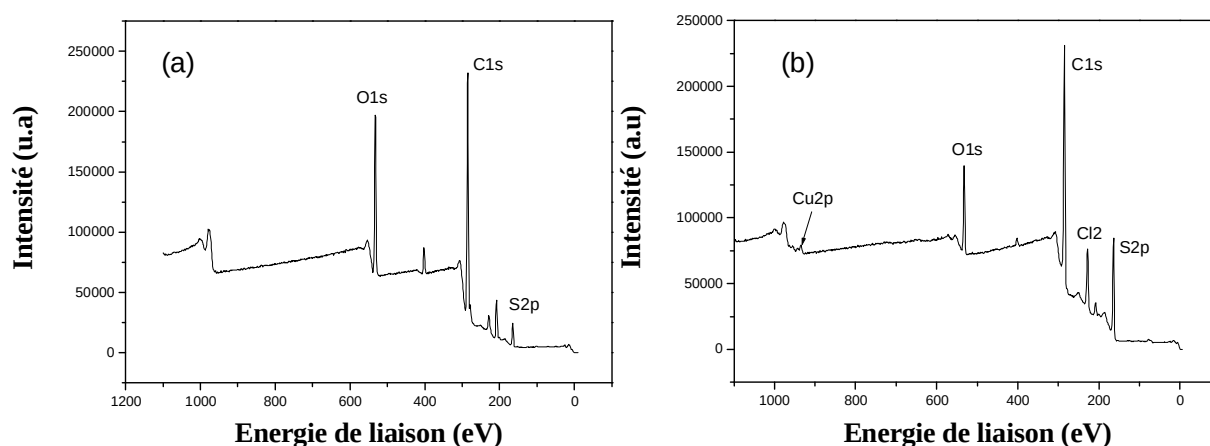
L'incorporation de CuCl_2 dans le polybithiophène obtenu à potentiel constant (1,25 V/ECS) pendant différents temps d'électrolyse 1, 2, 4, 6 8 min ce qui correspond respectivement aux quantités d'électricités consommées ($Q = 12,40; 28,83; 61,16; 100,20; 158,7 \text{ mC/cm}^2$), après trempage du film dans une solution aqueuse contenant le CuCl_2 (0,1 M) pendant 10 min, a été aussi étudié par voltampérométrie cyclique, et ce, après rinçage du film avec de l'eau distillée. L'étude montre lors de l'analyse du film dans une solution $\text{H}_2\text{O/LiClO}_4$ (0,1 M), après réduction du film en utilisant un balayage négatif du voltampérogramme sur un domaine de potentiel allant de +0,500 mV à -0,500 mV/ECS, la présence de pics anodiques et cathodiques correspondant à l'oxydation et la réduction du cuivre. Ainsi, même dans ce cas le voltampérogramme montre des pics d'oxydation et de réduction correspondant au cuivre attestant par ce fait que du cuivre est piégé à l'intérieur du film ou complexer avec le soufre de cycle de thiophène comme il a été montré antérieurement par les travaux de A. Czerwinski et al. [30,31].

La voltampérométrie cyclique confirme la présence de cuivre dans les films de polybithiophènes par la présence des différents pics d'oxydation et de réduction correspondant au cuivre. Cependant, Il est nécessaire d'utiliser d'autres techniques pour avoir plus d'informations sur la façon dont le cation métallique se trouve relié au film de polymère, c'est pour cette raison nous avons utilisé aussi le XPS (ESCA) qui est une méthode d'analyse très utilisée pour la détection d'éléments en surface.

4.3. Analyse par XPS de films de polybithiophène modifiés par le cuivre

Pour confirmer la présence du cuivre dans le film de polymère et avoir des informations sur le type de liaison ou coordination qui se forme entre le film et le métal, des mesures de XPS ont été effectuées sur des films électrodeposés sur des plaques de platine. La profondeur d'analyse du film de polymère adsorbé sur la surface est de 10 nm.

La comparaison du spectre de P2T avec les spectres XPS du film formé par cyclage ou à potentiel imposé après son immersion dans une solution de CuCl_2 pour une durée de 10 min, (figure 11 a,b,c), montre respectivement dans tous les cas des pics de cuivre qui apparaissent aux mêmes énergies. Les espèces de Cu(II) correspondent aux pics 935,4 et 955,4 eV [32]. Ces pics sont accompagnés par d'autres pics intermédiaires (shake-up satellite) situé entre 942- 944 eV [33] caractéristique de l'état paramagnétique du cuivre Cu^{2+} [34], impliquant que le cuivre incorporé dans le film est sous forme de cuivre (II). Aussi, nous avons constaté au cours de ces analyses que le spectre des films obtenus par cyclage ou à potentiel constant sont identiques ; attestant par ce fait que la façon dont le cuivre se trouve dans le film de P2T est la même quelque soit la méthode de synthèse de film de P2T. Des travaux antérieurs [35] effectués sur d'autres métaux, montrent que le déplacement de pics de soufre dans le cas de Cu-polyterthiophène correspond au complexe Cu-S. Ces résultats confirment la complexation entre le soufre dans le thiophène et les ions de cuivre [36]. Ce résultat est en accord avec une étude faite par A. Czerwinski et al. [30], qui ont rapporté la structure des complexes de thiophène avec le cuivre



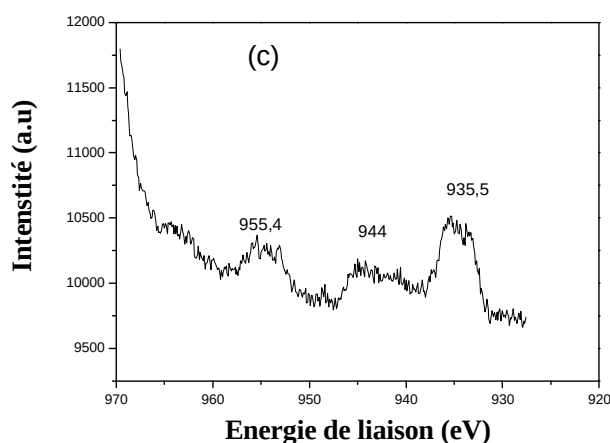


Figure III-11. Spectres XPS correspondant au film de: P2T (a), film de P2T formé par cyclage ou à potentiel imposé, après immersion du film dans CuCl_2 (b,c).

Les différentes valeurs d'énergie de liaisons des éléments chimiques détectés sur la surface de film de P2T et P2T-Cu obtenus à partir du spectre XPS sont groupées dans le tableau.1

Tableau 1: Analyse XPS: Énergie des liaison d'électron (eV) des éléments

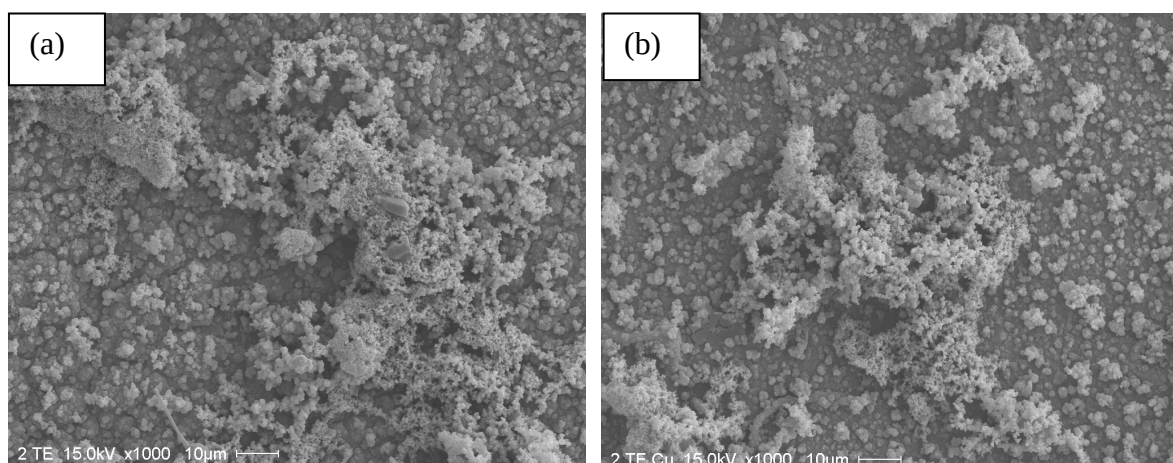
Eléments	<u>C</u> C1s	<u>O</u> O1s	<u>S</u> S2p	<u>Cu</u> Cu2p3/2 Cu 2p1/2		<u>Cl</u> Cl2p
Film de P2T	285	532,8	163,9			199
$\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	285	532,8		936	956	199,4
Film P2T-Cu	285	532,2	162,5	935,3	955,1	

La comparaison des valeurs d'énergie montre bien qu'une coordination s'est produite entre Cu^{2+} et un atome de polymère. Après la coordination, l'énergie de la liaison de l'électron 2p de Cu(II) ($2p_{3/2} = 935,3$ eV et $2p_{1/2} = 955,1$ eV) était moins importante que l'énergie de la liaison de l'électron avant la coordination ($2p_{3/2} = 935$ eV et $2p_{1/2} = 956$ eV) [37]. D'autre part l'énergie $s_{2p_{3/2}}$ de soufre après coordination (162,5 eV) est plus faible que sa valeur avant coordination (163,9 eV), ce qui indique que la complexation s'est probablement produite entre le cuivre et le soufre de thiophène, ce qui correspond au S-M. Des travaux réalisés dans le domaine ont suggéré l'existence d'une interaction chimique significative entre l'ion métallique et l'atome de soufre de la chaîne de thiophène [38].

4.4. Analyse de films de P2T par microscopie électronique à balayage (MEB)

Afin de suivre la morphologie de l'état de surface ou l'aspect extérieur du film de polymère (P2T) avant et après sa modification par le cuivre, par les différentes méthodes, nous avons effectué une observation systématique des échantillons par microscopie électronique à balayage (MEB).

En effet, comme le montre les images de la surface de la plaque de platine recouverte par le film de P2T, obtenues à potentiel imposé (figure 12a,a') et à potentiel imposé puis immergé dans CuCl_2 (figure 12 b,b'), la morphologie de film est similaire à celle décrite par Roncali et al. [39], qui a rapporté que le film est une couche mince sur la surface de l'électrode, couverte par un dépôt pulvérulent, fragile, épais avec une structure poreuse et amorphe. D'après ces images on ne distingue pas clairement de différence entre les particules de cuivre incorporés dans le film formé, et celui obtenu par immersion dans la solution de CuCl_2 , mais il se peut que le polymère maintient sa structure poreuse régulière et granulaire. Le dépôt ayant donné clairement la présence du cuivre est celui qui correspond à la formation de film de polymère, puis incorporation d'une solution de CuCl_2 par méthode de cyclage en utilisant l'électrode modifiée par le P2T comme électrode de travail (figure 12d). Dans ce cas, le cuivre est représenté par des cristaux épitaxiaux.



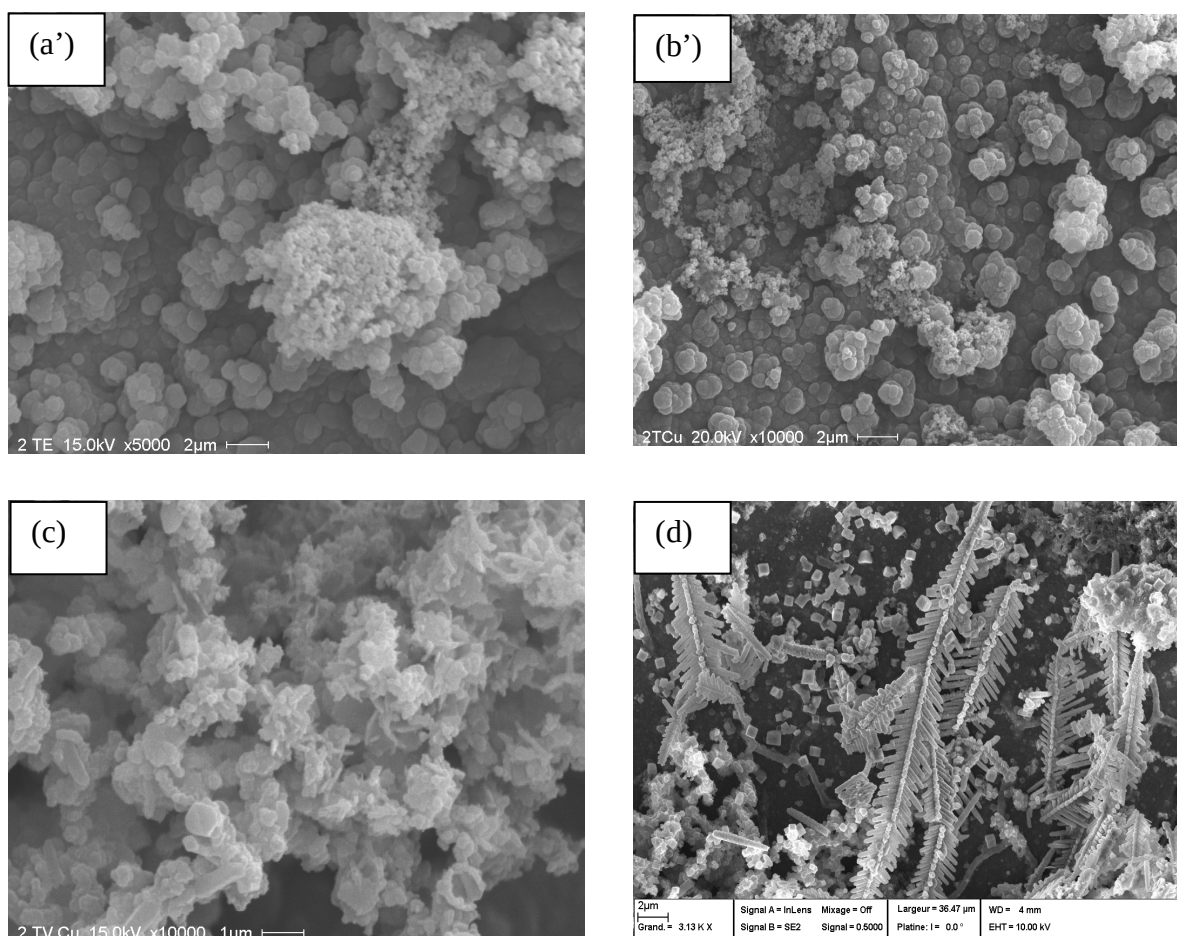


Figure III-12. Images MEB des films de P2T obtenues pour différents échelles: formé à potentiel imposé (a,a'), formé à potentiel imposé puis immergé dans CuCl_2 (b,b'), formé par cyclage puis immergé dans CuCl_2 (c), Cyclage dans une solution de CuCl_2 de l'électrode modifiée par le film (d)

5. ETUDE DU 5-ACIDE CARBOXYLIQUE 2,2'-BITHIOPHENE (α 2TAC)

L'étude sur le 5-Acide Carboxylique 2,2'-bithiophène a pour objectif d'avoir des informations sur l'effet de la substitution par le groupement carboxylique et son efficacité de complexer les ions métalliques, comparé au bithiophène non substitué.

Lors du premier balayage anodique, à 50 mV/s d'une solution de $\text{CH}_3\text{CN/TBAP}$ (0,1 M) + α 2TAC (10^{-2} M), un pic à 1460 mV correspondant à l'oxydation du monomère (figure 13) a été observée, on remarque une augmentation de l'intensité et un déplacement du potentiel de la vague d'oxydation vers des valeurs plus positives. Ce comportement, qui est généralement observé avec les autres oligothiophenes, indique qu'un film de polymère

est entrain de se former sur l'électrode [21,40]. Le dépôt obtenu est mince comparé à ceux formés avec les autres polymères, très adhérent à la surface de l'électrode avec une couleur dorée brillant. Ces caractéristiques ont été observées également avec le film de polymère obtenu à partir de monomère 4-acide carboxylique 2,2'-bithiophène [41]. La faible épaisseur du film est due probablement à l'oxydation de 5-acide carboxylique 2,2'-bithiophène qui conduit à la formation d'une monocouche du monomère sur l'électrode, ou peut être due à l'obtention d'un dimère d'acide de bithiophène en raison de la substitution d'une de deux positions 2 de bithiophène. En effet, n'importe quelle polymérisation au delà de l'étape de dimère serait gênée ou cette dernière proposition est la plus probable et la structure permet pour, tout au plus, la formation d'un dimère. Ceci suggère que l'acide 2TAC ne soit également pas capable de la polymérisation sous sa forme acide libre où le carboxylate est en position 2. Cependant, le 3-thiophene carboxylate devrait fournir une meilleure plate-forme pour une meilleure polymérisation [42]. L'incapacité de se polymériser a été également observée avec les monomères de thiophènes substitués avec des groupements acides (carboxylique, acétique et acrylique), pourtant ils sont de meilleurs candidats pour la polymérisation car la substitution du groupement est à la position 3 et qui peut donner des radicaux cations sur le cycle, favorables pour le couplage. Cependant, des vagues larges d'oxydation ont été observés en voltamperometrie cyclique à des potentiels élevés supérieur à 1,5 V [43].

On note également qu'un test permettant de calculer la quantité de cuivre électrodéposé sur le film a été effectué par les mesures électrochimiques de microbalance à cristal de quartz (EQCM), sur le film formé à potentiel imposé (1350 mV), pour une durée de 240 s. L'expérience montre que la masse de film formé est de 8 μg . Quand le film est immergé dans la solution contenant le CuCl_2 , une quantité de 1,2 μg est adsorbé durant 1000 s.

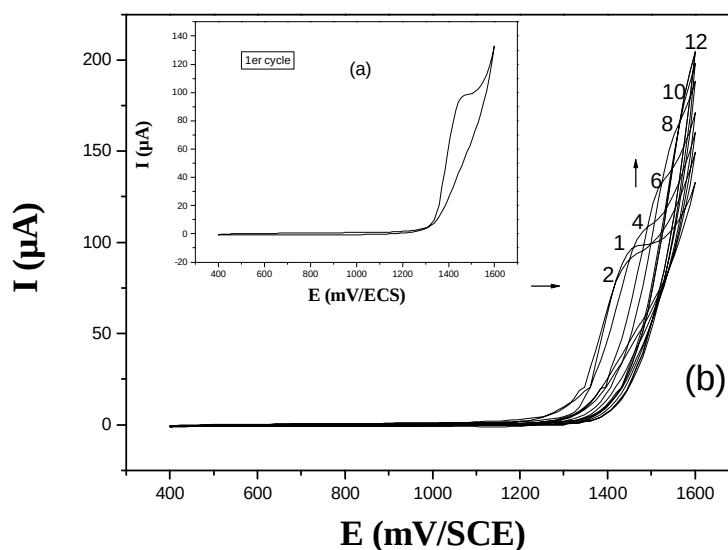


Figure III-13. Voltampérogrammes cycliques correspondant à une solution $CH_3CN/TBAP$ (0,1 M) contenant (10^{-2} M) de $\alpha 2TAC$, sur une électrode de Pt: premier cycle (a), cyclage (10 cycles) (b), $v = 50$ mV/s

Le film de polymère, précédemment synthétisé a été analysé dans une solution de $CH_3CN/TBAP$ ou $H_2O/LiClO_4$. La courbe (figure 14), du film de dimère de $\alpha 2TAC$ ne montre aucun pic d'oxydation ou de réduction. Ce qui suggère que le film obtenu à partir de bithiophène acide est non électroactif. Ceci a été généralement constaté avec des films issus des acides d'autres hétérocycles pentagonaux [44]. Cependant, la courbe (b) correspondant à l'analyse du film dans une solution de $CH_3CN /TBAP$ (0,1 M), après immersion de l'électrode dans une solution contenant le $CuCl_2$ pour une durée de 10 min, montre un pic d'oxydation à 580 mV et un pic de réduction à 327 mV, attribué au couple Redox Cu^{2+}/Cu^+ [45- 47].

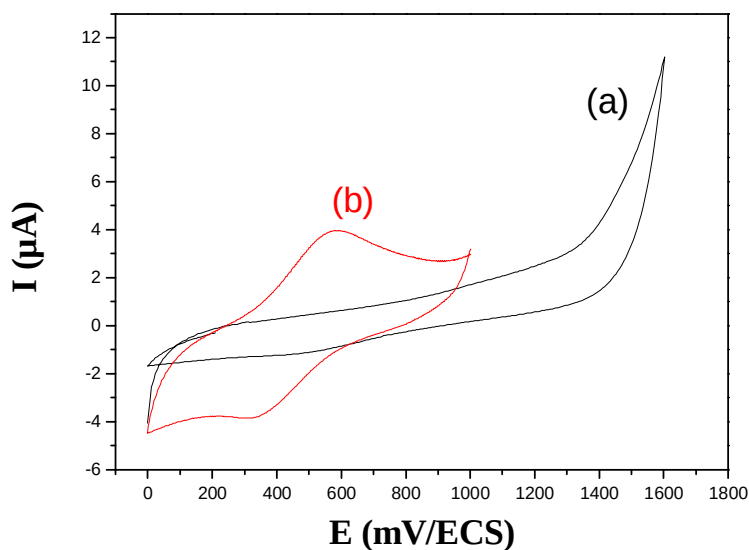


Figure III-14. Analyse de film de dimère de α 2TAC formé sur l'électrode de Pt, dans une solution $\text{CH}_3\text{CN/TBAP}$ (0,1 M), avant (a) et après (b) son immersion (10 min) dans la solution contenant CuCl_2 .

5.1. Effet de temps d'immersion sur la quantité de cuivre complexé

Nous avons suivi aussi dans cette étude l'effet de temps d'immersion. L'étude est faite à potentiel imposé ($E = 1350 \text{ mV/ECS}$) pendant 240 s pour différents temps d'immersion 2, 5, 10, 20 min et par cyclage entre 0 et 1500 mV/ECS. L'analyse du film après trempage montre quelque soit les conditions de formation de film des pics d'oxydation et de réduction du cuivre. Ce dernier est plus détecté dans des films obtenus à potentiel imposé. Le potentiel et l'intensité du pic d'oxydation restent inchangés attestant de la stabilité électrochimique du produit formé. La superposition des voltampérogrammes correspondant aux films obtenus pour différents temps d'immersion montre une augmentation des courants des pics et un déplacement des potentiels des pics d'oxydation vers des valeurs plus positives et les pics de réduction vers des valeurs plus négatives, d'où un écart à la réversibilité.

Comme il a été constaté, l'intensité des courants des pics est directement proportionnelle au temps d'immersion donc avec la quantité de cuivre incorporé. Ces résultats, suggèrent que la quantité de cuivre complexé ou/et incorporé dans la surface de l'électrode augmente avec le temps de trempage dans la solution CuCl_2 , résultant de la complexation par le film ou/et de l'incorporation du cuivre dans le film. Ceci peut résulter des effets des interactions entre le film de polymère et le métal qui lui peut se trouver

dispersé dans le film à l'état ionique (sel) ou neutre selon la charge portée par la chaîne de polymère [48, 49].

Afin de voir l'effet de la nature de la solution, l'électroactivité de l'électrode modifiée après l'immersion dans la solution CuCl_2 , a été également analysé dans la solution $\text{H}_2\text{O}/\text{LiClO}_4$ (0,1 M), dans les mêmes conditions utilisées avec $\text{CH}_3\text{CN}/\text{TBAP}$ (0,1 M). L'intensité des courants des pics d'oxydation et de réduction est plus importante que ceux observés en milieu organique aussi, aucun changement de l'allure du voltampérogramme cyclique lors de l'enregistrement successif lors de l'utilisation d'une solution aqueuse n'est constaté (figure 15a).

De l'autre côté, les pics d'oxydation du cuivre se trouvent déplacer d'une manière plus significative vers des potentiels plus positifs dans le cas de l'acétonitrile que dans l'eau. Ces résultats impliquent que le film de polymère qui apparemment montre une bonne stabilité électrochimique, présente une meilleure électroactivité ce qui suggère une meilleure conductivité électronique en milieu aqueux [50]. L'effet de temps d'immersion est clairement observé par rapport au cas de film de P2T (figure 15b), et l'intensité de courant des pics d'oxydation et de réduction de cuivre augmente avec le temps d'exposition de film dans la solution de sel de cuivre.

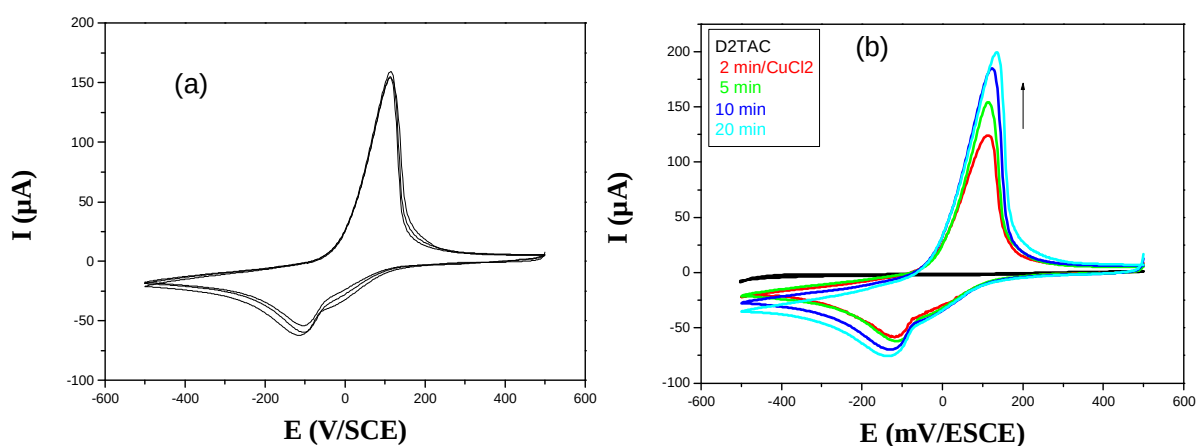


Figure III-15. Voltampérogrammes cycliques correspondants au film de dimère de α 2TAC dans une solution de $\text{H}_2\text{O}/\text{LiClO}_4$ (0,1 M), après son immersion dans CuCl_2 (10^{-2} M) (cyclage) (a), Effet de temps d'immersion (b)

La comparaison des résultats par voltampérométrie cyclique des dépôts obtenus par différentes méthodes d'incorporation de cuivre dans les films de polyoligothiophènes, ne montre pas de différence dans l'allure des voltampérogrammes, indiquant que l'incorporation de cuivre s'effectue de la même façon quelque soit la méthode de préparation de film.

La présence des pics de cuivre peut être expliqué selon des études antérieures par le fait que le métal de transition est complexé par le groupement carboxylique. Le métal de transition utilise le film comme un ligand ou il peut se trouver répartie ou incorporé entre les chaînes de polymères [48] ou bien distribué sur la surface ou à l'intérieur de film par la diffusion des ions métalliques à travers ce film poreux [51, 52].

Ceci est aussi supporté ou justifié par d'autres travaux [36], qui ont montrés lors de la caractérisation électrochimique, des électrodes modifiées par des films de polymères conducteurs, ayant subit une opération d'immersion dans des solutions de sel d'ions métalliques tel que le nickel, le molybdène, que l'incorporation du métal dans le film a eu bien lieu.

5.2. Analyse de film de (2TAC)₂ par XPS

Les spectres des films de 2TAC avant et après immersion dans une solution de (0,1 M) CuCl₂ pendant 10 min sont montrés sur la figure 16. Tous les éléments prévus tels que C1s, O1s et S2p dans le film sont détectés. Aussi, de nouveau pics à 935,2 et 955 eV [32], sont détectés dans le cas de film-Cu²⁺ correspondant au Cu 2p_{3/2} et 2p_{1/2} (figure 16b), respectivement, ce qui indique que les espèces Cu²⁺ sont présents sur la surface de l'électrode modifiée par le complexe de (2TAC)₂-Cu

En plus, la comparaison des valeurs de l'énergie de liaison (EL) de O1s dans le film avec celui de film de (2TAC)₂-Cu, où le EL est décalé de 0,8 eV (532,5 au 531,7 eV) due à la formation de la liaison O-Cu [53], suggère bien la complexation de Cu par le film. Le pic de S2p a été observé à 163,9 eV pour la surface de dimère. Après complexation, ce pic est légèrement décalé vers une énergie plus forte, indiquant que les atomes de soufre (S) peuvent être impliqué dans la complexation. Cependant, le degré de déplacement de l'énergie de liaison était plus important dans le cas de pic d'O1s que celui observé pour le S2p indiquant que la formation de complexe entre le cuivre (II) et le film de (2TAC)₂ a eu lieu par la formation directe des liaisons Cu-O [54]. Ces observations sont confirmées par

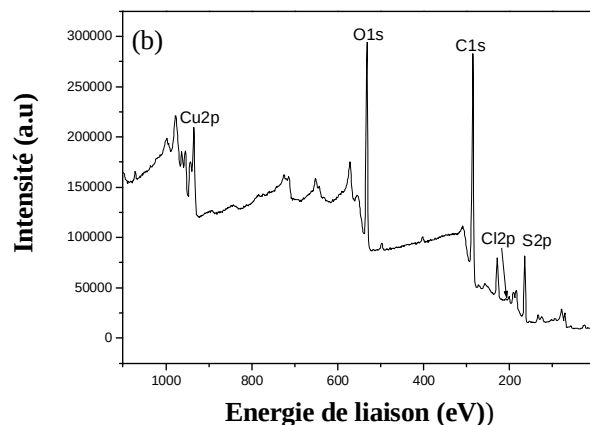
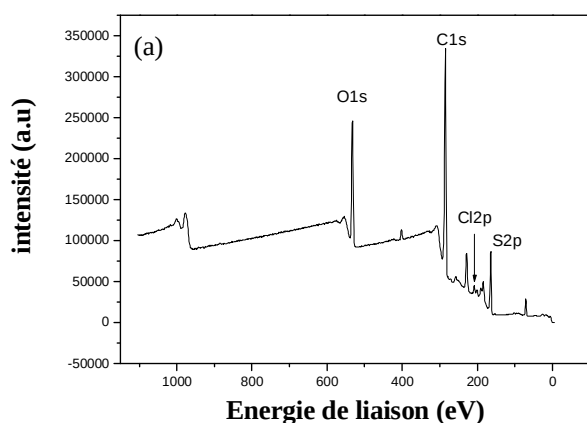
la spectroscopie IR, effectuée sur des films avant et après leur immersion dans la solution de cuivre.

Ainsi, la voltampérométrie cyclique peut mettre en évidence la présence des espèces électroactives mais ne prouve pas le type exact des liaisons chimiques établi. Toutefois, la caractérisation par XPS est très utile pour vérifier la présence de n'importe quelle liaison chimique sur la surface de l'électrode. Dans cette étude les spectres d'XPS montrent clairement que le complexe de $(2TAC)_2-Cu$ a été obtenu à travers la formation de liaison Cu-O. Aussi, Cu^{2+} est chimiquement lié et non pas physiquement adsorbé sur le film [54].

Si on compare l'intensité des pics de cuivre dans le film de P2T à celle correspondant au film de dimère de $\alpha 2TAC$ (figure 11c 16c), on remarque que dans le cas de ce dernier l'intensité est plus importante ce qui implique que la quantité de cuivre incorporé ou complexé est plus importante, dans le film de dimère $\alpha 2TAC$ que dans le P2T bien que la surface réelle de l'électrode modifiée utilisé dans ce dernier était plus importante.

Tableau 2: Analyse XPS: Énergie des liaison d'électron (eV) des éléments

	C1s	O1s	S2p	Cu2p	
				2p3/2	2p1/2
Film de $(2TAC)_2$	285	531,3	163,9		
Film de $(2TAC)_2-Cu$	285	530,4	164,2	935,4	955,4



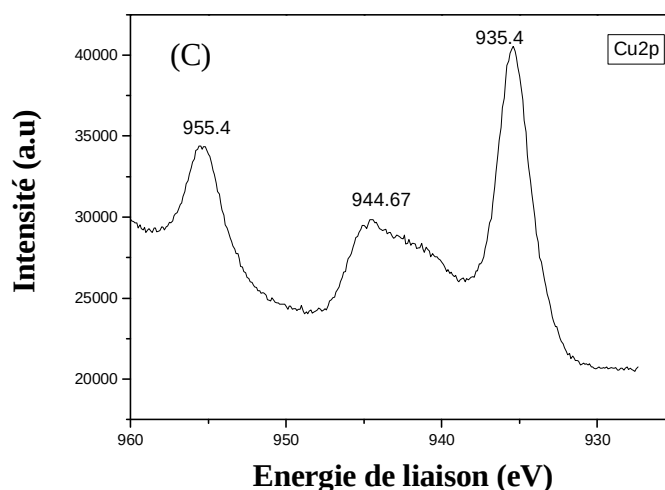


Figure III-16. Spectres XPS correspondant aux films de: (α 2TAC) $_2$ avant trempage (a), film de (α 2TAC) $_2$ formé à potentiel imposé puis immergé dans CuCl $_2$ (10^{-2} M) (b) (c)

5.3. Analyse du film de (α 2TAC) $_2$ par MEB

Les images MEB correspondant aux plaques de platine, modifiées par des films de (α 2TAC) $_2$ obtenues avant et après leur immersion dans une solution de CuCl $_2$ sont présentées à la figure 17. On note une différence entre les deux films. Après trempage dans la solution contenant le sel de cuivre, le film possède plus de matière sur sa surface du à l'accumulation de cuivre sur le film. Aussi, il a été remarqué une nette différence entre le film formé à partir de 2T et celui obtenu à partir de α 2TAC. La couche de (2TAC) $_2$ paraît plus mince, homogène et compacte. Les films semblent être tout à fait uniforme et assez solide comme dans le cas des films de poly(β 2TAC) [41].

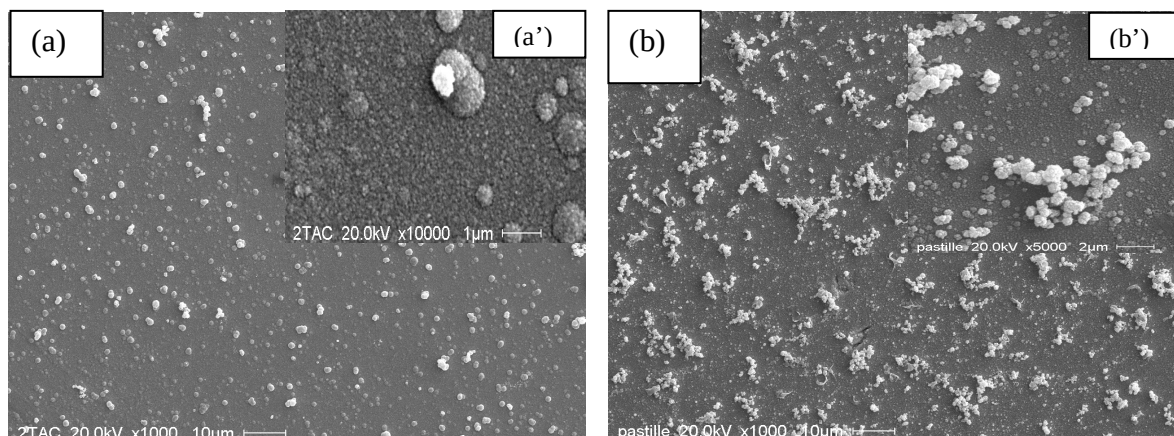


Figure III-17. Image MEB des films de $(2TAC)_2$, formé à potentiel imposé: avant (a), après immersion dans $CuCl_2$ (10^{-2} M) (b).

