

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° D'ordre :

Série :

MEMOIRE

présenté par

KHELIFA BAGHDOUCHE AMMAR

en vue de l'obtention du diplôme de

MAGISTER EN CHIMIE

OPTION : **CHIMIE ANALYTIQUE ET PHYSIQUE**

**SYNTHESE ET ETUDE ELECTROCHIMIQUES DE
NOUVEAUX POLYMERES CONDUCTEURS DERIVANT
DE L'ANILINE**

soutenu le 21/04/2011 devant la commission d'examen :

Président :	M. BENCHARIF	Pr	Univ. Mentouri Constantine
Examineur :	S. BENZAAD	Pr	Univ. Mentouri Constantine
Examineur :	A. FIALA	MC(A)	Univ. Mentouri Constantine
Rapporteur :	L. BENCHARIF	Pr	Univ. Mentouri Constantine

Remerciements

Ce travail a été effectué au laboratoire de Chimie des Matériaux dans l'équipe d'électrochimie, au département de chimie, faculté des sciences exactes, université Mentouri de Constantine.

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur M. BENCHARIF, professeur à l'université Mentouri de Constantine, pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et avoir accepté de présider le jury de ce mémoire.

J'adresse mes respectueux remerciements à Madame S. BENSAAAD, professeur à l'université Mentouri de Constantine, pour m'avoir fait l'honneur d'être membre du jury.

J'adresse également mes plus vifs remerciements à Monsieur A. FIALA, maître de conférences à l'université Mentouri de Constantine, pour avoir accepté de juger mon travail de mémoire de magister.

Je désire remercier tout particulièrement Madame L. BENCHARIF, professeur à l'université Mentouri de Constantine, qui a encadré ce travail pendant ma formation. Elle a su me faire confiance pour gérer ce sujet de recherche. Je la remercie pour son attention et disponibilité. Je lui témoigne toute ma reconnaissance pour m'avoir guidé et prodigué des conseils aussi bien sur le plan scientifique que sur le plan humain. C'est grâce à vous madame que j'ai pu découvrir l'électrochimie et j'espère que ce mémoire soit l'occasion de vous exprimer ma respectueuse considération. Merci encore, madame.

Pour terminer, un grand merci à l'ensemble des membres de l'équipe de notre laboratoire, équipe jeune et dynamique avec laquelle il est agréable de travailler.

Sommaire

Introduction générale.....	01
----------------------------	----

Chapitre I. Etude bibliographique

I.1. Les polymères conducteurs.....	03
I.2. Types de polymères conducteurs.....	03
I.2.1. Polymères conducteurs extrinsèques (PCE).....	03
I.2.2. Polymères conducteurs ioniques.....	03
I.2.3. Polymères conducteurs intrinsèques (PCI).....	04
I.3. Application des polymères conducteurs.....	05
I.3.1. Matériaux d'électrodes dans les générateurs électrochimiques.....	06
I.3.2. Transport électrique.....	06
I.3.3. Electrochromisme.....	06
I.4. Synthèse des polymères conducteurs.....	07
I.4.1. Synthèse par voie chimique.....	07
I.4.2. Synthèse par voie électrochimique.....	07
I.5. Mécanismes de conductivité électronique.....	09
I.6. Principe du dopage.....	11
I.6.1. Dopage chimique.....	12
I.6.2. Dopage électrochimique.....	12
I.7. Historique sur l'aniline.....	14
I.8. Mécanisme d'électropolymérisation de l'aniline.....	18

Chapitre II. Partie expérimentale

II.1. Produits chimiques.....	22
II.1.1. Solvants.....	22
II.1.2. Electrolytes Supports.....	22
II.1.3. Alumine.....	22

II.2. Synthèse des monomères	22
II.2.1. Principe.....	22
II.2.2. Procédure.....	23
II.2.3. Caractérisation des monomères synthétisés.....	23
II.3. Techniques expérimentales utilisées	28
II.3.1. Techniques électrochimiques	28
II.3.1.1. La voltampérométrie cyclique (V.C).....	28
II.3.1.2. Chronocoulométrie.....	33
II.3.2. Techniques spectroscopiques et thermiques.....	33
II.3.2.1. Spectroscopie UV –visible.....	33
II.3.2.2. Spectroscopie d'absorption infrarouge (IR).....	33
II.3.2.3. La résonance magnétique nucléaire.....	34
II.3.2.4. La chromatographie sur couche mince (CCM).....	35
II.3.2.5. Le Point de fusion.....	35

Chapitre III. Résultats et discussions

III.1. Electropolymérisation de l'o-toluidine	39
III.1.1. Comportement électrochimique du monomère.....	39
III.1.1.1. Domaine de stabilité de l'électrolyte.....	39
III.1.1.2. Etude par voltamétrie cyclique.....	40
III.1.2. Comportement électrochimique du polymère.....	42
III.1.2.1. Etude anodique par voltamétrie cyclique	42
III.1.2.2. Formation du polymère à potentiel fixe.....	44
III.1.3. Propriétés physico-chimiques du polymère	44
III.1.3.1. Spectroscopie infrarouge.....	44
III.1.3.2. Spectroscopie UV-visible.....	46
III.2. Electropolymérisation des deux azométhines	48
III.2.1. Electropolymérisation du 1-(o-tolylimino-méthyle)-naphthalèn-2-ol	48
III.2.1.1. Comportement électrochimique du monomère	48
III.2.1.1.a. Analyse par voltamétrie cyclique.....	48
III.2.1.2. Comportement électrochimique du polymère.....	50
III.2.1.2.a. Etude anodique.....	50
III.2.1.3. Propriétés physico-chimiques du polymère.....	52

III.2.1.3.a. Spectroscopie infrarouge.....	52
III.2.1.3.b. Spectroscopie UV-visible.....	54
III.2.2. Electropolymérisation du (9-H Fluorèn-2-méthylène)-o-tolyl-amine.....	56
III.2.2.1. Comportement électrochimique du monomère.....	56
III.2.2.1.a. Etude par voltamétrie cyclique.....	56
III.3. Calculs théoriques.....	59
Conclusion Générale.....	63
Bibliographie.....	65
Résumé	
Annexe	

Liste des figures

Figure I.1	Structure et conductivité électrique de différents polymères	
	Conducteurs.....	05
Figure I.2	Schéma explicatif de la théorie des bandes d'énergie pour des matériaux :	
	(a) isolants, $E_g > 2$ eV ; (b) semi-conducteurs, $E_g \approx 1$ eV ;	
	(c) conducteurs, $E_g = 0$ eV	10
Figure I.3	Représentation des diverses formes polaroniques et bipolaroniques des polymères conducteurs à l'aide de la théorie des bandes.....	11
Figure I.4	Conductivités de quelques isolants, métaux et polymères conjugués dédopés-dopés.....	12
Figure I.5	Représentation des diverses formes polaroniques et bipolaroniques du polypyrrole.....	14
Figure I.6	Formule présumée de la polyaniline préparée il y a plus d'un siècle par H.Letheby.....	15
Figure I.7	Les quatre états d'oxydation de la leucoéméraldine (protoéméraldine,éméraldine,nigraniline et pernigraniline).....	16
Figure I.8	Formulation générique des différentes formes de polyaniline : $y=1$, leucoéméraldine (PANI-LEB), $y=0.5$, éméraldine (PANI-EB), $y=0$, pernigraniline (PANIPNGB).....	17
Figure I.9	Formation du cation radical de l'aniline.....	18
Figure I.10	Propagation de la chaîne polymère par couplage cation-radical/aniline....	18
Figure I.11	Propagation de la chaîne polymère par couplage de deux cations radicaux.....	19
Figure I.12	Propagation de la chaîne de polyaniline.....	19
Figure I.13	les quatre types de réactions ayant lieu à la surface de la polyaniline.....	21
Figure II.1	Le mécanisme de formation des bases de Schiff par réaction d'addition des Amines primaires sur les aldéhydes et les cétones en milieu acide.....	23

Figure II.2	La courbe du potentiel en fonction du temps.....	28
Figure II.3	L'allure générale de la courbe voltamétrique et ces grandeurs Caractéristiques.....	29
Figure II.4	Montage expérimental : 1) la cellule électrochimique, 2) le Voltalab 40, 3) PC.....	32
Figure III.1	Mécanisme d'électropolymérisation de toluidine.....	38
Figure III.2	Voltamogramme d'une électrode de platine dans l'électrolyte LiClO ₄ 0.1M dans CH ₃ CN.....	39
Figure III.3	Voltamogramme de l'oxydation d'une solution de o-toluidine 0.2M dans LiClO ₄ 0.1M et 20mM HClO ₄ /CH ₃ CN ; anode de pt ; 100mV/s ; balayage entre -0.2 V et 1.6V ; 50 cycles.....	41
Figure III.4	Différentes formes du POT. Leucoéméraldine (LE), éméraldine (E), pernigraniline (PN).....	42
Figure III.5	Etude anodique du poly (o-toluidine) déposé sur pt dans LiClO ₄ 0.1M/CH ₃ CN ; balayage entre 0.2V et 0.9V ; anode de pt ; 100mV/s.....	43
Figure III.6	Spectres IR obtenus par réflexion diffuse sur du poly(o-toluidine).....	46
Figure III.7	Spectres UV-visible enregistré de (a) monomère et (b) polymère.....	47
Figure III.8	Voltamogramme d'oxydation du 1-(o-tolylimino-méthyle)-naphthalèn-2-ol 10 ⁻¹ M dans LiClO ₄ 0.1M et 20mM HClO ₄ /CH ₃ CN ; anode de Pt ; électrode de référence Ag/0.1M AgNO ₃ dans CH ₃ CN ; 100mV/s (a) Balayage entre 0 et 2V (b) Balayage entre 0 et 1,6V.....	49
Figure III.9	Voltamogramme de l'oxydation d'une solution de 1-(o-tolylimino-méthyle)- naphthalèn-2-ol 0.1M dans LiClO ₄ 0.1M et 20mM HClO ₄ /CH ₃ CN ; anode de Pt ; 100mV/s ; balayage entre -0.2 V et 1V ; 50 cycles.....	50
Figure III.10	Etude anodique du poly 1-(o-tolylimino-méthyle)-naphthalèn-2-ol déposé sur Pt dans LiClO ₄ 0.1M/CH ₃ CN ; balayage entre -0.2V et 0.9V ; anode de Pt ; électrode de référence Ag/0.1M AgNO ₃ dans CH ₃ CN ; 100mV/s , 4 cycles.....	51

Figure III.11 Spectres IR obtenus par réflexion diffuse sur des poudres de KBr + (a) monomère (b) polymère.....	53
Figure III.12 Spectres UV-visible enregistré de (a) monomère et (b) polymère.....	55
Figure III.13 Voltamogrammes d'oxydation du (9-H Fluorèn-2-méthylène)-o-tolyl-amine 10^{-2} M dans LiClO_4 0.1M/20mM $\text{HClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$; anode de Pt ; électrode de référence Ag/0.1M AgNO_3 dans CH_3CN ; 100mV/s ; balayage entre -0.1V et 1.3 V (a) 1 cycle (b) 50 cycles.....	57
Figure III.14 Etude anodique du poly (9-H Fluorèn-2-méthylène)-o-tolyl-amine déposé sur Pt dans LiClO_4 0.1M/ CH_3CN ; balayage entre -0.2V et 0.6V ; anode de Pt ; électrode de référence Ag/Ag ⁺ 0.1M Ag/ CH_3CN ; 100mV/s ; 2 cycles.....	58

Liste des tableaux

Tableau II.1 Attribution du spectre RMN ^1H du 1-(o-tolylimino-méthyle)-naphthalèn-2-ol.....	24
Tableau II.2 Attribution du spectre RMN ^{13}C du 1-(o-tolylimino-méthyle)-naphthalèn-2-ol.....	25
Tableau II.3 Attribution du spectre infrarouge du 1-(o-tolylimino-méthyle)-naphthalèn-2-ol.....	25
Tableau II.4 Attribution du spectre RMN ^1H du (9-H Fluorèn-2-méthylène)-o-tolyl-amine.....	26
Tableau II.5 Attribution du spectre RMN ^{13}C du (9-H Fluorèn-2-méthylène)-o-tolyl-amine.....	27
Tableau II.6 Attribution du spectre infrarouge du (9-H Fluorèn-2-méthylène)-o-tolyl-amine.....	27
Tableau III.1 Attribution du spectre infrarouge du poly(o-toluidine).....	45

Introduction générale

Les matériaux jouent un rôle important dans notre quotidien; ils constituent le support essentiel pour la fabrication de tous les objets indispensables à l'homme. Ils peuvent être classés en trois catégories selon leur composition, leur microstructure ou leurs propriétés : ce sont les métaux et leurs alliages, les céramiques et les verres, les polymères.

Les polymères sont des macromolécules constituées par l'enchaînement d'un grand nombre de molécules de taille beaucoup plus petite. Les petites molécules qui se combinent les uns aux autres par des liaisons covalentes sont appelées monomères, et les réactions par lesquelles elles se combinent sont appelées réactions de polymérisation. Ces matériaux peuvent être synthétisés aussi bien par voie chimique (ou autres) que par voie électrochimique et peuvent être isolants, semi-conducteurs ou conducteurs selon leur structure.

Pour qu'un polymère puisse conduire l'électricité, il doit comporter alternativement des liaisons simples et doubles entre les atomes de carbone. Il doit aussi être «dopé», ce qui consiste à enlever des électrons (par oxydation) ou à en ajouter (par réduction). Ces "trous" ou électrons supplémentaires peuvent se déplacer tout au long de la molécule qui devient ainsi conductrice d'électricité.

Le développement de ces *polymères organiques conducteurs* à partir de molécules aromatiques a connu un large essor depuis la découverte dans les années 70 d'une conduction dans le polyacétylène dopé par l'iode. Les chercheurs chimistes et physiciens continuent actuellement dans leurs travaux, à vouloir améliorer la solubilité de ces nouveaux matériaux en y substituant des chaînes alkyles, ainsi que leurs propriétés opto-électroniques, leurs propriétés chimico-physiques, leur gap de façon à le rendre le plus faible possible. La recherche sur les polymères conducteurs, par ailleurs, est étroitement liée à l'essor de l'électronique moléculaire. Dans l'avenir, les chercheurs et ingénieurs d'industrie pensent produire des transistors et d'autres composants électroniques consistant en une seule molécule, ce qui devrait accroître la vitesse et réduire la taille des ordinateurs de manière spectaculaire.

Le présent travail de ce mémoire consiste en une contribution à la synthèse de monomères, leur comportement électrochimique et leur électropolymérisation. Il est réparti en trois chapitres.

Ainsi, le 1^{er} chapitre est très général et est consacré à des données théoriques, à des généralités sur les polymères organiques conducteurs. Après avoir défini un polymère organique conducteur en rappelant les conditions expérimentales de travail à adopter pour former le polymère sur l'électrode et avoir énuméré les applications possibles ou déjà mises en œuvre, nous avons repris la théorie de la conduction dans les polymères, différente de celle des semi-conducteurs métalliques ainsi que la notion de dopage.

Le deuxième chapitre décrit la partie expérimentale avec les principes des synthèses chimiques des monomères étudiés et leur caractérisation, avec les différentes techniques expérimentales utilisées pour l'électropolymérisation ainsi que les méthodes de caractérisation physiques.

Le troisième chapitre s'intéresse à l'électropolymérisation par voie anodique de l'otoluidine et des deux azométhines synthétisés. Cette partie débute par un rappel bibliographique de cette famille de monomères puis présente les résultats obtenus avec les trois composés.

Ce mémoire se termine par une conclusion générale et une évocation des perspectives à adopter.

CHAPITRE I

Etude Bibliographique

I.1. Les polymères conducteurs

Le développement des polymères organiques conjugués a débuté au début des années 1970 avec la mise en évidence d'une conductivité de type métallique ($\sim 10^3$ S/cm) pour le polynitrure de soufre $[(-S=N-)X]$ [1]. Cette propriété remarquable suscita l'intérêt de la communauté scientifique qui proposa rapidement d'autres composés pouvant présenter des propriétés analogues. C'est ainsi qu'en 1977, les professeurs Mac Diarmid, Heeger et Shirakawa [2,3] découvrent qu'il est possible de moduler la conductivité électrique du polyacétylène en effectuant l'introduction contrôlée de molécules donneuses ou accepteuses d'électrons, faisant alors passer le polymère de l'état d'isolant à celui de conducteur : c'est le phénomène de dopage. Depuis lors, l'imagination des chercheurs a permis la création de nombreux polymères conjugués stables présentant des conductivités électriques élevées. Les travaux de ces trois pionniers ont d'ailleurs été récompensés par le prix Nobel en 2000.

I.2. Types de polymères conducteurs

Il existe trois principaux types de matériaux conducteurs à base de polymères conjugués [4].

I.2.1. Polymères conducteurs extrinsèques (PCE)

Appelés également composites conducteurs, ils sont constitués d'une matrice constituée d'un polymère isolant dans laquelle est dispersée une poudre conductrice constituée soit de particules métalliques finement divisées, soit de polymères conducteurs intrinsèques, soit de noir de carbone, afin d'augmenter la conductivité électrique. Ce type de composites trouve des applications dans les encres conductrices pour circuits imprimés, dans les protections anticorrosion.

I.2.2. Polymères conducteurs ioniques

Dans ces polymères organiques, par ailleurs isolants électroniques, les charges sont transportées par des ions. Les oxydes de polyéthylène, dans lesquels est dissout un sel de lithium, ont été utilisés comme électrolytes solides pour la première fois par Michel Armand dès les années 80 [5]. Les applications en sont les batteries Li-polymère et les membranes des piles à combustible [6].

I.2.3. Polymères conducteurs intrinsèques (PCI)

Ils sont composés de chaînes carbonées le long desquelles il y a alternance de simples et de doubles liaisons. Cette conjugaison permet l'établissement d'un réseau π délocalisé, responsable de la conductivité électrique.

La conductivité étant de type polaronique, la mobilité des porteurs majoritaires (électrons ou trous suivant le type de conductivité n ou p) est généralement faible. C'est donc l'ajout de charges qui permet d'obtenir de fortes conductivités.

Par analogie avec les semi-conducteurs inorganiques, on appelle *dopage* le processus qui consiste à introduire ces charges dans la chaîne polymérique pour obtenir un état conducteur, et ce bien que les phénomènes mis en jeu dans le cas des conducteurs organiques soient tout à fait différents.

Le dopage des polymères π -conjugués peut se résumer en une réaction d'oxydation ou de réduction, et dans certains cas, en une réaction acide/base. Le dopage *redox* peut alors être de type n ou de type p selon qu'on introduit des charges négatives ou positives. Le dopage de type n (ou p) correspond à une réduction (ou une oxydation), c'est-à-dire à un ajout (ou retrait) d'électrons transformant les chaînes en polyanions (ou polycations). Dans les deux cas, la neutralité du système est assurée par l'ajout de contre-ions en quantité adéquate.

Ce dopage peut s'effectuer soit chimiquement au moyen d'un réducteur (ou oxydant) adapté, accompagné d'une source de contre-ions, soit par électrochimie par réduction cathodique ou oxydation anodique, également en présence d'un électrolyte contenant les contre-ions nécessaires à la conservation de l'électroneutralité du système. Contrairement au dopage des matériaux inorganiques, le dopage *redox* est réversible.

Les principales classes de polymères conducteurs organiques sont les polyacétylènes, les polypyrroles, les polythiophènes, les polyanilines et les polyvinyles de para-phénylène (PVPP) illustrés sur la figure I.1.

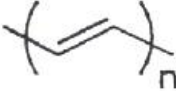
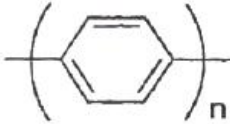
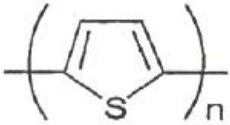
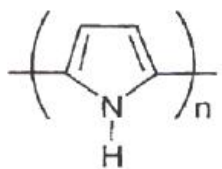
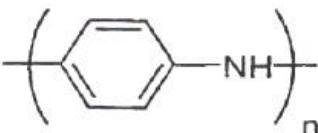
Polymères	Structure	Conductivité (S/cm)
Polyacétylène		10^2-10^5
Poly(paraphénylène)		10^2-10^4
Polythiophène		10^1-10^3
Polypyrrole		10^1-10^3
Polyaniline		$1-10^2$

Figure I.1 : Structure et conductivité électrique de différents polymères conducteurs.

I.3. Application des polymères conducteurs

Le champ d'applications possibles des polymères organiques conducteurs est extrêmement vaste, principalement à cause de la grande variété de caractéristiques

que l'on peut obtenir avec ces systèmes : couches minces, matériaux poreux, élastiques, systèmes semi-conducteurs ou métalliques. Les applications sur lesquelles se concentrent actuellement la recherche au niveau mondial sont les batteries à électrodes en polymères conducteurs, le transport du signal électrique, l'électrochromisme.

I.3.1. Matériaux d'électrodes dans les générateurs électrochimiques

Le polymère le plus utilisé dans les générateurs électrochimiques est essentiellement le polyacétylène en raison de sa grande surface spécifique ($60 \text{ m}^2/\text{g}$) liée à sa porosité et en raison de son potentiel d'oxydoréduction important (de 1 à 3 V). Le principe consiste à doper l'une des électrodes avec des ions positifs (Li^+ par exemple) et l'autre, avec des ions négatifs (ClO_4^- par exemple) dans une cellule appropriée [7], ce qui provoque une différence de potentiel entre les deux électrodes. L'énergie massique d'une telle batterie est de l'ordre de 40 à 100W/kg et sa puissance massique est de l'ordre de 1KW/kg.

I.3.2. Transport électrique

L'avantage d'un polymère conducteur par rapport aux métaux (conducteurs classiques) pour le transport électrique réside dans sa densité proche de 1 (comparée à 8,9 pour le cuivre). On peut donc envisager des câbles légers, particulièrement intéressants pour le transport électrique au fond des mers ou pour tout matériel embarqué (automobile, avion et satellite) [8].

I.3.3. Electrochromisme

La plupart des polymères organiques conducteurs montrent un changement de couleur en fonction de leur degré d'oxydoréduction. A titre d'exemple, on peut citer la polyaniline. Une simple variation de potentiel électrique conduit à un changement de couleur du film mince qui passe de la couleur verte à la couleur bleue. Les caractéristiques obtenues ont permis d'envisager la mise au point d'écrans plats pour affichage ou pour télévision.

I.4. Synthèse des polymères conducteurs

Les polymères conducteurs peuvent être synthétisés aussi bien par voie chimique que par voie électrochimique. Selon la nature du polymère à synthétiser, une des deux méthodes est préférée à l'autre bien que la polymérisation par voie électrochimique soit la méthode la plus simple et la moins polluante. Ajoutons qu'évidemment, d'autres voies existent.

I.4.1. Synthèse par voie chimique

Initialement, les polymères conducteurs ont été synthétisés par voie chimique. Ce type de synthèse est généralement réalisé en présence de catalyseurs métalliques fortement réducteurs et nécessite un contrôle rigoureux des paramètres de synthèse.

La structure et les propriétés du composé obtenu sous forme de poudre ou de film dépendent fortement de la concentration, de la composition du catalyseur, du solvant, de la température et de la présence de traces d'oxygène ou d'humidité. Un grand nombre de polymères conducteurs ont été synthétisés par voie chimique (oxydation catalytique) [9]. C'est notamment le cas du polyacétylène, synthétisé par Shirakawa en faisant passer un courant gazeux d'acétylène sur la surface d'une solution contenant le catalyseur type Ziegler [10]. Les principaux polymères conducteurs tels que le polypyrrole, la polyaniline, le polythiophène ainsi que leurs dérivés sont généralement synthétisés par voie chimique. Malheureusement, la synthèse chimique présente souvent l'inconvénient de conduire à des polymères sous forme de poudre dont la composition chimique et la structure sont mal définies. De plus, cette méthode de synthèse nécessite une étape de purification afin d'enlever les traces de catalyseurs et des produits secondaires. Une étape difficile qui pose souvent des problèmes. Des alternatives ont été proposées telles que l'utilisation des polymères solubles comme précurseurs [11].

I.4.2. Synthèse par voie électrochimique

L'électropolymérisation a été particulièrement utilisée ces dernières années comme procédé de synthèse de polymères isolants ou de polymères semi-conducteurs d'une manière satisfaisante [12-14]. La plupart des polymères conducteurs peuvent être synthétisés électrochimiquement, le monomère ayant un potentiel d'oxydation dans un

solvant approprié forme généralement un radical cationique qui à son tour, réagit avec un autre radical ou avec une autre molécule de monomère pour aboutir au polymère. La synthèse électrochimique lorsqu'elle est réalisable, conduit généralement à des films de polymères à la surface de l'électrode. Les réactions ont lieu généralement sur des électrodes d'or, de platine ou de carbone vitreux. Les films de polymères ainsi obtenus sont des films dont les propriétés et la structure sont mieux définies et contrôlées. En effet, cette technique présente les avantages suivants :

- une relative facilité de mise en œuvre,
- l'obtention de films d'épaisseur et de structure reproductibles,
- des réactions secondaires minimales et une grande spécificité des couplages donnant une bonne définition stérique et chimique des films,
- une adhérence et une homogénéité des films greffés,
- la possibilité d'étude de la croissance et de la caractérisation des films par des techniques spectroscopiques et électrochimiques.

La synthèse électrochimique des polymères est généralement réalisée en différents modes : ce sont notamment le mode galvanostatique en imposant un courant constant à l'électrode de travail, le mode potentiostatique en imposant un potentiel constant, ou le balayage de façon cyclique dans un domaine de potentiel convenablement choisi.

L'électrosynthèse est effectuée soit dans une solution électrolytique comprenant un solvant organique anhydre et un électrolyte indifférent soit dans une solution électrolytique aqueuse. Par exemple, dans le cas de la polyaniline, le monomère est dissout en milieu acide ; la polymérisation peut s'effectuer soit en imposant un potentiel anodique qui correspond à l'oxydation du monomère, soit en imposant un balayage entre -0.2V et +0.8V en milieu acide [12]. Certains polymères comme les phénylène diamine ne sont solubles qu'en milieu organique. Le pyrrole est aussi aisément électropolymérisable soit en milieu acide, soit en milieu neutre et permet l'obtention de films polymériques utilisables comme membranes. L'électropolymérisation de dérivés du pyrrole tels les N-(3-aminopropyle)pyrrole et N-[(3diméthylpyridil-2-yl)aminopropyl]pyrrole a permis l'obtention de membranes fonctionnalisées avec des propriétés modifiées. On peut ainsi préparer des films polymères à propriétés spécifiques par électropolymérisation pour un usage comme capteur chimique...

La plupart des auteurs s'accordent actuellement pour interpréter la première étape d'oxydation des amines aromatiques par la formation du radical cation en solution. Ce radical peut ensuite réagir avec un autre radical en solution pour former un dimère puis des chaînes de polymères.

I.5. Mécanismes de conductivité électronique

Afin de bien comprendre le phénomène de conduction électronique, il est nécessaire de faire appel à la théorie des bandes, illustrée dans la figure I.2.

Dans le cas des matériaux isolants, la bande de valence et la bande de conduction sont séparées par une bande interdite (E_g), qui correspond à une énergie supérieure à 2 eV [15-16]. Dans le cas des semi-conducteurs, la largeur de la bande interdite, se situe à une énergie voisine de 1 eV. Pour les isolants et les semi-conducteurs, une augmentation de température favorisera le nombre de sauts d'électrons de la bande de valence vers la bande de conduction, ce qui a comme conséquence d'augmenter la conductivité de ces matériaux.

Dans le cas des conducteurs, la situation est très différente puisque leurs atomes possèdent une bande de valence partiellement remplie. Pour simplifier, on peut dire que l'énergie de la bande interdite est nulle. Le passage de la bande de valence vers la bande de conduction s'effectue sans barrière d'énergie à franchir ; les électrons sont libres de circuler sans obstacle, ce qui confère aux conducteurs des conductivités élevées. Contrairement aux isolants et semi-conducteurs, l'augmentation de température sera légèrement néfaste sur la conductivité de ces matériaux puisqu'elle n'augmente pas le nombre d'électrons libres et d'autre part, diminue la mobilité des électrons par une augmentation du désordre dans le matériau.

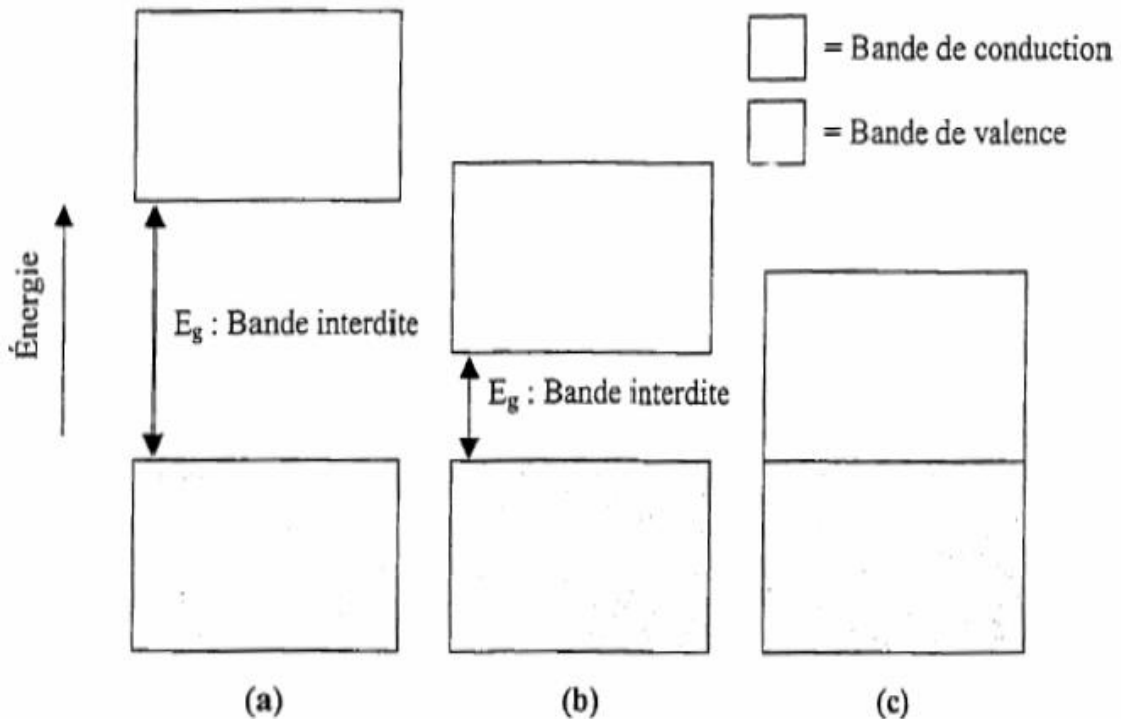


Figure 1.2 : Schéma explicatif de la théorie des bandes d'énergie pour des matériaux : (a) isolants, $E_g > 2$ eV; (b) semi-conducteurs, $E_g \approx 1$ eV; (c) conducteurs, $E_g = 0$ eV.

Toutefois, cette théorie des bandes ne permet pas d'expliquer toutes les subtilités du mécanisme de conduction au sein des polymères conjugués. Pour mieux comprendre le phénomène, voyons comment un polymère conjugué devient conducteur. La forme neutre des polymères aromatiques est pratiquement isolante. Pour rendre le matériau conducteur, il faut d'abord introduire des défauts électroniques, appelés polarons et bipolarons, directement dans le système π -conjugué de la chaîne principale du polymère qui vont modifier la structure de bande du polymère. C'est le transport de ces défauts de charge, dans la chaîne principale et également entre les chaînes du polymère, qui sera responsable de la conductivité électronique observée lors de l'application d'un champ électrique. La figure 1.3 représente l'évolution de la structure de bande électronique à la suite de dopages p et n pour un polymère conjugué [17].

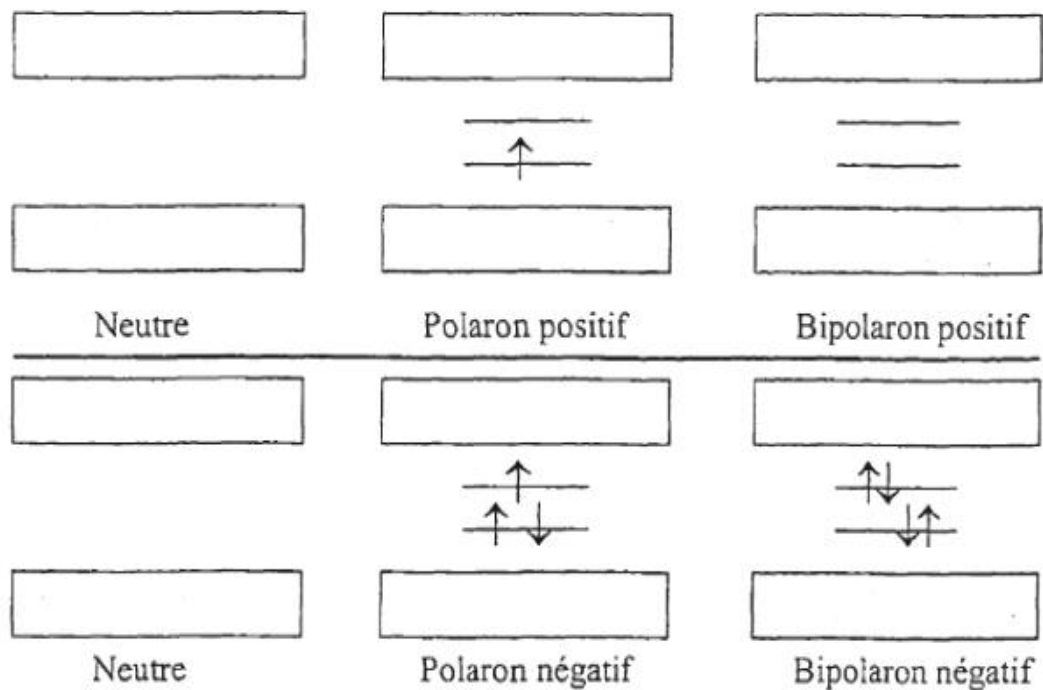


Figure I.3 : Représentation des diverses formes polaroniques et bipolaroniques des polymères conducteurs à l'aide de la théorie des bandes.

I.6. Principe du dopage

Les polymères conjugués ont un caractère isolant ou semi-conducteur, leur conductivité σ variant entre 10^{-7} et 10^{-11} S.cm⁻¹ lorsqu'ils ne sont pas dopés.