5.4. Incorporation du cobalt et de l'argent

En raison de la bonne détection par VC des métaux Co, Ag obtenue avec le dimère d'acide ($\alpha 2TAC$), cette étude est faite uniquement sur des films de dimère d'acide. En effet, l'électrode modifiée par ce film après immersion dans des solutions de $CoCl_2$ et de $AgNO_3$ en utilisant la même méthode que celle utilisée avec le cuivre a été analysée. Des résultats similaires à ceux de cuivre ont été trouvés. En effet, les pics d'oxydation et de réduction de ces métaux ont été détectés quelque que soit la méthode de synthèse du film utilisé, ce qui confirme l'existence de l'ion métallique dans le film électrodéposé sur l'électrode. Ceci montre bien que ce matériau moléculaire conducteurs est capable de complexer des ions métalliques, due à la présence du groupement fonctionnel électroactif (acide carboxylique) [55-57], ou due au soufre des noyaux des thiophènes constituant la chaîne du polymère comme dans le cas de polyméthylthiophène qui est utilisé dans la plupart des cas comme films modifiés pour la récupération des métaux lourds du à leur affinité élevée vis-à-vis de ces différentes espèces métalliques [58]

Un autre travail a été réalisé par H. Zejli et al [49] sur les films de polythiophène, lorsque ce dernier est immergé dans une solution contenant l'ion d'argent Ag^+ , le voltamperogramme montre un pic anodique vers 150 mV suivi par la réduction de l'argent incorporé. Ces résultats indiquent que l'accumulation de l'Ag sur la surface de l'électrode modifiée, est une conséquence d'une interaction complexante entre les ions de l'argent et le polymère, ceci a été décrit aussi dans la littérature [59,60]. L'effet inductif du dipôle C-S,

rend le soufre très réactif envers les espèces chargées positivement, ce qui est l'un des facteurs qui explique le comportement différent de l'électrode modifiée par le polythiophène et l'électrode en platine nue.

L'enregistrement successif des voltampérogrammes cycliques correspondant au film de dimère après son immersion dans AgNO_3 , dans une solution de $\text{H}_2\text{O}/\text{LiClO}_4$ (0.1 M), montre une diminution de l'intensité des pics d'oxydation et de réduction du métal (figure 18). Ceci résulte de fait que les ions métalliques diffusent de l'intérieur du film vers la solution d'électrolyte [50], le pic est toujours observé même après plusieurs cycles. D'après les résultats obtenus, le cuivre paraît beaucoup plus stable dans la couche de film de dimère par rapport à l'argent et le cobalt.

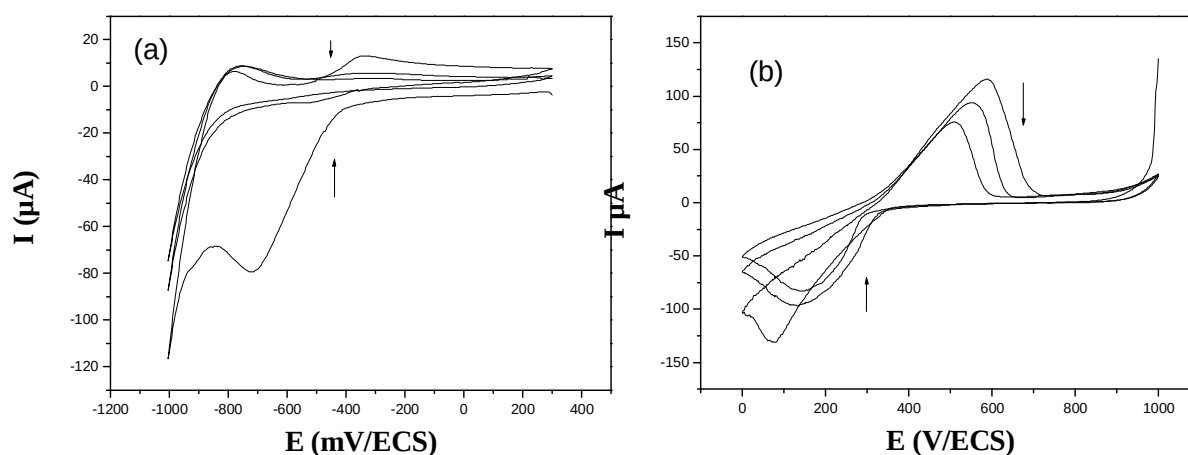


Figure III-18. Analyse faite dans $\text{H}_2\text{O}/\text{LiClO}_4$ des films de dimère $\alpha 2\text{TAC}$ après immersion dans une solution contenant: CoCl_2 (a), AgNO_3 (b)

Cependant, il a été démontré que les films de dimère d'acide après incorporation du cobalt et de l'argent, que les atomes de soufre de cycle de thiophène et l'oxygène de carboxylate agit fortement sur l'ion d' Ag^+ ce qui simplifie considérablement le processus de synthèse des nanocomposites [38]. Ainsi, Le film de dimère de l'acide paraît comme un bon candidat et présente une bonne capacité complexante des ions de métaux de transition. Le métal est rapidement détecté même si l'électrode est immergée pendant une courte période d'immersion dans la solution contenant le métal, contrairement aux films de polymères résultants d'autres monomères qui ont besoin de temps d'immersion plus long [47,51].

6. ETUDE DU 5-ALDEHYDE-2,2',5',2''-TERTHIOPHENE (α 3TCHO)

6.1. Electropolymérisation

La même étude faite sur le terthiophène non et substitué (3T, α 3TCHO, α Hex3T) montre les mêmes constations que celles observées avec les bithiophènes. Un film électroactif est obtenu dans tous les cas, que ce dernier est fabriqué par cyclage ou à potentiel imposé respectivement à: $E = 1015$ mV/ECS (3T), 1050 mV (3Thex), 1120 mV (3TCHO). L'électropolymérisation par exemple, effectuée par cyclage (voltampérométrie cyclique successive) de 5-aldehyde-2,2',5',2''-terthiophène (figure 19), montre lors du premier cycle un pic d'oxydation situé à 1,18 V attribué à l'oxydation de monomère et un pic cathodique à 0,77 V correspond à la réduction de film [61]. Le balayage de potentiel entre 0,3 et 1,30 V montre une augmentation régulière de l'intensité de courant des pics anodique et cathodique avec le nombre de cycles, reflétant l'électrodéposition d'un film électroactif, sur la surface de l'électrode au cours de cyclage [40].

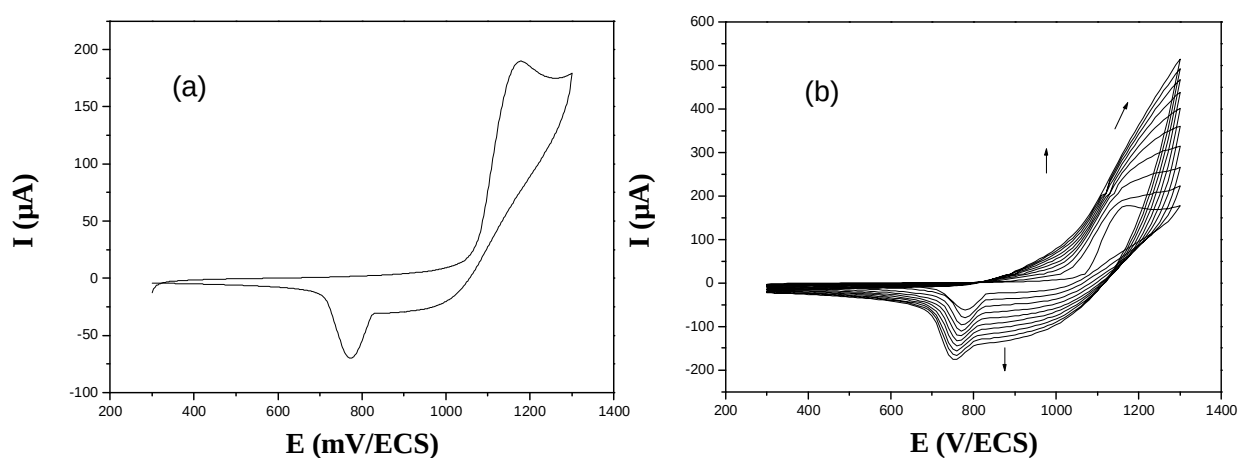


Figure III-19. Voltamperogrammes cycliques correspondant au α 3TCHO 10^{-2} M dans une solution de $CH_3CN/TBAP$ (0,1 M), sur une électrode de Pt, $v = 50$ mV/s, 1^{er} cycle (a), cyclage entre 0 et 1,5 V/ECS (b).

6.2. Analyse du film de P(3TCHO)

Le dépôt électroactif obtenu lors de l'électropolymérisation par cyclage, est rouge dans sa forme oxydée, son électroactivité est étudiée dans la solution aqueuse $H_2O/LiClO_4$, L'analyse de l'électrode modifiée par le film de P3TCHO dans une solution

aqueuse $\text{H}_2\text{O}/\text{LiClO}_4$ (0,1 M) (figure 20a), montre un épaulement à l'aller vers 997 mV et au retour on constate un pic à 797 mV, attribué respectivement à l'oxydation et la réduction de polymère de P3TCHO. Après immersion dans une solution contenant le sel de chlorure cuivrique, on remarque un changement important de l'allure du voltampérometrique. Ce changement est traduit par l'apparition de deux pics d'oxydation et deux autres de réduction qui sont caractéristiques des couples redox du cuivre, (figure 20b) attestant par ce fait que l'incorporation et/ou la complexation de cuivre a eu lieu. Une diminution du courant d'oxydation avec le cyclage a été également observée, ceci résulte de la dissolution d'une quantité de cuivre incorporé dans le film vers la solution. Par comparaison des voltampérogrammes cycliques observés lors de l'analyse des films de monomères étudiés avec le cuivre, ils ne montre aucun changement de l'allure du voltampérogrammes, et ce dans le cas de monomères (2T et α 2TAC), suggérant de ce fait que les films correspondants ont une bonne stabilité électrochimique par rapport à α 3TCHO.

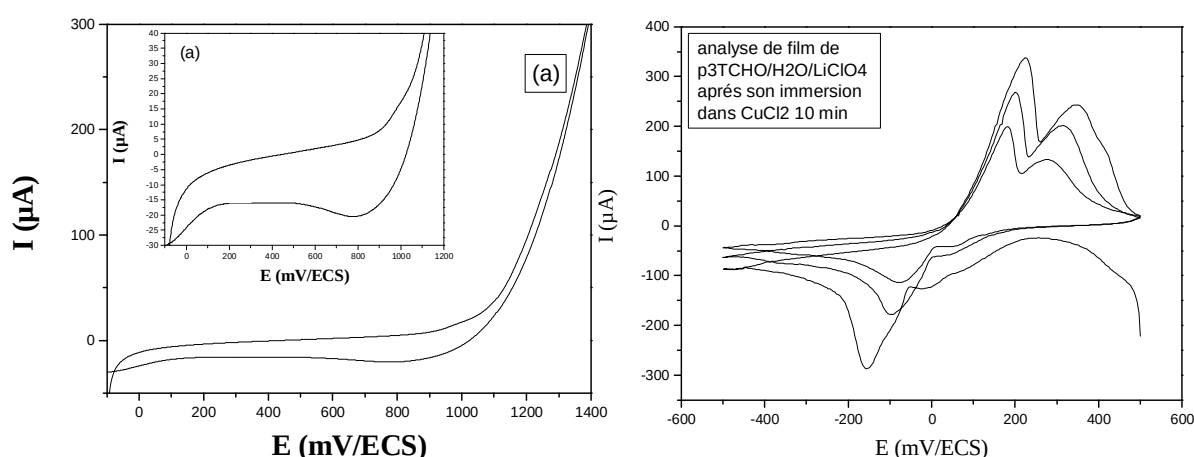


Figure III-20. Voltampérogrammes cycliques relatifs au film de P(3TCHO) dans:
 $\text{H}_2\text{O}/\text{LiClO}_4$, avant (a), après immersion dans CuCl_2 (10^{-2} M) (b)

6.3. XPS du film de P3TCHO en absence et en présence de CuCl_2

La comparaison des spectres XPS de surfaces d'électrodes modifiées par le film de P3TCHO avant et après trempage pendant 10 min dans CuCl_2 (figure 21) montre que les électrodes modifiées par des films exposés au chlorure cuivrique, présentent des raies situées aux énergies de liaison égale à 535,5 et 956 eV correspondant au Cu^{2+} .

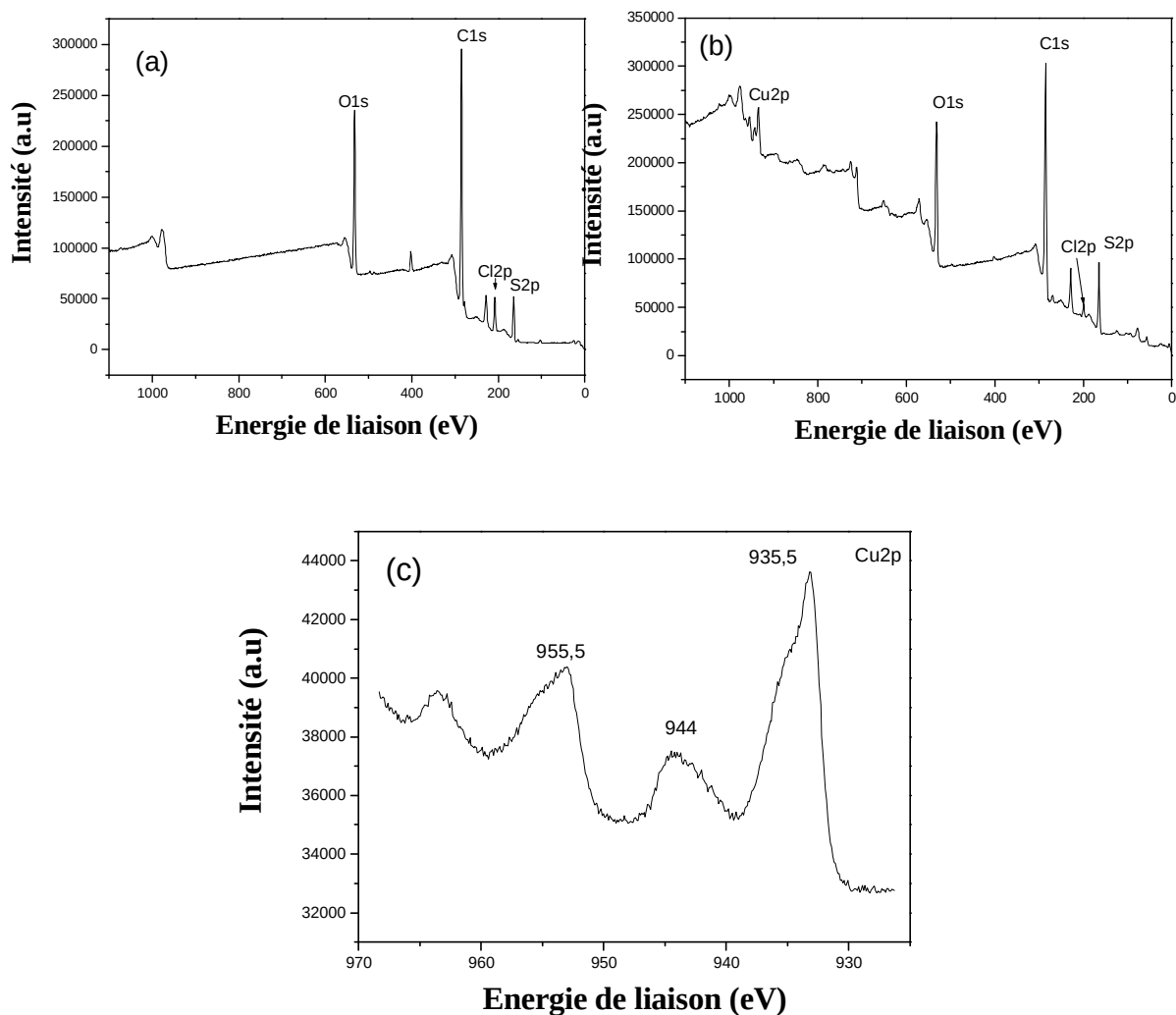


Figure III-21. Spectres XPS correspondant au film de P3TCHO: formé à potentiel imposé avant (a), et après immersion dans CuCl_2 , (b,c)

Tableau 3: Analyse XPS: Énergie des liaisons en électron (eV) des éléments

	C1s	O1s	S2p	Cu2p	
				2p3/2	2p1/2
Film de P3TCHO	285	532,3	164,3		
Film P3TCHO-Cu	285	533,2	161,5	935,5	955,2

D'après les valeurs des éléments données dans le tableau 3, on remarque un déplacement des bandes de O1s et S2p, par rapport au film non modifié. O1s varie de 532,3 à 533,2 eV après modification avec le Cu, et S2p varie de 164,3 à 161,5 eV. Ces déplacements de l'énergie de liaison indiquent probablement qu'une coordination

s'effectue entre le cuivre et l'oxygène, en même temps que celle qui s'effectue entre le cuivre et le soufre. Contrairement, à ce qui est observé dans le cas de α 2TAC, le grand déplacement est obtenu pour le S2p par rapport à l'oxygène ce qui suggère que la complexation est produite entre le S-Cu [54]. Il ressort de ceci que le groupement aldéhyde n'a pas d'influence sur la complexation, et le 3TCHO s'est comporté comme un oligomère non substitué.

6.4. Analyse du film de P(α 3TCHO) par MEB

Les images MEB (figure 22) présentent la morphologie de film de P3TCHO avant et après son immersion dans CuCl_2 . Comme le montre ces photos, on constate que la structure du film de P3TCHO est amorphe, spongieux. Toutefois, après immersion dans une solution contenant le cuivre, la morphologie de ce dernier se trouve modifiée et des particules sphériques dispersées d'une manière non uniforme sont observés sur sa surface. Aussi, la structure de film de P3TCHO paraît moins spongieux et moins homogène.

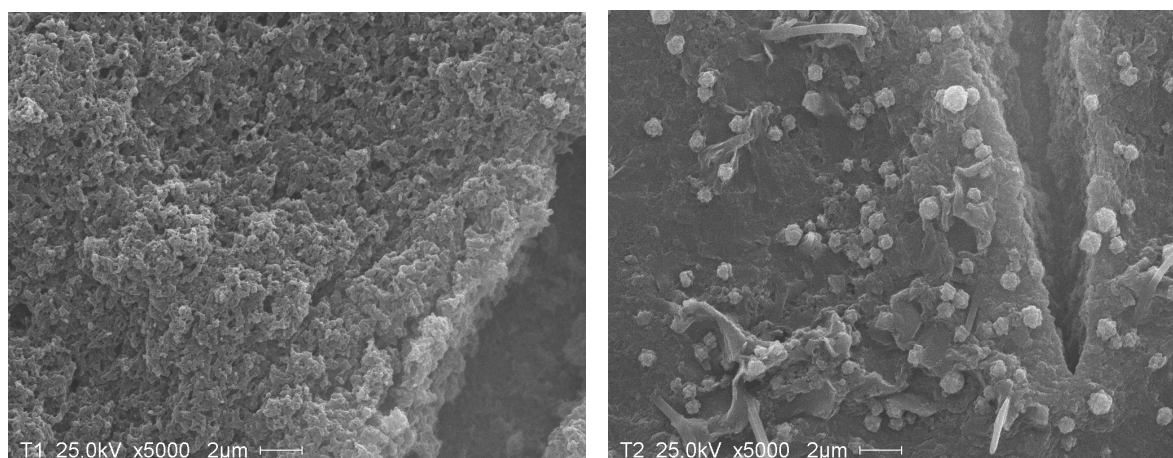


Figure III-22. Images MEB des films de P3TCHO: formé à potentiel imposé avant (a), et après immersion dans CuCl_2 (b),

Les résultats que nous avons obtenus avec nos oligothiophènes montrent que la fixation des cations métalliques sur des films d'oligo ou polyoligothiophènes est rapide et peut être obtenue après une immersion de 2 min. Selon la structure poreuse des films d'oligothiophènes, il n'est pas exclu la présence d'ions métalliques à l'intérieur du film. A cet effet, plusieurs auteurs [62-64] distinguent deux phases pour l'adsorption des cations

métalliques: une phase rapide (de quelques minutes) puis une phase plus lente attribuée à une diffusion des cations dans la surface solide suivie d'une fixation à l'intérieur des solides. Les métaux forment alors de façon quasi-irréversible plusieurs liaisons de forte intensité avec des sites de fixation interne.

La présence de métaux ou de particules dans des films de polymères est présentée par plusieurs modèles. Les travaux de E. Navarro [65] montrent que l'incorporation du Ni lors de son électrodéposition du Ni sur une électrode de carbone vitreux modifiée par un film de PPy, que le Ni commence à se former sur l'interface Cv/électrolyte. Sur la surface électriquement conductrice qui est directement exposée à l'électrolyte à travers les pores de la couche de PPy pré-déposé, les atomes de Ni formés continuent à se développer dans une direction extérieure dans les pores de PPy vers l'électrolyte [66,67] selon le schéma de la figure 23a.

Puisque la distribution de la longueur de pore, le diamètre et la configuration dans la couche de PPy préformée n'est pas uniforme, il pourrait être supposé que le développement en dendrites de Ni n'atteignent pas la surface externe du polymère lorsque le temps d'électrodéposition est plus court, et peuvent rester à des différentes profondeurs à l'intérieur de la matrice de polymère. De l'autre côté, certaines dendrites continuent à s'élever au-dessus de la surface de film de PPy dans une direction semi-latérale, formant un type de champignon. L'image montre également des dendrites de faibles diamètre de Ni qui atteignent seulement la surface de PPy et n'ont pas commencé à s'écarter au-dessus de celle-ci dans une direction semi-latérale. Une morphologie similaire a été observée sur les couches composites de Cu/PPy [68]. De cette analyse, il est évident que la densité, la distribution, le diamètre, et la configuration des dendrites de Ni sur la surface d'électrode à des temps plus courts de dépôt de Ni soit la plupart du temps prédéterminée par les mêmes trois paramètres liés à la couche pré-déposée de PPy. Ceci, ouvre un large domaine de possibilités pour produire différentes morphologies de couches métalliques électrocatalytiques par un simple contrôle des propriétés morphologiques des couches de PPy.

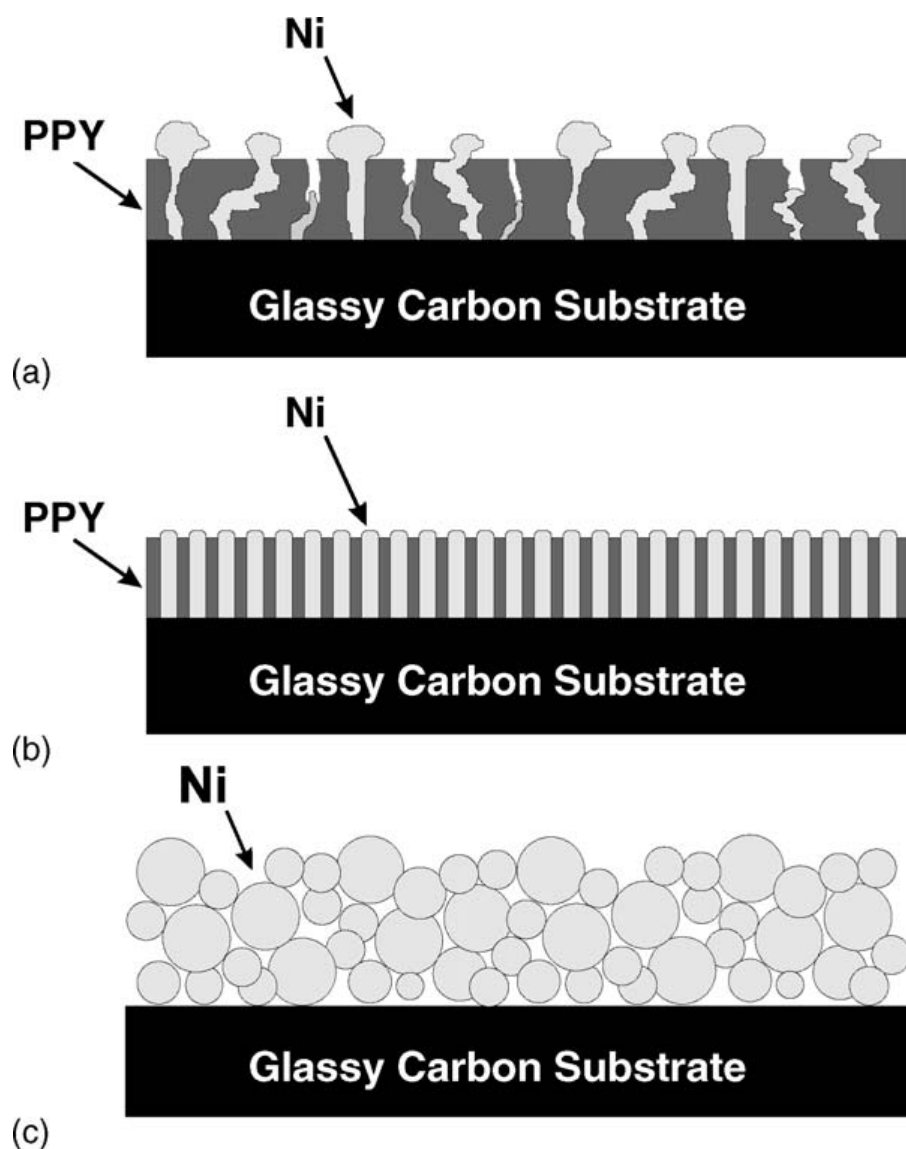


Figure III-23. Représentation d'un schéma des couches catalytiques Ni/CP obtenus par (a) déposition de Ni sur une couche de PPy, (b) co-déposition de Ni et PPy, et (c) déposition de Ni sur une couche de PAn.

Ainsi, les molécules et les polymères conjugués, qui possèdent les propriétés redox actifs et les sites de coordination [69], ont servis de ligand redox actif pour former un réseau de complexes conjugués. Une caractéristique de ces complexes conjugués est que les métaux de transition peuvent agir l'un sur l'autre par le système π conjugué pour permettre la communication électronique comme il a été rapporté pour les systèmes de fils moléculaires.

Si le ligand conjugué possède plus de deux sites de coordination, au moins deux systèmes peuvent être conçus comme il a été montré dans la figure 24. Aussi, Dans le cas, où les métaux et les ligands possèdent deux sites de coordination, ces composés sont rangés alternativement pour donner des complexes correspondant à des polymères avec une structure linéaire. Selon sa géométrie, une structure cyclique est également possible. Un autre système de conception est dérivé par la multicoordination avec un ligand conjugué redox-actif, donne un complexe multi-nucléaire. Basé sur le nombre et la géométrie des sites de coordination, des systèmes avec une variété de dimensions de structure conçus, peuvent aussi être construite.

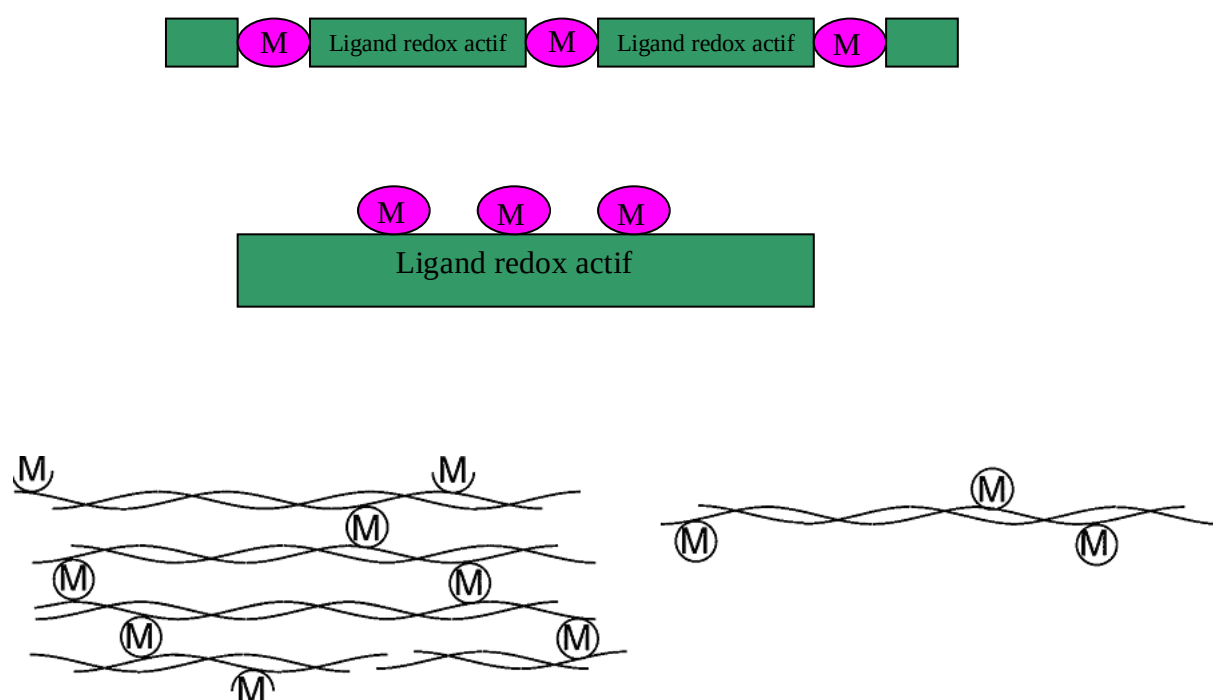


Figure III-24. Conception des complexes multi-redox avec les ligands conjugués ayant de sites redox actives [69].

Nous avons fait une étude de caractérisation électrochimique sur des films des polyoligothiophènes électrosynthétisés sur des électrodes de platine. L'incorporation ou la complexation avec les métaux de transition a été effectué par l'immersion du film dans la solution contenant le métal de transition. L'analyse par voltampérométrie cyclique de l'électrode après immersion montre la présence de métal dans le film électrodéposé.

L'analyse par les techniques spectroscopiques IR, XPS confirme la présence de particules métalliques et donne le mode de coordination des complexes polyoligothiophenes-M.

L'analyse montre aussi que l'atome de soufre de la chaîne de polythiophène ou le groupement carboxylate agit fortement par l'interaction avec l'ion métallique et forment des matériaux composites.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] G. Inzelt, M. Pineri, J.W. Schultze, M.A. Vorotyntsev, *Electrochim. Acta.* 45 (2000) 2403.
- [2] M.E.G. Lyons (Ed.), *Electroactive Polymer Electrochemistry. Part 2*, Plenum Press, NewYork, 1996.
- [3] K. Sonogashira, S. Kakahashi, N. Hagihara, *Macromol.* 10 (1977) 879.
- [4] A. Malinauskas, *Synth. Met.* 107 (1999) 75-83.
- [5] F. Beck, E. Abdelmula, M. Dahlhaus, *GDCh Monographie.* 3 (1996) 524.
- [6] C. Zanardi, R. Scanu, L. Pigani, M.I. Pilo, G. Sanna, R. Seeber, N. Spano, F. Terzi, A. Zucca, *Synth. Met.* 156 (2006) 984-989.
- [7] J. Roncali, *Chem. Rev.* 92 (1992) 711.
- [8] B. Keita, I.M. Mbomekalle, L. Nadjo, *Electrochem. Comm.* 5 (2003) 830-837.
- [9] Z. Dursun, G. Nişli, *Talanta.* 63 (2004) 873-878.
- [10] C.O. Dietrich-Buchecker, J.P. Sauvage, J.M. Kern, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 7791.
- [11] G. Bidan, B.D. Blohorn, M. Lapkowski, J.M.Kern, J.P. sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 5986.
- [12] M. Billon, B.D. Blohorn, J.M. Kern, J.P. Sauvage, *J. Mater. Chem.* 7(1997) 1169-1173.
- [13] F. Beck, M. Dahlhaus, N. Zahedi, *Electrochim. Acta.* 37(1992) 1265.
- [14] F. Beck, E. Abdelmula, M. Dahlhaus, *Electrochim. Acta.* 45 (2000) 3423-3429.
- [15] K. Gurunathan, A.V. Murugan, R. Marimuthu, U.P. Mulik, D.P. Amalnerkar, *Mate. Chem. and Phys.* 61 (1999) 173-791.
- [16] G. Tourillon, F. Garnier, *J. Electroanal. Chem.* 61 (1984) 51-58.
- [17] C. Arbizzani, M. Catellani, M. Mastragostino, M.G. Cerroni, *J. Electroanal. Chem.* 423 (1997) 23-28.

- [18] D. Fichou, G. Horowitz, B. Xu, F. Garnier, *Synth. Met.* 39 (1990) 243.
- [19] P. Denisevich, H.D. Abruna, C.R. Leidner, T.J. Meyer, R.W. Murray, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 2153.
- [20] M.A. Sato, S. Tanaka, K. Kaetiyama, *Synth. Met.* 14 (1986) 279.
- [21] B.S. Kang, D.H. Kim, T.S. Jung, E.K. Jang, Y. Pak, S.C. Shin, D.S. Park, Y.B. Shim, *Synth. Met.* 105 (1999)9–12]
- [22] F. Mouffouk, A. Demetriou, S.J. Higgins, R.J. Nichols, *Inorg. Chim. Acta.* 359 (2006) 3491-3496.
- [23] J. Roncali, M. Giffard, M. Jubault, A. Gorgues, *J. Electroanal. Chem.* 361 (1993) 185.
- [24] A.S. Sarac, U. Evans, M. Serantoni, *Carbon.* 41 (2003) 2715-2730.
- [25] M. Biserni, A. Marinangeli, M. Mastragostin, *J. Electrochem. Soc. Electrochemical Science and Technology.* 132 (1985) 1597.
- [26] T.A. Skotheim (Ed.), *Handbook of Conducting Polymers*, Marcel Dekker, New York, 1986.
- [27] X.Y. Qiao, Z.C. Sun, X.J. Zhao, X.H. Wang, H.F. Zhang, Z.S. Mo, *Acta. Polym. Sin.* 6 (1999) 649.
- [28] Z.P. Zhang, G.Q. Shi, X.F. Wu, L.T. Qu, *Acta. Polym. Sin.* 1 (2004)140.
- [29] A. Czerwinski, D.D. Cunningham, A. Amer, J.R. Schrader, C.V. Pham, H. Zimmer, H.B. Mark Jr, S. Pons, *J. Electrochem. Soc.* 134 (1987) 1158.
- [30] D. Guay, G. Tourillon, E. Dartyge, A. Fontaine, H. Tolentino, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 339.
- [31] R. Jozsai, I. Beszeda, A.C. Benyei, A. Fischer, M. Kovacs, M. Maliarik, P. Nagy, A. Shchukarev, I. Toth, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 9643.
- [32] Y. Yuang, W. Cao, W. Weng, *J. Catalys.* 228 (2004) 311-320.
- [33] C. Cruz-Vázquez, M. Inoue, M. B. Inoue. *Superficies y Vacío* 9 (1999) 219-221.
- [34] Z. Mekhalif, J. Delhalle, P. Lang, F. Garnier, R. Caudano, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 2913.
- [35] I. Marawi, A. Khaskelis, A. Galal, J.F. Robinson, R.P. Popat, F.J. Boerio, H.B. mark, *J. Electroanal. Chem.* 434 (1997) 61.
- [36] J. Lu, Z. Zhang, X. Xia, X. Zhu, *Appl. Catalys. A: General.* 247 (2003) 163–173.
- [37] C.J. Lee, M.R. Karim, M.S. Lee, *Mat. Lett.* 61 (2007) 2675–2678.
- [38] J. Roncali, F. Garnier, M. Lemaire, R. Garreau, *Synth. Met.* 15(1986) 323- 331.
- [39] P. Denisevich, H.D. Abruna, C.R. Leidner, T.J. Meyer, R.W. Murray, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 2153

- [40] S.C. Rasmussen, J.C. Pickens, J.E. Hutchison, *Chem. Mater.* 10 (1990) 1990-1999.
- [41] M.C. Barral, R.J. Aparicio, J.L. Priego, E.C. Royer, M.J. Saucedo, F.A. Urbanos, U. Amador, *Polyhedron*. 14 (1995) 2427.
- [42] A. H. Murray, Z. Yue, A.I. Wallbank, T.S. Cameron, R. Vadavi, B.J. MacLean, M.A.S. Aquino. *Polyhedron*. 27 (2008) 1270–1279.
- [43] M. Boopathi, M.S. Won, Y.B Shim, *Analy. Chimica. Acta.* 512 (2004) 191–197.
- [44] B. K. Santra, P.A.N. Reddy, G. Neelakanta, S. Mahadevan, M. Nethajia, A. R. Chakravartya, *J. Inorg. Biochem.* 89 (2002) 191.
- [45] G.G. Gao, L. Xu, W.J. Wang, W.J. An, Y.F. Qiu, Z.Q. Wang, E.B. Wang, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 8948.
- [46] A. Salimi, V. Alizadeh, H. Hadadzadeh, *Electroanalysis*. 16 (2004) 1984.
- [47] Z. Mousavi, J. Bobacka, A. Lewenstam, A. Ivaska, *J. Electroanal. Chem.* 593 (2006) 219-226
- [48] H. Zejli, J.L. Hidalgo-Hidalgo de Cisneros, I. N. Rodriguez, K.R. Tamsamani, *Talanta*. 71 (2007) 1594-1598
- [49] B. Ballarin, M. Lanzi, L. Paganin, G. Cesari *Electrochim. Acta.* 52 (2007) 4087-4091.
- [50] A. Lachkar, A. Selmani, E. Sacher, M. Leclerc, *Synth. Met.* 75 (1995) 195-200.
- [51] V. Selvaraj, M. Alagar, I. Hamerton. *Appl. Catal. B: Environmental*. 73 (2007) 172-179.
- [52] F. Wang, H.M. Gao, J. Hazard. *Mater.* 144 (2007) 363–368.
- [53] M.A. Rahman, K.S. Lee , D.S. Park ,M.S. Won, Y.B. Shim, *Biosensors and Bioelectronics* 23 (2008) 857–864.
- [54] C. Lee, M.H. Lee, Y.K. Kang, B.G. Moon, S.B. Rhee, *Synth. Met.* 55 (1993) 1119.
- [55] G.G. Wallace, H. Zhao, C.O. Too, C.J. Small, *Synth. Met.* 84 (1997) 323.
- [56] K. Takeshita, W. Wernet, N. Oyama, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 2004.
- [58] H. Zejli, P. Sharrock, J.L. Hidalgo-Hidalgo de Cisneros, I. Naranjo-Rodriguez, K.R. Tamsamani, *Talanta* 68 (2005) 79–85]
- [59] F.Y. Song, K.K. Shiu, *J. Electroanal. Chem.* 498 (2001) 161–170.
- [60] A.M. Jiménez, J.C. Galvan, P. Ananda, *Electrochim. Acta.* 47 (2002) 2281–2287.
- [61] P. Audebert, J.M. Catel, G.Le. Coustumer, V. Duchenet, P. Hapiot, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 8661.
- [62] A. Kokorevics, J. Gravitis, E. Chirkova, O. Bikovens, N. Druz, *Cellul. Chem. Technol.* 33 (1999) 251-266,

- [63] K. Csoban, M. Parkanyi-Berka, P. Joo, P. Behra, *Colloids. Surf. A*, 141(1998) 347-364.
- [64] B. Coughlin, R. Stone, A.T. *Environ. Sci. Technol.* 29 (1995) 2445-2455.
- [65] E. Navarro-Flores, S. Omanovic, *J. Molecular. Catalysis A: Chemical* 242 (2005) 182-194
- [66] V. Tsakova, S. Winkels, J.W. Schultze, *J. Electroanal. Chem.* 500 (2001)574.
- [67] D.K. Sarkar, X.J. Zhou, A. Tannous, M. Louie, K.T. Leung., *Solid State Commun.* 125 (2003) 365
- [68] R.J. Nichols, D. Schröer, H. Meyer, *Electrochim. Acta.* 40 (1995) 1479.
- [69] T. Hirao, S. Yamaguchi, S. Fukuhara, *Tetrahedron. Lett.* 40 (1999) 3009-3012.

Chapitre IV

***SYNTHESE ET CARACTERISATION DES COMPLEXES
FORMES À PARTIR D'OLIGOTHIOPHENES AVEC LES
METAUX (Cu^{2+} , Co^{2+} , Ag^{+})***

Chapitre IV

Partie 1

CARACTERISATION SPECTROSCOPIQUE ET ELECTROCHIMIQUE DES COMPLEXES

Dans le chapitre précédent, nous avons montré que les films formés à partir des monomères étudiés complexent électrochimiquement les ions métalliques soit par l'atome de soufre, ou par le groupement carboxylate (cas de thiophène substitué par ce dernier).

Il est bien connu que les ligands contenant le carboxylate jouent un rôle important dans la chimie de coordination pour construire de nouveaux matériaux métallo-organiques. Ils adoptent généralement des modes de coordination divers en tant que monodentate, chélatant à un seul centre métallique, bidentate, ou tridenté au centre deux métaux [1]. Un grand nombre de produits métallo-organiques à base de ligands carboxylate ont été préparés sous formes de polymères [2-5]. L'acide pyridine-2,6 dicarboxylique, comme dérivé de carboxylate est très important, et présente un intérêt crucial dans la chimie de coordination. Il a un angle de 120° entre le cycle de pyridine et les deux groupes carboxylate et donc pourrait potentiellement fournir divers motifs de coordination pour former des complexes discrets et consécutifs avec le métal sous conditions de synthèse appropriés [6].

Ce chapitre concerne la synthèse chimique et la caractérisation spectroscopique (IR, Raman, UV-Vis, XPS et diffraction RX) et électrochimique (voltampérométrie cyclique) des complexes formés à partir de 5-Acide carboxylique 2,2'-bithiophène (α 2TAC) et de (2,6-dicarboxylate-pyridine)-2,2'-bithiophène (α P(AC)₂2T) avec le cuivre et l'argent.

Les complexes synthétisés dans ce travail se présentent sous forme de poudre très fines avec des couleurs différentes et ils sont très stables à l'air. Ces complexes sont totalement insolubles dans les solvants organiques usuels ou aqueux. Ils sont bien solubles uniquement dans le diméthyl sulfoxyde (DMSO). Leur caractérisation chimique est donc très limitée, et leur masse en nombre ou en poids à partir des techniques chromatographiques classiques ou de la spectroscopie de masse MALDI : (Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization) n'a pu être déterminé. Nous avons cependant effectué une caractérisation par spectroscopie infrarouge, XPS et par voltampérométrie cyclique des complexes synthétisés. Ces méthodes nous ont permis d'avoir des informations sur la

présence des groupements fonctionnels, la présence ou non du métal de transition incorporé et sur l'électroactivité de ces matériaux moléculaires.

1. CARACTERISATION DE COMPLEXE 2TAC-Cu

1.1. Spectroscopie IR

Les spectres IR de complexes ont été obtenus par la mesure des déplacements de fréquences des groupements carbonyles qui donne des informations sur la coordination de cuivre avec les groupements fonctionnels.

La figure 1 montre les spectres IR de α 2TAC et son complexe. La comparaison des bandes du spectre du ligand seul (figure.1a) à ceux du complexe de cuivre (figure.1b), montre un déplacement de la bande d'absorption de vibration du ligand libre de 1673 cm^{-1} , attribué au groupement carboxylique, à 1659 cm^{-1} dans le cas du complexe. Ceci est accompagné d'une diminution de l'intensité et de la disparition de la bande observée à 1304 cm^{-1} dans le cas du ligand, due à la déprotonation complète et la coordination de ligand avec l'ion métallique [7-10]. Les bandes caractéristiques de vibrations de groupement $a_{\text{symétrique}}(\text{COO})$ pour le complexe sont observés entre $1658\text{-}1552\text{ cm}^{-1}$, et les bandes attribuées à la vibration symétrique $\nu_{\text{symétrique}}(\text{COO})$, apparaissent entre $1460\text{-}1413\text{ cm}^{-1}$ [11]. La présence de la bande à 1514 cm^{-1} est attribuée à la vibration $\nu(\text{C}=\text{C})$.

Les résultats IR peuvent être utilisés comme critère pour distinguer les modes de coordination des groupements carboxylate. Une corrélation du mode de coordination du carboxylate avec des ions métalliques a été faite en examinant la différence $\Delta\nu$ du complexe (où $\Delta\nu = a_{\text{symétrique}}(\text{C}=\text{O}) - \nu_{\text{symétrique}}(\text{C}=\text{O})$) prise dans la gamme des 200 cm^{-1} correspondant à la coordination monodentate de carboxylate, tandis que les valeurs de la gamme des 100 cm^{-1} indiquent une coordination bidentate. Dans notre cas la valeur $\Delta\nu$ du complexe est dans la gamme 100 cm^{-1} ce qui indique que la coordination de carboxylate est bidentate [9, 10, 12, 13].

La large bande observée à 3351 cm^{-1} sur le spectre de complexe, est attribuée au MeOH ou aux cristaux de l'eau dans le complexe [14-17]. Les bandes correspondant au cycle de thiophène sont localisées entre $1000\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ et vers 808 cm^{-1} [18]. Comme il a été mentionné dans la littérature [10,19], la vibration de valence $\nu(\text{Cu-O})$ du complexe est détecté généralement dans la région des faibles nombre d'onde ; entre $300\text{ et }400\text{ cm}^{-1}$.

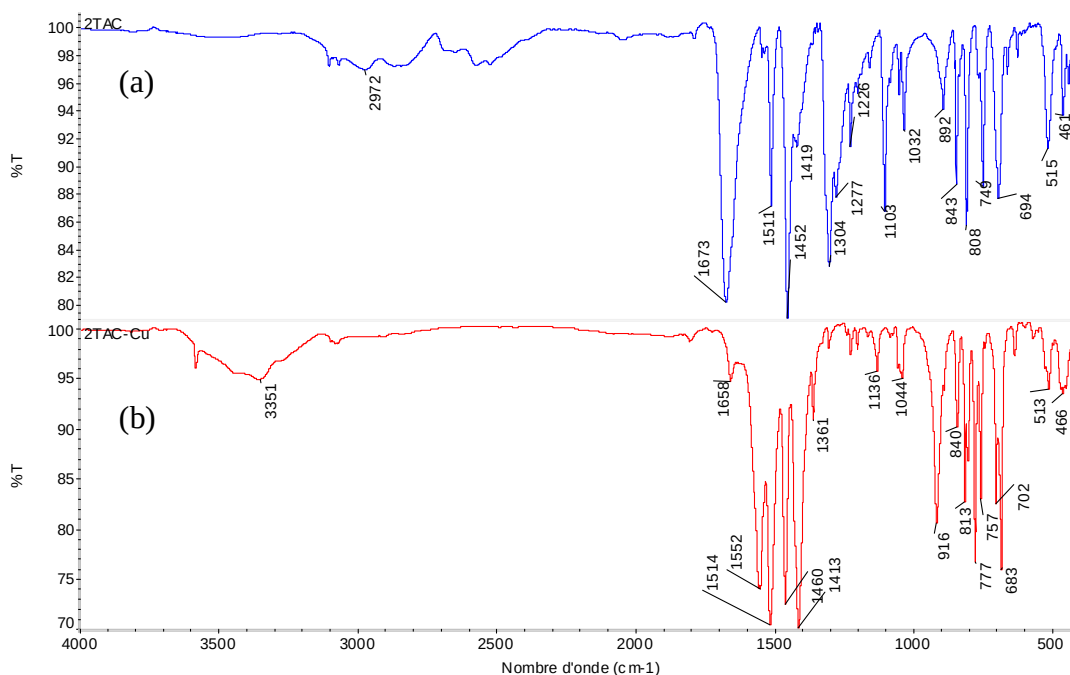


Figure VI-1 : Spectres IR de ligand $\alpha 2TAC$ (a) et son complexe avec le cuivre (b)

1.2. Spectroscopie Raman

La figure 2 illustre les spectres Raman correspondant respectivement au $CuCl_2$, le ligand et le complexe. Les principales bandes caractéristiques de nos matériaux sont observées. Par comparaison des spectres, on observe l'apparition de nouvelles bandes sur le spectre correspondant au complexe. Les bandes situées à 1508, et 1444 cm^{-1} attribuées à la vibration d'élongation (C=C) dans le spectre correspondant au ligand (figure.2b) sont observées à 1432, 1475, 1529, 1566 cm^{-1} dans le cas du complexe (figure.2c). La moins intense observé à 1540 cm^{-1} dans le cas du ligand, caractéristique de la vibration de C=O est déplacée à 1529 cm^{-1} dans le cas du complexe. La présence d'une bande à 1566 cm^{-1} suggère la présence de cristaux d'eau ou de méthanol dans le complexe. Ceci est en accord avec les résultats obtenus en spectroscopie IR. La bande à 1374, 1241 et 1049 cm^{-1} correspond au cycle aromatique ou à l'élongation de C—C. Les bandes à 1146, 1086, 648 cm^{-1} de vibration résultent de la distorsion de la molécule après complexation [20].

Dans le spectre $CuCl_2$ (figure.2a), les bandes à 569, 611, 660 cm^{-1} , sont caractéristiques de l'élongation Cu-Cl. Ces bandes sont déplacées à 642 et 709 cm^{-1} dans le cas de complexe indiquant qu'une coordination de Cu-ligand a eu lieu.

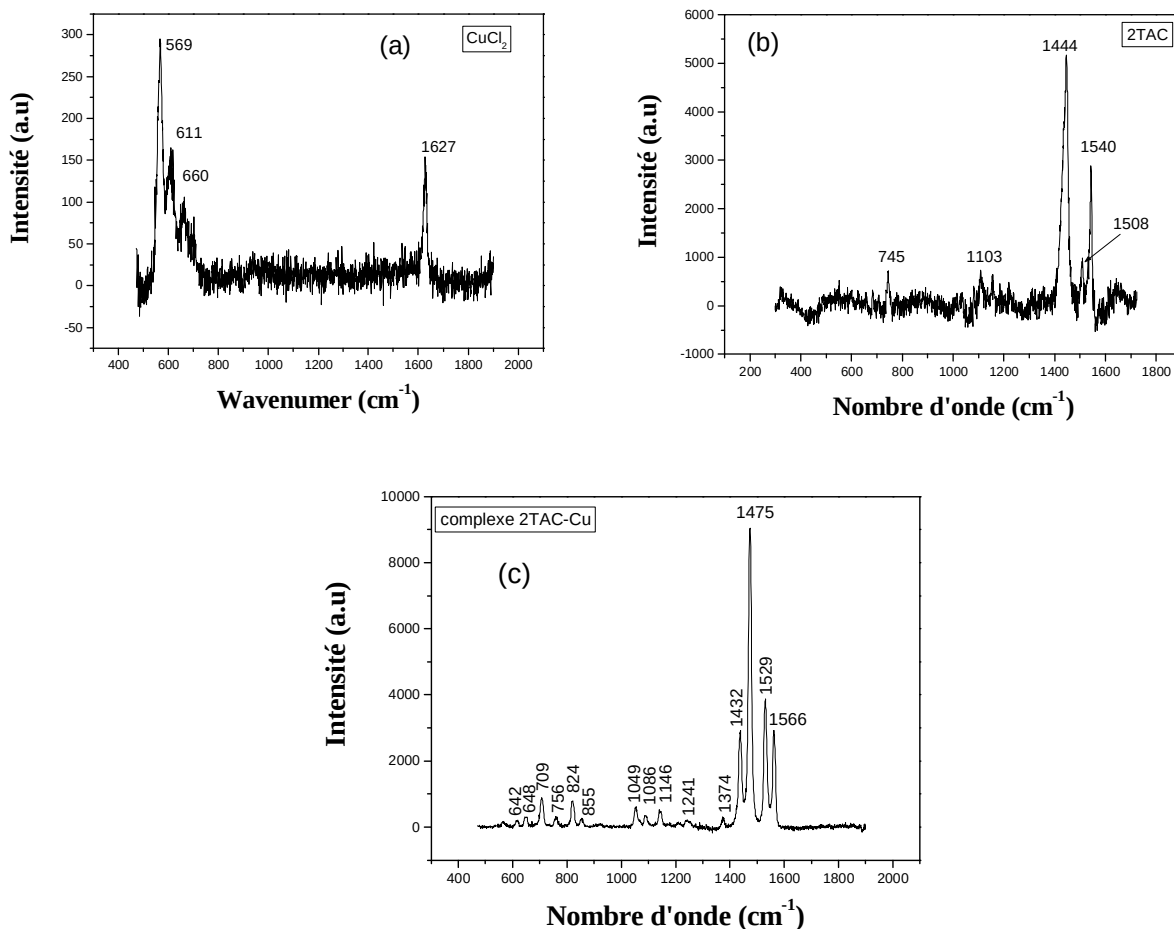


Figure VI-2. Spectres Raman de: a) sel (CuCl_2), b) ligand (2TAC), c) complexe (2TAC-Cu), obtenus avec un laser d'argon ionisé, et une longueur d'onde d'excitation $\lambda = 514.5$ nm

1.3. Diffraction de rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X a été effectuée comme toute technique précédente sur trois échantillons : le sel métallique, le ligand et le complexe. La comparaison de leurs diffractogrammes correspondants (figure.3) nous a permis d'avoir des informations sur la composition de la phase cristalline du complexe. Tous les spectres montrent des raies intenses, révélant que ces complexes possèdent une phase cristalline.

A partir de ces diffractogrammes, nous avons déterminé les paramètres de la maille en utilisant le programme Treor cité dans le chapitre II, l'analyse montre que le complexe α 2TAC-Cu se cristallise dans un système monoclinique et donne les paramètres de la maille suivants :

$a = 16,467(11) \text{ \AA}$, $b = 7,387(68) \text{ \AA}$, $c = 14,605(8) \text{ \AA}$, $\beta = 92,56(6)^\circ$, $V = a.b.c.\sin\beta = 1774.80 \text{ \AA}^3$.

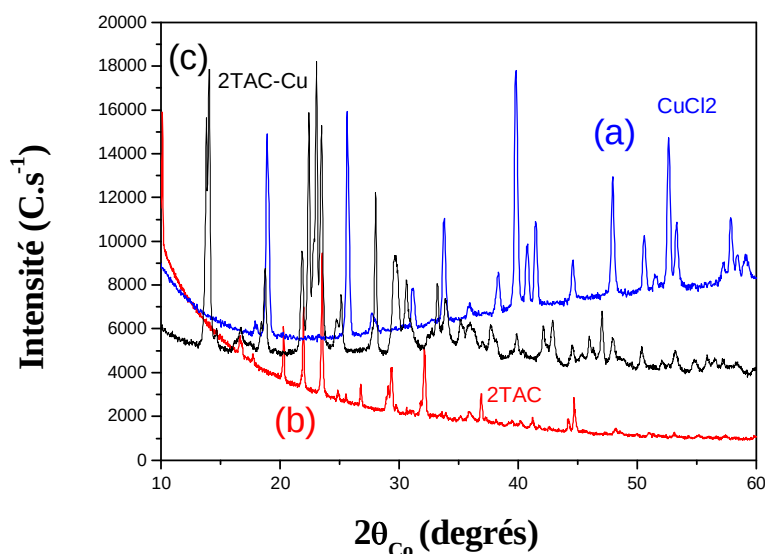


Figure VI-3. Spectres de diffraction des RX de: (a) sel CuCl₂, (b) 2TAC, (c) complexe α2TAC-Cu

1.4. Spectroscopie UV-Visible

Nous avons caractérisé la structure électronique de nos complexes conjugués en utilisant la spectroscopie d'absorption UV-Visible. Les spectres correspondant au ligand et au complexe (figure 4) dissous dans une solution de DMSO ou dans l'acétonitrile, présentent une forte bande respectivement à 330 nm et à 336 nm. Cette bande d'absorption principale est caractéristique de la transition $\pi-\pi^*$ dans la structure des oligothiophes [21]. Ainsi, un léger déplacement de la bande de complexe est remarqué. Cependant, un épaulement d'intensité plus faible apparaît vers 435 nm (figure.4c) correspondant au cuivre est observé dans le spectre d'absorption de complexe.

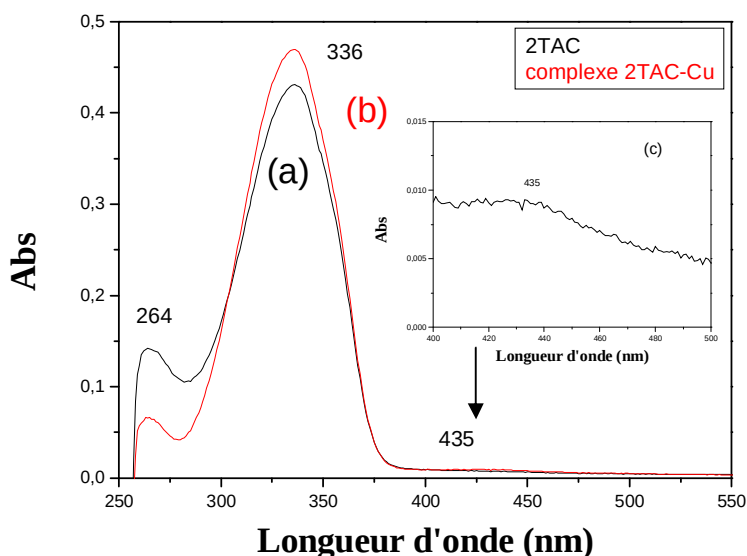


Figure VI-4. Spectres d'absorption UV-Visible de 2TAC et le complexe 2TAC-Cu dans DMSO à 25°C

1.5. Analyse par XPS

La figure 5 est relative à l'analyse XPS du ligand 2TAC et de complexe. Afin de savoir le type de coordination du ligand et connaître l'état d'oxydation de l'atome de cuivre dans le complexe, des données de XPS de ces derniers ont été étudiées. D'après la figure 5b, nous remarquons que tous les éléments de ligand existent dans le complexe, avec l'apparition de pics intenses à 935.4 et 955.5 eV, correspondant respectivement à $\text{Cu}^{2+} 2p_{3/2}$ et $\text{Cu}^{2+} 2p_{1/2}$, suggérant la présence de Cu^{2+} dans le composé [22,23]. La présence des pics shake-up autour de 944.6 eV, sont caractéristiques des états d'oxydation de Cu^{2+} chimique et de l'état paramagnétique du cuivre [24].

Comme le montre les valeurs de XPS, la coordination s'est produite entre Cu^{2+} et un atome d'oxygène de ligand. Après la coordination, l'énergie de liaison de l'électron 1s de l'oxygène ($\text{O} = 531.7 \text{ eV}$) est légèrement moins importante que celle de cet atome avant la coordination ($\text{O} = 532.5 \text{ eV}$), ce qui atteste que la complexation s'est effectuée par la coordination O-Cu (II) [25] et que le Cu accepte la paire d'électron de l'oxygène [26]. L'énergie des autres éléments est identique avant et après la coordination.

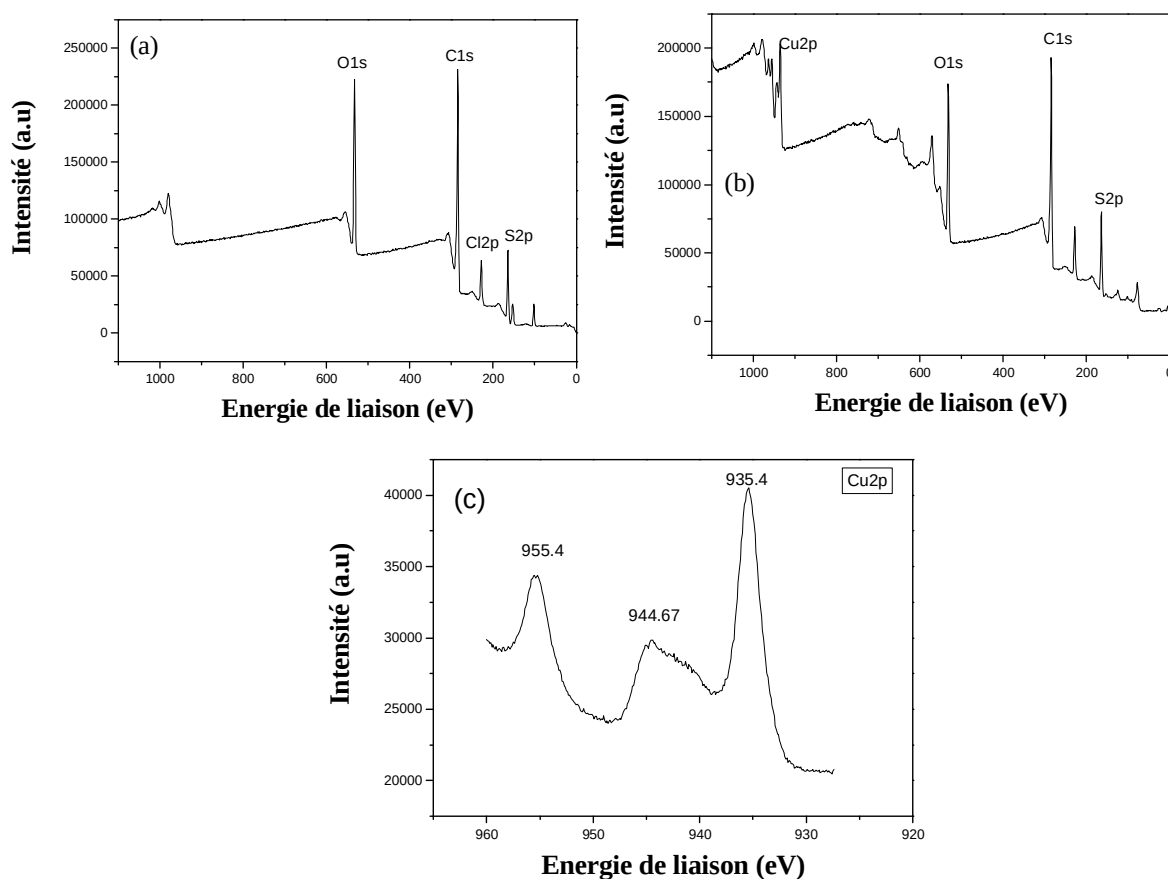


Figure VI-5. Spectres XPS correspondants respectivement aux: 2TAC (a), complexe 2TAC-Cu (b,c).

Tableau .1. Valeurs XPS du ligand, du complexe (énergie de liaison/EL (eV))

Eléments	<u>C</u> C1s	<u>O</u> O1s	<u>S</u> S 2p	<u>Cl</u> Cl2p	<u>Cu</u> Cu2p3
Ligand	285,00	532,50	164,40	207,75	
Complexe	285,00	531,70	164,20		935,40 102,50

Le tableau, présente aussi les pourcentages des éléments se trouvant dans le complexe, ainsi que ceux des impuretés. Dans le cas du complexe, on remarque la présence de silicium en un faible pourcentage, sa présence n'est pas du au complexe lui-même mais au matériel utilisé pour l'analyse.

1.6. Voltampérométrie cyclique de complexe 2TAC-Cu

Les propriétés électrochimiques de complexe obtenu par voie de synthèse chimique sont aussi analysées par voltampérométrie cyclique. L'étude est réalisée en utilisant une solution de $\text{CH}_3\text{CN/TBAP}$ (0.1 M) contenant le complexe, dans la gamme de potentiel allant de -100 à 1600 mV, avec une vitesse de balayage de 50 mV/s.

Le premier voltampérogramme, (figure.9) de complexe montre un pic d'oxydation à 1360 mV qui apparaît uniquement lors de premier cycle. Ce pic correspond à l'oxydation irréversible du complexe 2TAC-Cu qui s'observe sous forme d'un épaulement moins intense dès le 2^{ème} cycle, puis il reste stable au cours de l'enregistrement cyclique successif, attestant de la stabilité électrochimique du complexe. Le balayage retour montre un pic cathodique aux environs de 160 mV, attribué à la réduction de cuivre $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ dans le complexe. Le pic d'oxydation de l'ion cuivreux en ion cuivrique, lui, est observé sous forme d'une large vague peu intense vers 345 mV (figure 6a). Si nous limitons le potentiel d'inversion à -500 mV (potentiel limite anodique) (figure 6b), on peut clairement observer les pics de ce couple redox. En plus, les pics de cuivre sont déplacés vers un potentiel plus négatif comparé à celui de cuivre libre dans CH_3CN . Ceci peut résulter de la présence de cuivre à l'état lié avec le ligand. La séparation $\Delta E_p = 185$ mV indique que le processus est quasi réversible.

Cependant, les balayages successifs entre -100 et 1600 mV ne montrent pas d'augmentation de courant anodique ou cathodique de ces différents pics. Aussi, aucun dépôt ne se forme sur la surface de l'électrode de platine, et ce même après un nombre considérable de cycles, en augmentant la concentration du complexe, et quelque soit la nature de l'électrode (Pt, carbone vitreux (CV)) ou du potentiel d'électrodéposition imposé. L'incapacité du complexe de se polymériser n'est pas une surprise mais peut être due à l'encombrement stérique et la présence de quatre groupes de bithiophène liés au deux centres métalliques.

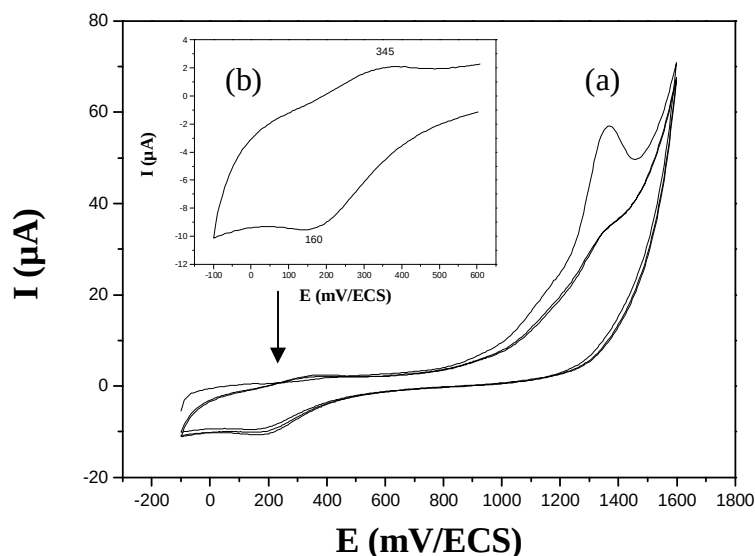


Figure VI-6. Voltamperometrie cyclique relatif au complexe 2TAC-Cu dans une solution de $\text{CH}_3\text{CN/TBAP}$ (0,1 M) à $v = 50 \text{ mV/s}$

2. CARACTERISATION DE COMPLEXE 2TAC-Ag

2.1. Caractérisation par spectroscopie IR

La caractérisation par spectroscopie IR de ligand et de complexe d'argent correspondant (figure 7) montre une large bande vers 3463 cm^{-1} due à la présence des molécules d'eau liées au complexe. Une grande modification est observée pour les bandes de ligand à 1673 cm^{-1} et 1304 cm^{-1} où une absence complète de ces deux dernières bandes du spectre correspondant au complexe $\alpha\text{2TAC-Ag}$ (figure 7b) est remarquée. Cependant, on constate l'apparition d'autres bandes à 1567 et 1377 cm^{-1} pour le complexe. Ceci est dû à la déprotonation de groupement carboxylate et à sa complexation avec l'argent [9]. Les bandes observées entre 1554 et 1509 cm^{-1} sont dues à la vibration d'élongation des liaisons $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$. Les bandes situées entre 1457 - 1377 cm^{-1} sont attribuées à $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$. La différence $\Delta\nu$ entre les deux bandes qui est de l'ordre de 100 cm^{-1} indique que le complexe est bidentate.

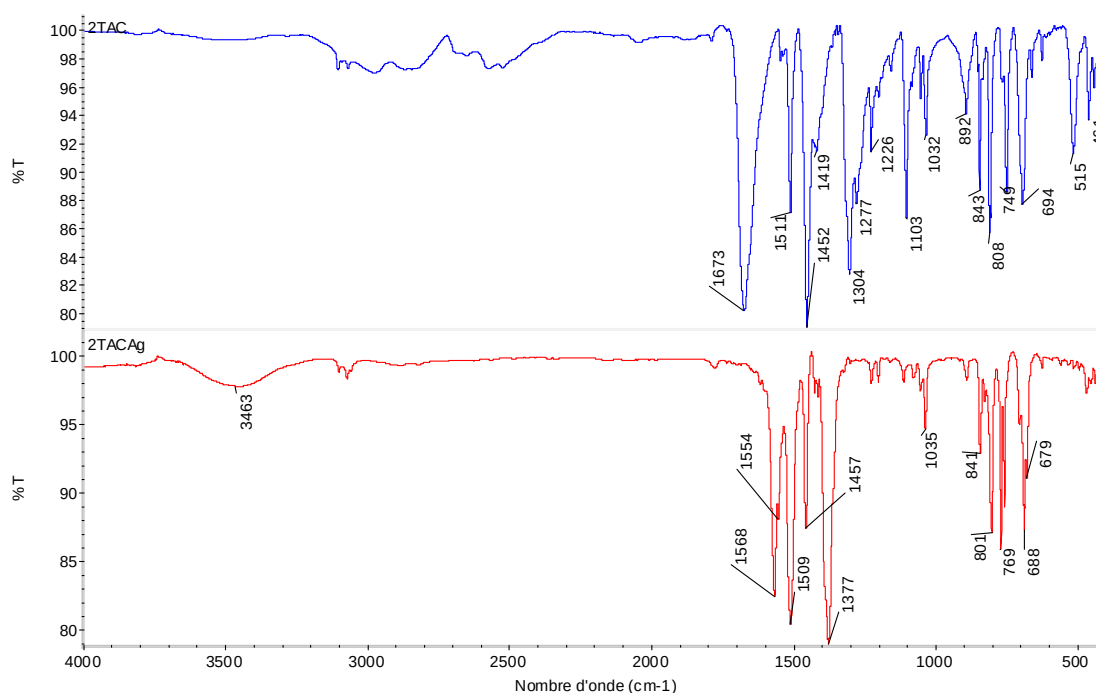


Figure VI-7. Spectres IR de: ligand (α 2TAC) (a) et son complexe avec l'argent (b)

2.2. Spectroscopie Raman

Le spectre Raman de complexe 2TAC-Ag est montré sur la figure 8. On observe la présence d'une bande principale intense à 1455 cm^{-1} attribuée à la vibration d'élongation $\nu(\text{C}=\text{C})$, et deux autres bandes moins intenses à $1538\text{--}1512\text{ cm}^{-1}$ qui sont attribuées à la vibration du groupement carboxylate. Dans le domaine de spectre entre $600\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ plusieurs petites bandes ont été observées; les bandes à $802, 917\text{ cm}^{-1}$ correspondent à la liaison (C-H) de la chaîne principale de l'oligothiophène. Les bandes à 1046 et 1117 cm^{-1} correspondent à la liaison (C-C). Enfin, on observe la présence d'un ensemble de bandes de faible intensité entre 646 et 750 cm^{-1} qui indique la coordination de Cu avec le ligand.