Dopés, leur conductivité peut varier entre 1 et 10^5 S.cm⁻¹ et atteindre celle d'un conducteur métallique. La figure I.4 donne un aperçu des conductivités de quelques isolants, métaux et polymères conjugués de l'état dédopé à l'état dopé.

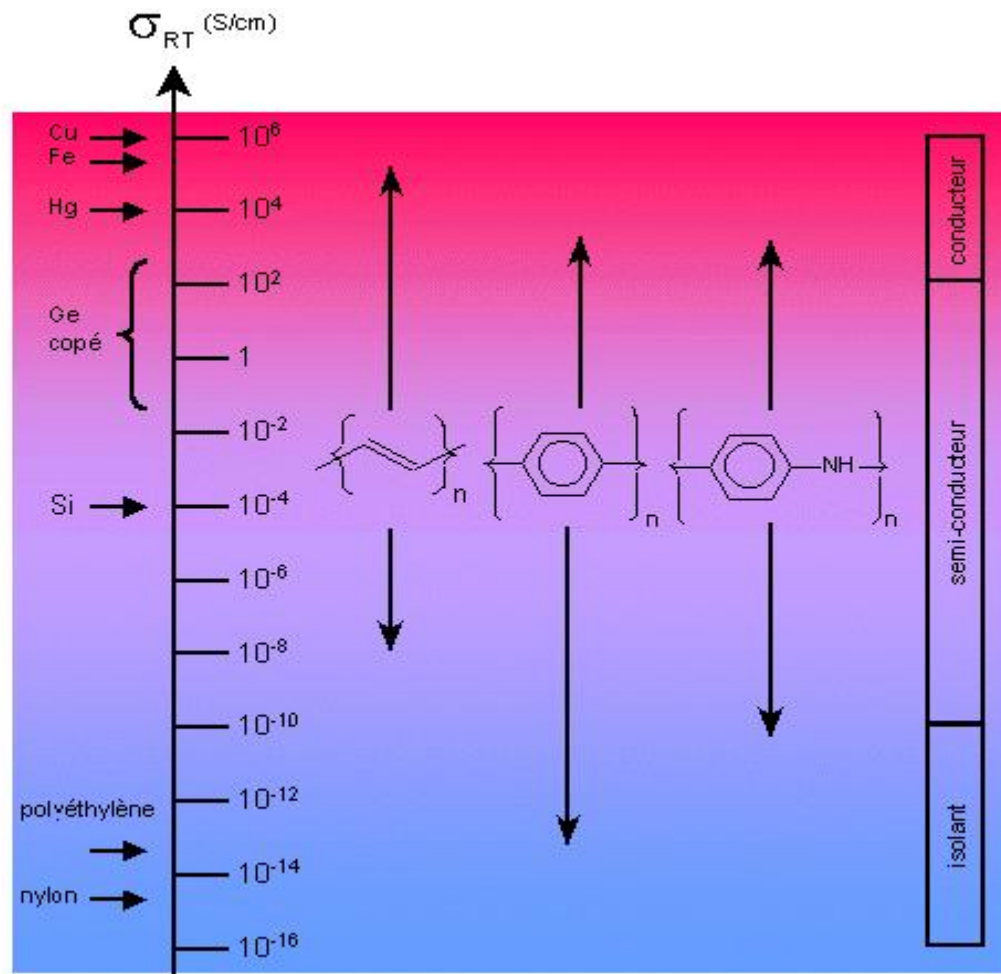


Figure I.4 : Conductivités de quelques isolants, métaux et polymères conjugués dédopés-dopés.

L'oxydation ou la réduction partielle des polymères conjugués par l'introduction des défauts de charge est communément appelée dopage. Il existe deux principales méthodes de dopage des polymères conducteurs.

I.6.1. Le dopage chimique

Les polymères conjugués sont isolants à l'état neutre, mais ils peuvent être dopés par l'ajout d'un réactif chimique qui oxyde (ou réduit) le système, le rendant ainsi conducteur de type p (ou de type n) par extraction (ou injection) d'électrons.

I.6.2. Le dopage électrochimique

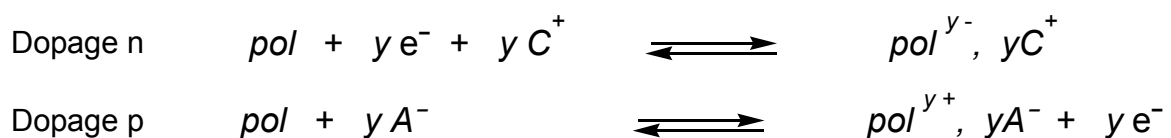
La seconde méthode, appelée dopage électrochimique, utilise une électrode recouverte du polymère et baignant dans une solution électrolytique dans laquelle le

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.

Le dopage négatif du polymère correspond à sa réduction, c'est à dire à l'injection d'électrons dans ses chaînes. Pour maintenir l'électroneutralité, des cations de l'électrolyte s'insèrent dans l'électrode. Il y a un changement de structure du polymère qui devient alors conducteur.

Le dédopage correspond à l'extraction des électrons injectés dans les chaînes polymères durant le dopage ainsi qu'à la désinsertion des cations. Le polymère revient à son état neutre et isolant.

Lors du dopage positif du polymère, c'est-à-dire lors de son oxydation, les électrons sont arrachés du polymère et ce sont des anions qui s'insèrent pour préserver l'électroneutralité.



A^- et C^+ représentent respectivement l'anion et le cation de la solution électrolytique et y définit le taux n de dopage du polymère obtenu. Ce taux de dopage dépend du potentiel d'oxydoréduction du polymère, de celui du dopant ainsi que des effets stériques qui peuvent limiter l'insertion des dopants dans la matrice du polymère.

Par exemple, lorsqu'on arrache un électron par unité tétramère de polypyrrole, on forme un radical cation appelé polaron positif. Si l'on poursuit l'oxydation à un degré supérieur, il sera possible de former un dication appelé bipolaron positif. Il est également possible de faire le même exercice en réduction et dans ce cas, il y aura alors formation successive d'un polaron et bipolaron négatif, comme le montre la figure I.5.

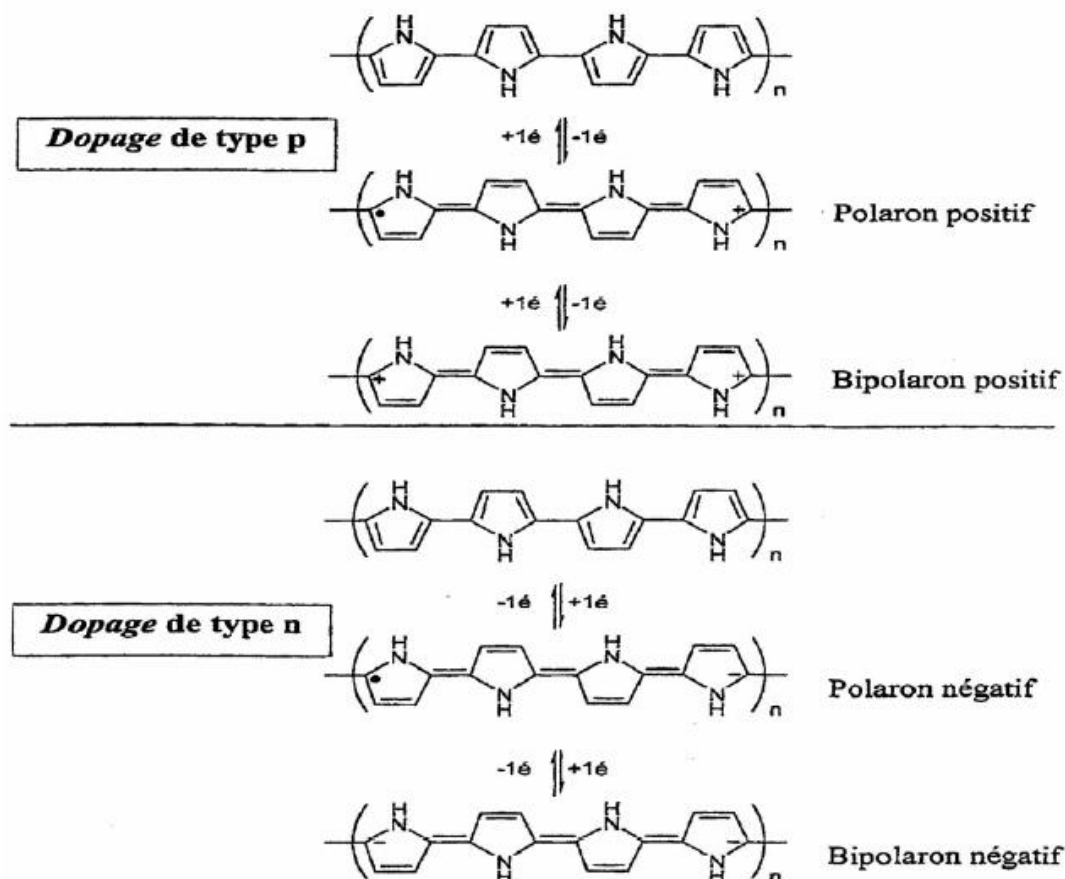


Figure I.5 : Représentation des diverses formes polaroniques et bipolaroniques du polypyrrole.

I.7. Historique sur l'aniline

Notre travail devant porté sur l'o-toluidine (ou 2-méthyl-aniline) et ses dérivés, nous allons nous intéresser dans ce chapitre traitant de généralités, au monomère aniline qui occupe une place particulière dans la famille des polymères organiques conducteurs. Les études d'électropolymérisation se font généralement en milieu aqueux acide, l'aniline étant soluble, contrairement aux autres monomères cités précédemment ; d'autre part, la présence de la fonction amine donne également à ce matériau sa particularité.

La polyaniline est connue depuis 1835 sous forme d'«aniline noire», terme utilisé pour le produit obtenu par oxydation chimique de l'aniline. La première préparation

électrochimique de la polyaniline date de 1862 et fut réalisée par H. Letheby [18] sous la forme d'un précipité vert foncé dans des conditions aqueuses acides par oxydation anodique de l'amine en solution aqueuse d'acide sulfurique sur électrode de platine . Le produit de couleur vert-brun a consisté probablement en un sel d'éméraldine avec de l'acide sulfurique, dont la formule proposée est celle présentée à la figure I.6.

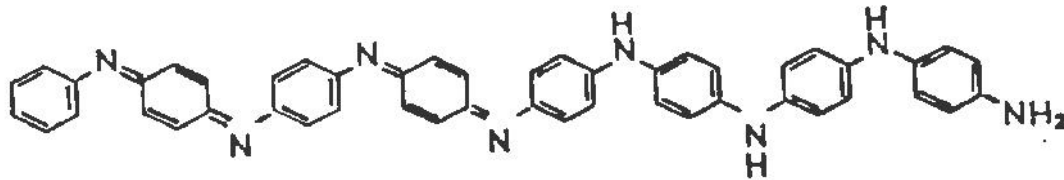


Figure I.6 : Formule présumée de la polyaniline préparée il y a plus d'un siècle par H.Letheby[18].

En 1910, Green et coll. ont contribué à la différenciation des états redox et protonés de la polyaniline [19]. En effet, la polyaniline peut exister dans plusieurs états d'oxydation. Ces états vont de la leucoéméraldine uniquement constituée d'unités benzénoïde totalement réduite via la protoéméraldine, l'éméraldine, la nigraniline à la pernigraniline qui est la forme totalement oxydée de la polyaniline possédant uniquement des unités quinoïde. Ces états sont représentés dans la figure I-7.

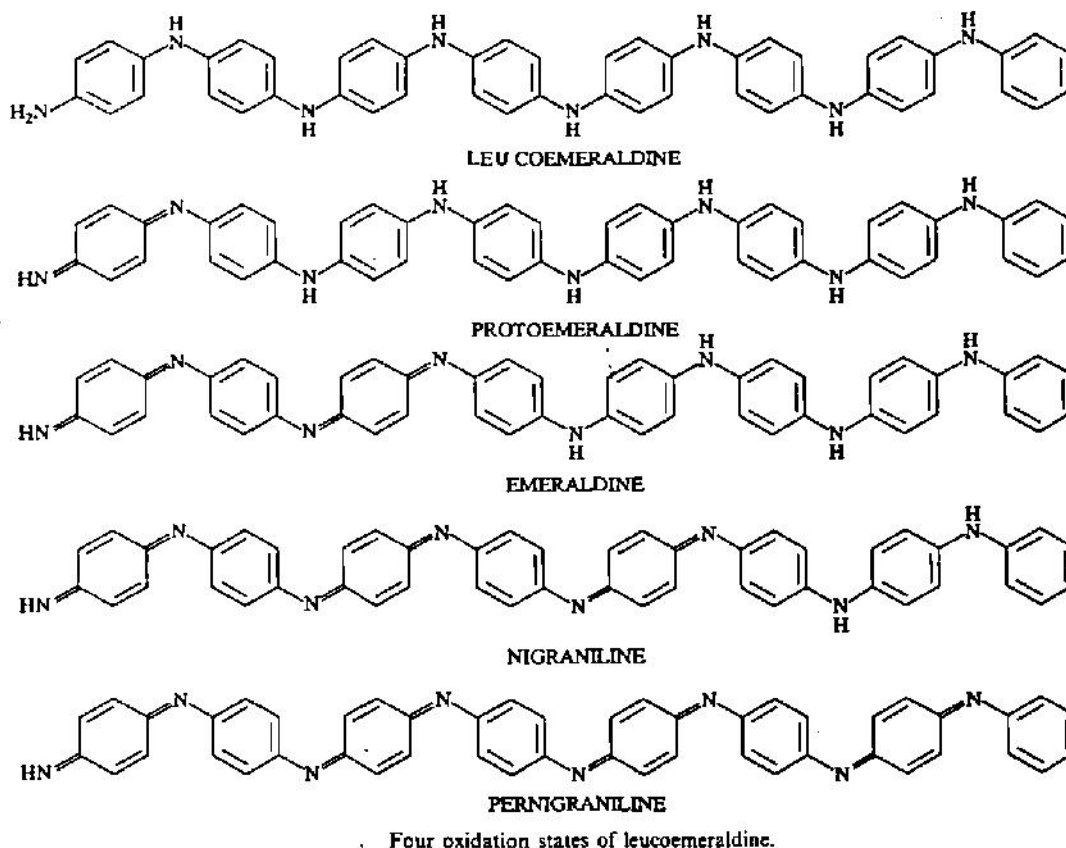


Figure I.7 : Les quatre états d'oxydation de la leucoéméraldine (protoéméraldine, éméraldine, nigraniline et pernigraniline)

La polyaniline est aujourd'hui représentée globalement comme un polycycle aromatique comportant des cycles benzéniques reliés entre eux dans la position para par des atomes d'azote. Le polymère est issu du couplage tête-à-queue (head to tail) de radicaux cations formés par oxydation du monomère.

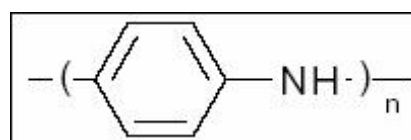


Schéma de la polyaniline

Elle peut être synthétisée entre autres, par voie chimique en milieu acide avec un oxydant comme le peroxydisulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ou par voie électrochimique en imposant à l'électrode de travail un potentiel anodique correctement déterminé..

La polyaniline est représentée par la formule générale correspondant à la structure $-\left[(\text{B}-\text{NH}-\text{B}-\text{NH})_y (\text{B}-\text{N}=\text{Q}=\text{N})_{1-y}\right]_n-$ où B correspond à une unité benzénoïde réduite et Q, à une unité quinoïde oxydée, comme le montre la figure I.8.

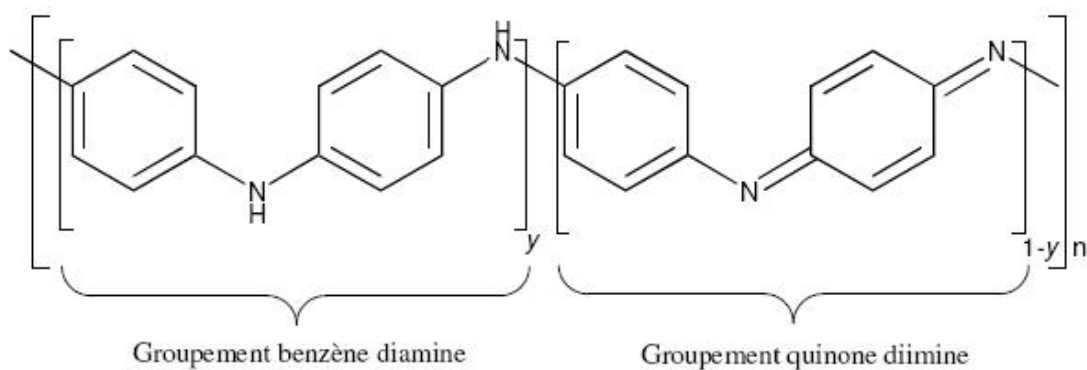


Figure I-8 : Formulation générique des différentes formes de polyaniline : $y=1$, leucoéméraldine (PANI-LEB), $y=0.5$, éméraldine (PANI-EB), $y=0$, pernigraniline (PANIPNGB).

Lorsque $y = 1$, le polymère est dans l'état complètement réduit appelé leucoéméraldine (LE) ; cette forme est isolante, de couleur blanche.