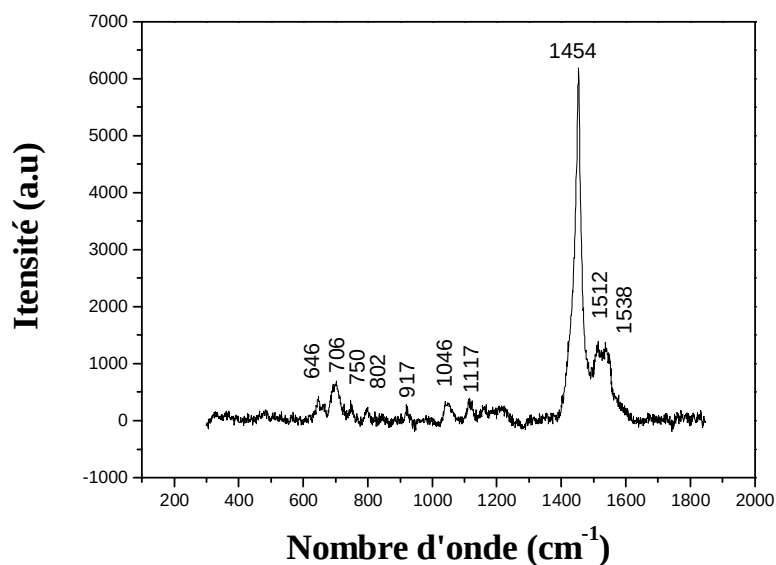


Figure VI-8. Spectre Raman de complexe: 2TAC-Ag, obtenu avec un laser d'argon ionisé, et une longueur d'onde d'excitation $\lambda = 514.5 \text{ nm}$

2.3. Spectroscopie UV-Visible

Les spectres d'absorption UV-Visible du ligand et du complexe dissous dans le DMSO ou l'acétonitrile à température ambiante, enregistrés dans le domaine entre 200 et 500 nm sont présentés sur la figure 9. Les spectres montrent une bande d'absorption très intense attribuée à la transition π - π^* dans la chaîne de l'oligothiophène. Cette dernière qui est observée à 332 nm pour le ligand se trouve décalé vers les faibles longueurs d'onde pour être observée à 321 nm, on remarque également que la petite bande à 236 nm pour le ligand est décalée à 232 nm pour le complexe. La bande de l'Ag, elle, est observée à 276 nm. Aussi, on remarque la disparition de la petite bande à 259 nm. Ces résultats suggèrent que la formation du complexe a eu lieu.

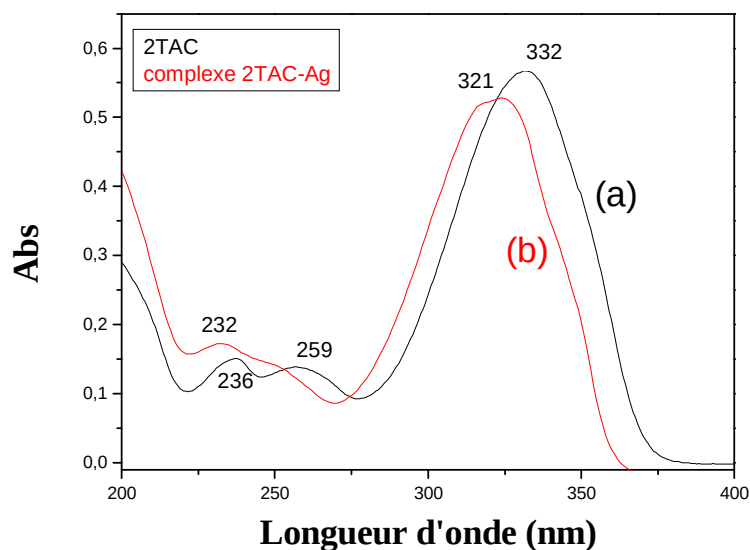


Figure VI-9. Spectre d'absorption UV-Vis de: 2TAC (a) et le complexe 2TAC-Ag (b) dans DMSO à 25°C.

2.4. Analyse par XPS

La figure 10 montre les spectres d'analyse XPS de complexe 2TAC-Ag. Les valeurs des énergies de liaisons (eV) sont données dans le tableau 3. Comme le montre ces résultats, on trouve aussi les valeurs correspondantes à l'argent, attestant bien la présence de ce dernier dans le complexe. Le spectre général de Ag3d (figure 10b) où l'énergie de liaison de Ag3d5/2 et Ag3d3/2 sont observés respectivement à 368,5 et 374,5 eV [27]. Les mêmes pics ont été aussi reportés par d'autres travaux [28] et ont attribué le pic, le plus intense à 368,5 eV à l'argent élémentaire (Ag°) alors que le pic à 374,5 eV moins intense résulte de la présence de l'argent ionique (Ag⁺). Le déplacement de l'énergie de 207,75 eV dans le cas de ligand libre à une valeur de 200,45 eV dans le cas de complexe, résulte probablement de la participation de chlore qui se trouve sous forme d'une impureté, à la coordination avec l'argent [29].

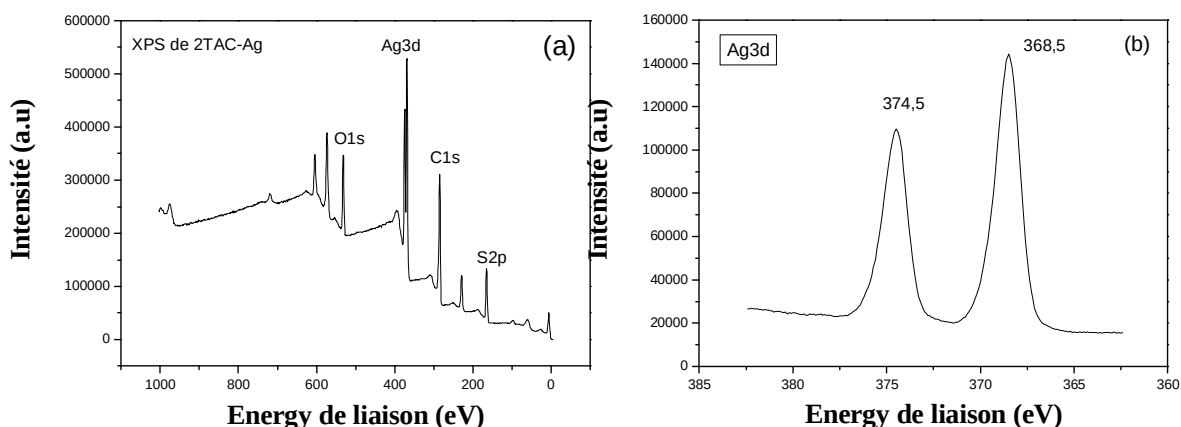


Figure VI- 10. Spectres XPS de: complexe 2TAC-Ag (a), Ag3d (b).

Tableau .2. Valeurs XPS de ligand et son complexe (énergie de liaison /EL (eV))

Compounds	C1s	O1s	S 2p	Cl2p	Ag3d5/2	Ag3d3/2
Ligand	285,00	532,50	164,40	207,75		
Complexe	285,00	532,40	164,10	200,45	368,5	374,5

2.5. Voltampérométrie cyclique de complexe α 2TAC-Ag

Le complexe de α 2TAC-Ag a été finalement caractérisé électrochimiquement par Voltampérométrie cyclique. Les courbes correspondant à la solution de 2TAC-Ag dissous dans $\text{CH}_3\text{CN/TBAP}$ (0,1 M), enregistré à une vitesse de balayage de 50 mV/s, (figure 11), montre lors de balayage aller, trois pics anodique à 244 mV, 1050 mV et à 1480 mV attribués à l'oxydation de l'argent et de complexe respectivement. Au balayage retour on n'observe aucun pic de réduction, ce qui suggère par ce fait que le complexe obtenu est régit par un mécanisme irréversible. Le pic cathodique très faiblement intense observé à 42 mV aux fortes sensibilités de courant est attribué à la réduction de l'argent, Ag^+/Ag dans le complexe d'argent formé [28,30]

L'enregistrement successif de voltampérogrammes cyclique entre 0 et 1600 mV, effectué pour la même solution, montre que le deuxième pic d'oxydation observé au premier cycle, sur une surface nue à 1050 mV se déplace vers des valeurs de potentiel plus

positives au cours du cyclage montrant par ce fait qu'un changement physicochimique de la surface de l'électrode est entrain de faire. En outre, une augmentation de l'intensité du courant est constatée lors de balayage successif de potentiel, attestant de l'électrodéposition d'un matériau électroactif. Ceci est aussi confirmé par l'apparition d'un film mince de couleur dorée sur la surface de l'électrode de platine. Contrairement au complexe du même ligand formé avec le cuivre, le complexe obtenu avec l'argent se dépose très facilement sur la surface de l'électrode sous forme d'une couche électroactive résultant du couplage anodique des unités de complexe d'argent. Ces films de polymère du ligand complexé électrodéposé sur l'électrode de platine peut être utilisés comme matériaux d'électrode pour des applications intéressantes. Ce comportement électrochimique est en accord avec une étude réalisée sur le comportement des complexes formés à partir de différent ligand à base de pyrrole avec le cation d'argent. L'étude [28] montre le même comportement, comparé à notre complexe, une réduction irréversible d'électron attribuée au centre redox Ag^+/Ag , menant aux complexes d'Ag formés. En outre, les complexes montrent l'oxydation irréversible des unités de pyrrole. Les intensités relatives des pics liées au processus redox de l'argent et à l'oxydation du pyrrole sont compatibles à la stoechiométrie de chaque complexe (nombre de noyaux de pyrrole par métal) et au nombre d'électrons transférés pour chaque processus électrochimique. Comme les complexes montrent la même allure de voltammogrammes que l'ion de l'argent libre Ag^+ , il n'est pas possible de déterminer si leur réoxydation se produit avec ou sans la désorption partielle de l'argent, l'argent libre probablement étant formé de complexes par démétallisation pendant le balayage retour. On note également que la formation du film de complexe de l'argent peut s'effectuer à potentiel imposé.

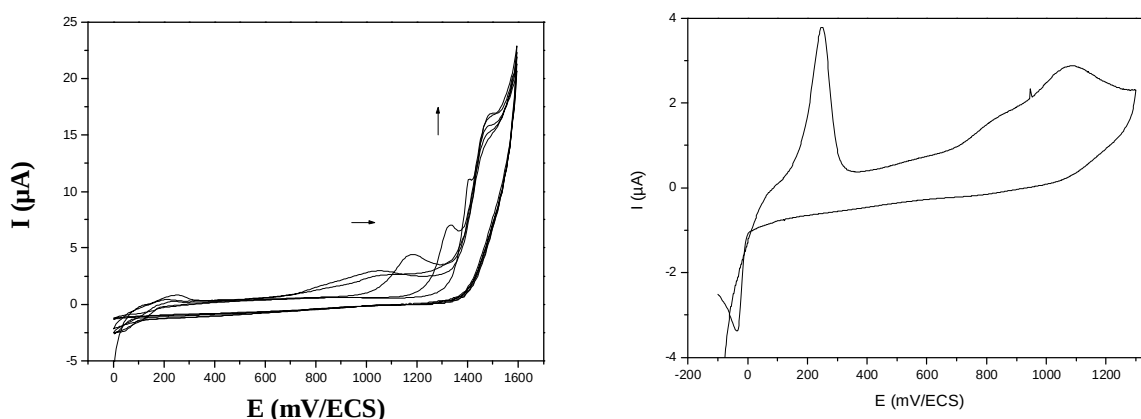


Figure VI-11. Voltampérogrammes successifs enregistrés entre 0 et 1600 mV sur un disque de platine à $v = 50$ mV/s d'une solution de $\text{CH}_3\text{CN/TBAP}$ (0,1 M) contenant le complexe 2TAC-Ag

2.6. Analyse électrochimique de film de complexe 2TAC-Ag

Après l'électrosynthèse, le film de complexe 2TAC-Ag, adsorbé sur l'électrode, est rincé avec de l'acétone et de l'acétonitrile pour éliminer toute trace de complexe monomère qui n'a pas réagi. Il est ensuite analysé par voltampérométrie cyclique dans trois solutions d'électrolyte.

2.6.1. $\text{CH}_3\text{CN/TBAP}$

L'analyse dans $\text{CH}_3\text{CN/TBAP}$ de film de complexe formé à potentiel imposé (1400 mV) montre le même comportement électrochimique avec celui formé par cyclage. Un pic bien défini à 1420 mV lors de premier voltampérogramme est observé (figure 12). L'intensité des courants de ce dernier diminue au cours de cyclage pour se stabiliser après plusieurs cycles voltampérométriques à une faible intensité de courant, résultant de la diminution de l'électroactivité du film. Ceci est accompagné d'un léger déplacement de potentiel de pic vers des valeurs de potentiel plus positifs.

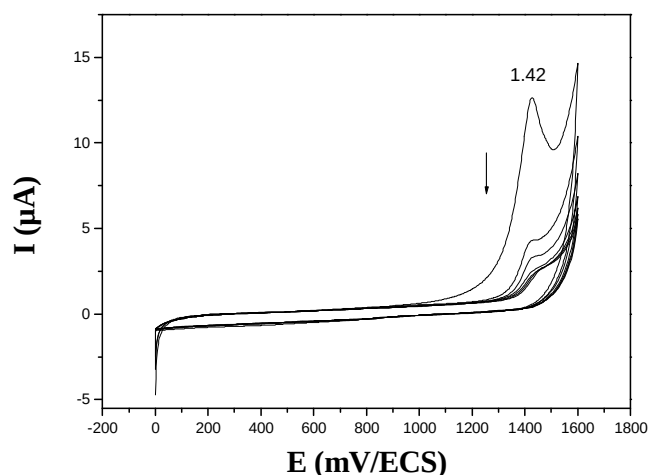


Figure VI-12. Analyse dans $\text{CH}_3\text{CN/TBAP}$ (0,1 M) du film de complexe 2TAC-Ag obtenu par cyclage à partir d'une solution $\text{CH}_3\text{CN/TBAP}$ (0,1 M) contenant le complexe, à $v = 50$ mV/s.

2.6.2. $\text{H}_2\text{O/LiClO}_4$

Le voltamperogramme correspondant au film de complexe dans une solution $\text{H}_2\text{O/LiClO}_4$ (0,1 M) (figure 13), montre lors de balayage de potentiel positif un pic à 790 mV et lors de balayage retour un pic situé vers $E = 49$ mV (figure 14) correspondant à la réduction de couple Ag/Ag^+ . Cependant pour des valeurs de potentiel supérieur à 1000 mV, on observe un fort courant positif caractéristique ou résultant d'un effet capacitif du film électrodéposé.

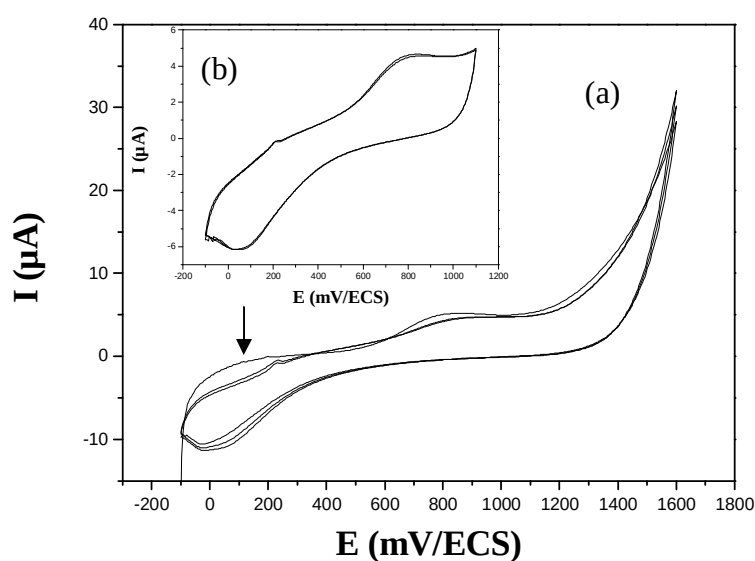


Figure VI-13. Analyse dans $\text{H}_2\text{O/LiClO}_4$ (0,1 M) de film de complexe 2TAC-Ag formé par cyclage , à partir d'une solution $\text{CH}_3\text{CN/TBAP}$ (0,1 M) contenant le complexe, à $v = 50$ mV/s.

3. CARACTERISATION DE COMPLEXE (α P(AC)₂T)-Cu

3.1. Spectroscopie IR

Les données spectroscopiques infrarouges du ligand libre (α P(AC)₂T) (figure 14) montrent une bande à 1743 cm⁻¹ caractéristique de la bande de vibration de ν (C=O). La bande à 1743 cm⁻¹ est décalée vers les faibles nombres d'onde à 1652 cm⁻¹ dans le cas du complexe en raison de la déprotonation et la coordination de ligand [9,17]. Cette bande est caractéristique de la vibration asymétrique de ν (COO), et elle apparaît dans la région de 1461–1431 cm⁻¹ pour la bande symétrique ν (COO) [11-13]. En outre, le décalage de la bande de vibration ν (CN) de cycle de pyridine de 1598 à 1608 cm⁻¹ indique la participation de l'azote à la coordination.

La bande observée à 3457 est toujours présente, attribué comme il a été mentionné dans la littérature à la formation des cristaux de l'eau ou du méthanol dans le complexe [14, 16]. Les bandes de vibration d'élongation ν_s (C-S) apparaissent à 805 cm⁻¹ et à ν_{as} (C-S) à 792 cm⁻¹ dans le spectre du ligand et elles sont légèrement déplacées dans le spectre de complexe à 798 et 750 cm⁻¹. Nous notons que la vibration ν (Cu-O) apparaît généralement dans la région IR lointaine du complexe selon la littérature [10].

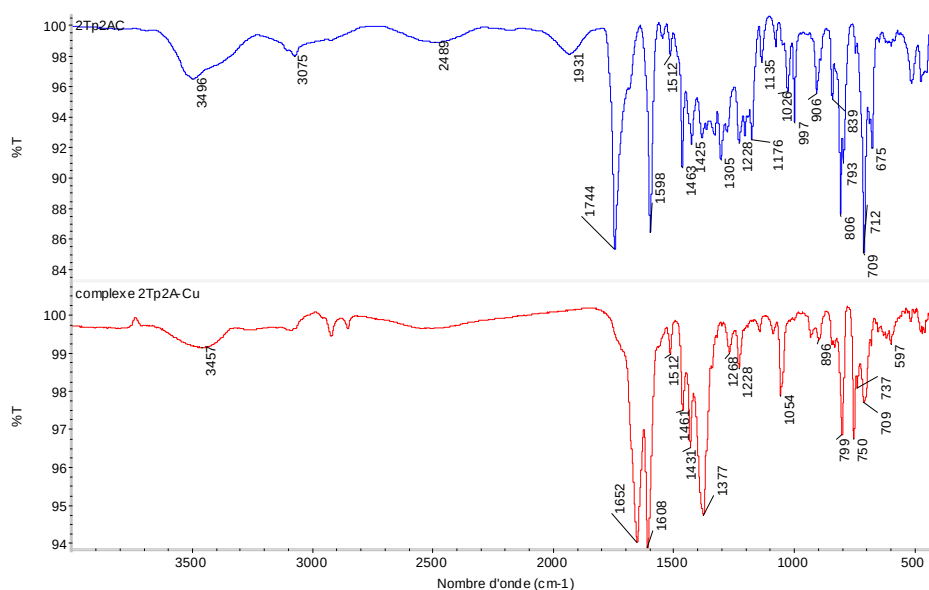


Figure VI-14. Spectres IR de ligand 2TP2A (a) et son complexe 2TP2A-Cu avec le cuivre (b).

3.2. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman, ($\alpha\text{P}(\text{AC})_2\text{2T}$) (figure 15) présente deux bandes à 1426 et 1463 cm^{-1} caractéristiques de la vibration $\nu(\text{C}=\text{C})$ [30], en ce qui concerne le complexe de cuivre ($\alpha\text{P}(\text{AC})_2\text{2T}$)-Cu, le spectre Raman présente plusieurs bandes de vibration dans la région : 600 - 1700 cm^{-1} , la plus intense est à 1451 cm^{-1} , elle est déplacé vers les hautes fréquences comparées à celle obtenue pour le ligand, correspondant à la vibration de $\nu(\text{C}=\text{C})$. La seconde à 1049 cm^{-1} correspond au cycle aromatique ou à l'élongation de C-C. Les bandes à 1609 et 991 cm^{-1} sont attribuées à la vibration d'élongation $\nu(\text{C}=\text{O})$, et la bande à 1359 cm^{-1} à C-OH.

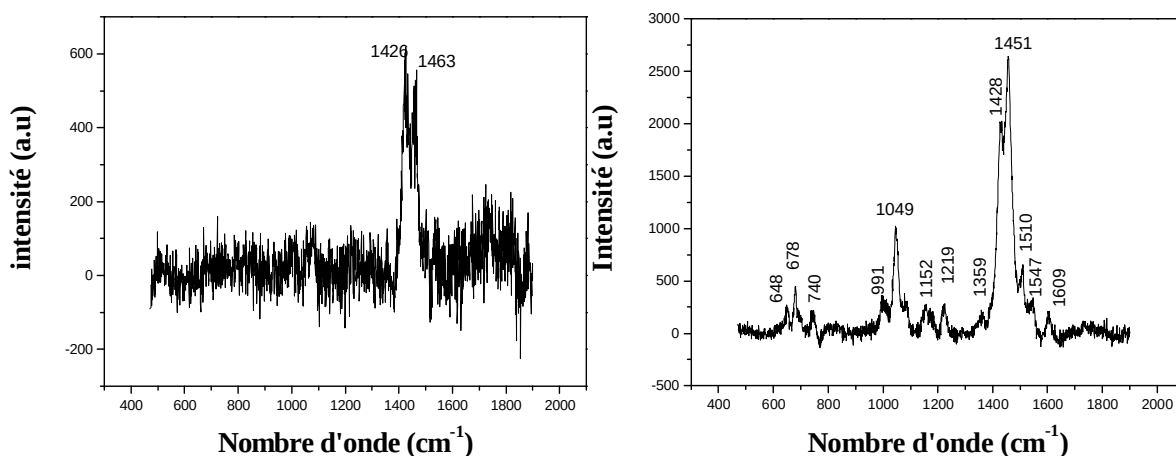


Figure VI-15. Spectres Raman de :ligand ($\alpha\text{P}(\text{AC})_2\text{2T}$) (a), complexe ($\alpha\text{P}(\text{AC})_2\text{2T}$)-Cu) (b), obtenus avec un laser d'argon ionisé, et une longueur d'onde d'excitation $\lambda = 514.5 \text{ nm}$

3.3. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X a été effectuée comme toute technique précédente sur trois échantillons : le sel métallique, le ligand et le complexe. La comparaison de leurs diffractogrammes correspondants (figure.16) nous a permis d'avoir des informations sur la composition de la phase cristalline du complexe. Tous les spectres montrent des raies plus au moins intenses, révélant que ces complexes possèdent une phase cristalline. Cependant comme le montre la figure une grande différence est observé entre le spectre du complexe et celui du ligand suggérant que la structure cristalline est modifiée. Ceci est justifié essentiellement par la présence de trois petits pics entre les 2θ situés entre 40 et 50 et ceux

observés entre 25 et 30 degrés. Cependant, pour déterminer rigoureusement la structure cristalline, des complexes obtenus, il faudrait travailler sur un monocristal.

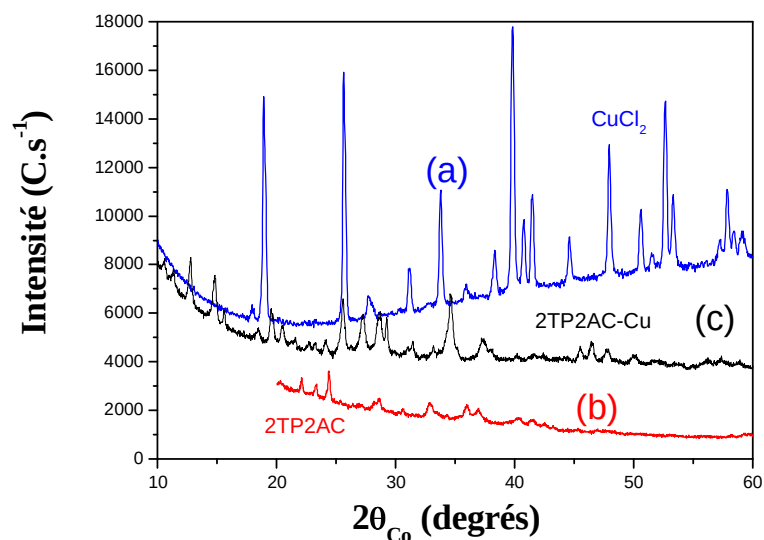


Figure VI-16. Spectres de diffraction des RX de : ligand ($\alpha\text{P(AC)}_2\text{T}$) (a), complexe ($\alpha\text{P(AC)}_2\text{T}$)-Cu (b)

3.4. UV-Visible

Le ligand ($\alpha\text{P(AC)}_2\text{T}$) et son complexe correspondant avec le cuivre sont analysés par spectroscopie UV-Vis dans une gamme de longueur d'onde comprise entre 300-500 nm (figure 17). On remarque un léger déplacement bathochrome de 375 à 389 nm de la bande principale caractéristique de l'oligothiophène complexé par rapport à celle de l'oligomère non complexé (fig.21a, b). Ceci résulte probablement de la présence de cuivre lié au complexe.

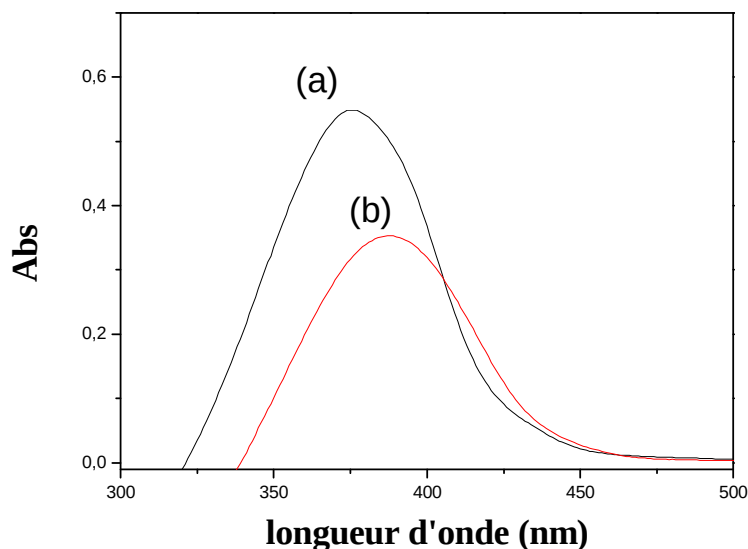


Figure VI-17. UV-Vis de film de $(\alpha P(AC)_2)_2T$, et son complexe correspondant $(\alpha P(AC)_2)_2T-Cu$

3.5. Analyse XPS

Les spectres XPS de $\alpha P(AC)_2T$ présentés sur la figure 22, montrent la présence de tous les éléments de la molécule du ligand dans le complexe ainsi que la présence de cuivre. L'information concernant l'état chimique de Cu peut également être obtenue à partir de la partie du spectre XPS du Cu2p étalé sur un intervalle entre 910 et 920 eV (fig.18b). Les pics à 935 et 955,1 eV sont attribués au $Cu^{2+}2p_{3/2}$ et $Cu^{2+}2p_{1/2}$, et les pics shake up 943-946 correspondent au Cu^{2+} [22, 23]. Ces pics se produisent quand les photoélectrons de noyau excitent les électrons de valence qui montent à une orbitale inoccupée. Ainsi, ces photoélectrons perdent de l'énergie et apparaissent à une énergie de liaison plus élevée [31].

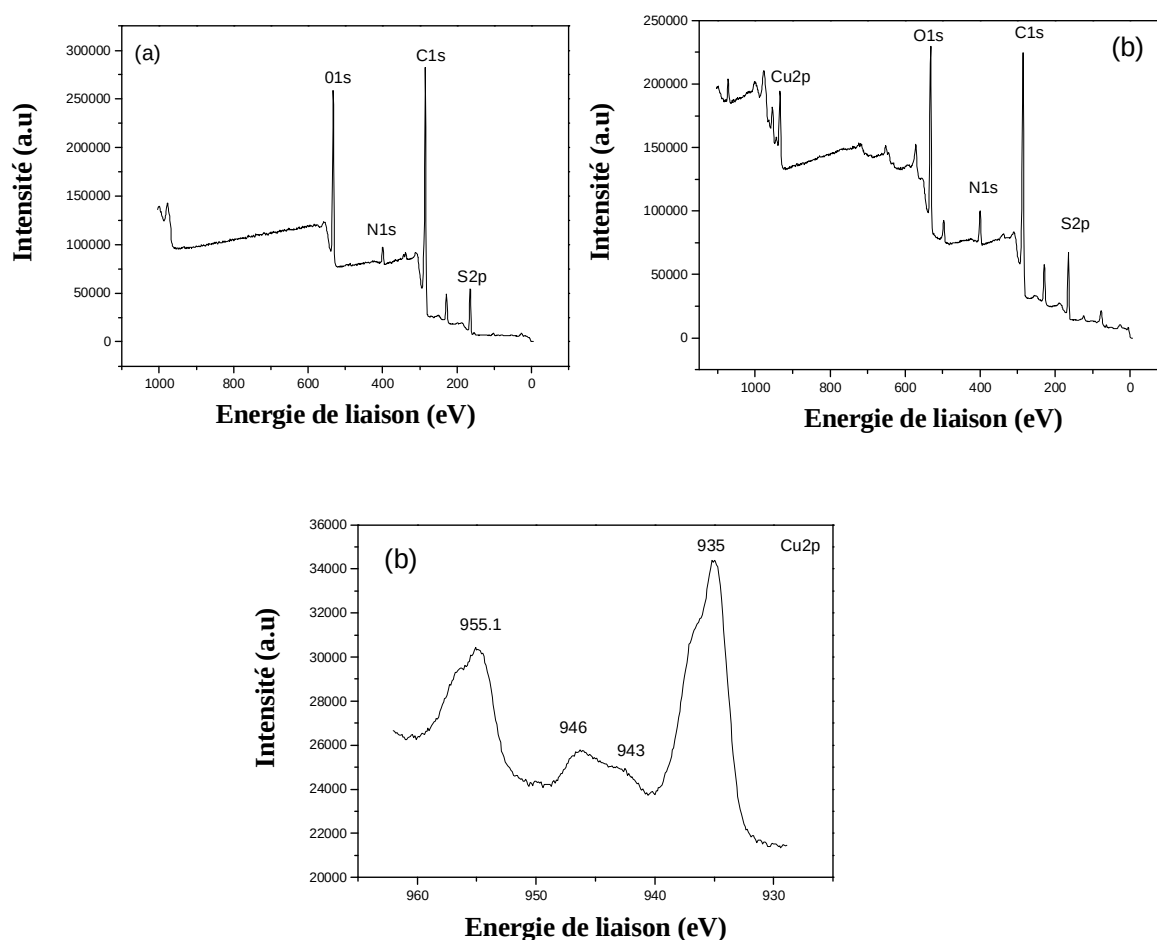


Figure VI-18. Spectres XPS correspondants au: ligand ($\alpha\text{P(AC)}_{22}\text{T}$) (a), complexe ($\alpha\text{P(AC)}_{22}\text{T}$)-Cu (b,c).

3.6. Voltampérométrie cyclique de complexe $(\alpha\text{P(AC)}_{22}\text{T})\text{-Cu}$

Le complexe formé est très peu soluble dans la plus part des solvants organiques. Il n'est soluble que dans le DMSO. Cependant, l'étude électrochimique a été effectuée en utilisant l'acétonitrile comme solvant et à une faible concentration du complexe en raison de sa faible solubilité. La figure 19 montre le voltampérogramme cyclique relatif à une solution de $\text{CH}_3\text{CN/TBAP}$ (0.1 M) contenant le complexe, enregistré dans un domaine de potentiel allant de -100 à 1600 mV, à une vitesse de balayage de 50 mV/s. Le voltampérogramme montre lors du balayage aller trois épaulements à 640, 1140 et 1430 mV qui sont caractéristiques des différentes états d'oxydation de complexe. Au balayage

retour, on observe un épaulement au environ de 800 mV due à la réduction du complexe et un large pic vers 200 mV attribué à la réduction de cuivre. La présence de couple redox de cuivre confirme la complexation de ce dernier avec le ligand. L'enregistrement successif de voltampérogrammes cycliques correspondant à la solution contenant le complexe $(\alpha\text{P}(\text{AC})_2\text{T})\text{-Cu}$, ne montre pas d'augmentation de courant des différentes vagues d'oxydation. Ce qui indique que ce complexe s'oxyde sur la surface de l'électrode sans donner de film de polymère ou conduit tout simplement à la formation d'une monocouche ou d'un produit soluble en solution.

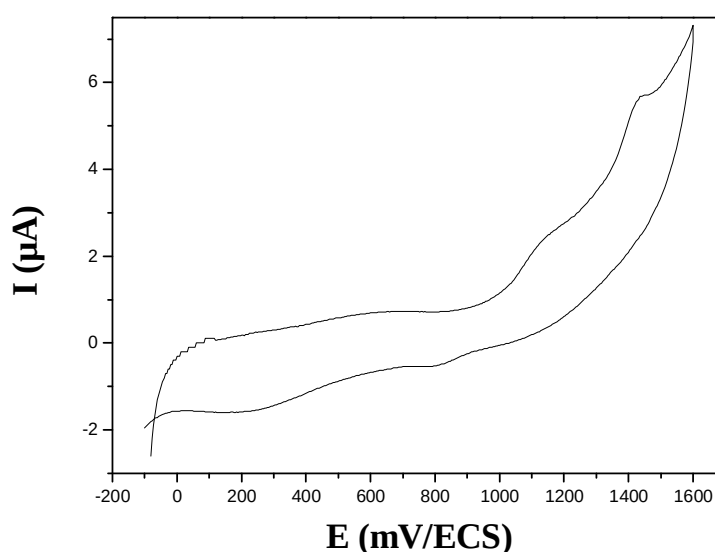


Figure VI-19. Voltampérogramme cyclique relatif à une solution de complexe $(\alpha\text{P}(\text{AC})_2\text{T})\text{-Cu}$ dans $\text{CH}_3\text{CN/TBAP}$ (0,1 M) à $v = 50 \text{ mV/s}$.

4. CARACTERISATION DE COMPLEXE DE $(\alpha\text{P}(\text{AC})_2\text{T})\text{-Ag}$

4.1. Spectroscopie IR

Les spectres infra rouges du ligand et du complexe d'argent enregistrés dans la région de $4000\text{-}500 \text{ cm}^{-1}$ sont présentés sur la figure 20. Les mêmes constatations que précédemment ont été constatées. Celui du ligand $(\alpha\text{P}(\text{AC})_2\text{T})$ montre deux bandes d'absorption très intenses à 1744 et 1598 cm^{-1} attribués respectivement à $\nu(\text{C}=\text{O})$ et $\nu(\text{NH})$, celle-ci est déplacée à 1584 cm^{-1} dans le cas du complexe. La bande d'absorption observée entre $3500\text{--}3000 \text{ cm}^{-1}$ résulte de la vibration d'élongation de $\nu(\text{OH})$ ou $\nu(\text{NH})$. Dans le cas du complexe, on remarque la disparition de la bande observée à 1744 cm^{-1} , indiquant que ce groupement participe à la coordination de l'ion métallique. On constate aussi, la

disparition de la petite bande observée dans le cas de ligand à 1512 cm^{-1} due probablement à la participation de l'azote de pyridine lors de la complexation. Les bandes à 1431 et 1349 cm^{-1} sont attribués à la vibration de $\nu_s(\text{COO})$.

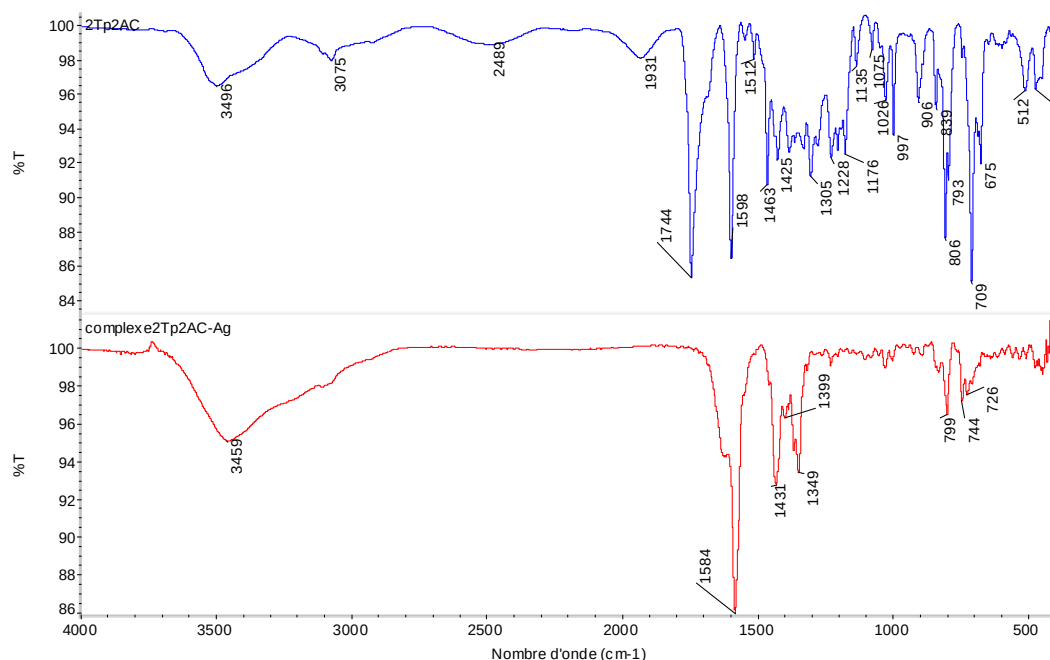


Figure VI-20. Spectres IR de $(\alpha\text{P(AC)}_2)_2\text{T}$ (a) et son complexe correspondant avec l'argent (b)

4.2. Spectroscopie Raman

Le spectre Raman de complexe $(\alpha\text{P(AC)}_2)_2\text{T-Ag}$ (figure 21) présente une bande à 1456 cm^{-1} caractéristiques de la vibration $\nu(\text{C}=\text{C})$ [30]. La seconde bande à 1049 cm^{-1} correspond au cycle aromatique ou à l'élongation de C-C. La plus intense observée vers 987 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'élongation $\nu(\text{C}=\text{O})$.

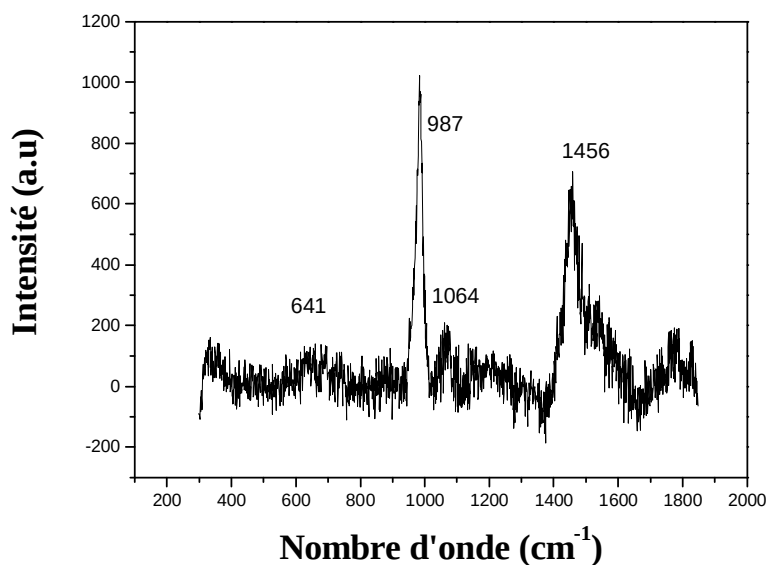


Figure VI-21. Spectres Raman de complexe: $(\alpha\text{P(AC)}_2\text{T})\text{-Ag}$, obtenus avec un laser d'argon ionisé, et une longueur d'onde d'excitation $\lambda = 514.5 \text{ nm}$

4.3. Analyse XPS de complexe $(\alpha\text{P(AC)}_2\text{T})\text{-Ag}$

La figure 22 montre les spectres d'analyse XPS de complexe $(\alpha\text{P(AC)}_2\text{T})\text{-Ag}$. Les valeurs des énergies de liaisons (eV) sont données dans le tableau 4. Comme dans le cas de complexe de 2TAC-Ag la présence de l'Ag dans le complexe est détectée. Le spectre général de Ag3d (figure 22b) où l'énergie de liaison de Ag3d_{5/2} et Ag3d_{3/2} est observée respectivement à 368,3 et 374,4 eV [27]. Les mêmes pics ont été aussi reportés par d'autres travaux [28] et ont attribué le pic, le plus intense à 368,3 eV à l'argent élémentaire (Ag^0) alors que le pic à 374,5 eV moins intense résulte de la présence de l'argent ionique (Ag^+).

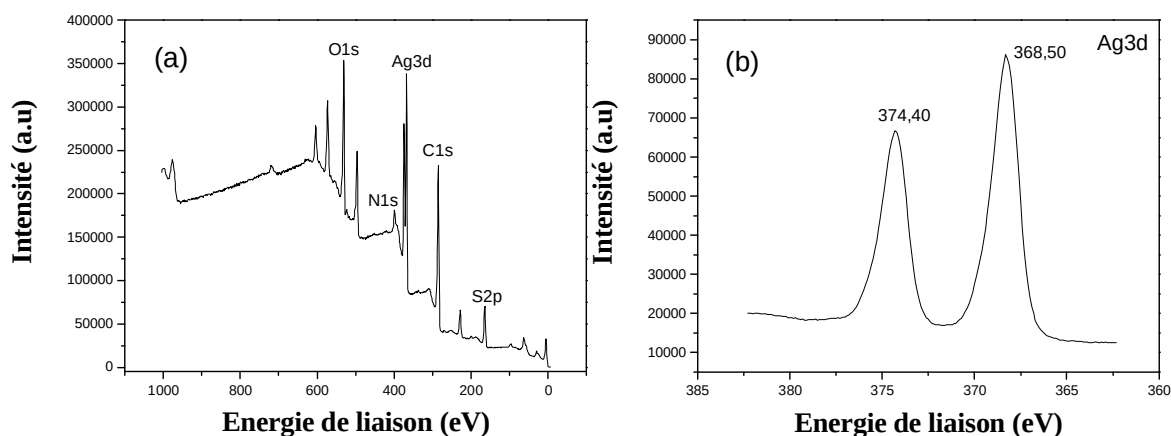


Figure VI-22. Spectres XPS correspondants au: complexe $(\alpha P(AC)_2T)-Ag$ (a), $Ag3d$ (b).

Tableau .3. Valeurs XPS de ligand $\alpha P(AC)_2T$ et son complexe $(\alpha P(AC)_2T)-Ag$ (énergie de liaison /EL (eV))

Compounds	C1s	O1s	S 2p	N1s	Ag3d5/2	Ag3d3/2
Ligand	285,00	532,30	164,10	399		
Complexe	285,00	531,30	164,10	399,1	368,3	374,4

4.4. Voltampérométrie cyclique de complexe $(\alpha P(AC)_2T)-Ag$

Les VC correspondant au complexe $(\alpha P(AC)_2T)-Ag$ dissous dans une solution $CH_3CN/TBAP$ (0,1 M) (figure 23), montre lors du balayage du potentiel positif un pic d'oxydation à 1360 mV. Lors du balayage retour, on constate deux pics de réduction situés à 1120 mV et 810 mV. A partir de 2^{ème} cycle, on remarque l'apparition d'un pic à 270 mV à l'aller, et un pic retour à 90 mV correspond à l'oxydation et la réduction de l'Ag respectivement dans le complexe. Au cours du cyclage, on remarque une diminution de l'intensité de courant des pics qui est du probablement à la diminution de l'électroactivité du film mince formé qui, lui, inhibe l'électrode de travail.

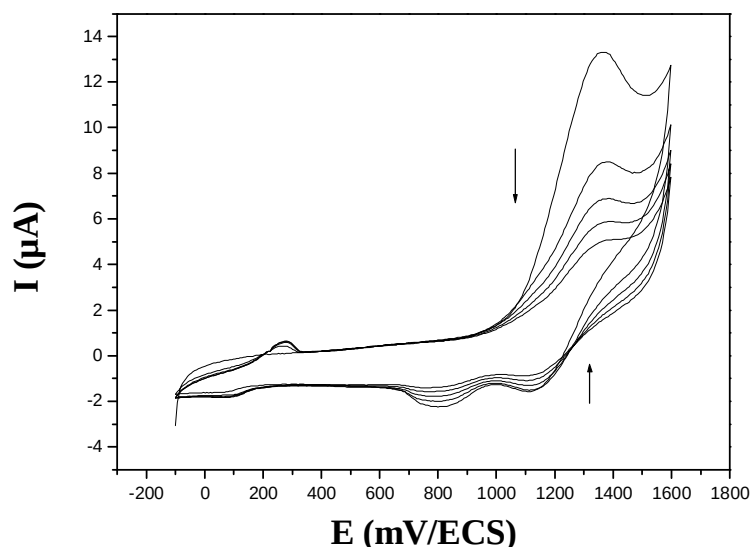


Figure VI-23. Enregistrement cyclique successif des Voltamperogramme relatifs a une solution de complexe $(\alpha P(AC)_2 2T)-Ag$ dans $CH_3CN/TBAP$ (0,1 M) à $v = 50$ mV/s.

4.5. Analyse électrochimique de film de complexe d'Ag déposé sur l'électrode

Le film formé sur l'électrode a été analysé ensuite dans les deux milieux aqueux et organique. L'électroactivité de ce film dans l'acetonitrile/TBAP (figure 24) montre lors de l'aller un pic aux environs de 810 mV précédé d'un prépic et l'autre à 1240 mV. Au balayage retour, on observe un pic de réduction à 820 mV. Cependant, l'électroactivité de même film dans une solution $H_2O/LiClO_4$ (0,1 M) (figure 25), montre clairement la présence de l'argent dans le complexe caractérisé par un couple redox avec un potentiel d'oxydation à 280 mV et un pic de réduction à 30 mV. Par contre dans le domaine 400 et 1600 mV aucun pic n'a été détecté en raison probablement de la non électroactivité de film dans ce milieu.

La comparaison d'électroactivité des différents films étudiés jusqu'à présent dans les deux milieux d'électrolyte, montre que les pics correspondant au métal sont mieux détectés dans le milieu aqueux, par contre ceux correspondants au complexe sont mieux détectés dans le milieu organique.

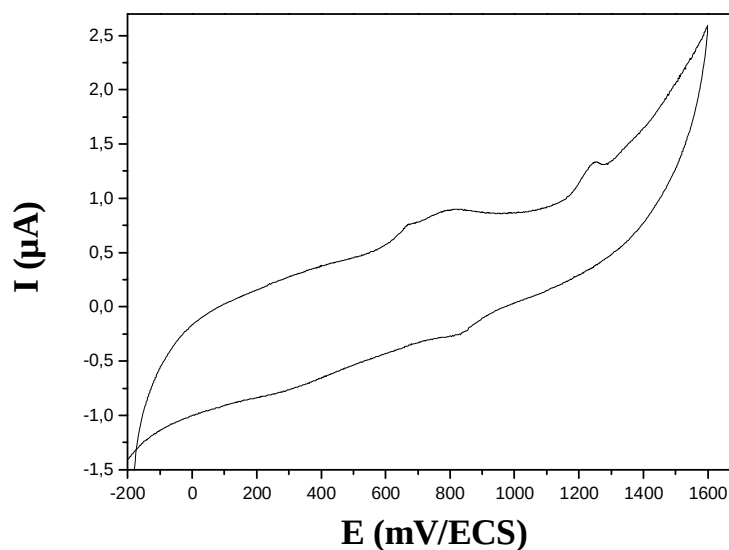


Figure VI-24. Electroactivité du film de complexe $(\alpha P(AC)_2 2T)-Ag$ déposé sur l'électrode de Pt, dans $CH_3CN/TBAP$ (0,1 M) à $v = 50$ mV/s.

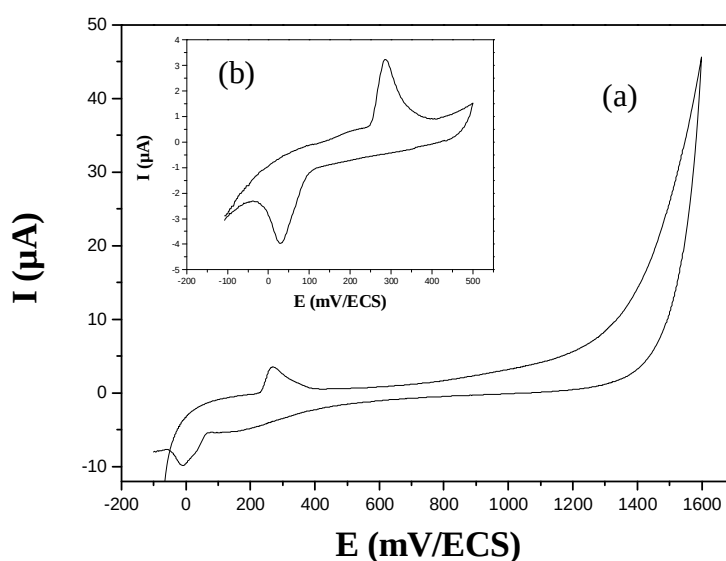


Figure VI-25. Electroactivité du film de complexe $(\alpha P(AC)_2 2T)-Ag$ déposé sur l'électrode de Pt, dans $H_2O/LiClO_4$ (0,1 M) à $v = 50$ mV/s.

Nous tenons à noter dans cette première partie de ce chapitre que dans le cas des complexes obtenu avec le cuivre ne montre aucune évidence de polymérisation par la méthode électrochimique, malgré la présence des pics d'oxydation et de réduction caractéristiques du cuivre et ceux attribués aux thiophènes. La remarque la plus intéressante concerne les complexes obtenus avec l'argent, qui eux peuvent se polymériser

par oxydation anodique, conduisant par ce fait à la formation de couches minces sur la surface de l'électrode. Ceci est en accord avec un travail reporté sur un complexe de 2TAC avec le ruthénium, qui a conduit à l'obtention de films minces par électropolymerisation [32].

La même étude a été effectuée sur la complexation de ligand α 3TCHO avec les métaux Cu et Ag. Les résultats IR, et Raman ne montre aucune modification des bandes avant et après la complexation ce qui prouve qu'aucune coordination n'a eu lieu et que la complexation du cuivre ou d'argent ne peut s'effectuer avec le groupement aldéhydique.

Nous avons synthétisé quatre complexes d'oligothiophene-carboxylate avec les métaux de transition (Cu^{2+} et Ag^+), par l'intermédiaire d'une réaction de substitution de carboxylate. Ces complexes sont caractérisés par IR, Raman, UV-Vis, XPS et la voltampérométrie cyclique. Pour les complexes de cuivre le balayage de potentiel cyclique n'a montré aucune polymérisation des complexes de thiophène probablement due au potentiel d'oxydation très élevé de ces matériaux organométalliques et au gêne stérique dans ces produits. Le complexe le plus intéressant, est celui obtenu entre le monomère α 2TAC avec l'Ag, qui a conduit à la formation d'un film mince sur l'électrode.

Cependant, la structure de ces complexes n'a pas été déterminée en raison de l'insolubilité de ces derniers dans la plupart des solvants. Des travaux similaires [14,33] effectués dans les mêmes conditions de synthèse sur le bithiophène acide carboxylique et le bithiophène acide acétique, ont montrés des structures différentes selon la nature de ligand. Un complexe de ligand de thiophène carboxylique acide avec le cuivre obtenu en utilisant le même procédé, montre que la structure cristalline du complexe est celle présentée sur la figure 26, sa formule est la suivante $\text{Cu}_2(\text{X})_4(\text{CH}_3\text{OH})_2$ ou : X représente le ligand thiophénique. Elle est composée d'une unité dinucléaire composée de deux atomes de cuivre et de quatre carboxylate 2-thiophène bidenté formant un pont syn- syn entre les deux métaux. Par comparaison, la structure la plus probable obtenue avec les complexes synthétisés à partir de ligand 2TAC est la même que celle, donnée dans la figure 26.

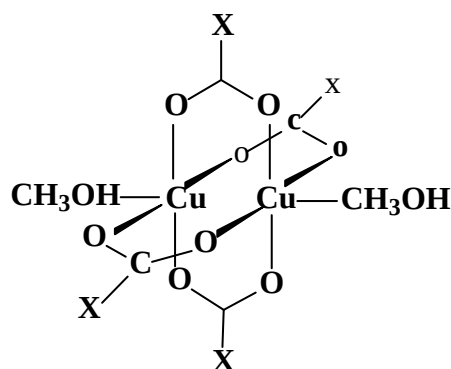


Figure VI-26. Structure chimique proposée pour le complexe (2TAC-Cu)

Cependant, dans le cas, de l'acide dicarboxylique pyridine, peut fonctionner comme un ligand versatile, par exemple, le groupe carboxylate peut parfois jeter un pont sur deux atomes métalliques et la coordination avec un ion métallique se produit à travers un dianion, monoanion, ou les formes neutres de ce ligand sont également possibles. Différentes structures des complexes de l'acide dicarboxylique cuivre-pyridine ont été rapportées (figure 27).

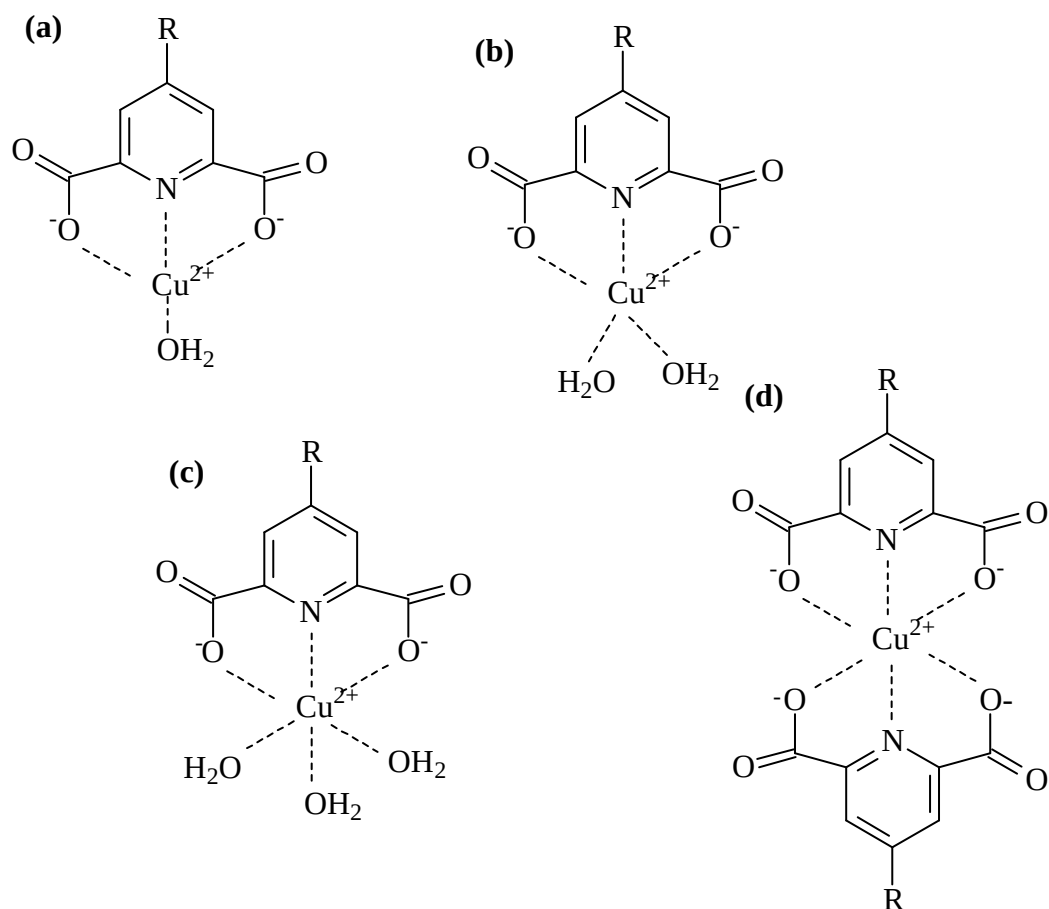


Figure VI-27. Diverses structures chimiques du cuivre- dipicolinate ((pyridine-2,6-dicarboxylique acide) de la solution aqueuse (a) [34], (b) [35,36], (c) [37-39], (d) [35].

Une autre étude systématique de complexes de coordination basés sur l'acide 2,6-dicarboxylique pyridine a été entreprise et donne des motifs riches de coordination pour l'acide 2,6-dicarboxylique pyridine (figure 28) [40-44].

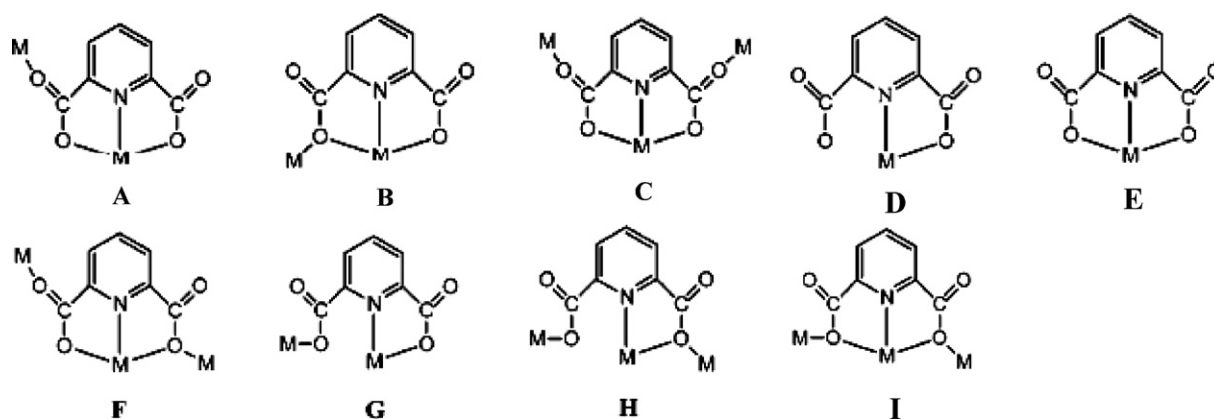


Figure VI-28 : Modes connus de coordination du l'acide 2,6-dicarboxylique pyridine.

Partie 2

Etude des propriétés complexantes par spectrophotométrie UV-visible

Cette deuxième partie du chapitre est consacrée à l'étude des propriétés complexantes des oligothiophènes envers les cations métalliques (Cu^{2+} , Co^{2+} , Ag^+). Les constantes de complexation de différents complexes ont été déterminées à travers les mesures des constantes de complexation en solution (acétonitrile), à pH =4, en utilisant la spectrophotométrie UV-visible.

1. SPECTRES UV-VISIBLE CARACTERISTIQUES DES LIGANDS

Les spectres UV-visible des oligothiophènes obtenus, en utilisant l'acétonitrile comme solvant, sont représentés dans la figure 29. Ils montrent que ces ligands absorbent entre 220 et 500 nm.

- Le ligand **$\alpha 2\text{TAC}$** (figure. 29 a), se caractérise par une bande d'absorption intense à 330 nm et deux bandes de faibles intensités situées à 256 et 236 nm.
- Le ligand **$\alpha \text{P(AC)}_2\text{2T}$** (fig. 29 b) montre une bande très intense à 373 nm, une bande moins intense à 263 nm et un épaulement à 222 nm.
- Le ligand **$\alpha 3\text{TCHO}$** (fig.29 c) présente un maximum à 393 nm, une bande à 266 nm et une autre bande 236 de faible intensité.

On note que tous les ligands thiophéniques sont caractérisés par trois bandes d'absorption. Ils présentent une bande d'absorption principale intense correspondant à les transitions $\pi\text{-}\pi^*$ de la chaîne de oligomère, et deux bandes d'absorption de faibles intensités caractéristique également et plus susceptible à la transition $\pi\text{-}\pi^*$ se produisant dans la chaîne des oligothiophènes [32]. Selon les bandes d'absorption propres des 3 composés, on constate un déplacement bathochrome dans l'ordre suivant: $\alpha 2\text{TAC} < \alpha \text{P(AC)}_2\text{2T} < \alpha 3\text{TCHO}$, autrement dit le composé (c) est moins énergétique.

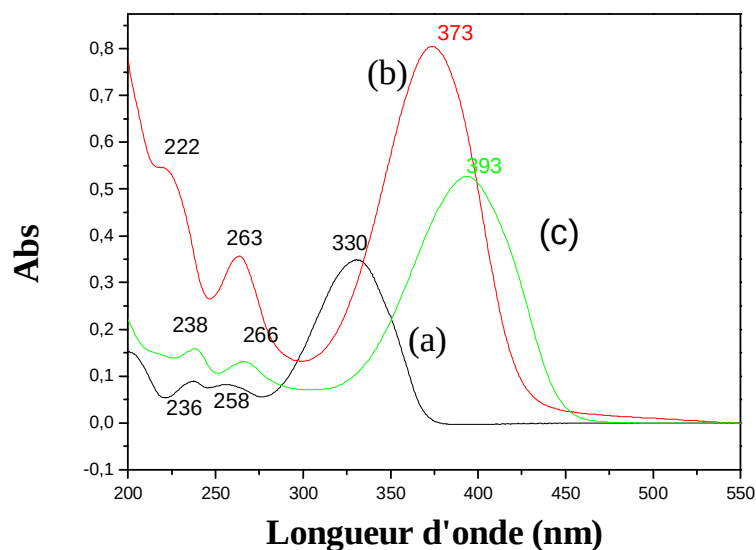


Figure VI-29. Spectres d'absorption UV correspondant aux ligands : $\alpha 2TAC$ (a), $\alpha P(AC)_2T$ (b), $\alpha 3TCHO$ (c), enregistrés dans l'acétonitrile à 20°C.

2. SPECTRES UV-VISIBLE CARACTERISTIQUES DES LIGAND EN PRESENCE DES CATIONS

2.1. Affinité de la complexation de $\alpha 2TAC$

2.1.1. Complexation avec les cations de Cu^{2+}

Le spectre d'absorption correspondant au système ligand $\alpha 2TAC/Cu^{2+}$ (figure 30), montre une bande d'absorption principale observée à $\lambda_{max} = 330$ nm, l'intensité de cette dernière augmente en fonction de la concentration de $CuCl_2$ qui varie entre 10^{-5} et 2.10^{-4} M, accompagné d'un léger déplacement hypsochrome vers les basses longueurs d'onde. Elle est suivie d'une nouvelle bande faiblement intense à 465 nm, caractéristique de la formation d'un nouveau produit, résultant de la complexation entre le $\alpha 2TAC$ et le Cu^{2+} , et à l'augmentation de la longueur de la chaîne conjuguée, comparée au monomère [45].

Le déplacement hypsochrome, l'augmentation auxochrome de l'intensité et l'apparition d'une nouvelle bande large d'absorption faible, indiquant la formation de nouvelles espèces qui ne peuvent être que le complexe de Cu^{2+} .

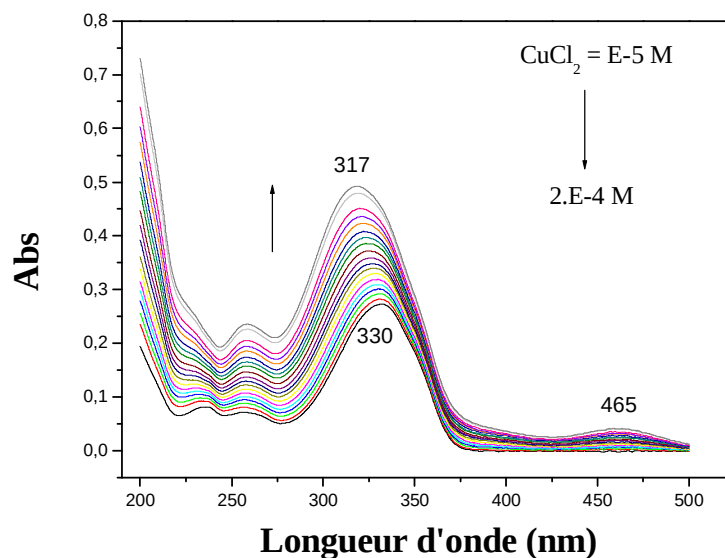


Figure VI-30. Évolution du spectres d'absorption de $\alpha 2TAC$ en présence de Cu^{2+} dans l'acétonitrile et à $20^{\circ}C$, $C_L = 10^{-5} M$, $C_{(Cu)}$ variable (10^{-5} et $2.10^{-4}M$).

2.1.2. Complexation avec les cations de Co^{2+}

La figure 31 illustre l'évolution des spectres UV-Vis de la solution du ligand bithiophene carboxylique acide $-Co^{2+}$ pour différents rapports molaires $[Co^{2+}]/[\alpha 2TAC]$ allant de 0 à 6,25. L'intensité de la bande caractéristique de l'acide carboxylique augmente avec la concentration de $CoCl_2$ ajoutée, tandis que deux nouvelles bandes d'absorption apparaissent dans la gamme de longueurs d'onde plus élevée à 682- 578 nm qui sont caractéristiques de la formation d'au moins d'un complexe. Cette complexation entre un ligand acide et un cation métallique implique généralement une libération de protons qui se traduit par une diminution du pH. L'intensité de la bande située à 258 nm augmente énergétiquement et elle devient plus intense que la bande principale.

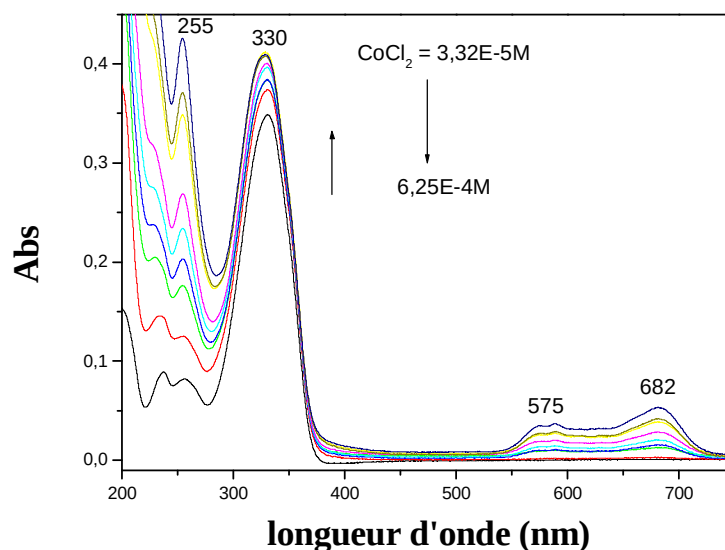


Figure VI-31. Spectres d'absorption UV relatifs à la complexation de Co^{2+} par le ligand $\alpha 2\text{TAC}$ dans l'acétonitrile obtenus à 20°C , $C_L = 10^{-5} \text{ M}$, $C_{(\text{Co})}$ variable ($3,32 \cdot 10^{-5}$ - $6,25 \cdot 10^{-4} \text{ M}$)

2.1.3. Complexation avec les cations de l' Ag^+

Le changement des spectres UV- Vis accompagnant la complexation de $\alpha 2\text{TAC}$ avec l'Ag à $\text{pH} = 4$ pour différents rapports de concentration $[\text{Ag}^+]/[\alpha 2\text{TAC}]$ allant de 0 à 16, est montré dans figure 32. Les spectres ont été enregistrés en faisant varier la concentration de $[\text{Ag}^+]$ de $1,3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ à $6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. Ainsi, comme le montre la figure, l'intensité de la bande (327 nm) caractéristique de la transition $\pi-\pi^*$ de ligand diminue avec la quantité d'ion métallique ajoutée. Ceci est accompagné d'un léger déplacement vers des énergies relativement fort. Aussi, deux points isobestiques l'un vers 300 et l'autre à 367 nm sont observés caractéristiques d'au moins un équilibre.

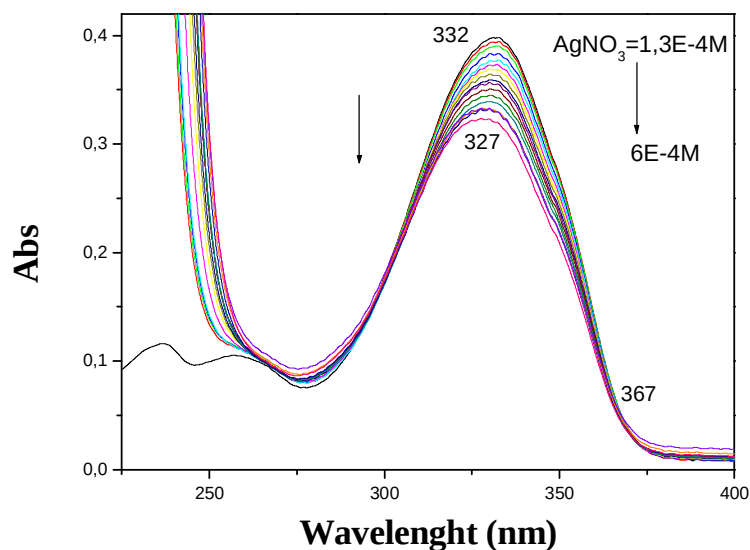


Figure VI-32. Spectres d'absorption UV relatifs à la complexation de Ag^+ par le ligand $\alpha 2\text{TAC}$ dans l'acétonitrile obtenus à 20°C , $C_L = 10^{-5} \text{ M}$, $C_{(\text{Ag})} = 1,310^{-4} - 6.10^{-4} \text{ M}$.

Le déplacement de λ_{max} vers les faibles valeurs au cours de la complexation a été expliqué par la formation d'une nouvelle espèce.

2.2. Affinité de la complexation de $(\alpha\text{P}(\text{AC})_2\text{2T})$

2.2.1. Complexation avec le Cu^{2+}

Comme précédemment, le pouvoir complexant de $(\alpha\text{P}(\text{AC})_2\text{2T})$ avec le cuivre a été suivi. Le spectre d'absorption correspondant (figure 33) présente deux bandes d'absorption principales observées respectivement à 261 nm et 373 nm propres au ligand. L'intensité d'absorption de cette dernière diminue en fonction des ajouts métalliques. Ceci est accompagné par l'apparition d'une nouvelle bande vers 309 nm et un épaulement à 461 nm correspondant à la formation de nouvelles espèces. On note dans le cas de ce ligand que la complexation s'effectue même avec une faible concentration de Cu en raison probablement de la participation de l'atome d'azote et les deux groupements carboxyliques. La présence de plusieurs points isobestiques à 334, 410, 500 nm montre qu'un ou plusieurs espèces complexées sont formées simultanément et/ou successivement pendant le procédé de complexation [45].

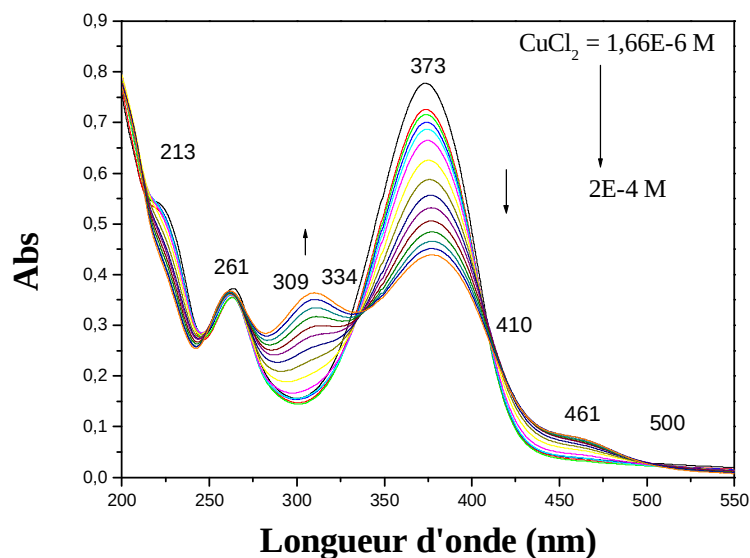


Figure VI-33. Spectres d'absorption UV relatifs à la complexation de Cu^{2+} par le ligand $(\alpha\text{P}(\text{AC})_2\text{T})$ dans l'acétonitrile obtenus à 20°C , $C_L = 5.10^{-5}\text{M}$, $C_{(\text{Cu})} = 1,66.10^{-6}-2.10^{-4}\text{M}$.