Lorsque $y = 0.5$, le polymère est à moitié oxydé appelé éméraldine base (EB), isolant, de couleur bleue.

Le seul état conducteur de la polyaniline est l'éméraldine sel (ES) de couleur verte, qui correspond à la forme protonée de l'éméraldine base. La forme ES est considérée comme un réseau polaronique qui confère des propriétés métalliques au polymère.

Lorsque $y = 0$, le polymère est complètement oxydé et est appelé pernigraniline base, isolant de couleur violette ; elle est obtenue par oxydation et déprotonation du réseau polaronique.

Ajoutons qu'en plus de pouvoir être dopée par oxydation, la polyaniline est également dopée par protonation. Le dopage oxydatif entraîne la suppression d'électrons de la chaîne de polymère alors que le dopage protonique, par HCl par exemple, se fait sans aucun changement dans le nombre d'électrons associés avec le matériau.

I.8. Mécanisme d'électropolymérisation de l'aniline

Le mécanisme de la polymérisation de l'aniline a été beaucoup étudié et fait l'objet de différents articles dont nous ne citons que quelques uns [20-23].

L'électropolymérisation de l'amine est décrite comme une réaction bimoléculaire incluant un radical cation intermédiaire et utilisant deux électrons. La première étape de la polymérisation est donc l'oxydation du monomère à l'électrode afin d'obtenir un cation radical comme illustré dans la figure I-9. Ce radical cation aniline possède plusieurs formes de résonance, formes également présentées à la figure I.9.

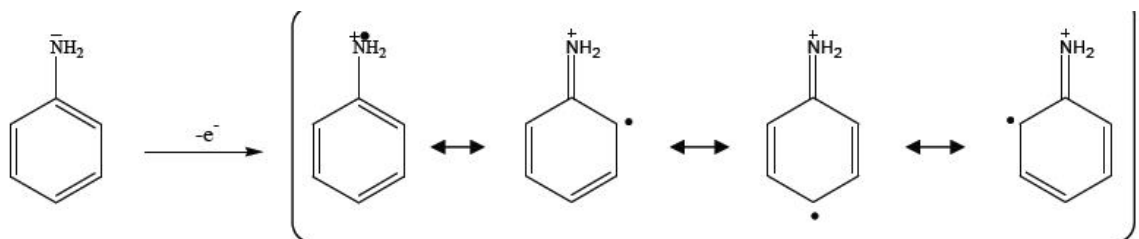


Figure I-9 : Formation du cation radical de l'aniline.

- le couplage du cation radical formé avec une molécule neutre de l'aniline représenté en figure I.10.

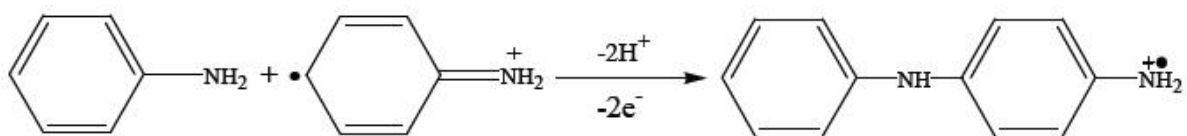


Figure I-10 : Propagation de la chaîne polymère par couplage cation-radical/aniline.

- ou le couplage de deux cations radicaux comme en figure I.11

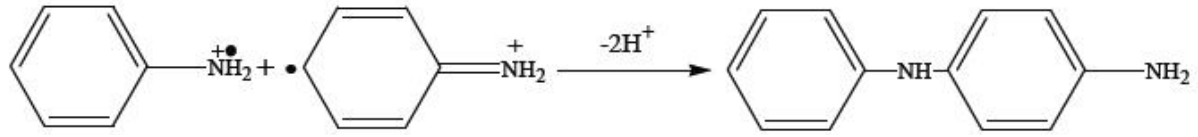


Figure I-11 : Propagation de la chaîne polymère par couplage de deux cations radicaux

Le deuxième mécanisme est celui accepté par la communauté scientifique. Le dimère formé est à son tour oxydé en radical cation avec élimination de deux protons et est couplé soit avec un radical cation provenant de l'oxydation du monomère, soit avec un autre radical cation dimérique comme montré dans la figure I.12. Au potentiel nécessaire pour oxyder le monomère, le dimère ou les autres oligomères s'oxydent aussi et réagissent avec le radical cation du monomère, ce qui permet la propagation la chaîne polyaniline.

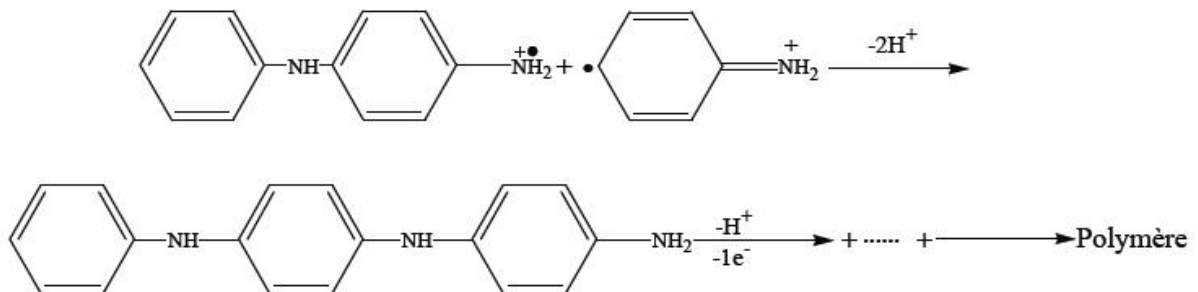
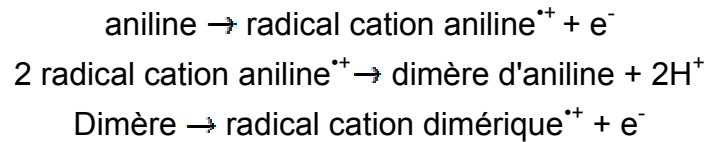


Figure I-12 : Propagation de la chaîne de polyaniline.

La propagation de la polymérisation consiste en une réaction contrôlée par transfert d'électrons ayant lieu à la surface de la polyaniline. Des réactions de branchement ont lieu, ce qui conduit à un nombre croissant de centres de polymérisation. Quatre types de réactions ont lieu à la surface de la polyaniline :

-La première est une réaction de polymérisation en position para de la molécule d'aniline, ce qui conduit à la structure émeraaldine de la polyaniline comme représenté ci-dessous.

(1) Polymérisation en position para de l'aniline :



Ceci conduit à la formation d'oligomères (polymères à courtes chaînes) et est représenté en figure I.13.a

-La seconde est l'oxydation anodique de l'aniline monomère qui donne des oligomères qui diffusent dans la solution.

(2) Oxydation anodique de l'aniline avec formation d'oligomères qui diffusent dans la solution.

radical cation⁺ + impuretés de la solution → fin de croissance.

-La troisième consiste en une réaction de terminaison aux sites de croissance.

(3) Terminaison aux sites de croissance.

-La dernière est la réaction de branchement en position ortho du cycle qui donnera des chaînes branchées.

(4) Branchement en position ortho.

La première et la quatrième de ces réactions conduisent au polymère. Ces quatre types de réactions sont illustrés à la figure I.13.b.

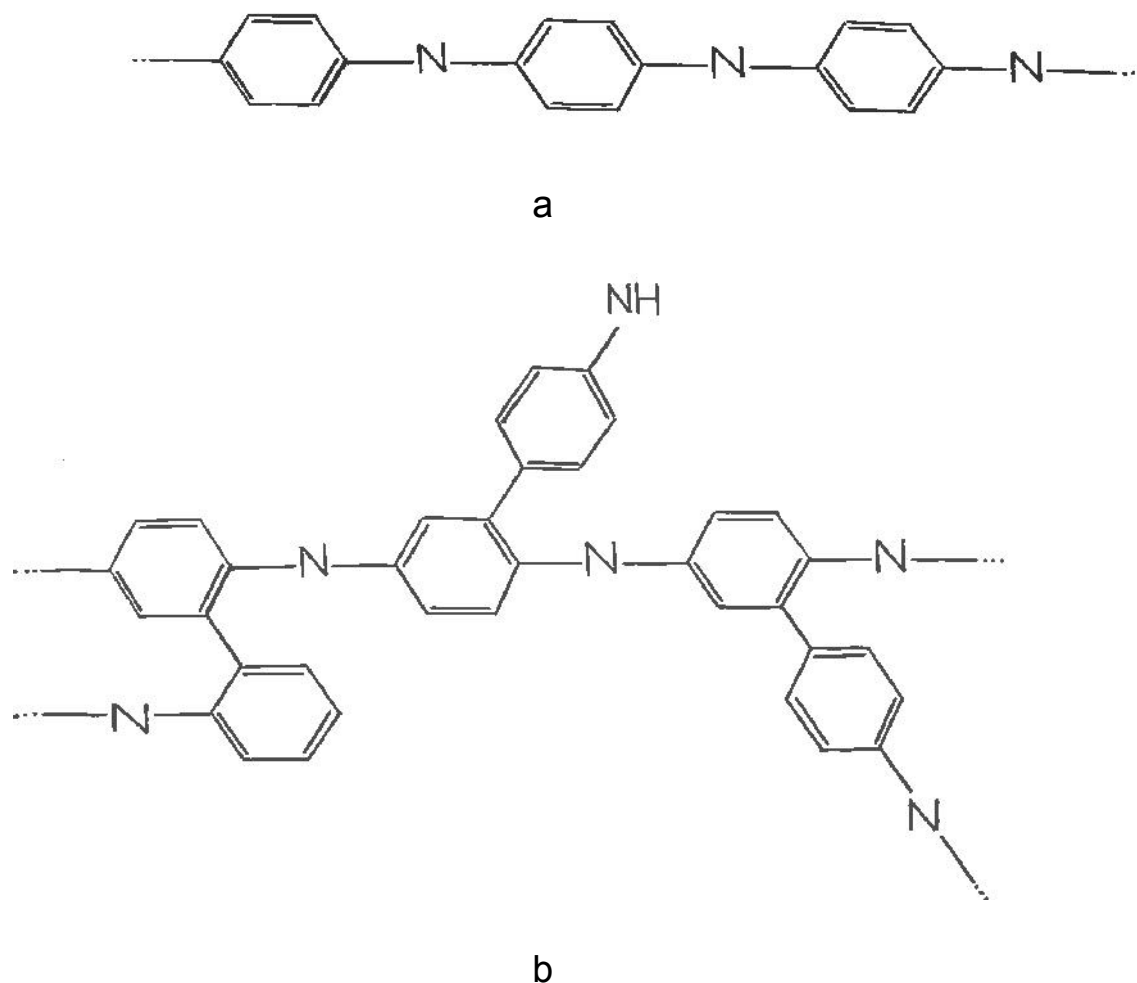


Figure I-13 : Types de réactions (1) et (4) ayant lieu à la surface de la polyaniline.

Le dépôt du film sur l'électrode peut être suivi par observation du changement de couleur du jaune au bleu quand on balaye en potentiel [24]. Le premier changement de couleur, de jaune à vert, a été attribué à la formation d'un radical cation. Le second changement visible, du vert au bleu sombre, est attribué à l'oxydation partielle du dépôt suivi du dopage anionique. A des potentiels plus positifs, il y a hydrolyse du produit formé [24]. Les valeurs de potentiels auxquelles se produisent les diverses étapes de la polymérisation sont différentes selon les auteurs : on note entre autres des potentiels de +0,2V/ENH ou de +1,25 V/ENH pour la formation du radical cation selon l'auteur, en milieu aqueux acide. Le produit obtenu par électrooxydation d'aniline est sombre et amorphe et sa couleur peut varier de vert foncé à violet bleuté [25].

CHAPITRE II

Partie Expérimentale

II.1. Produits chimiques

II.1.1. Solvant

Le solvant mis en oeuvre pour dissoudre l'électrolyte est l'acétonitrile CH_3CN (Aldrich) de pureté 99.99%. Convenant aussi bien pour une oxydation que pour une réduction vu son large domaine d'électroactivité, CH_3CN , solvant polaire aprotique, est beaucoup utilisé en électrochimie.

Avant utilisation, le solvant est distillé sous P_2O_5 puis gardé sous tamis moléculaire.

II.1.2. Electrolyte-support

Le perchlorate de lithium LiClO_4 est un produit (Fluka) qui est un sel pur pour l'analyse en milieu organique.

II.1.3. Alumine

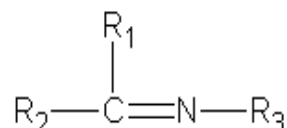
Pour réaliser des manipulations en milieu plus anhydre, nous avons utilisé comme adsorbant, l'alumine préalablement chauffée sous vide dans un four à 300°C .

II.2. Synthèse des monomères

II.2.1. Principe

Les deux monomères synthétisés sont le (9-H-fluorèn-3-méthylène)-o-tolyl-amine et le 1-(o-tolylimino-méthyl)-naphthalèn-2-ol. Ces monomères sont considérés comme des bases de Schiff.

Une base de Schiff (azométhine ou imine) baptisée du nom de Huggo Schiff, est un groupe fonctionnel caractérisé par une double liaison carbone-azote ($\text{C}=\text{N}$) de formule générale :



L'ammoniac et les amines primaires R-NH_2 donnent avec les aldéhydes et les cétones, des imines à la suite d'une addition sur le groupe carbonyle conduisant dans

un premier temps à un aminoalcool et à l'élimination d'une molécule d'eau selon le mécanisme réactionnel suivant:

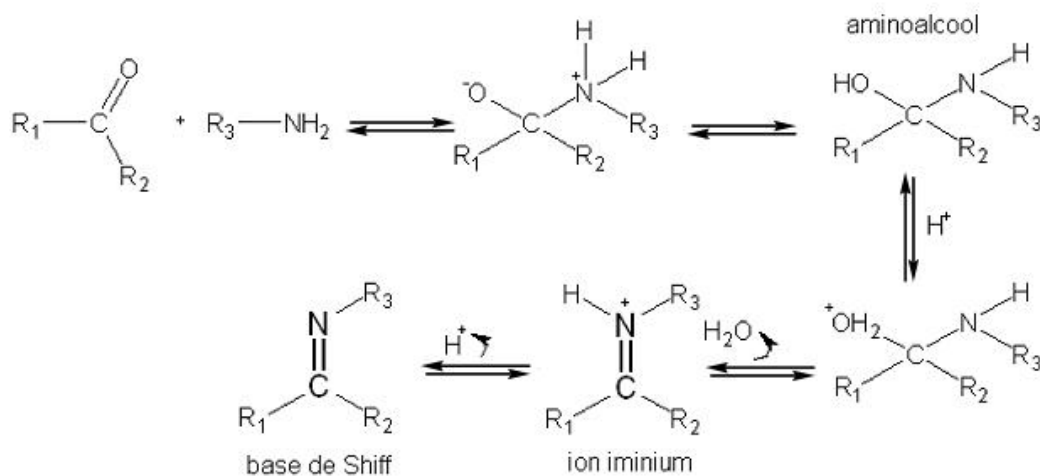


Figure II.1 : Mécanisme de formation des bases de Schiff par addition des amines primaires sur les aldéhydes et les cétones en milieu acide.

Si $R_2 = H$, la réaction concerne un aldéhyde [26].

Nous avons ainsi synthétisé les monomères dérivant de l'o-toluidine comme amine et du 2-hydroxy-1-naphthaldéhyde et du 2-fluorène-carboxaldéhyde.

II.2.2. Procédure

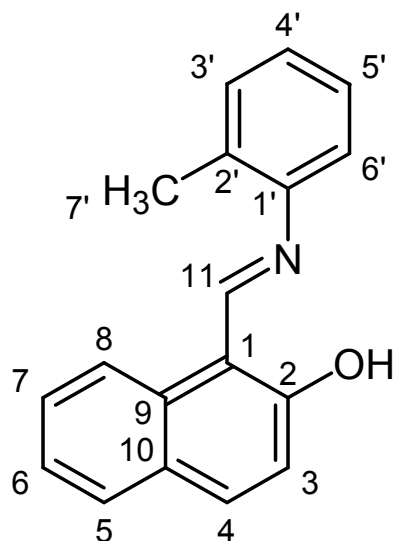
La procédure de synthèse des deux azométhines est décrite ci-dessous.

Dans un ballon bicol de 100 ml, surmonté d'un réfrigérant, placé sous flux d'argon, 3 mmol de 2-hydroxy-1-naphthaldéhyde et 8 ml d'éthanol pur sont introduits. Le mélange est fortement agité puis 3 mmol de o-toluidine sont ajoutées à l'aide d'une seringue. L'ensemble est gardé à reflux pendant 5 heures. Le précipité formé est refroidi jusqu'à 5°C et laissé toute la nuit au réfrigérateur. Le produit résultant est filtré, lavé, séché et recristallisé dans l'acétonitrile.

II.2.3. Caractérisation des monomères synthétisés

Les produits synthétisés sont caractérisés par RMN du proton et du carbone 13 et par IR.

- Caractérisation du 1-(o-tolylimino-méthyle)-naphthalèn-2-ol



$C_{18}H_{15}ON$, poudre jaune foncé, P.F= 95°C.