2.2.2. Complexation avec les cations Ag^+

L'enregistrement successif de spectres UV-Vis (figure 34) correspondant au ligand $(\alpha\text{P}(\text{AC})_2\text{T})$ lors de l'addition continue de la concentrations des cations Ag^+ , se caractérise par une diminution de l'intensités de la bande d'absorption, et d'un léger déplacement vers les plus grandes longueurs d'onde faisant apparaître deux points isobestiques à 426 et 252 nm, suggérant la formation d'un complexe $(\alpha\text{P}(\text{AC})_2\text{T})\text{-Ag}$.

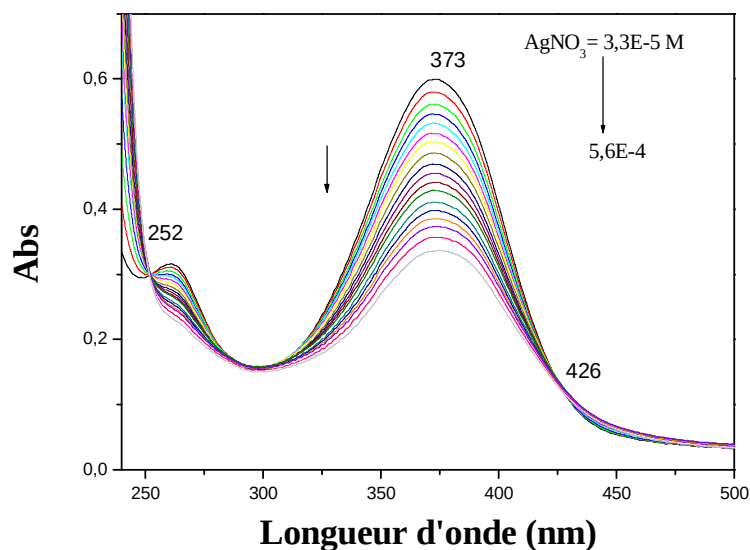


Figure VI-34. Spectres d'absorption UV relatifs à la complexation de Ag^+ par le ligand $\alpha\text{P(AC)}_{22}\text{T}$ dans l'acétonitrile et à 20°C , $C_L = 10^{-5} \text{ M}$.

2.2.3. Complexation avec les cations Co^{2+}

Les spectres d'absorption correspondant à la complexation de ligand $\alpha\text{P(AC)}_{22}\text{T}$ avec le Co sont représentés dans la figure 35. On observe une forte diminution de la bande d'absorption principale de ligand, située à une longueur d'onde de 373 nm, avec l'ajout des petites quantités de sel de cobalt ce qui indique une complexation rapide du métal (figure 31). Quand la concentration de métal est de l'ordre de $2,59 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ dans la solution où le rapport $[\text{Co}^{2+}]/[\text{L}]$ à une valeur de 5,18, la diminution se ralentit et elle devient pratiquement constante à la fin de l'expérience, avec un léger déplacement bathochrome de la bande d'absorption principale du ligand libre. On remarque aussi, l'apparition d'autres bandes à 587 et 683 nm et la présence d'un seul point isobestique situé à 420 nm, indiquant la présence d'un état d'équilibre.

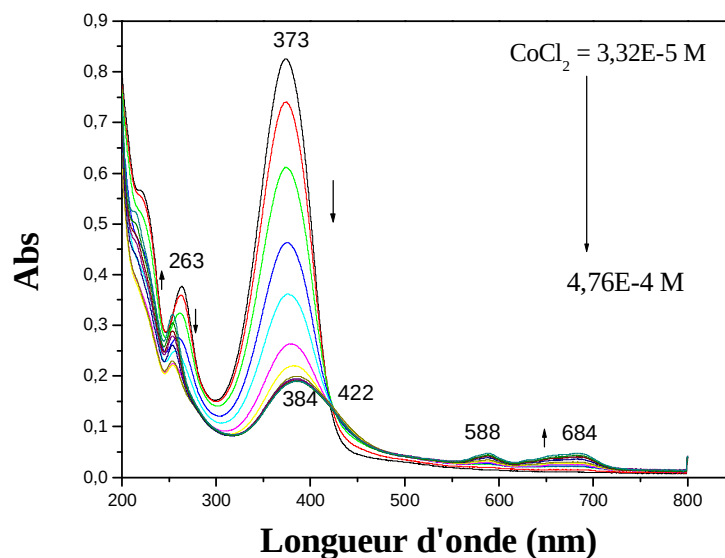


Figure VI-35. Spectres d'absorption UV relatifs à la complexation de Co^{2+} par le ligand $\alpha\text{P}(\text{AC})_{22}\text{T}$ dans l'acétonitrile et à 20°C , $C_L = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{(\text{Co})} = 3,32 \cdot 10^{-5} - 4,76 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

2.3. Affinité de complexation de $\alpha 3\text{TCHO}$

2.3.1. Complexation avec les cations Cu^{2+}

Les spectres UV-visible (figure 36), correspondant à la complexation de Cu^{2+} par le terthiophène aldéhyde ($\alpha 3\text{TCHO}$) montrent des variations spectrales significatives se traduisant par une diminution des intensités d'absorption et l'apparition de deux points isobestiques indiquant la présence d'un équilibre. Le $\alpha 3\text{TCHO}$ absorbe généralement dans la région de 320-450 nm [46]. Dans notre cas, la bande est observée à 394 nm, elle diminue au fur et à mesure que la concentration en cuivre est ajoutée. On observe l'apparition de nouvelles bandes à 303 nm et 275 nm, et un épaulement à 465 nm. La présence de deux points isobestiques à 353 et 442 nm, suggérant l'existence d'espèces en équilibres. On signale toutefois, que la formation chimique du complexe de ce ligand avec le cuivre en milieu méthanol n'a pas eu lieu. Ce qui suggère que le solvant a un effet important sur la complexation dans ce cas.

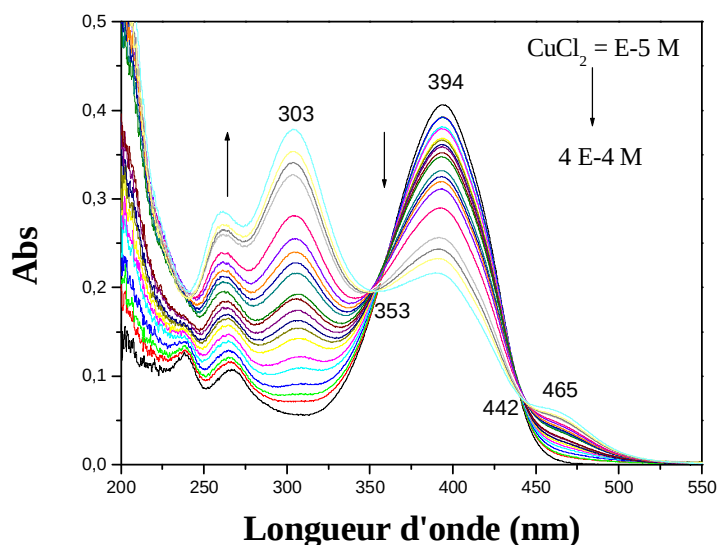


Figure VI-36. Spectres d'absorption UV relatifs à la complexation de Cu^{2+} par le ligand $\alpha 3\text{TCHO}$ dans l'acétonitrile obtenus à 20°C , $C_L = 10^{-5} \text{ M}$, $C_{(\text{Cu})} = .10^{-5}$ à 4.10^{-4} M .

2.3.2 Complexation avec les cations Co^{2+}

En revanche, lors de l'ajout progressif de quantités de cobalt (figure 37). Nous ne remarquons pratiquement aucun déplacement, ou diminution de l'intensité de la bande principale d'absorption correspondant au ligand et ce, même pour de forts rapports $[\text{M}/\text{L}]$ qui atteint une valeur de 6,66. Cependant, on observe l'apparition de deux nouvelles bandes aux faibles énergies à 580 et 681 nm et une augmentation significative de l'intensité des bandes situés à 215 et 255 nm caractéristiques de la formation d'autres espèces en solution.

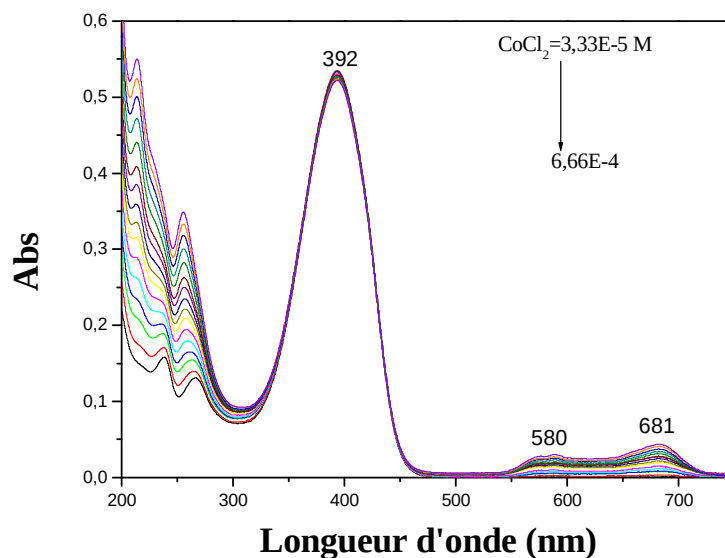


Figure VI-37. Spectres d'absorption UV relatifs à la complexation de Co^{2+} par le ligand $\alpha 3\text{TCHO}$ dans l'acétonitrile obtenus à 20°C , $C_L = 10^{-5} \text{ M}$, $C_{(\text{Co})} = 3,33 \cdot 10^{-5} - 6,66 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

2.3.3. Complexation avec les cations Ag^+

L'augmentation de la concentration de Ag^+ en solution du ligand fait diminuer l'intensité d'absorption. Ceci est accompagné par l'apparition d'un point isobestique (figure 38) vers 446 nm montrant ainsi la formation d'un seul équilibre et suggérant la formation d'une seule espèce.

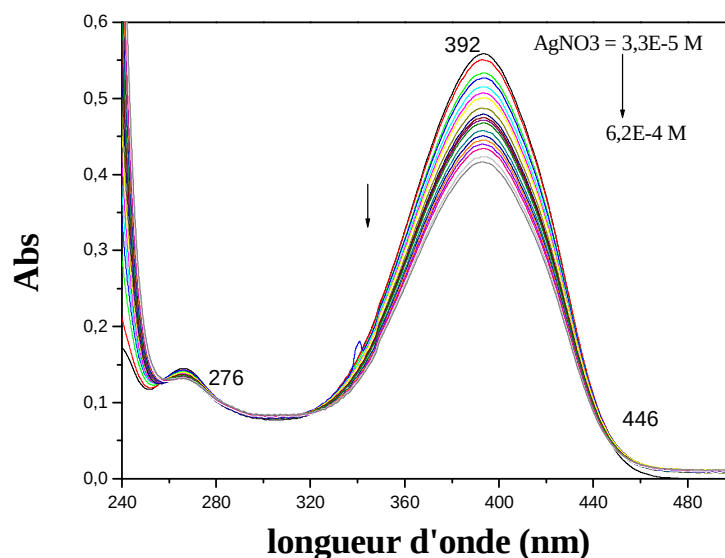


Figure VI-38. Spectres d'absorption UV-visible relatifs à la complexation de Ag^{2+} par le ligand $\alpha 3\text{TCHO}$ dans l'acetonitrile et à 20°C , $C_L = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{(\text{Ag})} = 3,3 \cdot 10^{-5} - 6,2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

3. CALCUL DES CONSTANTES DE STABILITE DES COMPLEXES

Les constantes de stabilité des complexes ont été déterminées, à l'aide du programme Specfit décrit dans le chapitre II. Les valeurs trouvées, exprimées en unité $\log K$ sont regroupées dans le tableau suivant:

Tableau. Stabilité des complexes des cations de métaux Cu^{2+} , Co^{2+} et Ag^+ avec les ligands étudiés dans l'acétonitrile en unité $\log K$.

Ligands	Cu^{2+}	Co^{2+}	Ag^+
$\alpha 2\text{TAC}$	$4,5 \pm 0,1$	$3,6 \pm 0,6$	$5,3 \pm 0,05$
$\alpha \text{P(AC)}_2\text{T}$	$6,1 \pm 0,3$	$2,9 \pm 0,8$	$3,9 \pm 0,2$
$\alpha 3\text{TCHO}$	$4,6 \pm 0,2$	$2,4 \pm 0,2$	$4,9 \pm 0,2$

Le tableau permet d'établir les séquences suivantes :

- $\alpha 2\text{TAC}$: $\log K_{\text{Ag}} > \log K_{\text{Cu}} > \log K_{\text{Co}}$
- $\alpha \text{P(AC)}_2\text{T}$: $\log K_{\text{Cu}} > \log K_{\text{Ag}} > \log K_{\text{Co}}$
- $\alpha 3\text{TCHO}$: $\log K_{\text{Ag}} > \log K_{\text{Cu}} > \log K_{\text{Co}}$

Ces séquences montrent que la stabilité est en bon accord avec la série de WILIAAMS IVRING où les complexes de Cu^{2+} sont plus stables que ceux des autres cations de métaux de transition d'une part et de l'autre part elles indiquent une sélectivité significative du ligand $\alpha 2\text{TAC}$ vis-à-vis de Ag^+ et du ligand $\alpha \text{P(AC)}_2\text{T}$ vis à vis du Cu^{2+} .

La spectrophotométrie indique la formation d'au moins une espèce en solution qui est observé dans le domaine UV-vis, ce qui permet de conclure qu'en général, les ligands utilisés dans ce travail ont l'affinité à former au moins un complexe mononucléaire dont la stabilité dépend de la structure du ligand [47].

Cette étude, nous a permis d'analyser le comportement spectroscopique et de mettre en évidence l'influence importante de la nature et la structure des oligothiophènes substitués par des groupements acide ou aldéhyde ($\alpha 2\text{TAC}$, ($\alpha \text{P(AC)}_2\text{T}$), $\alpha 3\text{TCHO}$) sur la stabilité de complexes des cations Cu^{2+} , Co^{2+} et Ag^+

L'utilisation d'un programme de calcul, SPECFIT, nous a permis d'optimiser les paramètres et de calculer les constantes de complexation des nouvelles espèces formées.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] C. Policar, F. Lambert, M. Cesarion, I.M. Badarau, Eur. J. Inorg. Chem. (1999) 2201.
- [2] B. Moulton, M.J. Zaworotko, J.Chem. Rev. 101(2001) 1629.
- [3] O.R. Evans, B.W. Lin, Acc. Chem. Res. 35 (2002) 511.
- [4] B. Zhao, P. Cheng, Y. Dai, C. Cheng, D.Z. Liao, S.P. Yan, Z.H. Jiang, G.L. Wang, Angew. Chem. Int. Ed. 42 (2003) 934.
- [5] T.J. Prior, D. Bradshaw, S.J. Teat, M.J. Rosseinsky, J. Chem. Commun. (2003) 500.
- [6] B. Zhao, L. Yi, Y. Dai, Y. X. Chen, P. Cheng, D.Z. Liao, S.P. Yan, Z.H. Jiang. Inorg. Chem. 44(2005) 911.
- [7] M. Ignatova, M. Sepulchre, N. Mnolova, J. European. Polymer. 38 (2002) 33-38.
- [8] G. Socrates, Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: tables and Charts, Third ed., wiley, Chichester, 2001, P. 173
- [9] H.L. Gao, L. Yi, B. Zhao, X.Q. Zhao, P. Cheng, D.Z. Liao, S.P. Yan, Inorg. Chem. 45 (2006) 5980-5988.
- [10] P.C. Christidis, Z.D. Georgousis, D. Hadjipavlou-litina, C.A. Bolos, J. Molecular. Struc. 872 (2007) 73-80.
- [11] K. Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds., John Wiley and Sons, 1986, p. 231
- [12] G.B. Deacon, R.J. Phillips, Coord. Chem. Rev. 33 (1980) 227.
- [13] D. Martini, M. Pellei, C. Pettinari, B.W. Skelton, A.H. White, Inorg. Chim. Acta. 333 (2002) 72-82.
- [14] D. Panagoulis, E. Pontiki, E. Skeva, C. Raptopoulou, S. Gironi, D. Hadjipavlou-litina, C.D-Samara, J. Inorganic. Biochem. 101 (2007) 623-634.
- [15] S. Stanila, A. Marcu, D. Rusu, M. Rusu, L. David, J. Molecular Structure. 364 (2007) 834-836.
- [16] F. Karipcin, B. Dede, Y. Caglar, D. Hür, S. Ilcan, M. Caglar, Y. Şahin, Optics Communication. 272 (2007) 131-137.
- [17] H.L. Wang, Z.Y. Yang, B.D. Wang, Transition Met. Chem. 31 (2006) 470-474.
- [18] K. Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 5th ed., John Wiley and Sons, New York, 1997.
- [19] A.B.P. Lever, B.S. Ramaswamy, Can. J. Chem. 51 (1973) 514.
- [20] D. Zhang, J. Qin, G. Xue, Synth. Met. 106 (1999) 161-164

- [21] P. Jeevanandam, K.J. Klabunde, S.H. Tetzler, *Microporous. Mesoporous. Mater.* 79 (2005) 101.
- [22] Y. Yuan, W. Cao, W. Weng, *J. Catalysis.* 228 (2004) 311- 320.
- [23] B. Wang, F. Gao, H. Ma, *J. Hazardous. Mater.* 144 (2007) 363-368.
- [24] T. Akitsu, Y. Einaga., *Inorganica Chimica Acta* 360 (2007) 497–505.
- [25] A.J. Pardey, A.D. Rojas, J.E. Yanez, P. Betancourt , C. Scott , C. Chinea, C. Urbina, D. Moronta, C. Longo, *Polyhedron.* 24 (2005) 511–519.
- [26] J. Lu, Z. Zhang, X. Xia, X. Zhu, *Appl. Catalys. A: General* 247 (2003) 163–173.
- [27] C.J. Lee, M.R. Karim, M.S. Lee, *Mater. Letter.* 61 (2007) 2675–2678.
- [28] M. Billon, B. Divisia-Blohorn, J-M. Kern and J-P Sauvage, *Mater. Chem.* (1997) 1169–1173
- [29] S. Sharma, F. Athar, M.R. Mauraya, A. Azam, *Europ. J. Medicinal. Chem.* 40 (2005) 1414-1419.
- [30] M.J. Byrnes, M.H. Chisholm, R.J.H. Clark, J.C. Gallucci, C.M. Hadad, N.J. Patmore, *Inorg. Chem.* 43 (2004) 6334-6344.
- [31] D. Reyter, G. Chamoulaud, D. Bélanger, L. Roué, J. *Electroanal. Chem.* 596 (2006) 13-24
- [32] A.H. Murray , Z. Yue , A.I. Wallbank, T.S. Cameron, R. Vadavi, B.J. MacLean, M. A.S. Aquino, *Polyhedron.* 27 (2008) 1270–1279.
- [33] P. Drozdowski, Anna Brozyna, Maria Kubiak, *Polyhedron.* 23 (2004) 1785–1792.
- [34] J. Faucherre, C. Petitfaux, B. Charlier, *Bull. Soc. Chim. fr.* (1967) 1091.
- [35] M. Koman, J. Moncol, D. Hudecova, B. Dudova, M. Melnik, M. Korabik, M. Mrozinski, *Pol. J. Chem.* 75 (2001) 957.
- [36] D.P. Murtha, R.A. Walton, *Inorg. Chim. Acta.* 8 (1974) 279.
- [37] C. Sarchet. H. Loiseleur, G. Thomas-David, *Bull. Soc. Chim. fr.* (1973) 2657.
- [38] E.E. Sileo, M.F. Quinteros-Rivero, B.E. Rivero, G. Rigotti. M.A. Blesa. *Solid State Ionics.* 73 (1994) 153.
- [39] A.J. Blake, M. Felloni, P. Hubberstey, C. Wilson, M. Schroeder. *Acta. Crystallogr. E.* 58 (2002) m43.
- [40] R.Q. Zou, X.H. Bu, M. Du, Y.X. Sui, *J. Mol. Struct.* 707 (2004) 11.
- [41] L.Y. Duan, Y.G. Li, F.C. Liu, E.B. Wang, X.L. Wang, C.W. Hu, L. Xu, *J. Mol. Struct.* 689 (2004) 269.
- [42] X.L. Wang, C. Qin, E.B. Wang, C.W. Hu, L. Xu, *J. Mol. Struct.* 692 (2004) 187.
- [43] J. Lu, E.H. Shen, Y.G. Li, D.R. Xiao, E.B. Wang, L. Xu, *Cryst. Growth. Des.* 5

(2005) 65.

- [44] S.K. Ghosh, J. Ribas, P.K. Bharadwaj, *Cryst. Growth. Des.* 5 (2005) 623.
- [45] J.P. Cornard , A. Caudron, J.C. Merlin, *Polyhedron*. 25 (2006) 2215–2222.
- [46] P. Liu, X. Wang, Y. Zhang, X. Zhou, W. Deng, *Synth. Met.* 155 (2005) 565-568.
- [47] J.V. Valente, M.A. Buntine, S.F. Lincoln, A.D. Ward, *Inorg. Chim. Acta*. 360 (2007) 3380–3386.

Chapitre V

APPLICATION DES ELECTRODES MODIFIEES PAR LES OLIGOTHIOPHENES

Chapitre V

1. ELECTROCATALYSE

Parmi les applications que nous avons utilisés au cours de ce travail pour tester l'efficacité de nos matériaux composites autosupportés par des électrodes, nous pouvons citer l'électrocatalyse. En effet, des électrodes modifiées par des polyoligthiophènes modifiés par incorporation ou complexation des particules métalliques ont été utilisées comme matériaux composites servant de médiateur pour l'oxydation de composé organique. Le choix a été porté sur l'acide ascorbique (AA), ce composé qui est caractérisé par une réaction irréversible, a été souvent testé avec d'autres médiateurs, en raison de l'importance du rôle biologique qu'il joue.

L'acide ascorbique est un acide organique ayant des propriétés antioxydantes couramment dénommées vitamine C. On le trouve dans les citrons, les jus de fruits et les légumes frais. Du fait de son activité antioxydante, il est utilisé comme conservateur alimentaire sous le code européen E300 de la liste des additifs alimentaires. Une carence prolongée en vitamine C favorise le scorbut. En pharmacie il est possible de trouver l'acide ascorbique, par exemple sous forme de comprimés "vitamine C 500". Il a une formule brute $C_6H_8O_6$ et sa structure chimique est la suivante:

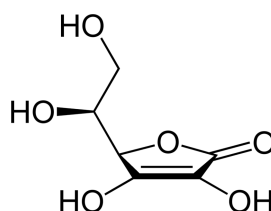


Schéma V-1. Structure chimique de l'acide ascorbique

L'AA joue un rôle important dans la prévention des maladies infectieuses respiratoires [1]. En raison de son rôle crucial dans la neurochimie et les applications industrielles, plusieurs méthodes spectroscopiques chromatographiques, enzymatiques et électroanalytiques ont été utilisées pour la détermination de l'AA. Comparé à d'autres méthodes, La méthode électroanalytique a l'avantage de sa simplicité et de sa sélectivité

élevée [1]. Plusieurs composés sont avérés être des médiateurs actifs dans le transfert des électrons pour l'oxydation électrocatalytique de l'acide ascorbique [2-6].

Dans notre cas, nous avons également testé nos films de polymères organiques conducteurs modifiés par incorporation ou complexation par des cations métalliques, pour la réaction irréversible d'oxydation de (AA) dans une solution tampon de phosphate de 0,1 M à pH = 7. A cet effet, la voltampérométrie cyclique a été utilisée pour examiner l'électroactivité de nos films modifiés avec les métaux de transition, électrodéposés sur une électrode de platine. Ainsi, quelques paramètres physico-chimiques dans cette partie d'application ont été suivis.

1.1. Electrocatalyse sur électrodes modifiées par des films de polyoligothiophènes

1.1.1. Nature de film

La figure 1 (a,b,c) montre les voltampérogrammes cycliques correspondant à la solution tampon de phosphate (phosphate buffer solution (PBS), 0,2 M, pH = 7), contenant 5.10^{-3} M d'AA. L'étude a été faite en utilisant l'électrode modifiée par le film de: P2T, (2TAC)₂ ou P3TCHO. Ainsi, comme le montre les voltamogrammes enregistrés dans le domaine compris entre -200 et 800 mV, on observe dans chaque cas un épaulement faiblement intense, observé à 500 mV dans le cas où l'électrode est modifiée par le P2T ou le 3TCHO, alors que dans le cas de (2TAC)₂ la vague d'oxydation est constatée à un potentiel plus faible 138 mV; ce qui justifie que des polythiophènes non modifiés par les métaux de transition, ne présentent pas d'activité électrocatalytique, dans le milieu aqueux, et que l'oxydation de l'AA n'a pratiquement pas eu lieu. Cependant, quand ces films de polymères sont modifiés par l'incorporation du cuivre par exemple, on remarque l'apparition d'un pic anodique à l'aller du voltamperogramme correspondant à l'oxydation de l'AA (figure 2 a,b,c). Ce pic d'oxydation de l'AA est mieux détecté dans le cas de P3TCHO-Cu à un potentiel de 343 mV. Sur le film de (2TAC)₂-Cu ce pic est observé au potentiel de 125 mV, il est aussi moins intense que dans le cas précédent. Par contre, le film de P2T-Cu ne montre pas d'effet catalytique pour l'AA. On note que le pic d'oxydation de l'AA sur le platine apparaît vers 400 mV.

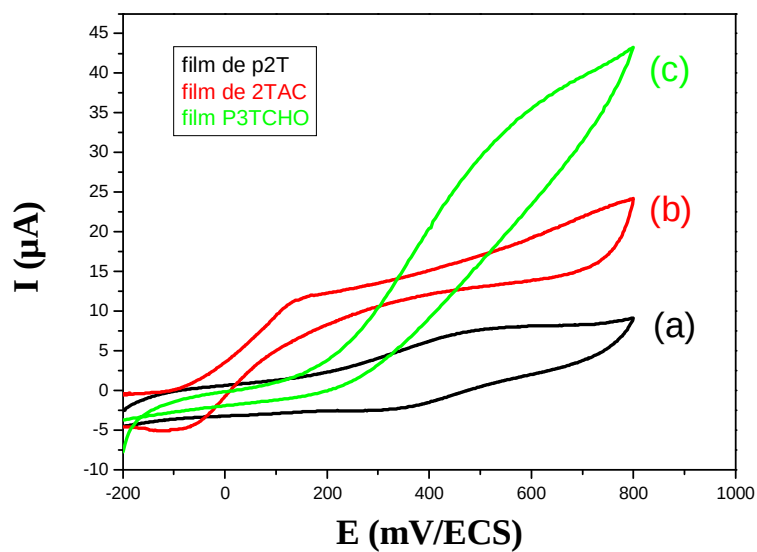


Figure V-1. Voltamperogrammes cycliques correspondant à une solution de 0,5 mM de AA sur différents films: P2T (a), (2TAC)₂ (b), P3TCHO (c)

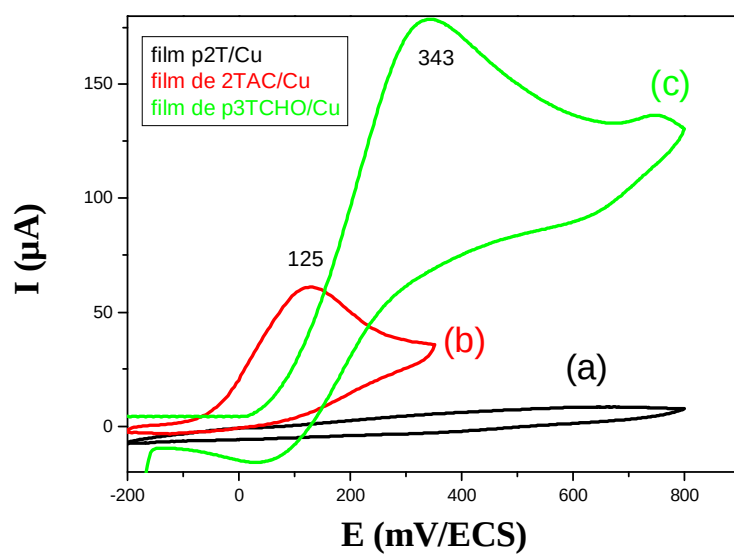


Figure V-2. Voltamperogrammes cycliques correspondant à une solution de 0,5 mM de AA sur différents films après immersion pendant 10 min dans CuCl_2 : P2T-Cu (a), (2TAC)₂-Cu (b), P3TCHO-Cu (c).

1.1.2. Effet de temps d'immersion

Pour avoir une idée sur l'effet de temps de trempage, l'électrode modifiée par le P3TCHO-Cu a été prise comme exemple, pour tester son efficacité catalytique. Cette dernière après son immersion dans la solution de cuivre pendant 2, 5, et 20 min a été utilisée comme électrode de travail pour oxyder l'AA. Les voltampérogrammes obtenus sont montrés dans la figure 3. On remarque une augmentation de l'intensité des pics d'oxydation de l'AA avec la durée de trempage de l'électrode dans la solution cuivrique. Cette augmentation est due comme nous l'avons expliqué précédemment à la quantité de cuivre complexée ou incorporé qui, lui, augmente avec le temps d'immersion. Ceci est accompagné d'un déplacement de potentiel d'oxydation vers des valeurs plus faibles. Un effet catalytique est donc bien observé, montrant par ce fait que certains polyoligothiophènes lorsqu'ils sont modifiés par incorporation d'ion métalliques peuvent jouer le rôle d'un catalyseur. Ceci résulte, de la surface électroactive qui devient plus importante à cause de l'augmentation des sites actifs siège de la réaction d'oxydation de l'AA [7,8].

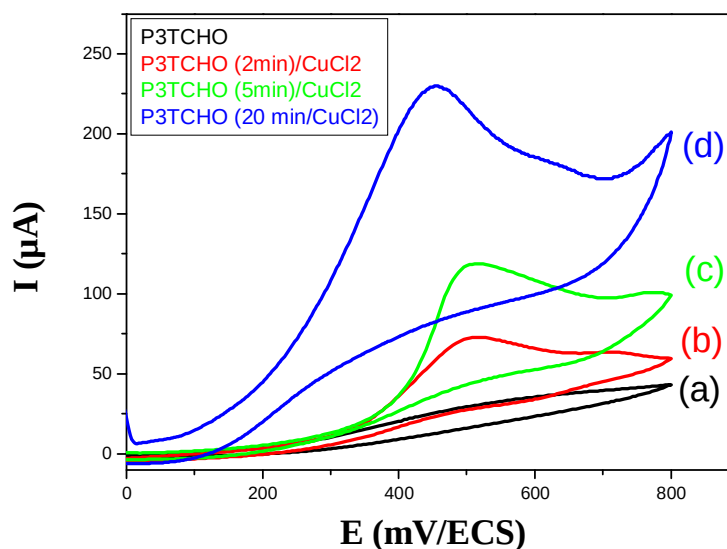


Figure V-3. Comparaison des réponses de VC de 0,5 mM de AA dans (PBS, 0,2 M, pH = 7) sur un film de P3TCHO immergé pendant: 2, 5, 10 et 20 min dans CuCl_2 correspondant au voltampérogrammes (a,b,c,d) respectivement.

1.1.3. Effet de la nature de métal

L'effet de la nature de cation métallique est étudié en utilisant le $(2TAC)_2$ comme support électrocatalytique pour oxyder l'AA. Le film de $(2TAC)_2$ a été initialement préparé électrochimiquement, il est ensuite immergé pendant 10 min dans différentes solutions contenant $CuCl_2$, $CoCl_2$, et $AgNO_3$, une fois retirée de la solution de trempage, elle est rincée avec l'eau distillée et transférée dans une solution tampon de phosphate de (0,2 M) contenant (5 mM) de l'AA fraîchement préparée. Ainsi, comme le montre la figure, la courbe (a) ne montre aucun pic anodique correspondant à l'oxydation de l'acide ascorbique sur le film de $(2TAC)_2$. Celle qui est dopée avec le cuivre effectué en absence de l'AA ne montre aussi aucun pic (courbe b). Cependant, un pic irréversible à 125; 285 et 306 mV a été constaté dans le cas du film de $(2TAC)_2-Cu^{2+}$, $(2TAC)_2-Co^{2+}$, $(2TAC)_2-Ag^+$, correspondant à l'oxydation de l'acide ascorbique. Une meilleure intensité des pics est observée avec l'argent et un meilleur déplacement de potentiel est observé avec le cuivre (figure 4).

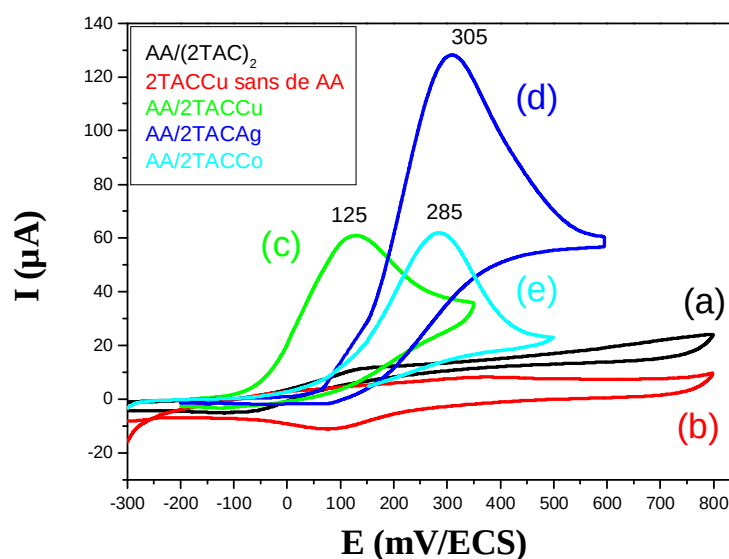


Figure V-4. Comparaison des réponses de VC de (0,5 mM) de AA dans (PBS, 0,2 M, pH = 7): Film de $(2TAC)_2$ non modifié (a), en absence de AA (b), $(2TAC)_2-Cu$ (c), $(2TAC)_2-Co$ (d), $(2TAC)_2-Ag$ (e).

Ces résultats suggèrent que l'ion métallique joue un rôle intermédiaire pour transporter les électrons entre AA et le film de $(2TAC)_2$ -électrode. On note que le film

$(2TAC)_2-Ag^+$ donne un courant de pic d'oxydation qui est approximativement deux fois plus important que celui résultant du film de $(2TAC)_2-Cu^{2+}$ et de $(2TAC)_2-Co^{2+}$. Ceci indique que l'activité catalytique de Ag^+ complexé par $(2TAC)_2$ en couche mince constitue le meilleur matériau pour oxyder le AA et que ce dernier peut être détecté même en utilisant de faible concentration ($\sim 1\mu M$) dans la solution. Aussi, l'oxydation de AA sur le film $(2TAC)_2-Cu^{2+}$ est déplacé de 200 mV vers des potentiels plus négatif, comparé avec $(2TAC)_2-Co^{2+}$. Ces résultats suggèrent que le transfert des électrons entre AA et $(2TAC)_2-Cu^{2+}$ est plus facile que dans le cas de Co^{2+} .

Cette bonne activité électrocatalytique remarquée dans le cas des trois métaux étudiés est principalement due à la morphologie favorable du catalyseur (surface rugueuse élevée). Généralement, la recherche sur la catalyse des réactions a été concentrée sur plusieurs paramètres importants tels que la nature intrinsèque de la réaction [7-10], la composition de l'électrode [11-14], la morphologie extérieure [7-9,15-19], les propriétés structurales, chimiques, et électroniques [12,13, 20, 21] et les traitements, physiques chimiques, et électrochimiques [7-9,22,23].

1.1.4. Effet de la concentration de l'acide ascorbique

Les courbes de la figure 5 représentent les voltampérogrammes cycliques enregistrés pour différentes concentrations de l'AA dissous dans la solution de (PBS, 0,2 M, $pH = 7.$), en utilisant comme électrode de travail, le matériau Pt/dimère de $(2TAC)_2-Ag^+$. Ainsi, comme le montre les voltampérogrammes, l'augmentation de la concentration de l'AA en solution (10^{-2} , 10^{-3} ,) s'accompagne d'un déplacement de potentiel vers des valeurs plus positives et d'une augmentation du courant du pic d'oxydation de l'AA. Nous avons trouvé que le film $(2TAC)_2$ modifié avec l'argent, détecte mieux l'AA par oxydation et ce même lorsqu'il est présent à des faibles concentrations (10^{-6} M).

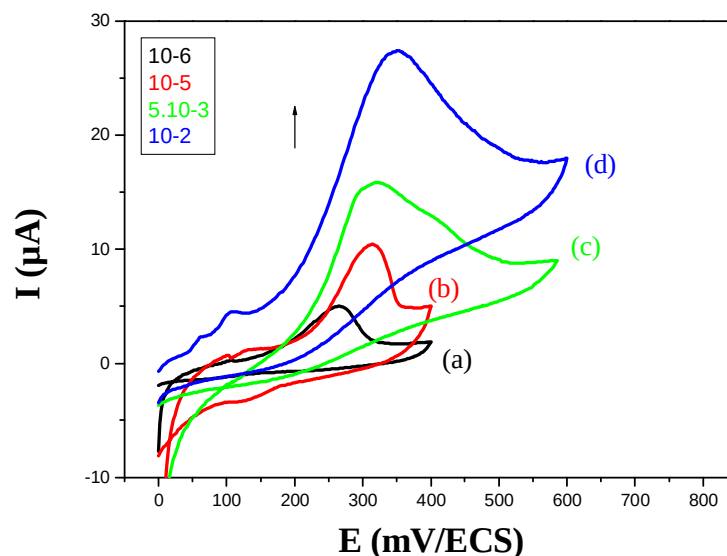


Figure V-5. Variation de l'intensité du courant de pic d'oxydation de l'AA en fonction de sa concentration (10^{-6} (a), 10^{-5} (b), $5 \cdot 10^{-3}$ (c), 10^{-2} (d)) sur la surface de l'électrode modifiée par un film de $(2TAC)_2-Ag^+$

1.1.5. Stabilité de complexe film-M

Le spectre XPS enregistré dans la figure 6 montre une légère variation de cuivre après son utilisation lors de l'oxydation electrocatalytique de l'AA. Nous pouvons noter que du cuivre reste à l'intérieur du film même après son utilisation dans la réaction de l'oxydation de l'AA, et que la petite diminution de sa quantité, résulte de la sortie des ions qui se diffuse de l'intérieur du film vers la solution d'électrolyte [24]. Par conséquent, on peut dire que le film garde l'ion métallique ce qui confirme que le cuivre est fortement relié au film électrodéposé sur la surface de l'électrode [25] et que ce dernier possède une importante activité électrocatalytique [26]. On peut dire alors que, la fonctionnalisation de la chaîne polymérique ou de l'oligothiophène avec des groupements fonctionnels de type acide ont une réactivité chimique et un pouvoir complexant d'ions métalliques significatif, ce qui constitue un outil puissant dans le domaine de l'électrocatalyse [27]. Sa stabilité électrochimique lui confère aussi d'autres importantes applications pratiques.

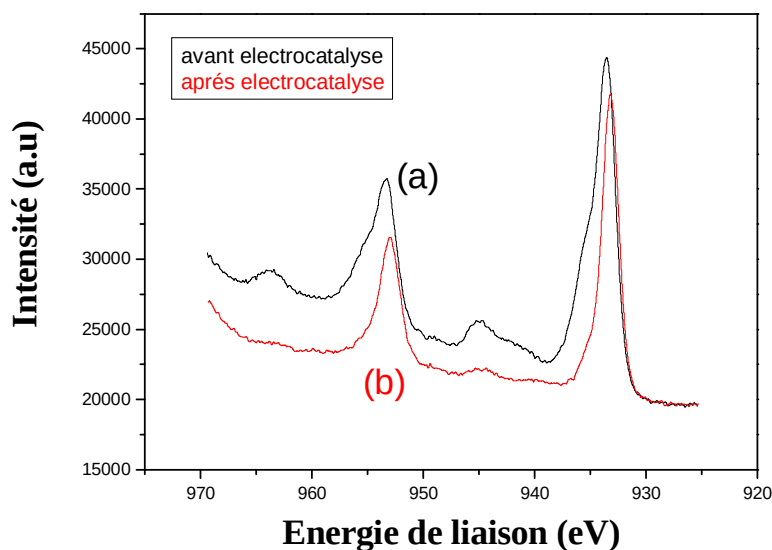


Figure V-6. XPS de film de $(2TAC)_2-Cu$ avant (a) et après (b) son utilisation dans l'électrocatalyse de l'AA

Nous avons montré que ces films complexés après les avoir immergés dans la solution d'ions métallique comme Cu^{2+} , Co^{2+} , Ag^+ , ont une électroactivité catalytique vis à vis de la réaction d'oxydation de l'acide ascorbique. Cette activité électrocatalytique est particulièrement intéressante en raison de l'importance fondamentale pour plusieurs applications, particulièrement dans le domaine pharmaceutique et de l'alimentation

D'après la comparaisons des polyoligomères étudiés, les meilleurs résultats sont obtenus, avec le $\alpha 2TAC$ par rapport aux autres oligothiophènes, ceci résulte certainement de la substitution par le groupement carboxylate, qui par sa présence donne un complexe $2TAC-M$ plus stable et qui donne un effet électrocatalytique plus meilleur. Ces électrodes modifiées peuvent être utilisées également comme biocapteurs électrochimiques et biologiques.

1.2. Etude électrocatalytique du film de complexe $(2TAC-Ag^+)$

Pour tester l'activité électrocatalytique, l'électrode de Pt modifiée par le film de complexe $(2TAC-Ag^+)$ obtenu électrochimiquement par cyclage ou à potentiel contrôlé, a été utilisé comme support électrocatalytique pour oxyder l'acide ascorbique (AA). L'étude voltampérométrique a été effectuée en utilisant une solution tampon de phosphate de (0,1

M) à pH = 7 en absence et en présence de AA. Le voltamperogramme cyclique enregistré dans un domaine de potentiel compris entre 0 et 1600 mV (figure 7a), en absence de AA, ne montre aucun pic dans le domaine entre 0 et 800 mV, cependant, il montre un épaulement à 1300 mV environ. Alors qu'au balayage retour nous n'observons aucune vague de réduction. Le même comportement est obtenu en utilisant le film préparé à potentiel contrôlé. L'enregistrement successif, montre la disparition de l'épaulement observé lors de premier cycle, et une augmentation de l'intensité des voltampérogrammes.

Cependant, en présence de AA, le voltamperogramme cyclique enregistré dans un domaine de potentiel compris entre 0 et 600 mV à $v = 50$ mV/s (figure 7b), montre un pic anodique attribué à l'oxydation de l'AA. Ce comportement est compatible avec l'effet électrocatalytique observé pour les films d'oligothiophènes préparés électrochimiquement puis modifiés par immersion dans des solutions contenant le sel d'argent.

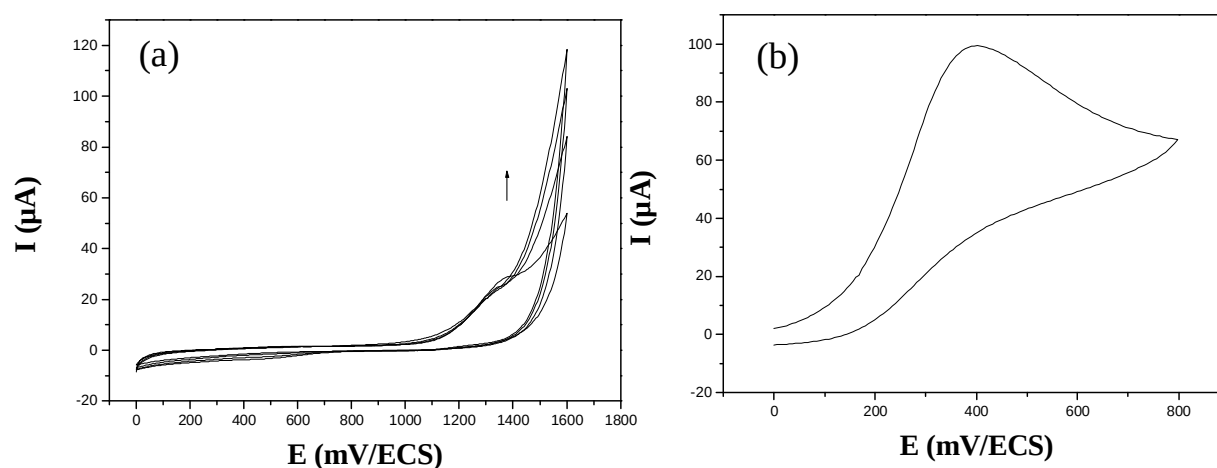


Figure V-7. *Activité électrocatalytique du film de complexe formé à $E = 1,4$ V en absence (a) et en présence (b) de l'acide ascorbique 10^{-3} M dans une solution tampon de phosphate (0,1 M), pH = 7 à $v = 50$ mV/s*

Nous avons testé de nouveau l'activité électrocatalytique de l'électrode pour l'acide ascorbique, en fonction de la vitesse du balayage et nous avons remarqué que même après quelques jours de sa préparation, le film reste stable, adhérent sur l'électrode. La courbe enregistrée montre une augmentation de l'intensité des courants en fonction de la vitesse et un déplacement des potentiels du pic d'oxydation vers des valeurs plus positifs.

L'oxydation de AA sur l'électrode modifiée a été également étudiée par Voltampérométrie cyclique dans la solution tampon à pH = 7 contenant 10^{-3} de l'AA. La figure 8 montre les voltampérogrammes cycliques enregistrés pour différentes vitesses de balayage. On constate que le potentiel d'oxydation se déplace vers des valeurs plus positives avec l'augmentation des vitesses de balayage. Par exemple, le potentiel qui est à 360 mV à la vitesse de balayage égale à 20 mV/s est observé à 550 mV pour $v = 50$ mV/s. Ceci constitue une preuve que la réaction d'oxydation de l'AA est régie par un mécanisme purement irréversible.

Le tracé de la courbe, courant du pic d'oxydation en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage, donne une droite linéaire (fig.8b), ainsi on peut affirmer que l'oxydation de AA sur l'électrode modifiée, est régit par diffusion. On remarque également un pic anodique faiblement intense vers 100 mV qui, lui, aussi se déplace vers des valeurs plus positives avec la vitesse de balayage, attribué probablement à l'oxydation de l'argent dans le film.

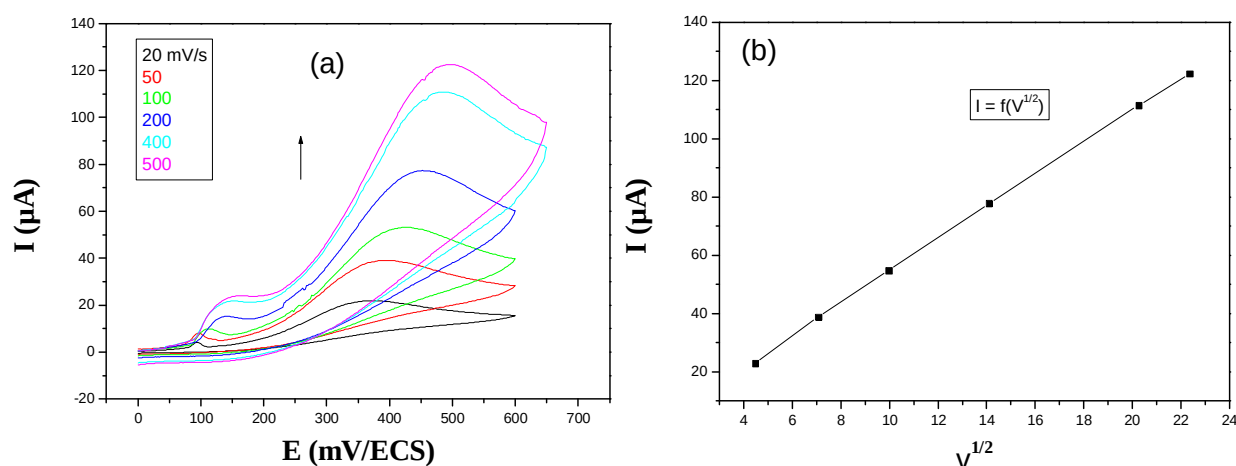


Figure V-8. *Activité électrocatalytique du film de complexe formé à $E = 1,4$ V de l'acide ascorbique 10^{-2} M/ solution tampon de phosphate pH = 7, en fonction de la vitesse de balayage (le film formé après un jour).*

Enfin, on peut conclure que, les électrodes modifiés par les films d'oligothiophènes contenant des particules métalliques montrent une activité électrocatalytique meilleure que les films non modifiés pour l'oxydation de l'acide ascorbique et ceci peut être due à la stabilisation et à la dispersion uniforme des particules dans la matrice de polymère et à l'efficacité de la nature des espèces métalliques [26].

2. REVETEMENT CONTRE LA CORROSION DES ACIERS

Dans cette partie du chapitre nous nous sommes intéressés à l'application d'un polyoligothiophène, le polyterthiophène (P3T) comme revêtement anti-corrosion des aciers inoxydables types A304 et A316 dans deux solutions corrosives aérées: 0,5 M H_2SO_4 et 3% NaCl. Nous avons suivi l'évolution du film sur les deux aciers en fonction de temps dans les deux milieux corrosifs, en utilisant plusieurs méthodes électrochimiques et spectrométriques de caractérisation.

2.1. Electropolymérisation de 3T sur l'acier A 304 et A 316

La figure (9 a): représente l'enregistrement successif de voltampérogramme cyclique, relatif à une solution de $\text{CH}_3\text{CN} / \text{LiClO}_4 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ contenant 10^{-2} M du terthiophène sur l'acier A304, enregistré sur une gamme de potentiel comprise entre 0 et 1,2 V/ECS, à une vitesse de balayage 25 mV/s. On observe lors du balayage de potentiel positif, un pic qui apparaît seulement au premier cycle à $E = 0,20 \text{ V/ECS}$, attribué à l'oxydation de l'acier et un deuxième à 1,10 V/ECS correspond à l'oxydation du monomère 3T suivi par une formation de polyterthiophène. Les vagues anodique et les pics cathodiques correspondant respectivement à l'oxydation et à la réduction de film de P3T augmente avec le nombre de cycles, ceci est accompagné par une augmentation continue de l'épaisseur [28]. Après le deuxième cycle, le pic d'oxydation anodique de l'acier disparaît ce qui indique une diminution de l'activité de la dissolution de l'acier lors de formation de la couche de polymère. Puis, une augmentation de courant des vagues d'oxydation et de réduction du polymère, attestant que ce dernier est entrain de se déposer sur l'électrode. Toutefois, on signale que l'électrode se couvre totalement dès le premier cycle par un film de polymère, ce dernier est accompagné par un changement réversible de couleur qui vire de rouge brique lors de l'oxydation, au bleu nuit lors de la réduction.

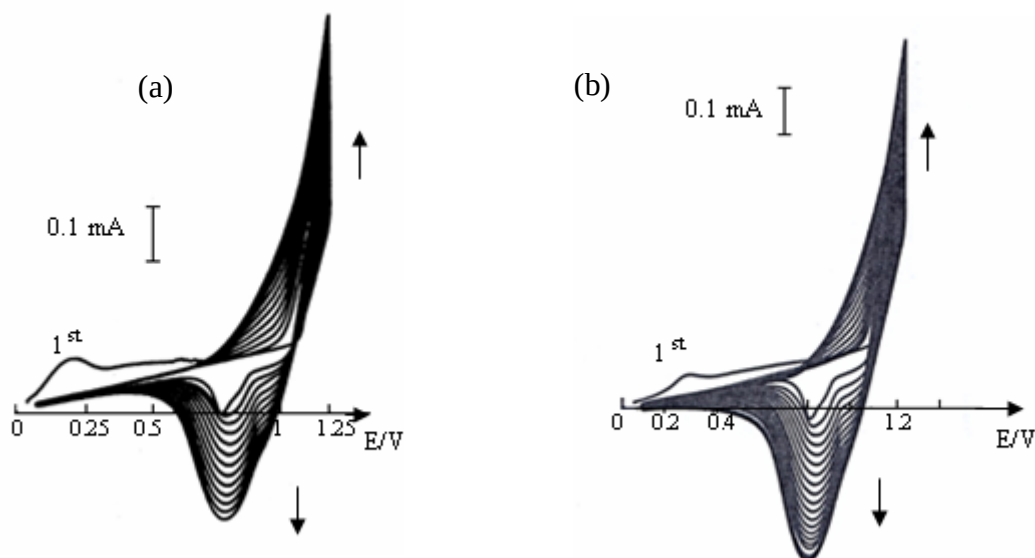


Figure V-9: Voltampérogrammes cycliques enregistrés entre 0 et 1,2 V/ECS, lors de la formation de film de P3T sur : (a) A304, (b) A316, dans une solution de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ (0,1M), $3 \times 10^{-2} \text{ M}$, à $v = 25 \text{ mV/S}$.

Dans les mêmes conditions expérimentales, l'électropolymérisation de 3T présente un comportement similaire sur l'acier A316, ceci montre que le comportement électrochimique du polyterthiophène est indépendant de la nature de l'acier utilisé, le comportement est même très similaire à celui observé sur l'électrode de platine.

2.1.1. Comportement électrochimique de l'acier A304 et A316 en absence et en présence du polymère dans un milieu H_2SO_4 0,5 M

Les propriétés électrochimiques de l'acier A304 sont analysées dans une solution de l'acide sulfurique (H_2SO_4 0,5 M) en absence du P3T, sur un domaine de potentiel comprise entre -1 et 1,2V/ECS à une vitesse de balayage 25 mV/s.

La figure 10a concerne le comportement électrochimique de A304 dans une solution H_2SO_4 0,5 M. Lors du balayage de potentiel positif, deux pics d'oxydation sont observés; l'un à $E = 0,05 \text{ V/ECS}$ attribué à l'oxydation de l'acier et correspond donc à la zone active de ce matériau (dissolution de métal) et l'autre à $E = 1,10 \text{ V/ECS}$, indiquant probablement une deuxième attaque de l'acier [29] qui est caractérisé par un courant très élevé, proportionnel au taux de corrosion. Au balayage retour on constate un seul pic de réduction

à $E = -0,60 \text{ V /ECS}$ correspondant à la réduction de fer (Fe^{2+}) ou à la réduction de la couche de passivation formée sur la surface de l'électrode.

En présence du polymère le voltampérogramme cyclique (figure 10a'), enregistré à une vitesse de balayage de 25 mV/s ne montre aucun pic dans le domaine de potentiel compris entre $-0,60$ et $1,20 \text{ V/ECS}$, ceci suggère que le film de P3T électrodéposé sur la surface de l'électrode joue un rôle cinétique important et contribue à la protection du métal contre la corrosion. Ce comportement peut indiquer que la dissolution de l'acier est très faible en présence du film [30].

L'acier A 316 a été étudié dans les mêmes conditions (figure 10b, b'), et les mêmes observations ont été notées. Cependant, les pics d'oxydation et de réduction de A316 sont toujours présents avec des intensités moins importantes par rapport à ceux de l'acier seul. En plus ; en présence de polymère, le domaine de passivation entre 0 et $0,7 \text{ V}$ montre une non activité de l'électrode. Ces résultats indiquent une protection partielle de l'A316 dans H_2SO_4 .

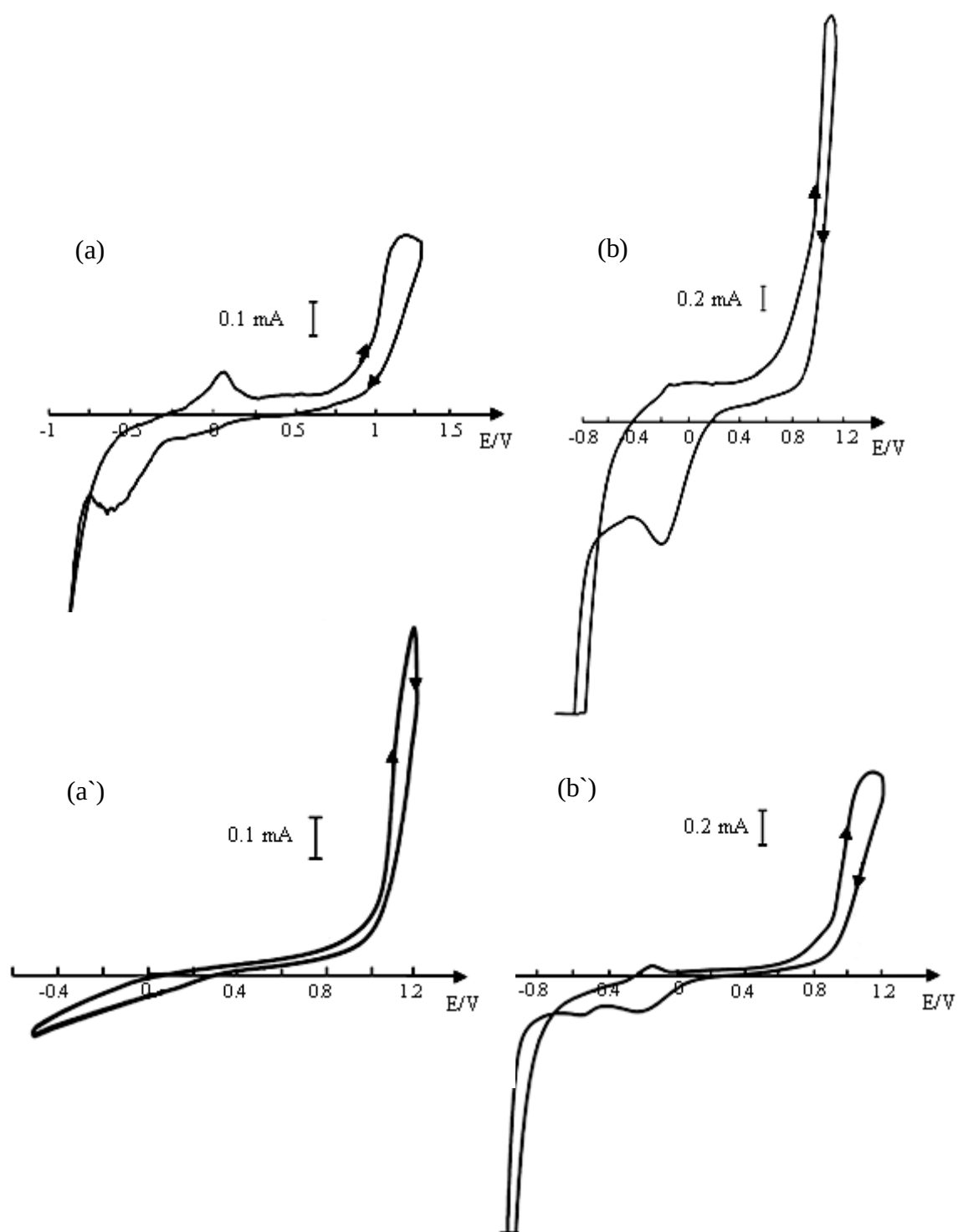


Figure V-10. Voltampérogrammes Cycliques correspondent à : (a) A304, (b) A316 et (a') P3T/A304, (b') P3T/A316, dans la solution de 0,5 M de H_2SO_4 , $\nu = 25$ mV/s.

2.1.2. Comportement électrochimique de l'acier A304 et A316 en absence et en présence du polymère dans 3% NaCl.

La même étude a été effectuée dans un autre milieu agressif qui est NaCl 3%. Il est évident que les solutions salines tel que le NaCl sont des milieux favorables à la piquuration des matériaux. Le voltamperogramme cyclique (figure 11a) montre lors du balayage aller, un large pic situé aux environ de 0.2 V/ECS due à la dissolution du métal. Cependant, au balayage retour le voltampérogramme est inversé, pour donner un pic intense à 0.55 V/ECS due à la continuation de la dissolution de l'électrode [28], et une large vague observée aux environ de - 0,60 V/ECS, due probablement à la réduction de l'acier.

Le voltampérogramme correspondant à l'électrode A304 modifiée par un film de P3T présente un large domaine de passivation qui s'étend de -1 à 0,8 V, suivi par le processus de dissolution. Lors du balayage de potentiel négatif, le voltampérogramme montre un retour inversé avec un pic d'oxydation à 1 V. Cependant, le pic de réduction observé à -0,6 V dans le cas de l'acier a disparu en présence de film. Ceci prouve effectivement que la surface est toujours recouverte par le film de P3T et que la vitesse de corrosion est tout à fait lente.

Le courant des pics diminue avec le cyclage. Aucun pic de réduction n'est observé. Ce comportement peut être due à la nature du milieu où l'électroactivité du film devient faible.

Le voltampérogramme de l'électrode A316 modifiée par le même polyterthiophène dans NaCl 3% (figure 11b,b') montre le même comportement que celui observé précédemment dans le cas de A304. En présence du film, le potentiel de pic d'oxydation se déplace vers des faibles valeurs; ce comportement peut être expliqué par la porosité du dépôt et la présence de craquelures dans le film de polymère sur l'acier.

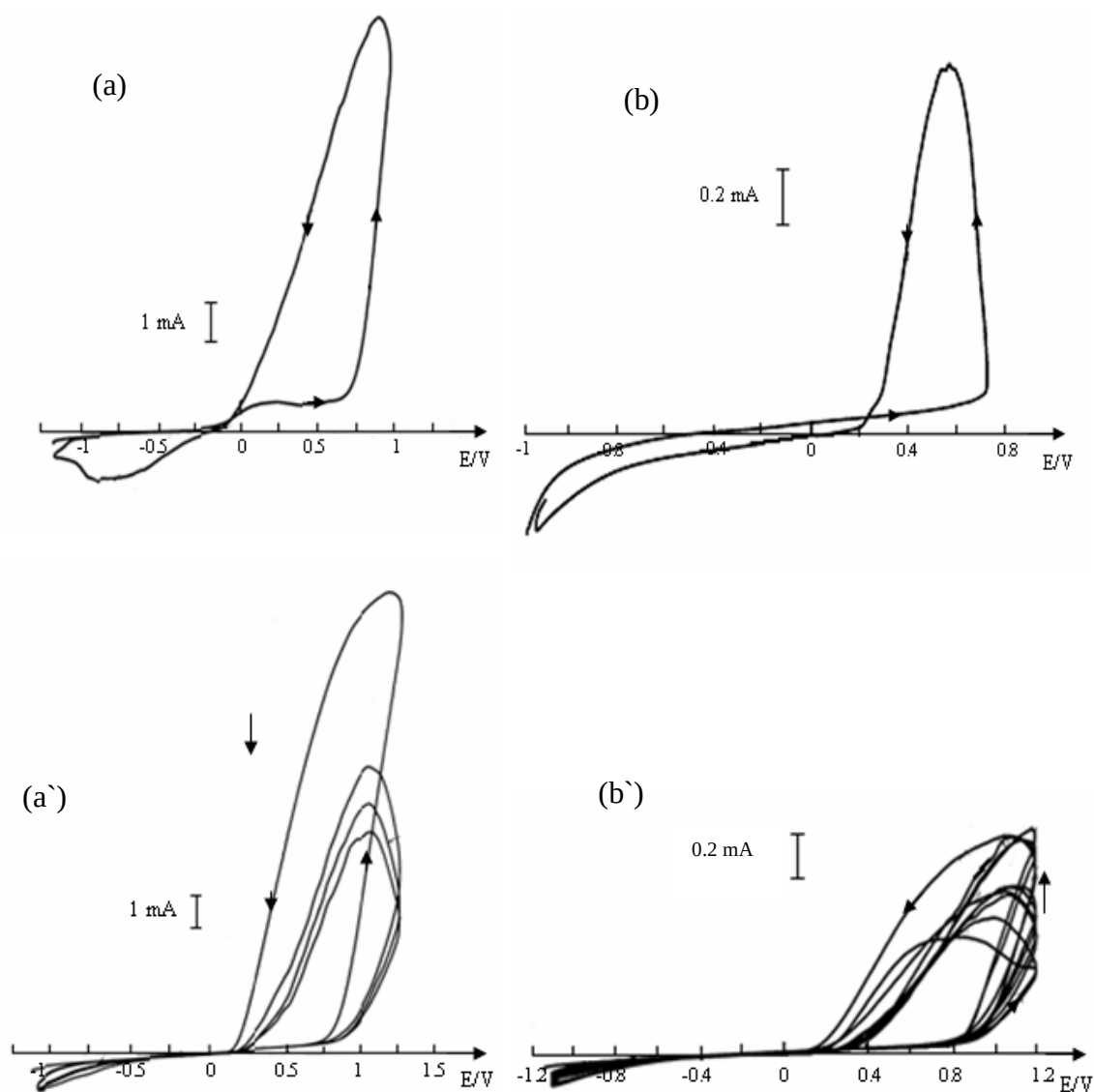


Figure V-11. Voltampérogrammes Cycliques correspondant à: (a) A304, (b) A316 et (a') P3T/A304, (b') P3T/A316, dans la solution de 3% NaCl, $v = 25 \text{ mV/s}$.

2.1.3. Mesures potentiodynamiques

Les courbes de polarisation correspondant à A304, A316 et à P3T/A304, P3T/A316 dans 0,5 M H_2SO_4 et dans 3% NaCl sont enregistrées sur les figures 12 et 13. Les mesures potentiodynamiques montrent clairement une diminution significative de courant d'oxydation quand le matériau P3T/A304 ou P3T/A316 (figures 12 a' b') est utilisé

comme électrode de travail. Il est évident que l'extrapolation dans la région de Tafel de la courbe de polarisation de P3T/Acier donne un potentiel plus élevé indiquant sa résistance à la corrosion [31]. On remarque un déplacement de potentiel de corrosion à une valeur plus positive. Ceci résulte de la présence de film de P3T qui a un potentiel d'oxydation élevé (1,03 V sur une électrode de platine) par rapport à l'acier. Ce phénomène est assimilé au couplage galvanique de deux matériaux, qui donne dans ce cas un potentiel intermédiaire quand ils sont associés. Les valeurs de potentiel de corrosion (E_{Corr}) de A304 et A316 immergé dans H_2SO_4 sont -375,86 mV et -340,27 mV et celles du courant de corrosion sont respectivement de 2,937 μA , et 11,997 μA . Les valeurs correspondant au film de P3T déposé sur A304 et A316 sont +123,92 mV et -119,13 mV avec un courant de corrosion respectivement de 0,712 μA et 0,576 μA . Un déplacement similaire de potentiel et de courant de corrosion est aussi observé dans le cas 3 % NaCl (figure 13) pour les deux aciers: (E_{Corr} A304 = -276,85 mV avec I_{Corr} = 3,63 μA et les valeurs correspondantes au P3T/A304 sont E_{Corr} = 68,76 mV et I_{Corr} = 0,281 μA . Dans le même sens, le potentiel de A316 = - 476 mV avec I_{Corr} = 4,355 μA et ceux de P3T/A316 sont de -109,41 mV et 0,503 μA . Le déplacement important de potentiel de corrosion vers les valeurs plus positives est lié à la présence de film de polymère formée sur la surface, ces mesures confirment les résultats qualitatifs obtenus précédemment avec les autres techniques et ils sont en accord avec les études qui montrent que les films dérivés de l'aniline [32], pyrrole [33], thiophène [34] et les autres composés hétérocycliques [18,35] réduit la vitesse de corrosion de l'acier et le fer dans l'acide sulfurique et les solutions chlorure.

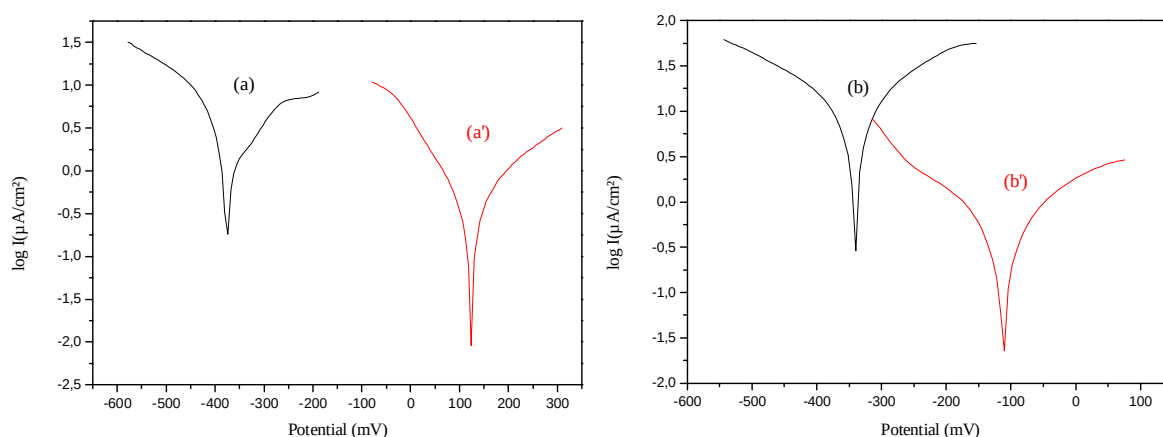


Figure V-12. Courbes potentiodynamiques correspondant à: (a) A304, (b) A316 (a') P3T/A304 et (b') P3T/A316, dans la solution de 0,5 M H_2SO_4 .

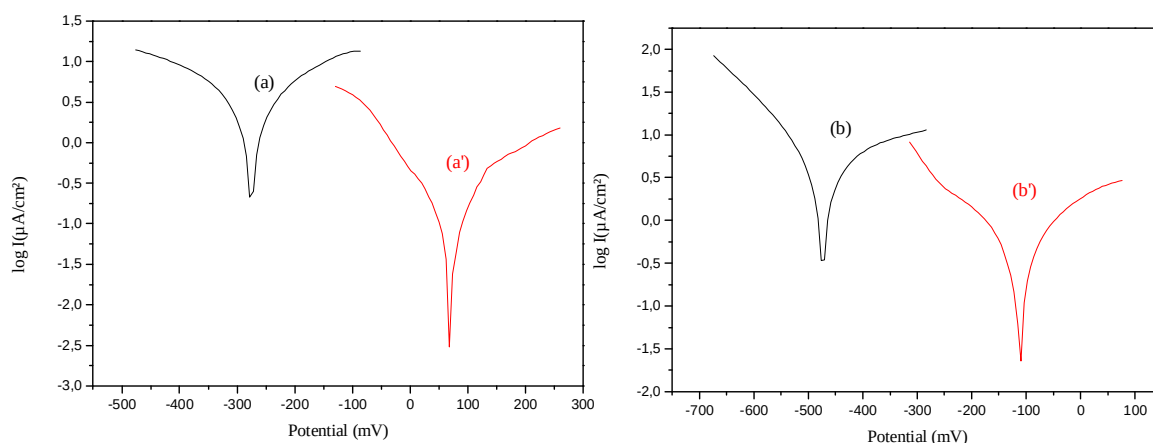


Figure V-13. Courbes potentiodynamiques correspondent à: (a) A304, (b) A316, et (a') P3T/A304, (b') P3T/A316, dans la solution de 3% NaCl.