δ (ppm)	Multiplicité	Intégration	J(Hz)	Attribution
2,72	<i>s</i>	3H	-	H-7'
7	<i>d</i>	1H	9,22	H-3'
7,2	<i>td</i>	1H	6,91 ; 1,12	H-5'
7,33	<i>dd</i>	1H	2,95 ; 0,86	H-6'
7,34	<i>t</i>	1H	0,96	H-4'
7,38	<i>dd</i>	1H	5,11 ; 0,66	H-3
7,53	<i>ddd</i>	1H	8,42;6,99 ;1,43	H-6
7,75	<i>dd</i>	1H	7,93 ; 1,26	H-7
7,83	<i>d</i>	1H	8,13	H-8
7,9	<i>d</i>	1H	9,19	H-5
8,48	<i>d</i>	1H	8,27	H-4
9,63	<i>d</i>	1H	5,48	H-11
16,07	<i>d</i>	1H	5,57	OH en C-2

Tableau II.1: Résultats RMN 1H (250 MHz; DMSO-d6)

C	δ (ppm)	C	δ (ppm)
C-7'	18,21	C-5	128,50
C-1	108,99	C-10	129,42
C-3	118,09	C-3'	130,25
C-6'	120,60	C-2'	131,21
C-6	123,05	C-4	133,68
C-8	123,81	C-9	137,46
C-7	126,71	C-2	142,46
C-5'	126,91	C-1'	154,70
C-4'	127,68	C-11	172,37

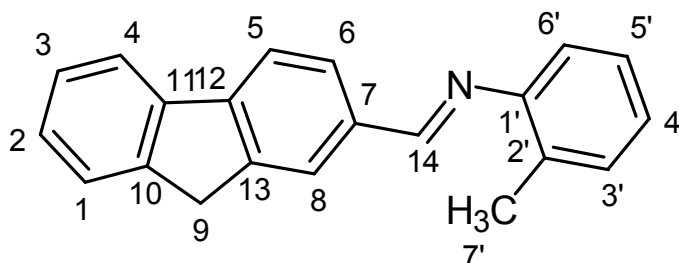
Tableau II.2: Résultats RMN ^{13}C (62.9MHz ; DMSO-d6 ; ppm)

Fréquence(cm^{-1})	Attribution
3456,2	ν_{OH}
3066,6	ν_{CH} (cycle aromatique)
2923,9-2858,3	ν_{CH} (méthyle)
2029,0-1951,8	$\nu_{\text{C=C}}$ (hors du plan)
1624,0	$\nu_{\text{C=C}}$
1539,1	$\nu_{\text{C=N}}$
1488,9	$\bar{\delta}_{\text{CH}}$ (méthyle)
1338,5	$\bar{\delta}_{\text{OH}}$
1157,2	$\nu_{\text{C-N}}$
1041,5	$\bar{\delta}_{\text{CH}}$
972,1	$\nu_{\text{C=C}}$
829,3-744,5	$\nu_{\text{C-H}}$

Tableau II.3: Résultats IR (KBr)

Notations des vibrations : ν : vibrations de valence, δ : vibrations de déformation dans le plan, γ : vibrations de déformation hors du plan.

- **Caractérisation du (9-H Fluorèn-2-méthylène)-o-tolyl-amine**



$C_{21}H_{17}N$, poudre jaune pâle, P.F= 84°C.

δ (ppm)	Multiplicité	Intégration	J(Hz)	Attribution
2,33	s	3H	-	H-7'
4	s	2H	-	H-9
7,05	d	1H	7,61	H-3'
7,14	t	1H	7,78	H-5'
7,25	t	2H	7,17	H-4'; H-6'
7,41	m	2H	-	H-2 ; H-3
7,65	d	1H	6,84	H-1
7,97	m	2H	-	H-4 ; H-6
8,02	d	1H	7,91	H-5
8,17	s	1H	-	H-8
8,55	s	1H	-	H-14

Tableau II.4: Résultats RMN 1H (250 MHz; DMSO-d6)

C	δ (ppm)	C	δ (ppm)
C-7'	18,03	C-8	128,71
C-9	36,75	C-3'	130,58
C-6'	118,26	C-7	131,74
C-3	120,68	C-2'	135,24
C-5'	121,17	C-11	140,71
C-4'	125,29	C-12	143,95
C-6	125,78	C-10	144,45
C-4	126,06	C-13	144,66
C-2	127,34	C-1'	150,96
C-5	127,45	C-14	160,44
C-1	128,14		

Tableau II.5 : Résultats RMN ^{13}C (62.9MHz ; DMSO-d6 ; ppm)

Fréquence(cm^{-1})	Attribution
3058,9	ν_{CH} (cycle aromatique)
2920,0-2850,6	ν_{CH}
2098,4-1951,8	$\nu_{\text{C=C}}$ (hors du plan)
1624,0	$\nu_{\text{C=C}}$
1566,1	$\nu_{\text{C=N}}$
1485,1-1423,4	δ_{CH}
1153,4	$\nu_{\text{C-N}}$
763,8-729,0	$\gamma_{\text{C-H}}$

Tableau II.6: Résultats IR(KBr)

Notations des vibrations : ν : vibrations de valence, δ : vibrations de déformation dans le plan, γ : vibrations de déformation hors du plan.

II.3. Techniques expérimentales utilisées

II.3.1. Techniques électrochimiques

II.3.1.1. La voltamétrie cyclique (V.C)

- **Principe de la méthode**

La voltamétrie cyclique est basée sur la mesure du courant résultant d'un balayage linéaire en potentiel entre les limites E_c et E_a choisies par l'expérimentateur. La programmation en potentiel est dite triangulaire et est caractérisée par la vitesse de balayage $v = dE/dt$ (figure II.2). Plusieurs cycles consécutifs peuvent être exécutés, chacun étant représenté par un tracé du courant enregistré en fonction du potentiel appliqué appelé voltamogramme.

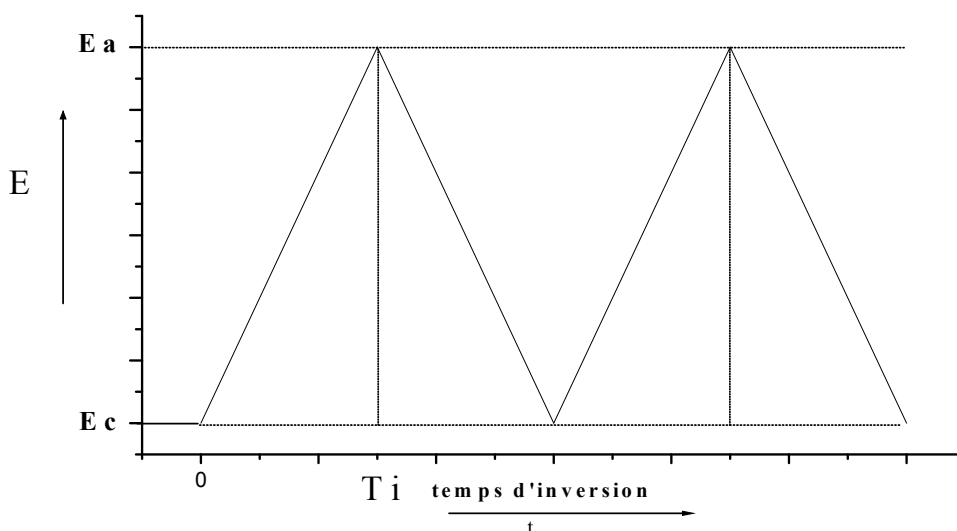


Figure II.2: La courbe du potentiel en fonction du temps

Le courant mesuré est la somme de deux contributions à l'interface électrode/solution : le courant capacitif lié à l'existence de la double couche électrique et le courant faradique associé aux processus d'oxydo-réduction.

Les principales grandeurs caractéristiques d'un voltamogramme sont données sur la figure II.3 et sont :

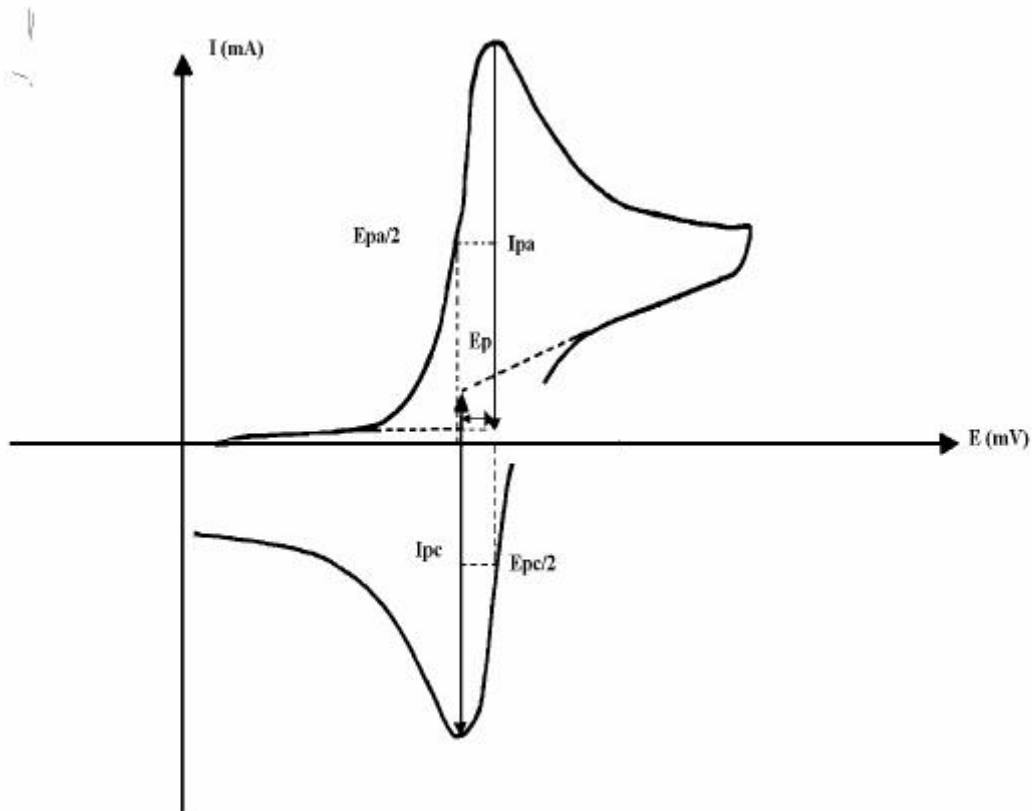


Figure II.3 : Allure générale de la courbe voltamétrique et ses grandeurs caractéristiques.

- 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}

i)-Expression mathématique du courant et du potentiel de pic

Les expressions mathématiques du courant et du potentiel du pic ont été développées initialement pour un balayage aller par Randels et Sevcik [27] pour des

systèmes rapides et par Delahay pour des systèmes lents [28]. Les travaux de Nicholson et Shain ont permis la mise au point des relations décrivant les courbes expérimentales des balayages cycliques [29].

Dans le cas d'un transfert de charge rapide (système réversible), le courant du pic est donné par l'expression:

$$I_p = 2.69 \cdot 10^5 \cdot S \cdot n^{3/2} \cdot D_R^{1/2} \cdot C_R \cdot v^{1/2}$$

avec I_p : courant de pic en μA

n : nombre d'électrons transférés dans la réaction électrochimique

S : surface de l'électrode en cm^2

D : Coefficient de diffusion de l'espèce électroactive en cm^2/s

c : Concentration de l'espèce électroactive en mM

v : vitesse de balayage en V/s

Si le transfert de charge est semi rapide (quasi-réversible), le courant du pic est donné par:

$$I_p = 2.69 \cdot 10^5 \cdot S \cdot n^{3/2} \cdot D_R^{1/2} \cdot C_R \cdot K_S \cdot v^{1/2}$$

avec K_S : constante de vitesse

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

$$I_p = 2.99 \cdot 10^5 \cdot S \cdot n (\alpha n_a)^{1/2} \cdot D_R^{1/2} \cdot v^{1/2} \cdot C_R$$

avec α : coefficient de transfert de charge

n_a : nombre d'électrons transférés dans l'étape limitante

ii)-Critères de discrimination entre les différents systèmes et mécanismes électrochimiques:

L'étude des variations du courant et du potentiel du pic en fonction de la vitesse de balayage ($I_p = f(v^{1/2})$ et $E_p = f(\log(v))$) peut nous informer sur la nature de l'étape limitante dans un processus électrochimique et sur le mécanisme à l'électrode :

-Si la courbe $I_p = f(v^{1/2})$ est une droite passant par l'origine, la réaction est un transfert de charge contrôlée par la diffusion.

-Si $I_p = f(v^{1/2})$ est une courbe de concavité tournée vers l'axe des courants, le processus à l'électrode comporte un transfert de charge accompagné d'une adsorption. Dans le cas où la concavité est tournée vers l'axe des vitesses de balayage, cela signifie qu'une réaction chimique est associée au transfert de charge.

- Si $E_p = f(\log(v))$ est une droite :

a - de pente nulle : la réaction à l'électrode est rapide.

b - de pente différente de zéro et égale à $30/nF$: il s'agit d'un transfert de charge lent.

-Si $E_p = f(\log(v))$ est une courbe et $I_p = f(v^{1/2})$ est une droite, on a à faire à un processus semi-rapide.

On note que pour un processus qui est régi par la diffusion, le courant du pic est proportionnel à la concentration analytique des espèces électroactives.

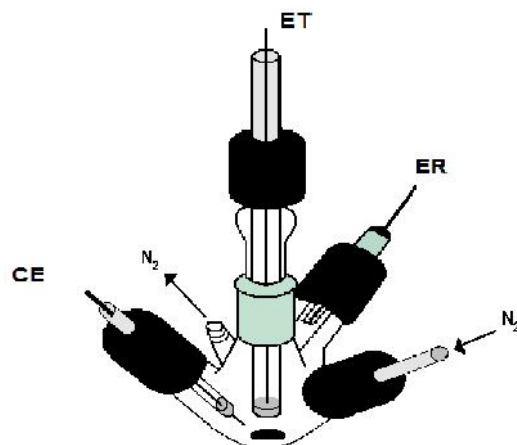
- **Montage électrochimique**

Pour la caractérisation de leurs propriétés électrochimiques, les polymères ont été mis en oeuvre sur des électrodes et testés dans une cellule électrochimique en verre de petite capacité. Le couvercle de la cellule comporte cinq orifices dont deux pour l'entrée de gaz pour désaérer la solution et pour sa sortie. Les trois autres orifices permettent de fixer les trois électrodes nécessaires : l'électrode de travail, l'électrode auxiliaire et l'électrode de référence. Le courant passe entre l'électrode de travail et la contre-électrode, la référence servant à contrôler du potentiel.

L'électrode de travail est constituée d'un petit disque de platine.

L'électrode auxiliaire ou contre-électrode est constituée d'un fil de platine placé dans une allonge terminée par un fritté et remplie d'une solution de LiClO_4 0.1M / CH_3CN .

L'électrode de référence est un fil d'argent placé dans une allonge double dont la partie supérieure en contact avec le fil d'argent contient une solution de AgNO_3 0.1M / CH_3CN et la partie inférieure, une solution de LiClO_4 0.1M / CH_3CN , soit la solution électrolytique.



Cellule de mesure

Après dépôt du polymères et avant sa caractérisation électrochimique, l'électrode recouverte est rincée dans le solvant et introduite dans une cellule ne contenant que le milieu électrolytique, à savoir solvant/électrolyte support.

Toute l'étude électrochimique et l'élaboration des films de polymères étudiés sont réalisées à l'aide d'un potentiostat / galvanostat de type VoltaLab PGZ 301 piloté par un ordinateur (Figure II .4).

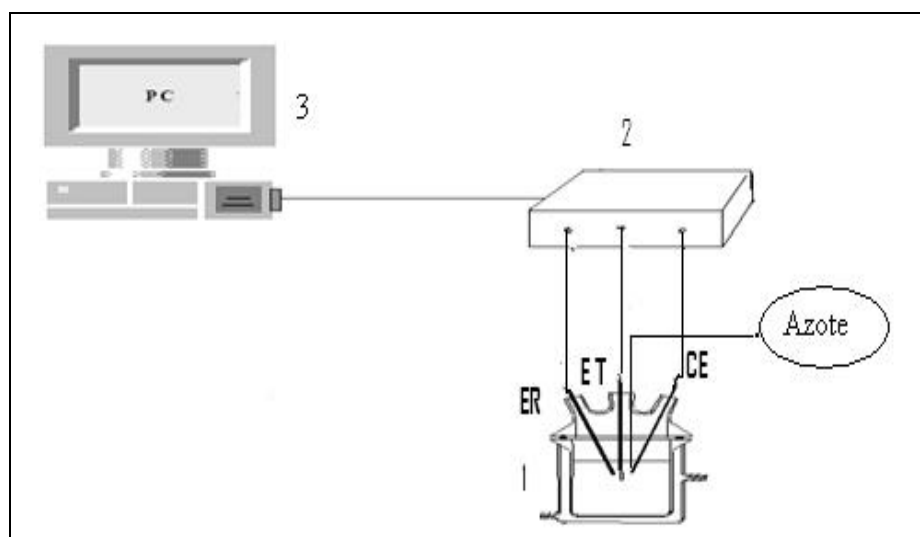


Figure II.4 : Montage expérimental : 1) la cellule électrochimique, 2) le Voltalab 40, 3) PC

II.3.1.2. Chronocoulométrie

Comme l'indique bien le nom de la technique [30], il s'agit de mesurer la charge qui traverse l'interface sur une période de temps donnée. Cette méthode permet de faire des dépôts polymériques à potentiel contrôlé.