2.1.4. Variation de potentiel avec le temps

La stabilité de film de P3T sur les aciers A304 et A316 et la résistance à la corrosion dans les milieux agressifs avec le temps d'immersion, nécessaire pour l'application comme inhibiteur de corrosion, ont été étudiées. Ainsi, le comportement électrochimique des aciers nus et recouverts par le film de P3T a été étudié dans 0,5 M H_2SO_4 et 3 % NaCl. La variation du potentiel d'abandon des aciers en absence et en présence de film de polymère a été mesurée en fonction de temps.

2.1.4.a. Etude dans la solution H_2SO_4

Les valeurs de potentiels d'abandon des électrodes en acier non ou couvertes par un film de polymère, ont été enregistrés en fonction du temps d'immersion dans la solution de H_2SO_4 , 0,50 M. On remarque que le potentiel de A304 (figure 14) reste pratiquement invariable durant toute l'expérience donnant un plateau aux environ de $-0,020$ V, indiquant la forte stabilité de l'oxyde passif formé sur la surface de A304 [34,35]. Cependant, pour P3T/A304 (fig. 14a'), le potentiel augmente rapidement pendant les premières minutes, puis légèrement pour se stabiliser finalement à 0,45 V. Le potentiel correspondant au P3T déposé sur la surface de l'électrode devient plus positif, reste enfin constant avec le temps, montrant de ce fait que la protection anti-corrosion est améliorée [36].

La variation en fonction du temps du potentiel d'abandon E_{ab} de l'électrode A316, immergée dans 0,5 M H_2SO_4 est présentée dans figure. 14b. Comme le montre cette dernière, le potentiel de A316 est constant (+ 0,10 V) durant toute la durée d'immersion. Cependant, en présence de film de P3T (figure 14b), on constate que juste après l'immersion de l'électrode dans la solution corrosive, le potentiel initial (+0,69 V) diminue rapidement à +0,30 V, puis augmente à nouveau jusqu'à 0,45 V et diminue enfin légèrement aux environs de 0,20 V, pour rester ensuite constant jusqu'à la fin de l'expérience. Cette valeur est légèrement plus haute que celle mesurée pour l'acier seul dans les mêmes conditions. Au début de l'expérience, la surface de A316 est passivée avec une couche d'oxyde qui forme une barrière physique et assure une certaine protection. La réoxydation de l'oxyde passif qui lui a servi de base d'accrochage et suivit de l'adsorption du film de polymère sur l'acier. La tenue à la corrosion de l'acier par la couche de P3T, s'est traduite enfin par une diminution de potentiel qui se stabilise vers 0,2V.

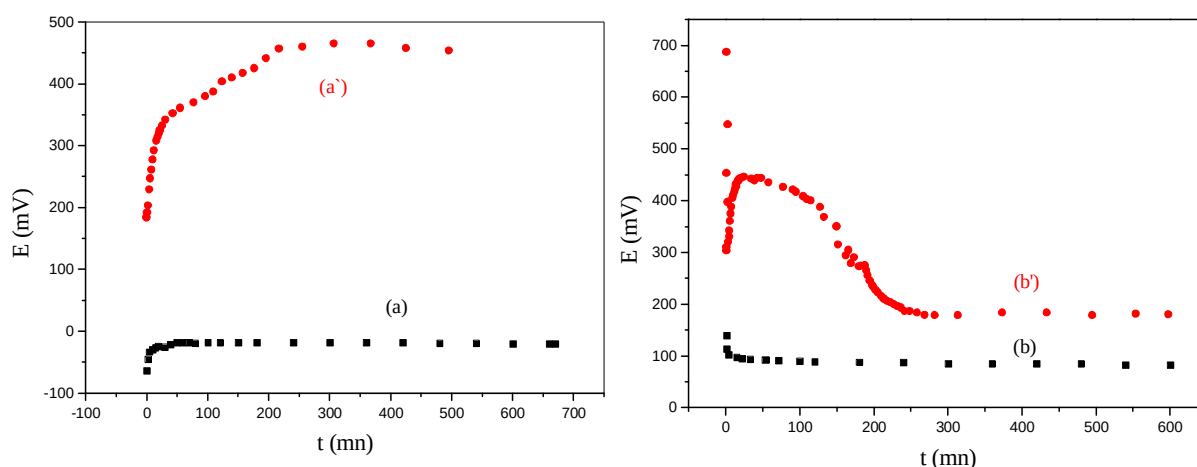


Figure V-14. Dépendance de E_{ab} avec le temps d'immersion pour: (a) A304, (b) A316, pour (a') P3T/A 304 et (b') P3T/A316, dans la solution de 0,5 M H_2SO_4 .

2.1.4.b. Etude dans la solution de NaCl

Dans la solution de NaCl de 3%, le potentiel d'abandon (E_{ab}) de A304 diminue rapidement de 0,25 V, à la première immersion puis lentement jusqu'au potentiel de -0,10 V après les 350 min (figure 15a). Cette diminution est attribuée à l'oxydation de l'acier. Cependant, dans le cas de la présence du film de P3T, le E_{ab} qui était aux environs de 0 V

au début de l'expérience ; augmente graduellement vers les valeurs positives et atteint une valeur de 0,27 V après 200 min d'émersion (figure 15a').

Dans le cas de A316 (figure 15b), le E_{ab} diminue rapidement de -0,030 V à la première immersion à -0,23 V due à la dissolution de l'acier, puis augmente lentement en raison de la formation d'oxyde sur la surface de l'électrode pour diminuer à nouveau. Ceci indique que la perméabilité de la couche d'oxyde augmente avec le temps dû à l'effet des ions chlorure, ce qui rend dans ce cas, la corrosion de l'acier qui s'effectue à travers les pores de la couche d'oxyde, possible.

En présence du film de P3T sur la surface (figure 15b'), le potentiel initial qui est à -0,22 V augmente rapidement en raison de la présence du film et diminue ensuite après 2 heures d'immersion dans 3 % NaCl. Ceci peut être expliqué par la porosité du film de P3T et la perméabilité de la couche qui augmente avec le temps sous l'effet de la diffusion des ions chlorure, ainsi, la protection de l'acier par le film se trouve diminué en raison de l'augmentation de la quantité de solution d'électrolyte maintenue par le film. Le film de polymère ; assimilé à une éponge, absorbe la solution dans ses pores, dès qu'il sera placé dans le milieu corrosif [28,36].

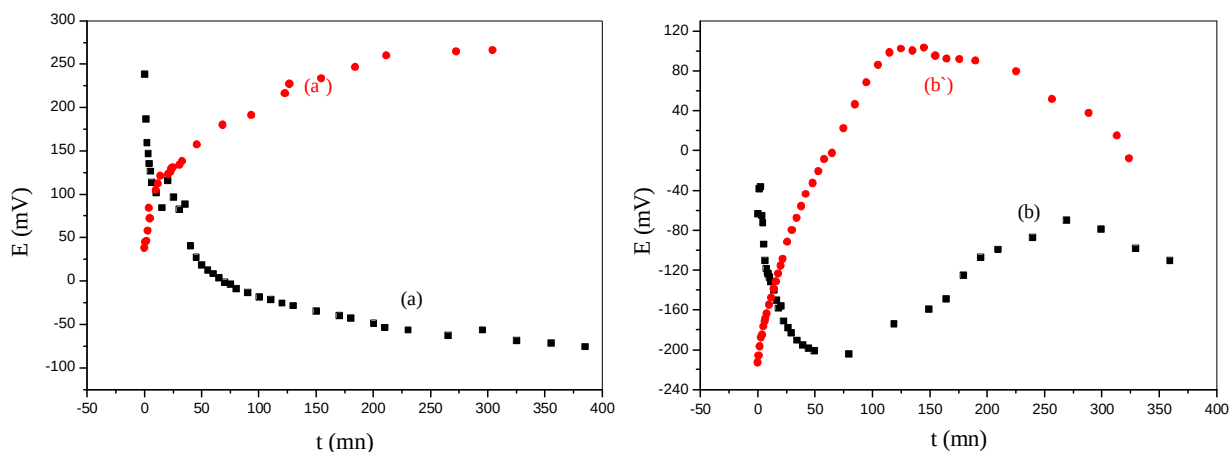


Figure V-15. Variation de E_{ab} avec le temps d'immersion pour: (a)A304, (b)A316 et pour (a') P3T/A304 et (b') P3T/A316, dans la solution de 3% NaCl.

Ceci suggère que le film déposé sur A316 ne montre pas une bonne stabilité ni dans H_2SO_4 ni dans NaCl. Ce comportement indique que l'électrode modifiée est dépassivée après un certain temps ce qui montre que le film de polymère devient perméable et, par conséquence, ne protège pas complètement le métal contre la corrosion dans les deux

solutions. Par contre, la couche de passivation formée sur A304 est plus stable que celle formée sur A316. La passivation de la surface de métal devrait être responsable de l'effet protecteur des polymères conducteurs [37].

2.1.5. Mesures électrochimiques de la spectroscopie d'impédance

Les diagrammes d'impédance enregistrés pour l'acier et P3T/acier, mesurés au potentiel d'abandon (circuit ouvert) juste après la formation de film sont présentés dans les figures 16, 17. L'intersection de demi cercle avec l'axe des réels à haute fréquence donne la valeur de la résistance de l'électrolyte (R_e) et le point de rencontre de demi cercle aux basses fréquences donne la valeur approximative de la résistance de polarisation (R_p). La valeur R_p pour le P3T/acier est plus élevée que celle de l'acier dans les deux milieux 0,5 M H_2SO_4 et 3 % NaCl et pour les deux aciers. Ceci peut être expliqué par la présence du film protecteur de P3T formé sur la surface de l'acier. Cependant, on note que la valeur de R_p inclut la résistance de transfert de charge (R_{ct}), la résistance du film d'oxyde (R_f) et la résistance (R_d) de diffusion des espèces corrosives à travers les pores.

Lors de l'étude du comportement de l'acier dans 0,5 M H_2SO_4 , l'intersection de R_p donne une valeur de 400 Ω pour les deux aciers 304 et 316 ; cette valeur augmente de 1000 Ω pour P3T/A304 ou P3T/A316. Cependant, dans la solution de 3% NaCl, la valeur de R_p est égale à 3 Ω pour A304 et 8,5 Ω pour A316. Ces valeurs deviennent 4 Ω et 11 Ω pour le A304 et A316 modifiés par le film de P3T. Les valeurs de R_p reste pratiquement inchangées dans ce dernier cas; et ce; que l'acier soit couvert ou non par le film de polymère.

La valeur de R_p est plus importante dans H_2SO_4 que dans NaCl; dû à l'attaque important de l'agent corrosif (ions chlorure). En conclusion on peut dire que plus la résistance est grande, plus la vitesse de corrosion est faible.

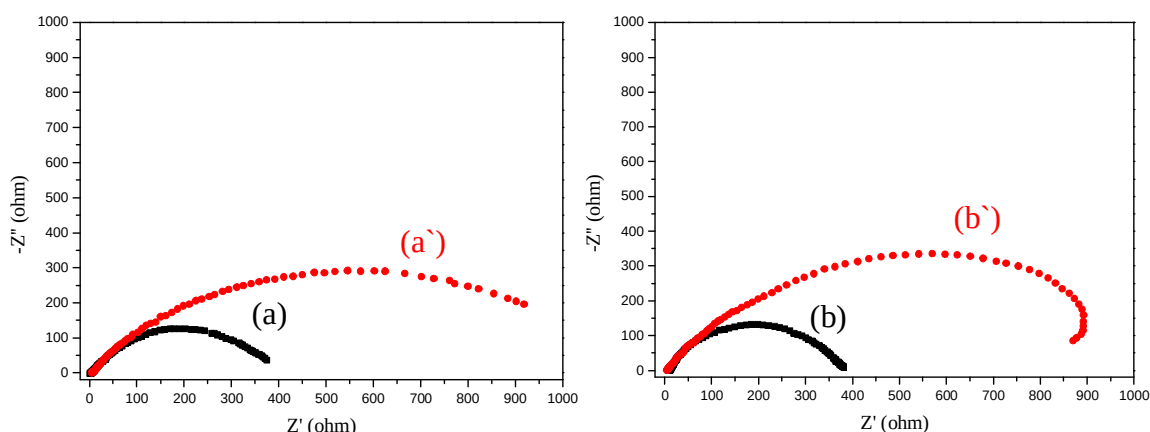


Figure V-16. Diagrammes d'impédance obtenus pour : (a) A304, (b) 316, (a') P3T/A304 et (b') P3T/A316, dans la solution de 0,5 M H_2SO_4 .

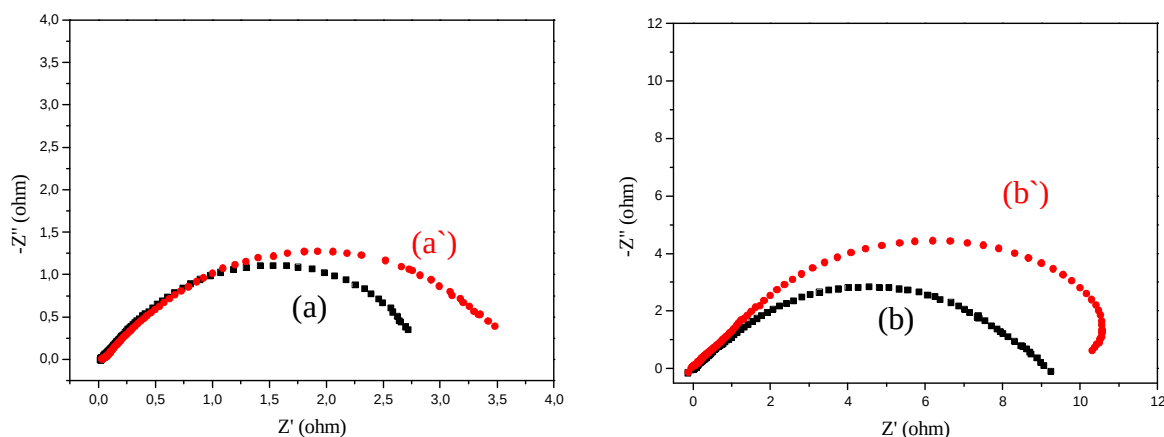


Figure V-17. Diagrammes d'impédance obtenus pour: (a) A304, (b) 316, (a') P3T/A 304 et (b') P3T/A316, dans la solution de 3% NaCl.

Les mesures électrochimiques de la spectroscopie d'impédance confirment les résultats voltampérométriques et potentiodynamiques. Comme on le constate tous les diagrammes se composent d'un demi-cercle aplati, quelque soit l'état de l'acier nu ou couvert par le film de polymère. Les demi-cercles sont aplatis vers l'axe des réels Z du diagramme d'impédance, ceci est attribué à la rugosité de la surface de l'acier inoxydable et à la porosité du film de P3T. Ce comportement a été décrit et discuté par plusieurs auteurs [38] et il est observé également avec les films de PAn déposé sur l'acier à une vitesse de balayage élevé. Il indique que la diffusion d'ion est accélérée vers la surface en métal due à la structure poreuse des films de polymère [30]. Cette structure est confirmée

par les images de la microscopie électronique à balayage (MEB) qui sont présentées sur la figure 18. Les microstructures des surfaces en absence et en présence de film de P3T, montre clairement que la morphologie de P3T sur l'acier présente une structure poreuse et spongieuse.

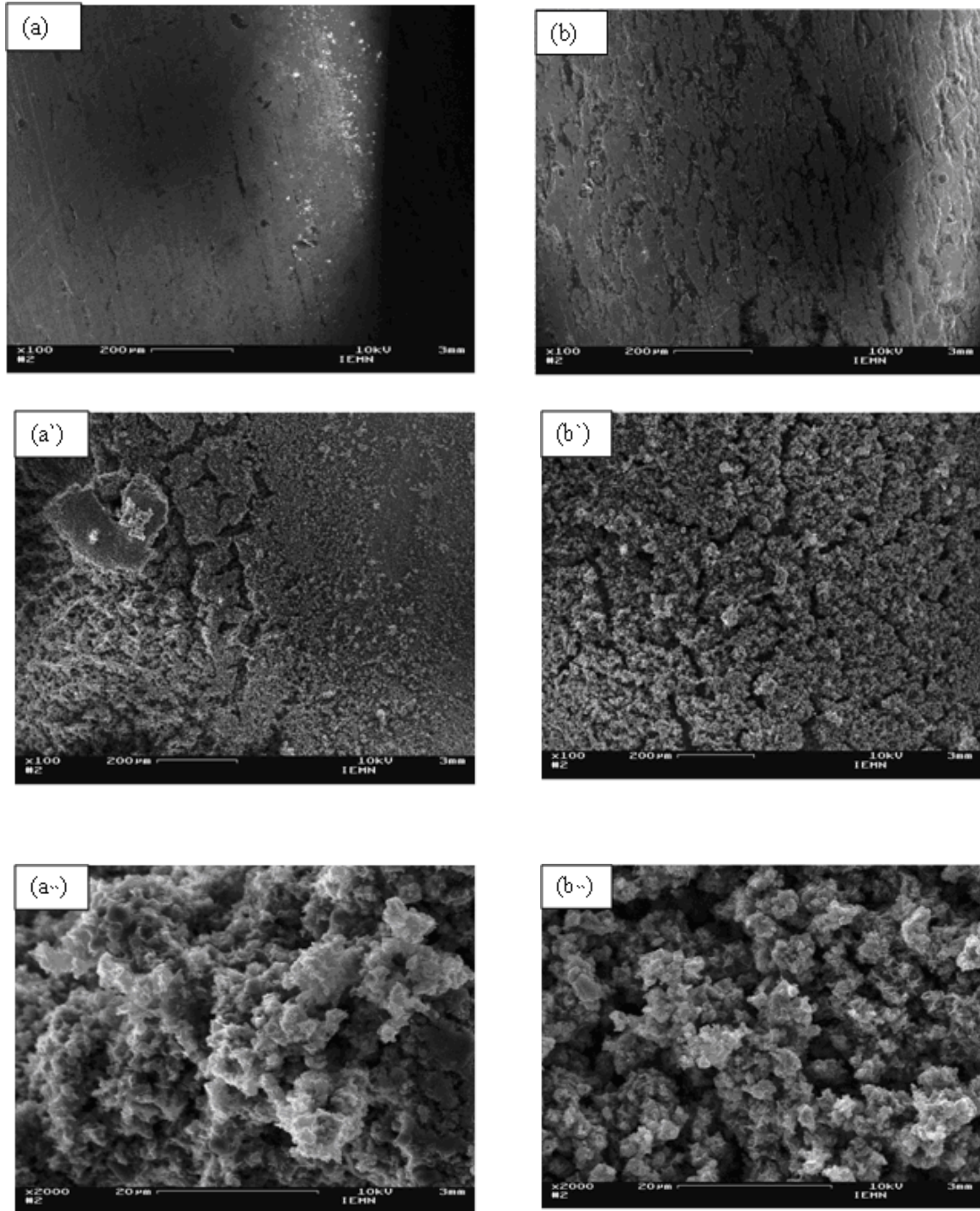


Figure V-18. Images de (MEB) de: (a) A304, (b) A316, (a') P3T/A304 et (b') P3T/A316 (échelle: 200 μm), P3T/A304 (a''), P3T/A316 (b'') (échelle: 20 μm)

Nous avons montré dans cette étude, que le film de polyterthiophène peut être déposé électrochimiquement sur les aciers inoxydables types 304 et 316 par voltampérométrie cyclique (cyclage) à partir de la solution $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ contenant le terthiophène.

La présence de film de polymère déplace le potentiel de l'électrode vers des potentiels plus positifs, et fait diminuer les courants, montrant que le revêtement diminue la vitesse de corrosion en particulier pour A304 dans 0,5 M H_2SO_4 et 3 % NaCl, mais il ne protège pas complètement le métal contre la corrosion. Sur A316, le polymère semble se dégrader avec le temps dû au développement des fissures à l'intérieur du film.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] P.J. O'Connell, C. Gormally, M. Pravda, G.G. Guilbault, *Anal. Chim. Acta.* 431 (2001) 239.
- [2] D. Ravi Shankaran, K. Iimura, T. Kato, *Sens. Actuators. B.* 94 (2003) 73–80
- [3] A. Sivanesan, P. Kannan, S. Abraham John, *Electrochim. Acta.* 52 (2007) 8118–8124
- [4] H. Wang, Y. Huang, Z. Tan, X. Hu, *Analyt. Chim. Acta.* 526 (2004) 13–17.
- [5] Q. Lei, G. Qiang, S. Yonghai, L. Zhuang, Y. Xiurong, *Sens. Actuators B.* 107 (2005) 303.
- [6] Z. Suxia, F. Yaqin, S. Changqing, *Electroanalysis* 15 (2003) 739.
- [7] P. Los, A. Rami, A. Lasia, *J. Appl. Electrochem.* 23 (1993) 135.
- [8] C. Hitz, A. Lasia, *J. Electroanal. Chem.* 500 (2001) 213.
- [9] L. Chen, A. Lasia, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 3321.
- [10] B.E. Conway, G. Jerkiewicz, *Electrochim. Acta.* 45 (2000) 4075.
- [11] J.G. Highfield, E. Claude, K. Oguro, *Electrochim. Acta.* 44 (1999) 2805.
- [12] H. Ezaki, M. Morinaga, S. Watanabe, *Electrochim. Acta.* 38 (1993) 557.
- [13] H. Ezaki, M. Morinaga, S. Watanabe, J. Saito, *Electrochim. Acta.* 39 (1994) 1769.
- [14] H. Shibutani, T. Higashijima, H. Ezaki, M. Morinaga, K. Kikuchi, *Electrochim. Acta.* 43 (1998) 3235.
- [15] M.M. Hukovic, A. Jukic, *Electrochim. Acta.* 45 (2000) 4159.
- [16] R.K. Shervedani, A. Lasia, *J. Appl. Electrochem.* 29 (1999) 979.

-
- [17] B. Losiewicz, A. Budniok, E. Rowinski, E. Lagiewka, A. Lasia, *Int. J. Hydrogen Energy*. 29 (2004) 145.
- [18] R. Simpraga, G. Tremiliosi-Filho, S.Y. Qian, B.E. Conway, *J. Electroanal. Chem.* 424 (1997) 141.
- [19] H. Ezaki, T. Nambu, M. Morinaga, M. Udaka, K. Kawasaki, *Int. J. Hydrogen Energy*. 21 (1996) 877
- [20] J.G. Highfield, E. Claude, K. Oguro, *Electrochim. Acta*. 44 (1999) 2805.
- [21] M.M. Jaksic, *Electrochim. Acta* 45. (2000) 4085.
- [22] W. Hu, *Int. J. Hydrogen Energy*. 25 (2000) 111.
- [23] P. Dabo, L. Brossard, H. M'enard, P. Tremblay, *J. Appl. Electrochem.* 28 (1998) 601.
- [24] B. Ballarin, M. Lanzi, L. Paganin, G. Cesari, *Electrochim. Acta*. 52 (2007) 4087–4091
- [25] P.R. Roy, M.S. Saha, T. Okajima, T. Ohsaka, *Electrochem. Acta*. 51 (2006) 4447-4454.
- [26] V. Selvaraj, M. Alagar, I. Hamerton. *Appl. Catal. B: Environmental*. 73 (2007) 172-179.
- [27] B. Ballarin, S. Masiero, R. Seeber, D. Tonelli, *J. Electroanal. Chem.* 449 (1998) 1173.
- [28] T. Tüken, B. Yazici, M. Erbil, *Appl. Surf. Sci.* 239 (2005) 398.
- [29] A.T. Ozyilmaz, T. Tüken, B. Yazici, M. Erbil, *Prog. Org. Coat.* 52 (2005) 92.
- [30] S. Lupu, C. Mihailciuc, L. Pigani, R. Seeber, N. Totir, C. Zanardi, *Electrochem. Commun.* 4 (2002) 753.
- [31] D.W. DeBerry, *J. Electrochem. Soc.* 132 (1985) 1022.
- [32] M. Kraljic, Z. Mandic, L.J. Duic, *Corr. Sci.* 45 (2003) 181.
- [33] S. Wencheng, J.O. Iroh, *Electrochem. Acta*. 46 (2000) 1.
- [34] U. Rammelt, P.T. Nguyen, W. Plieth, *Electrochem. Acta*. 46 (2001) 4251.
- [35] A.A. Hermas, M. Nakayama, K. Ogura, *Electrochem. Acta*. 50 (2005) 3640.
- [36] Y.F. Jiang, X.W. Guo, Y.H. Wei, C.Q. Zhai, W.J. Ding, *Syn. Met.* 139 (2003) 335.
- [37] N. Ahmad, A. G. Mac Diarmid, *Synth. Met.* 78 (1996) 103.
- [38] E.G. Tolstopyatova, S.N. Sazonova, V.V. Malev, V.V. Kondratiev, *Electrochem. Acta*. 50 (2005) 1565.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail a pour objectif de réaliser une étude électrochimique et spectroscopique d'une série d'oligo et polyoligothiophènes modifiées par les métaux de transition et de quelques complexes synthétisés chimiquement à partir de ces derniers. La caractérisation est réalisée électrochimiquement par voltampérométrie cyclique et spectroscopiquement par IR, Raman, XPS, UV-Vis et RX.

La voltampérométrie cyclique, la chronoamérométrie ont été utilisés pour l'électrosynthèse des films à partir d'une solution de $\text{CH}_3\text{CN/TBAP}$ contenant le monomère. Les voltampérogrammes cycliques montrent que les oligothiophènes non substitués se polymérisent plus facilement et donnent des couches plus au moins épaisses selon la durée de cyclage ou de l'électrolyse. La caractérisation des films obtenus électrochimiquement dans une solution solvant/électrolyte support en absence de monomère, nous a permis d'avoir des informations sur leurs propriétés électrochimiques. Lorsque ces derniers sont exposés aux sels métalliques, la présence de métal dans le film est confirmée par la voltampérométrie cyclique, par les pics d'oxydation et de réduction correspondant au métal et la quantité de métal incorporé dépend de plusieurs paramètres étudiés. Une meilleure stabilité du film d'oligothiophène modifiée par incorporation du métal est obtenue avec le film de $-(2\text{TAC})_2$ comme ligand.

Les résultats XPS montrent que l'état d'oxydation de cuivre dans les films des oligothiophènes étudiés est sous forme de Cu(II) et confirme également la complexation entre soit le cuivre-soufre ou cuivre-oxygène.

La morphologie des films des oligothiophènes électrodéposés sur des substrats en Pt a été montré par le MEB avant et après leur complexation avec les métaux de transition, ils présentent généralement une structure poreuse.

Quatre séries de complexes de cuivre (II) et de l'argent (I) ont été préparées à partir des ligands fonctionnalisés par un groupement carboxylate de bithiophène et bithiophène-pyridine. Des propriétés spectroscopique et électrochimique intéressantes de ces composés sont mis en évidence.

Ces complexes, issus de la réaction d'un ion métallique avec deux ligands, forment les monomères susceptibles de s'électropolymériser pour former les métallopolymeres et plus particulièrement ceux obtenus avec l'argent donnent un film mince sur la surface de

l'électrode par la voltamperométrie cyclique ou à potentiel contrôlé. Cependant, les complexes préparés avec le cuivre n'ont pas conduit à la formation d'un polymère.

Ces complexes sont insolubles dans la plupart des solvants organiques usuels et ils sont difficilement caractérisés par voie électrochimique, en raison de leur faible concentration en milieu acétonitrile. La complexation avec l'ion métallique est confirmée par les résultats IR et Raman, par le déplacement significatif des bandes d'absorption du groupement carboxylate, du à la déprotonation et à la complexation de ce dernier avec le métal. L'état d'oxydation de métal a été confirmé par l'XPS comme étant Cu (II) et Ag (I).

L'étude suivie par la spectrophotométrie UV-visible de la complexation en solution de différents complexes formés, nous a permis de déterminer les constantes de complexation. Des valeurs élevées de ces constantes ont été trouvées avec les ligands (α P(AC)₂T avec le cuivre et pour 2TAC avec l'argent.

Enfin, les performances de films de matériaux moléculaires obtenus ont été essayés dans deux applications électrochimiques : en électrocatalyse et comme revêtement contre la corrosion des aciers. La surface de l'électrode de Pt modifiée avec le film de (2TAC)₂-Cu donne une bonne réponse électrocatalytique montrée par l'oxydation électrochimique de l'acide ascorbique. Dans le cas de (2TAC)₂-Ag des concentrations plus faibles ont été détectées comparé à d'autres électrodes modifiées, ce qui permet d'utiliser ces derniers comme des biosenseurs. L'application de film de P3T comme revêtement contre la corrosion des aciers A304 et A316 a été l'objet d'une partie de travail. L'étude montre dans un premier temps que les oligothiophènes peuvent être électrodéposés sur des substrats oxydables, et en second lieu de les protéger contre la corrosion dans deux milieux corrosifs. La meilleure tenue à la corrosion par un revêtement P3T est observée avec l'acier A304 dans 0,5 M H₂SO₄ et dans 3% NaCl. Sur l'acier A316, le polymère se dégrade avec le temps en raison de développement des fissures à l'intérieur du film et présente alors une protection partielle de métal.

Et comme perspectives de ce travail, nous comptons continuer le sujet vers

La synthèse des matériaux composites, en vue des applications en stockage d'énergie et en électrocatalyse.

Résumé

Ce travail consiste en l'étude électrochimique et spectroscopique des oligothiophènes et de leurs polymères correspondants, modifiés par complexation ou incorporation des métaux (Cu, Co et Ag). Les électrodes modifiées préparées électrochimiquement à partir d'oligothiophènes sur des électrodes du platine sont caractérisées par voltampérométrie cyclique (VC), spectroscopie de photoélectron (XPS) et la microscopie électronique à balayage (MEB). La VC montre clairement la présence des pics d'oxydation et de réduction correspondant au couple redox du métal après immersion de l'électrode modifiée dans une solution contenant les métaux (Cu^{2+} , Co^{2+} et Ag^+). L'XPS indique que le film complexe l'ion métallique et détermine le mode de coordination avec les atomes de film.

Les complexes préparés chimiquement à partir des oligothiophènes substitués avec les groupements carboxyliques, sont caractérisés par IR, Raman, VC, XPS et UV-vis. Les résultats IR et Raman montrent la déprotonation des OH et leur complexation avec le métal. La VC a permis d'analyser le comportement électrochimique de ces matériaux et de nous renseigner sur la possibilité au non de l'électropolymérisation des complexes formés. Des constantes de stabilité des complexes formés en solution ont aussi été calculées.

Les électrodes modifiées obtenues présentent des propriétés électrocatalytiques intéressantes pour l'oxydation de l'acide ascorbique, essentiellement dans le cas de l'argent, où des faibles concentrations de l'AA ont pu être déterminées. Les films de polyoligothiophènes sont utilisés également comme revêtement anti corrosion, les résultats obtenus montrent que le P3T électrodéposé sur l'acier A304 et A 316 diminue la vitesse de corrosion de ces derniers dans deux milieux corrosif H_2SO_4 et NaCl.

Mots clés : Oligothiophènes, polymère organique conducteur, complexation, métal de transition, électrocatalyse, corrosion.

Abstract

This work consists of the electrochemical and spectroscopic study of oligothiophenes and their corresponding polymers, modified by complexation or incorporation of metals (Cu, Co and Ag). The modified electrodes electrochemically prepared from oligothiophenes on platinum electrodes, are characterized by cyclic voltammetry (VC), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Scanning electron micrograph (SEM). The VC clearly shows the presence of the oxidation and reduction peaks corresponding to the redox of metal after immersion of the modified electrode in a solution containing metals (Cu^{2+} , Co^{2+} and Ag^+). The XPS indicates that the film complexes the metal ion and determines the mode of coordination with the atoms of the film.

The complexes chemically prepared from substituted oligothiophenes with the carboxylic groups, are characterized by IR, Raman, VC, XPS and UV-vis. The IR and Raman results show the deprotonation of the OH and its complexation with the metal. The VC was used to analyze the electrochemical behaviour of these materials and to inform us about the possibility or not of the electropolymerisation of the formed complexes. Stability constants of the complexes formed in solution were also calculated.

The obtained modified electrodes exhibit interesting electrocatalytic properties towards the oxidation of ascorbic acid, primarily in the case of Ag, where low concentrations of the AA could be detected. The polyoligothiophenes films are also used as anti corrosion coating, the obtained results show that the P3T electrodeposited on steel A304 and A316, reduces the corrosion rate of the latter in two corrosive mediums H_2SO_4 and NaCl.

Key words: Oligothiophenes, conducting organic polymer, complexation, transition metal, electrocatalysis, corrosion.

ملخص

هذا العمل عبارة عن دراسة كهروكيميائية وظيفية لمركبات الاوليغوثيوفان وما يقابلها من المبلمرات المعدلة سواء بشكل معقدات مع معادن النحاس و الكوبالت و الفضة أو عن طريق إدماج هذه المعادن. المساري الكهربائية المعدلة و المحضرة كهروكيميائيا انطلاقا من الاوليغوثيوفان على مسرى البلاتين، تم تحديد خصائصها بواسطة كل من : الفولتامبيرومتر الدوري (VC)، وطيف الأشعة السينية (XPS) وميكروسكوب المسح الإلكتروني (MEB). من خلال نتائج (VC) نلاحظ و بوضوح وجود ذرات الأكسدة والإرجاع الخاصة بالتثانية (مؤامر) للمعدن بعد غمر المسرى الكهربائي المعدل في محلول يحتوي على المعادن Cu^{2+} , Co^{2+} , Ag^+ . طيف الأشعة السينية يبين أن الفلم يقوم بتشكيل معقد مع الأيون المعدني ويحدد كيفية الارتباط مع ذرات هذا الفلم. المعقدات المحضرة كيميائيا انطلاقا من مركبات الاوليغوثيوفان التي تحتوي على مجموعات الكربوكسيل، تم تحديد خصائصها بواسطة كل من الأشعة تحت الحمراء، أشعة رامان، الفولتامبيرومتر الدوري، طيف الأشعة السينية، والأشعة فوق البنفسجية. النتائج المحصل عليها من خلال الأشعة تحت الحمراء و أشعة رامان تبين فقدان مجموعة آل : OH لذرات الهيدروجين و تشكيل معقدات مع المعدن. (VC) سمح بتحليل السلوك الكهروكيميائي لهذه المواد وإعطاء معلومات حول إمكانية أو عدم إمكانية البلمرة الالكترونية للمعقدات المتشكلة ثوابت استقرار المعقدات المتشكلة في المحلول تم أيضا حسابها. المساري المعدلة المحصل عليها تبين خصائص كهروتحفيزية مهمة للأكسدة، حمض الاسكوربيك AA خاصة مع الفضة (Ag) حيث تم تحديد تراكيز منخفضة ل AA. أفلام متعدد الاوليغوثيوفان استعملت أيضا كطلاء مضاد للتآكل. النتائج المتحصل عليها تبين أن P3T المتم وضع كهربائيا على الفولاذ الصلب A304 و A316 يخفض سرعة تآكل هذين الفولانين في وسطين تآكليين من H_2SO_4 و NaCl.

الكلمات الأساسية: الاوليغوثيوفان، البوليمرات العضوية الناقلة، تعقيد، المعادن الانتقالية، تحفيز تآكل.