II.3.2. Techniques spectroscopiques et thermiques

II.3.2.1. Spectroscopie UV-visible

Les spectres UV-visible ont été enregistrés dans le DMF à température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceau « *Helios α -Unicam Spectronic* » relié à un micro-ordinateur version vision 32 qui donne directement les densités optiques (DO).

Le domaine du spectre ultraviolet utilisable en analyse s'étend de 200 à 400 nm alors que celui du spectre visible est de 400 à 800 nm.

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 $n\text{-}\sigma^*$. Ces transitions nécessitent des énergies plus faibles que les transitions $n\text{-}\pi^*$ car les niveaux énergétiques des orbitales non liantes n sont plus élevées que ceux des orbitales liantes π^* .

Si l'atome portant le doublet électronique non partagé fait partie d'un système insaturé au sein d'une molécule, ou est conjugué avec un tel système, une transition d'énergie encore plus faible peut se produire ; c'est la transition $n\text{-}\pi^*$ qui consiste en une excitation d'un électron non liant n sur une orbitale π^* antiliante.

II.3.2.2. Spectroscopie d'absorption infrarouge (IR)

Les spectres IR sont enregistrés à l'aide d'un appareil « *FTIR-8201PC SHIMADZU* » à partir d'une pastille de KBr (0,5-1mg d'échantillon et 100mg de KBr).

La spectroscopie infrarouge est une spectroscopie d'absorption liée à l'énergie de vibrations moléculaires.

L'absorption d'une radiation infrarouge a pour effet de faire vibrer les atomes en modifiant les distances interatomiques ou les angles normaux de liaisons. Ces vibrations créent un champ électromagnétique de même fréquence [31].

On observe principalement des bandes en rapport avec deux modes de vibrations :

- vibration d'élongation (onde valence) qui correspond à l'oscillation de deux atomes liés dans l'axe de leur liaison, produisant une variation périodique de leur distance.

-vibration de déformation qui correspond à l'oscillation de deux atomes liés à un troisième, produisant une variation périodique de l'angle de deux liaisons.

Un spectre IR se divise approximativement en deux parties :

-la région comprise entre 4000 et 1500 cm^{-1} représente le domaine des vibrations de valence caractéristiques des fonctions principales.

-la région située entre 1500 et 600 cm^{-1} appelée zone des empreintes digitales utilisées le plus souvent pour les comparaisons des spectres des produits avec des témoins. Cependant, cette région peut être utilisée avec profit dans certains composés comme par exemple les aromatiques, les éthers

II.3.2.3. La résonance magnétique nucléaire

Les spectres RMN sont enregistrés à l'aide d'un appareil «*AVANCE DPX 250 BRUKER*» ; les déplacements chimiques δ sont exprimés en ppm par rapport au TMS (tétraméthylsilane). Les spectres sont enregistrés dans le DMSO. Les constantes de couplage (J) sont exprimées en Hertz (Hz). Pour l'attribution et la description des spectres, nous avons utilisé les abréviations suivantes : s, singulet, d, doublet, t, triplet, q, quadruplet, m, multiplet, dd, doublet dédoublé.

Tous les noyaux atomiques possèdent une charge en rotation identifiée sous le nom de spins nucléaires, assimilables à des petits aimants et de ce fait pouvant présenter un moment magnétique nucléaire.

Sous l'action d'un champ magnétique, le noyau atomique peut prendre différentes orientations qui correspondent à différents niveaux d'énergie, l'un de basse énergie si

le moment magnétique est parallèle et de même sens que le champ extérieur, l'autre d'énergie plus élevée si le sens est contraire.

La différence d'énergie ΔE entre ces deux états est proportionnelle au champ extérieur. La transition du niveau bas au niveau haut peut avoir lieu par absorption d'une radiation de fréquence telle que $\Delta E = h\nu$. Lorsque la transition a lieu, on dit qu'il ya résonance du noyau [32].

II.3.2.4. La chromatographie sur couche mince (CCM)

La chromatographie sur couche mince repose essentiellement sur des phénomènes d'adsorption. La phase mobile est un solvant (ou un mélange de solvants) qui progresse le long d'une phase stationnaire en gel de silice fixée sur une plaque de verre ou une feuille semi-rigide d'aluminium [33].

Une très faible quantité de produit en solution est déposée à 1cm du bord inférieur de la plaque et entraînée vers le haut par le solvant (éluant). Chaque produit est entraîné à des hauteurs différentes et est caractérisé par son rapport frontal (RF) qui est défini par :

$$RF = d_{\text{substance}} / d_{\text{solvant}}$$

avec : d_{sub} : distance parcourue par le composé (mesurée au centre de la tâche).

d_{sol} : distance parcourue par le front du solvant.

Les avantages de cette technique sont le dépistage qualitatif rapide, mais toute quantification reste approximative (taille et intensité de la tache à l'examen, lecture optique des tâches).

La pureté de composés organiques synthétisés a été contrôlée par CCM en utilisant des plaques en gel de silice, avec une révélation des produits utilisant une lampe ultraviolet.

II.3.2.5. Le Point de fusion

Les points de fusion ont été effectués à l'aide d'un appareil muni d'une plaque chauffante avec un gradient de température allant de 60 à 260 °C qu'on appelle banc Köfler.

CHAPITRE III

Résultats et Discussions

De faible coût, synthétisé en milieu électrolytique aqueux, avec des applications dans divers domaines, la polyaniline reste un polymère peu soluble, rigide et pour améliorer ses propriétés physiques, les chercheurs se sont tournés vers ses dérivés.

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'*o*-toluidine, aniline avec un substituant CH_3 en position ortho et à deux de ses dérivés obtenus par condensation de cette *o*-méthyl-amine avec un aldéhyde [34-39] pour donner deux composés azométhines.

Beaucoup de chercheurs se sont intéressés à la polymérisation de l'*o*-toluidine ainsi qu'à sa copolymérisation électrochimique en ajoutant dans le milieu électrolytique, d'autres amines aromatiques à différentes concentrations ou d'autres molécules organiques. Ces réactions sont généralement réalisées en milieu H_2SO_4 1 M, comme pour l'aniline.

D.D. Borole et coll. [40] ont étudié la polymérisation de l'*o*-toluidine et de l'aniline en milieu H_2SO_4 sur électrode de platine ainsi que leur copolymérisation électrochimique en variant la concentration de l'un des monomères. En faisant varier le milieu électrolytique, en présence de différents dopants, acétates, sulfates et chlorures de Li, Na, K, Mg, ils ont déterminé l'influence de la taille du cation [40,41] sur les propriétés conductrices des films formés sur l'électrode. Ces chercheurs ont également réalisé cette étude dans des milieux constitués par des acides minéraux comme HCl, HNO_3 ou par des acides organiques comme $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ et ont montré que le film polymérique électroactive se forme mieux lorsque le milieu électrolytique est minérale ou constitué par l'acide oxalique ; de même, la taille de l'anion influence les propriétés optiques et la conductivité du matériau [42]. Par contre, le matériau polymère présente une plus grande conductivité lorsque, en solution aqueuse, l'acide minéral H_2SO_4 est remplacé par des acides organiques sulfoniques comme l'acide *p*-toluène sulfonique, l'acide sulfosalicylique [43]. Les polymères sont à chaque fois caractérisés par voltamétrie cyclique, par la spectroscopie UV, par la mesure de la conductivité et par une analyse thermogravimétrique.

Ces auteurs ont également étudié la copolymérisation de la *o*-toluidine avec l'*o*-anisidine en milieu H_2SO_4 1M sur électrode de platine [44], toujours en variant les concentrations des monomères et ont obtenu des résultats semblables aux précédents,

les propriétés conductrices par exemple du copolymère étant comprises entre celles des deux monomères qui le constituent. Les films de ces polymères déposés sur électrode de platine ont été testés dans le piégeage en milieu tamponné de la glucose oxydase [45].

Pour D. N. Sathyanarayana et coll. [46], les poly(o-/m-toluidine-co-o-nitroaniline) synthétisés chimiquement en variant la concentration de l'amine nitrée, ont montré une plus grande conductivité, une meilleure solubilité et une plus grande stabilité thermique que les monopolymères, poly(o-toluidine) et poly(m-toluidine). Ils expliquent ces caractéristiques par la formation de liaisons H entre l'oxygène du NO₂ et l'hydrogène du NH, en tous les cas par la présence de substituants donneurs et accepteurs dans la structure.

S. Bilal et coll. [47] se sont intéressés à la co-électropolymérisation de l'o-toluidine avec l'o-phénylène-amine NH₂-C₆H₄-NH₂ en milieu acide sulfurique à différents pH, sur électrode de Au et ont montré que la conductivité du co-polymère est deux à trois fois plus faible que celle du poly(o-toluidine).

Hür et coll. [48,49] ont utilisé ces polymères à base de o-toluidine et 1,2-phénylènediamine déposés sur acier comme inhibiteurs de la corrosion.

Les polymères dérivés de l'o-toluidine(OT) et m-toluidine (MT) sont importants car le comportement rédox de ces polymères leur donne des propriétés électrochromes, très similaires à celles de polyaniline (PANI). Selon [33-35, 50-51], le poly(o-toluidine) (POT) et le poly(m-toluidine) (PMT) sont cependant plus solubles que le PANI.

La première synthèse chimique de (POT) a été réalisée par Green et Woodhead en 1910 similaire à PANI [52]. En suivant le même procédé de la polymérisation de l'aniline, la polymérisation de la toluidine est une réaction bimoléculaire impliquant un radical cation intermédiaire (Figure III.1).

Le couplage radicalaire des différentes formes de résonance donne le (N, N-diphénylhydrazine) si le couplage est tête à tête et la benzidine si le couplage est queue à queue comme produits minoritaires [53], en plus du couplage tête à queue qui produit le p-aminodiphénylamine (PPD). Le N, N diphénylhydrazine subit une réaction de

réarrangement vers la benzidine en milieu acide. Les deux dimères obtenus conduisent à la croissance de chaînes du polymère. Après leurs formations, elles seront oxydées aux formes di-imines qui seront déprotonées pour donner des ions nitrénium. La toluidine subit une attaque électrophile par le di-imine ou les ions nitrénium pour conduire à une croissance qui se termine par le polymère final.

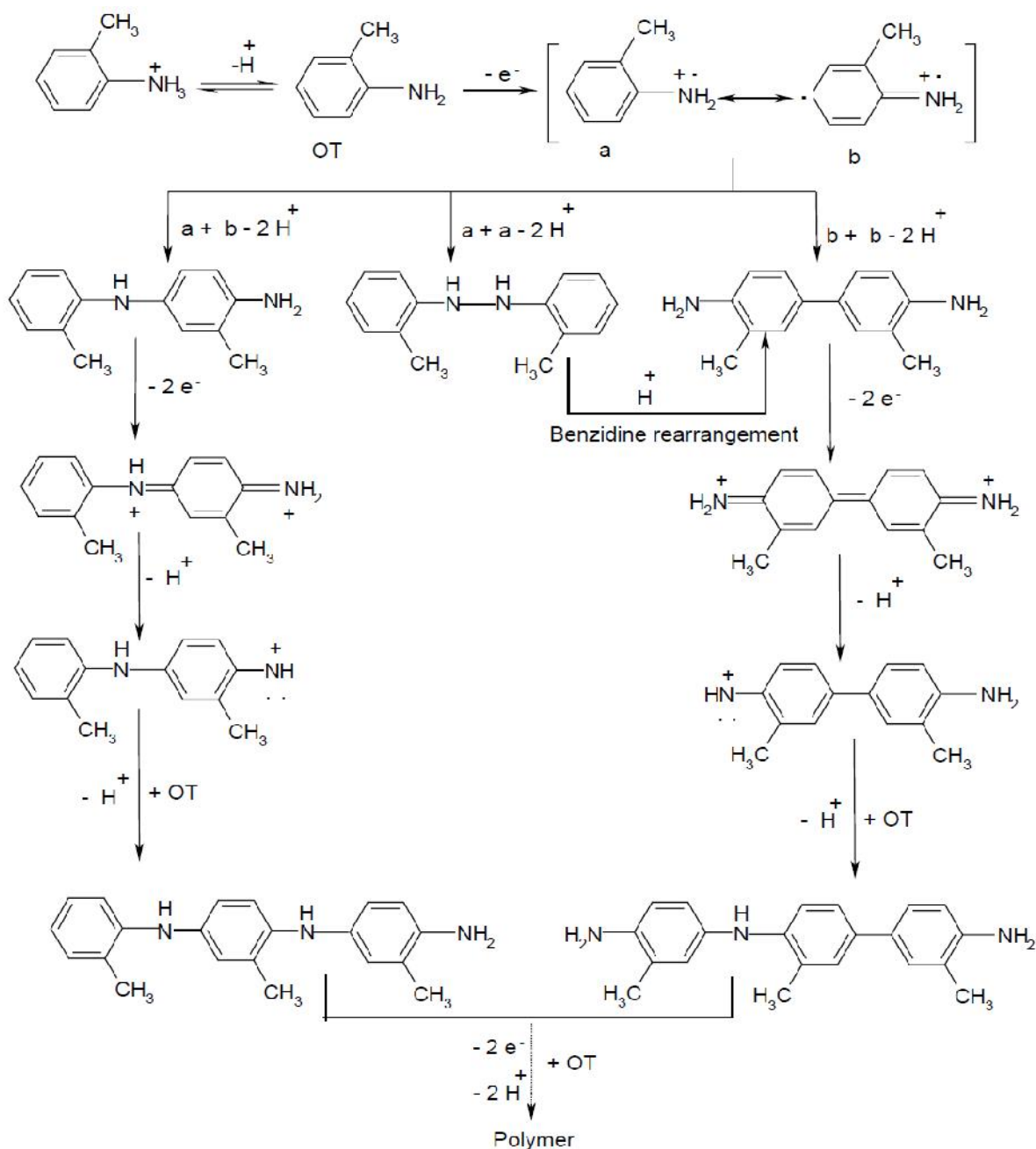


Figure III.1 : Mécanisme d'électropolymérisation de l'o-toluidine.

III.1. Electropolymérisation de l'o-toluidine

III.1.1. Comportement électrochimique du monomère

Le choix de l'utilisation de l'acétonitrile comme solvant lors de l'oxydation anodique de l'o-toluidine a été guidé par deux paramètres : la solubilité du monomère et la qualité de la polymérisation. Ce monomère est soluble dans l'acétonitrile et la croissance de son polymère est meilleure dans ce milieu.

III.1.1.1. Domaine de stabilité de l'électrolyte

Une première étape de cette étude est d'identifier le comportement électrochimique et le domaine de stabilité de l'électrolyte utilisé, le perchlorate de lithium LiClO_4 dissous en concentration 0.1M dans l'acétonitrile. Ceci est réalisé par voltamétrie cyclique avec une vitesse de balayage de 100mV/s ; le voltamogramme correspondant est représenté sur la figure III.2. Cette étude montre que l'électrolyte est stable dans le domaine de potentiel allant de 0 à 2V (par rapport à Ag/Ag^+ 0.1M / CH_3CN) et est favorable à une étude électrochimique du monomère.

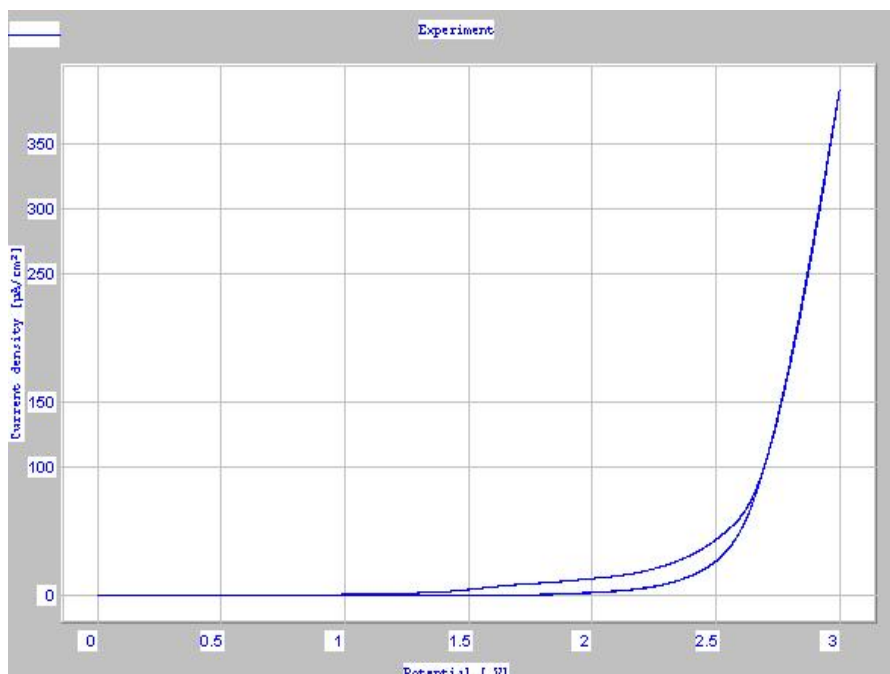


Figure III.2: Voltamogramme d'une électrode de platine dans l'électrolyte LiClO_4 0.1M/20mM $\text{HClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ (essai à blanc).

III.1.1.2. Etude par voltamétrie cyclique

Les voltamogrammes sont tracés en milieu électrolytique LiClO_4 0.1M/ CH_3CN , contenant 20mM d'acide perchlorique HClO_4 après un dégazage à l'argon pendant 10-15 minutes pour désaérer la solution. L'amine est ajoutée en concentration de 10^{-2} M. Les courbes tracées sans addition d'acide ne permettent pas à l'amine de bien polymériser et comme en milieu aqueux, l'addition de l'acide en milieu électrolytique organique est apparue comme une nécessité.

La figure III.3 représente les voltamogrammes enregistrés sur électrode de platine, au cours de l'oxydation de l'o-toluidine entre -0,2 et 1,6V par rapport à l'électrode de référence. Le monomère s'oxyde vers 1.6 V au premier balayage anodique, enregistrant la formation du radical cation de l'o-toluidine ; c'est cette espèce radicalaire qui va déclencher la polymérisation en réagissant soit avec une molécule de monomère, soit en se dimérisant. Au balayage retour, un courant cathodique (I_{cat}) apparaît vers 0.3 V, indiquant le début de la polymérisation. Ce courant cathodique peut être associé à la réduction (dédopage) du polymère qui commence donc à se déposer sur la surface de l'électrode de travail.

Au deuxième balayage anodique, apparaît un pic anodique vers 0.25 V correspondant au courant I_{an} . Un nouveau système réversible ($I_{\text{an}}/I_{\text{cat}}$) s'est formé et possède un potentiel d'oxydation moins anodique que le monomère de départ.

Au cours des balayages cycliques récurrents, les deux pics situés vers 0.3 V évoluent vers un dédoublement en deux pics, deux pics anodiques à 0.15 V et 0.44 V et deux pics cathodiques à 0.04 V et 0.35 V. Le système réversible du départ a évolué vers deux autres systèmes réversibles, montrant la conversion du matériau déposé d'un état vers un autre. La croissance simultanée des courants I_{an} et I_{cat} durant les balayages récurrents est une indication de la croissance à la surface de l'électrode d'un polymère. Comme on observe que l'électrode est recouverte d'un dépôt vert.

Au balayage anodique, le premier pic anodique à $E=0.15$ V correspond à la conversion de la leucoéméraldine à l'éméraldine, tandis que le deuxième pic vers $E=0.44$ V est attribué à l'oxydation de l'éméraldine en pernigraniline[56]. Ces différentes formes sont indiquées sur la figure III.4. Dans le balayage inverse, les deux pics

cathodiques à 0.04 et 0.35V indiquent le processus de réduction des états du polymère formés précédemment [54-56].

Si le courant augmente lentement au cours des premiers cycles de balayage, à partir d'un certain nombre de cycles, il commence à accroître plus rapidement, indiquant que l'électrode est recouverte avec un dépôt conducteur et que ce sont les premiers dépôts qui catalysent l'électropolymérisation.

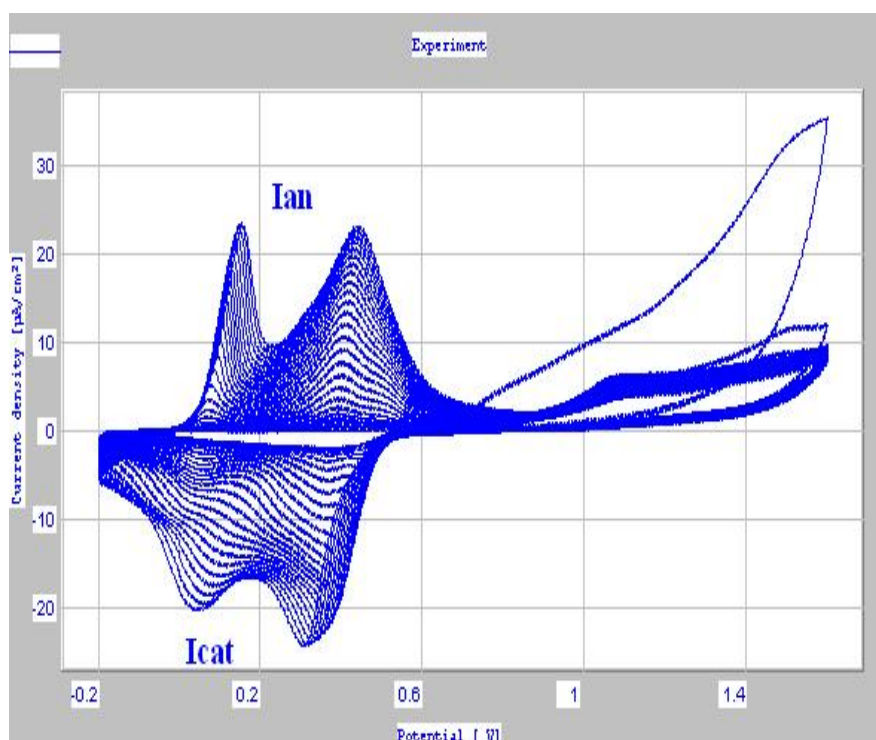


Figure III.3: Voltammogrammes de l'oxydation d'une solution de o-toluidine 0.1M dans LiClO_4 0.1M/20mM $\text{HClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$; anode de Pt ; électrode de référence Ag/Ag^+ 0.1M/ CH_3CN ; 100mV/s ; balayage entre -0.2 V et 1.6V ; 50 cycles.

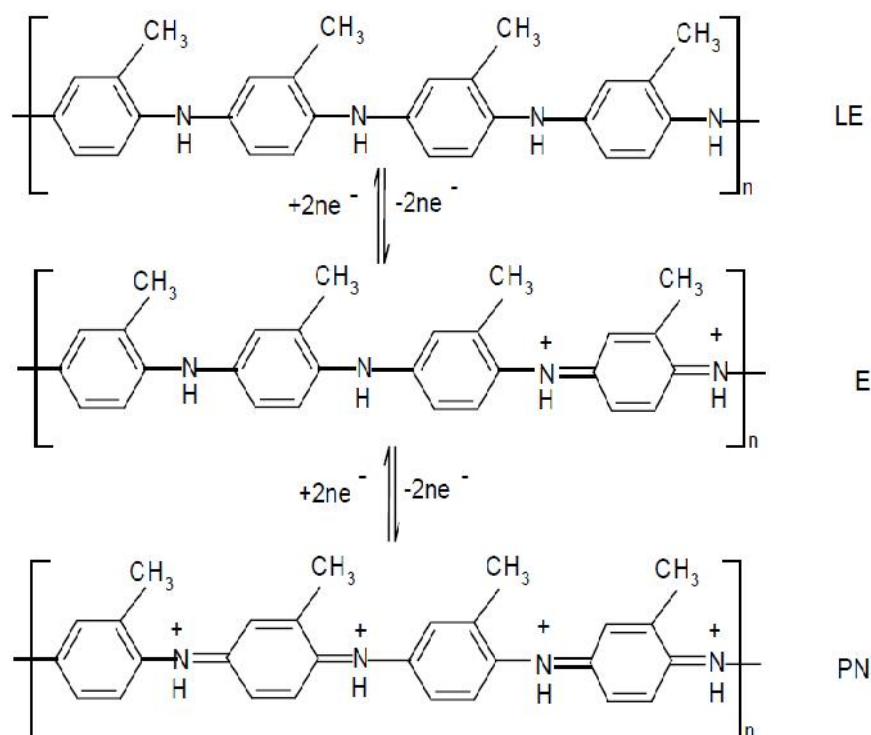


Figure III.4: Différentes formes du POT. Leucoéméraldine (LE), éméraldine (E), pernigraniline (PN) [56].

III.1.2. Comportement électrochimique du polymère

III.1.2.1. Etude anodique par voltamétrie cyclique

Après les balayages récurrents, l'électrode de platine, recouverte d'une couche de polymère, est retirée de la cellule de travail et l'ensemble électrode-polymère est rincé avec de l'acétonitrile. L'étude du dépôt est alors réalisée dans une nouvelle cellule qui ne contient que le milieu électrolytique, sans le monomère. La réponse polymérique à l'application d'une gamme de potentiel comprise entre -0.2 et 0.9 V est représentée dans le voltamogramme de la figure III.5.

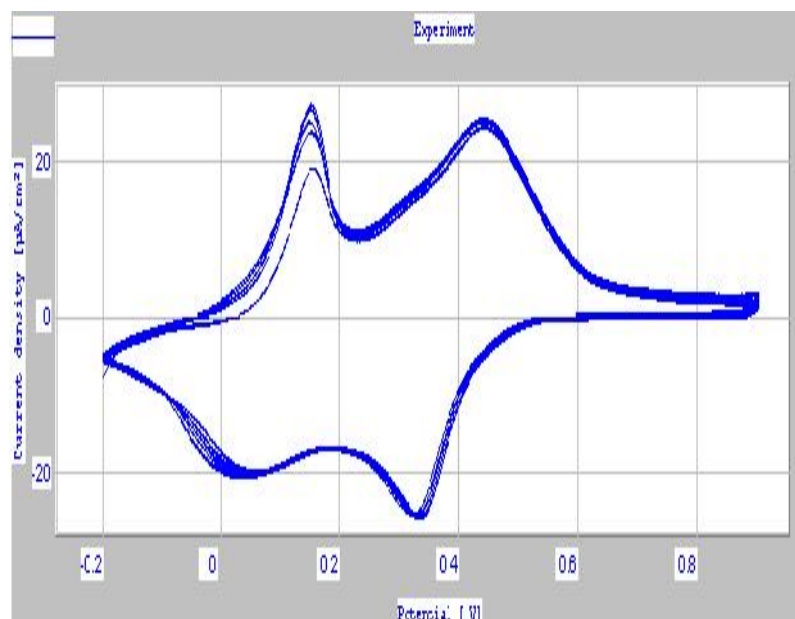
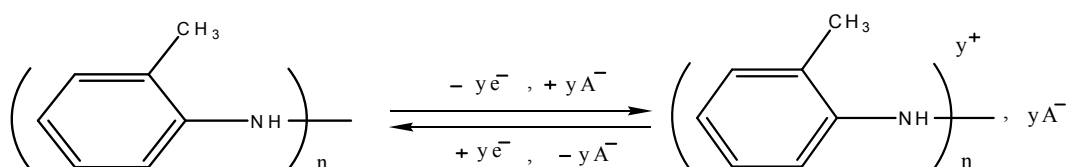


Figure III.5: Etude anodique du poly (o-toluidine) déposé sur Pt dans LiClO_4 0.1M/ CH_3CN ; balayage entre -0.2V et 0.9V ; anode de Pt ; électrode de référence Ag/Ag+0.1M/ CH_3CN ; 100mV/s après quatre cycles.

On constate sur la figure III.5 que la matrice polymérique est électroactive. On enregistre dans la nouvelle cellule, un couple redox I_{an}/I_{cat} correspondant au couple apparu lors des balayages multiples entre -0.2 et 1.6V. Ce système réversible correspond au dopage p du polymère (oxydé) représenté par la vague d'oxydation et au dédopage du polymère (réduit) représenté par la vague de réduction. En effet, par oxydation du polymère, des électrons sont arrachés de la matrice produisant des charges positives ; ces dernières sont compensées dans la matrice par des anions ClO_4^- de l'électrolyte-support qui vont venir maintenir l'électroneutralité. Au balayage retour, les électrons arrachés sont restitués par l'électrode et le polymère retrouve un état neutre comme le montre le schéma ci-dessous :



avec n = degré de polymérisation ; y = taux de dopage du polymère.

Schéma III.1: Processus de dopage p du poly(o-toluidine).

III.1.2.2. Formation du polymère à potentiel fixe

L'étude anodique du polymère peut être également réalisée après dépôt à potentiel fixe dont la valeur est celle (ou proche) du potentiel du pic d'oxydation du monomère, ici 1,6 V. Selon la quantité d'électricité transférée, le dépôt peut être plus ou moins épais. Sachant que cette méthode est plus rapide que la méthode précédente par balayage linéaire de potentiel et permet de réaliser le dépôt sur une grande surface et de le récupérer après rinçage et séchage, une quantité importante de polymère est préparée pour sa caractérisation.

III.1.3. Propriétés physico-chimiques du polymère

Le poly(o-toluidine) déposé sur plaque de platine à potentiel fixe de 1,6V, est rincé avec de l'acétonitrile et séché à l'air. Le polymère est alors gratté de la surface de l'électrode. Après cette manipulation, le matériau est prêt pour sa caractérisation.

III.1.3.1. Spectroscopie infrarouge

La figure III.6 donne les spectres IR qui ont été enregistrés à partir de pastilles de KBr mélangé au produit du poly(o-toluidine).

Les bandes d'absorption caractéristiques pour le poly(o-toluidine) sont représentées dans le tableau III.1. On observe une bande à 1602 cm^{-1} qui correspond à la vibration de déformation de la liaison N-H [57], comme on observe deux autres bandes, la première à 1546 cm^{-1} et la deuxième à 1492 cm^{-1} , relative à la vibration d'élongation de la liaison C=C du cycle des quinoïde et benzoïde respectivement [58,59]. Selon [60], l'intensité de vibration d'élongation du cycle quinoïde par rapport à l'intensité de vibration d'élongation du cycle benzoïde est considérée comme une mesure du degré d'oxydation du polymère.

Les bandes observées à 1261 et 1217 cm^{-1} sont attribuées à la vibration d'élongation de la liaison C-N du cycle des quinoïde et benzoïde respectivement ; cela a été remarqué pour le PANI [61,62]. Une bande est observée à 1082 cm^{-1} qui est dû à la présence des anions de ClO_4^- .

La présence d'une bande à 1145 cm^{-1} indique la vibration de déformation dans le plan de la liaison C-H.

A 628 cm^{-1} , on observe une bande qui correspond à la vibration de déformation hors du plan de la liaison C-H [63, 64]. Vers 2920cm^{-1} , on voit une bande qui indique la vibration d'élongation de liaison C-H du groupe méthyle [65].

Fréquence (cm^{-1})	Attribution
2920	ν_{CH} (méthyle)
1602	δ_{NH}
1546	$\nu_{\text{C=C}}$ (quinoïde)
1492	$\nu_{\text{C=C}}$ (benzoïde)
1261	$\nu_{\text{C-N}}$ (quinoïde)
1217	$\nu_{\text{C-N}}$ (benzoïde)
1145	δ_{CH}
1082	bande de l'anion de ClO_4^-
628	$\gamma_{\text{C-H}}$

Tableau III.1: Résultats IR(KBr) de poly(o-toluidine).

Notations des vibrations : ν : vibrations de valence, δ : vibrations de déformation dans le plan, γ : vibrations de déformation hors du plan.

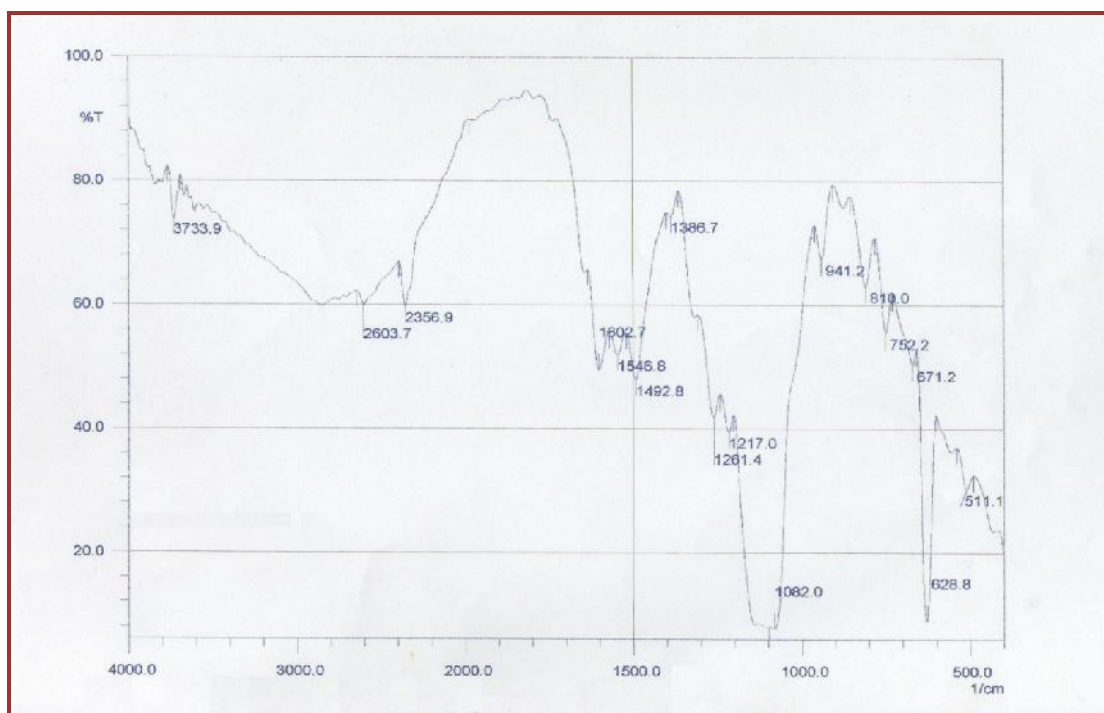



Figure III.6: Spectres IR obtenus par réflexion diffuse sur du poly(o-toluidine).

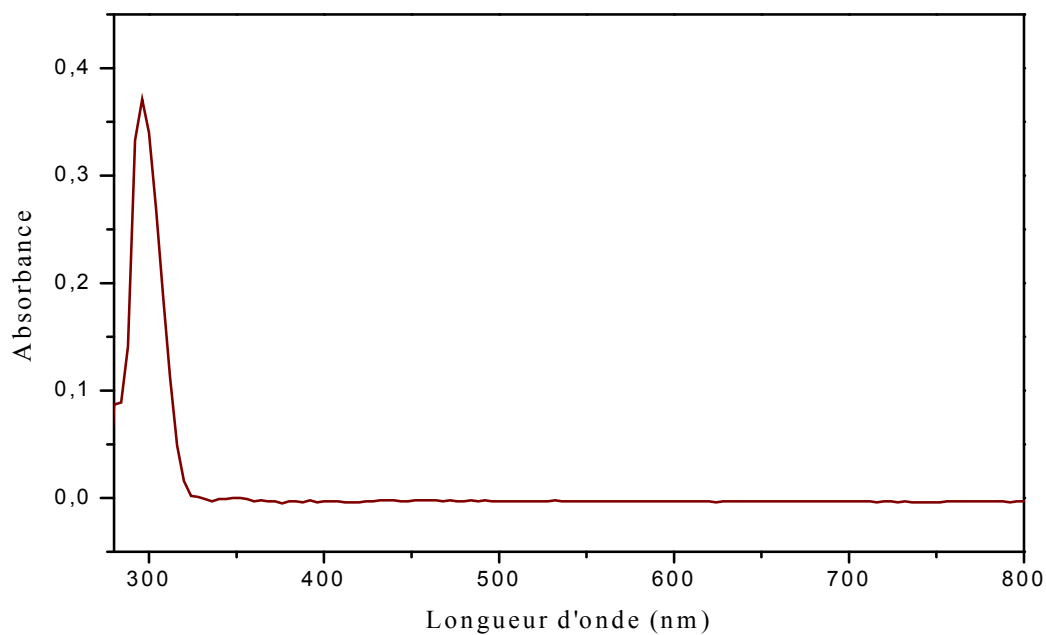
III.1.3.2. Spectroscopie UV-visible

Les spectres UV-visible ont été enregistrés dans le DMSO en concentration 10^{-4} M à température ambiante à l'aide d'un appareil spectrophotomètre UV-Visible, à double faisceau « Helios  -Unicam Spectronic ».

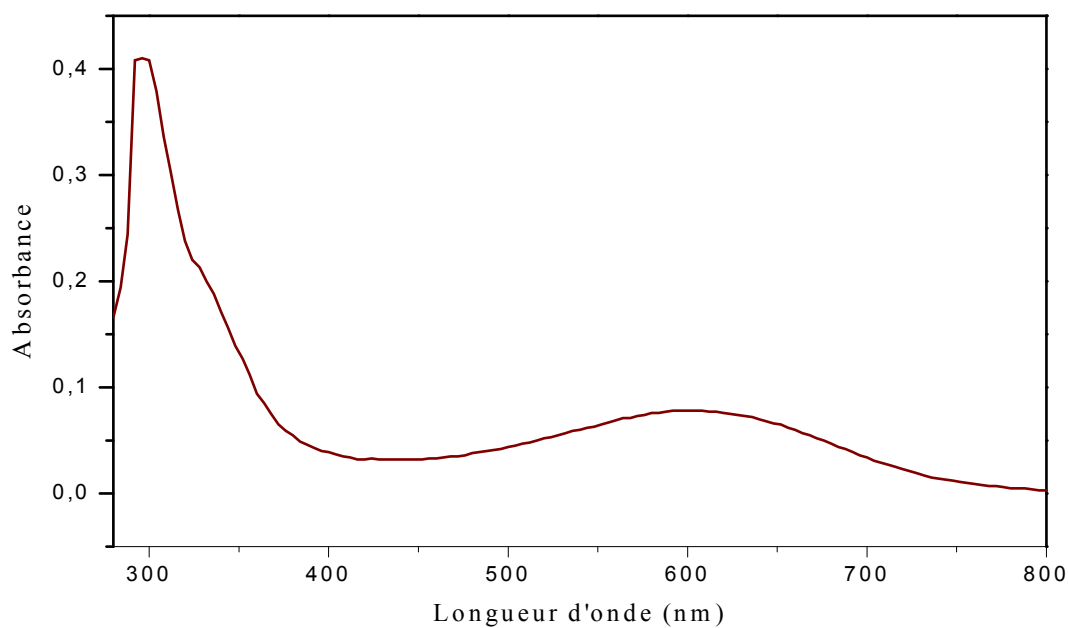
La figure III.7-a présente le spectre UV-visible de l'o-toluidine et montre que le monomère a une bande à 296 nm correspondant à la transition $\pi \longrightarrow \pi^*$ de système aromatique, tandis que son polymère a deux bandes comme le montre la figure III.7.b.

La première bande d'absorption (un maximum d'absorption) apparaît à $\lambda_{\max} = 300$ nm qui correspond à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ du cycle benzoïde sous la forme leucoéméraldine réduite du POT [66-68]. La position de ce pic est liée au degré de conjugaison qui existe entre les cycles phénylène adjacents dans la chaîne de polymère [69].

La deuxième bande d'absorption (faible intensité) à $\lambda_{\max} = 618$ nm est attribuée à la transition benzoïde-quinoidé. Elle correspond à la transition $n \rightarrow \pi^*$ [69], qui est attribuée à la formation de pernigraniline.



(a)



(b)

Figure III.7: Spectres UV-visible enregistrés de : (a) monomère et (b) polymère.

III.2. Electropolymérisation des deux azométhines

Les azométhines, appelés également imines ou bases de Schiff, suscitent un grand intérêt dans leur polymérisation depuis quelques décennies. Préparés pour la première fois en 1923 par Adams et coll. [70] par condensation du 1,4-di-benzaldéhyde avec la benzidine ou la di-anisidine, contenant les liaisons $\text{HC} = \text{N}$ dans leur structure, ces composés possèdent des propriétés physiques attractives pour la science des matériaux comme les propriétés électroniques, optoélectroniques, d'optique non linéaire, une grande stabilité thermique ou comme chélatants avec les métaux [71-75].

W. G. Skene et coll. [76,77] ont beaucoup travaillé sur les azométhines et leurs polymères synthétisés par condensation entre aldéhydes ou dialdéhydes et amines ou diamines, en présence d'un catalyseur. Les polyazométhines préparés chimiquement ont servi à la détermination de leurs propriétés physiques comme la solubilité dans divers solvants organiques, la fluorescence, la caractérisation spectroscopique IR et UV-Vis, les mesures par ATD, les mesures de conductivité. L'étude électrochimique des polymères à base de molécules de thiophène ou de fluorène est réalisée en milieu $\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{ACN}$ sur électrode de platine et a permis de calculer le gap entre la HOMO et la LUMO du matériau.

Dans cette partie de notre travail, nous avons étudié l'électropolymérisation des deux composés, le 1-(o-tolylimino-méthyle)-naphthalèn-2-ol et le (9-H Fluorèn-2-méthylène)-o-tolyl-amine, synthétisés à partir d'une simple amine, l'o-toluidine et des aldéhydes correspondants.

III.2.1. Electropolymérisation du 1-(o-tolylimino-méthyle)-naphthalèn-2-ol

III.2.1.1. Comportement électrochimique du monomère

III.2.1.1.a. Analyse par voltamétrie cyclique

L'oxydation anodique est faite avec une solution 10^{-1}M de monomère 1-(o-tolylimino-méthyle)-naphthalèn-2-ol dans LiClO_4 0,1M/ CH_3CN , contenant 20mM HClO_4 et après dégazage à l'argon pendant 10-15 minutes. Quand l'oxydation est effectuée entre 0 et 2,0V, un courant d'oxydation apparaît à environ 0,8V, présentant un

maximum à environ 1,0V (pic E_1) suivi lui aussi d'un second stade d'oxydation présentant un maximum à environ 1,6V (pic E_2). Au balayage retour, aucun courant cathodique n'est observé, comme le montre la figure III.8.

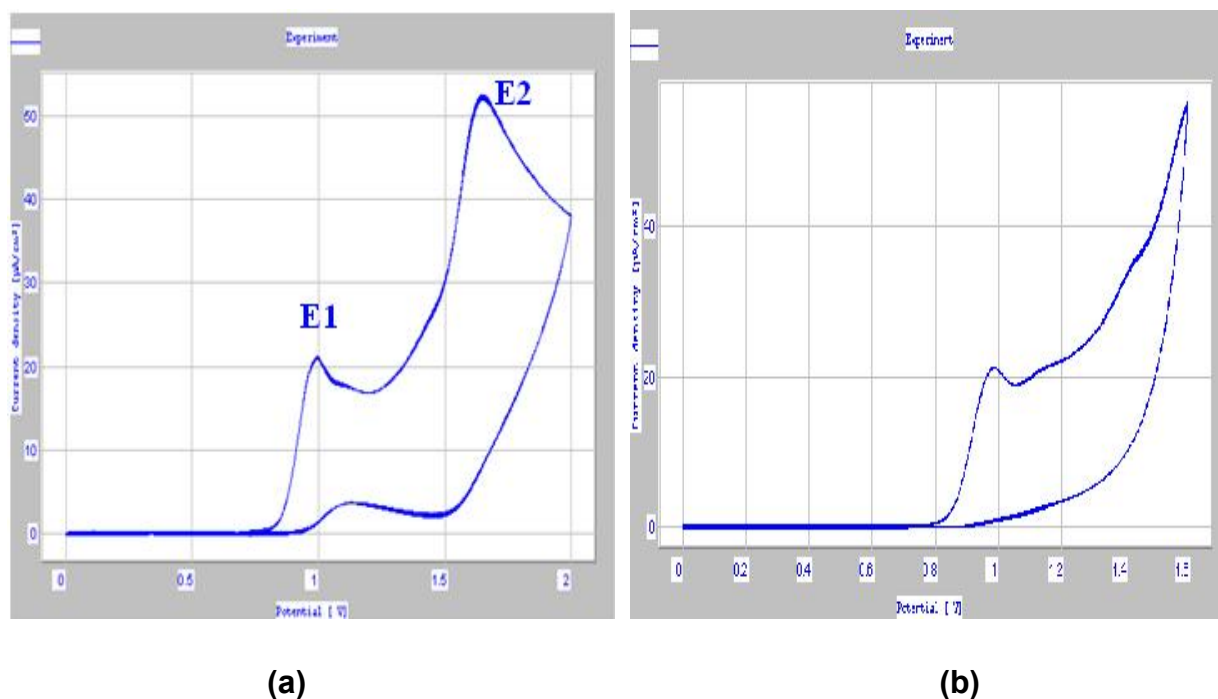


Figure III.8: Voltamogrammes d'oxydation du 1-(o-tolylimino-méthyle)-naphthalèn-2-ol 10^{-1} M dans LiClO_4 0.1M/20mM $\text{HClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$; anode de Pt ; électrode de référence Ag/0.1M AgNO_3 dans CH_3CN ; 100mV/s.

(a) Balayage entre 0 et 2V

(b) Balayage entre 0 et 1,6V

La synthèse du poly1-(o-tolylimino-méthyle)-naphthalèn-2-ol est effectuée par balayages récurrents de potentiel entre un potentiel E_i où aucune réaction n'a lieu et un potentiel proche de quelques décivolts E_1 d'oxydation du monomère, comme le montre la figure III.9.

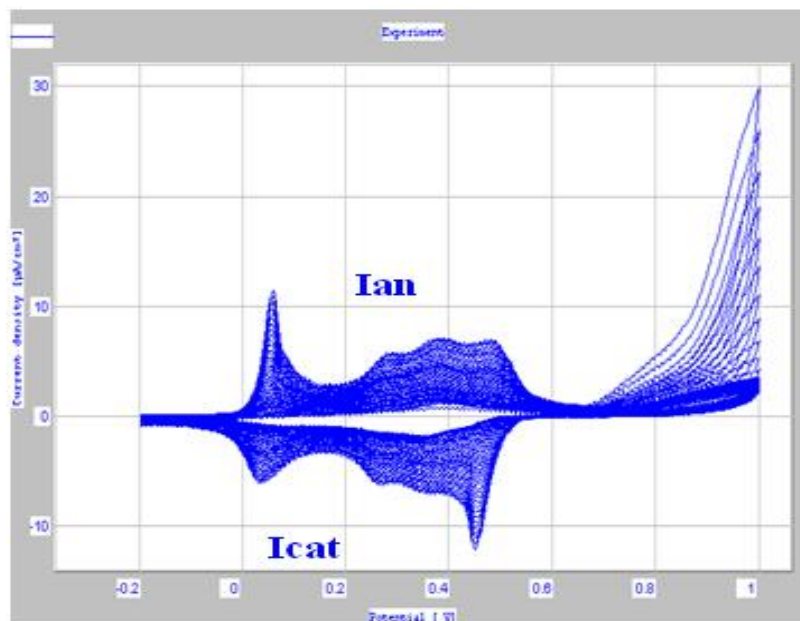


Figure III.9: Voltammogrammes de l'oxydation d'une solution de 1-(o-tolylimino-méthyle)-naphthalèn-2-ol 0.1M dans LiClO_4 0.1M/20mM $\text{HClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$; anode de Pt ; 100mV/s ; balayage entre -0.2 V et 1V ; 50 cycles.

La figure III.9 représente les voltammogrammes enregistrés avec du 1-(o-tolylimino-méthyle)-naphthalèn-2-ol 10^{-1}M entre deux bornes de potentiel différentes - 0,2 et 1V. Au balayage retour, un courant cathodique, I_{cat} , est visible. Ce courant est dû à la réduction du matériau polymère déposé à la surface de l'anode durant le premier balayage anodique. Ce matériau possède un potentiel d'oxydation moins anodique que le monomère de départ et est réoxydé au second balayage au potentiel I_{an} . L'augmentation simultanée des systèmes I_{an} et I_{cat} au cours des balayages récurrents est une indication de la croissance d'un polymère sur la surface de l'électrode. Celle-ci, sortie de la solution, est en effet recouverte par un dépôt vert.

III.2.1.2. Comportement électrochimique du polymère

III.2.1.2.a. Etude anodique

L'électrosynthèse des polymères est réalisée par deux méthodes : la première qualitative, décrite précédemment, est donc réalisée par des balayages récurrents entre deux bornes de potentiel d'oxydation, sur microélectrode de platine et la seconde, quantitative, est effectuée à potentiel contrôlé fixe sur une plaque de platine en suivant par coulométrie, la charge transférée. Dans les deux cas, l'électrode est recouverte d'un

dépôt de polymère dont la réponse électrochimique, étudiée dans la solution électrolytique avec absence de monomère.

Dans l'étude des dépôts par voltamétrie cyclique, le choix de la limite du potentiel d'oxydation est très important ; on doit se placer à un potentiel voisin du potentiel de pic d'oxydation du monomère, généralement juste après afin de ne pas dégrader le film polymérique et de le conserver sur l'électrode.

La figure III.10 représente le comportement électrochimique du polymère obtenu a été étudié en milieu LiClO_4 0,1M/ CH_3CN , on observe que le domaine de stabilité et de réversibilité maximale du processus de dopage p du polymère (correspondant à une oxydation de la chaîne polymérique et à l'insertion d'anion de l'électrolyte afin d'assurer l'électroneutralité) est compris entre deux bornes de potentiel -0,1 et 0,6V

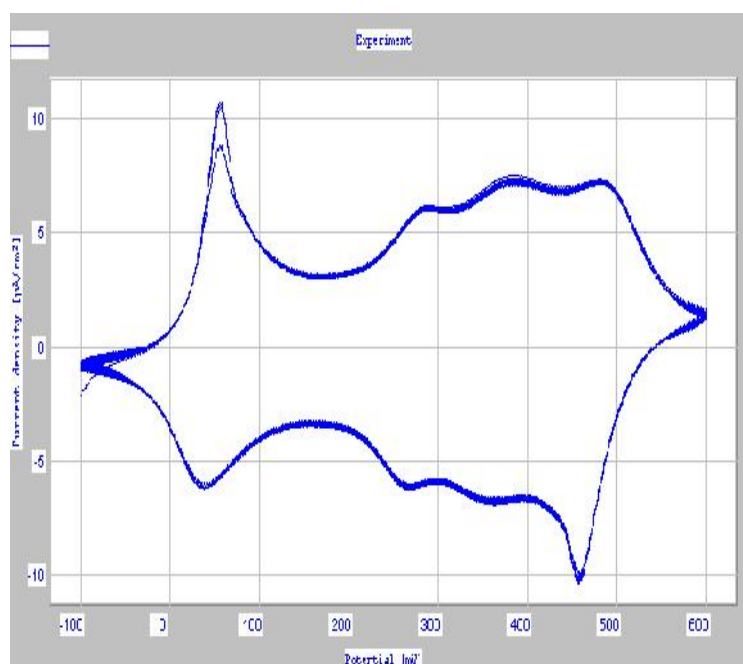


Figure III.10: Etude anodique du poly 1-(o-tolylimino-méthyle)-naphthalène-2-ol déposé sur Pt dans LiClO_4 0.1M/ CH_3CN ; balayage entre -0.2V et 0.9V ; anode de Pt ; électrode de référence Ag/Ag^+ 0.1M $\text{Ag}/\text{CH}_3\text{CN}$; 100mV/s ; 4 cycles.

III.2.1.3. Propriétés physico-chimiques du polymère

III.2.1.3.a. Spectroscopie infrarouge

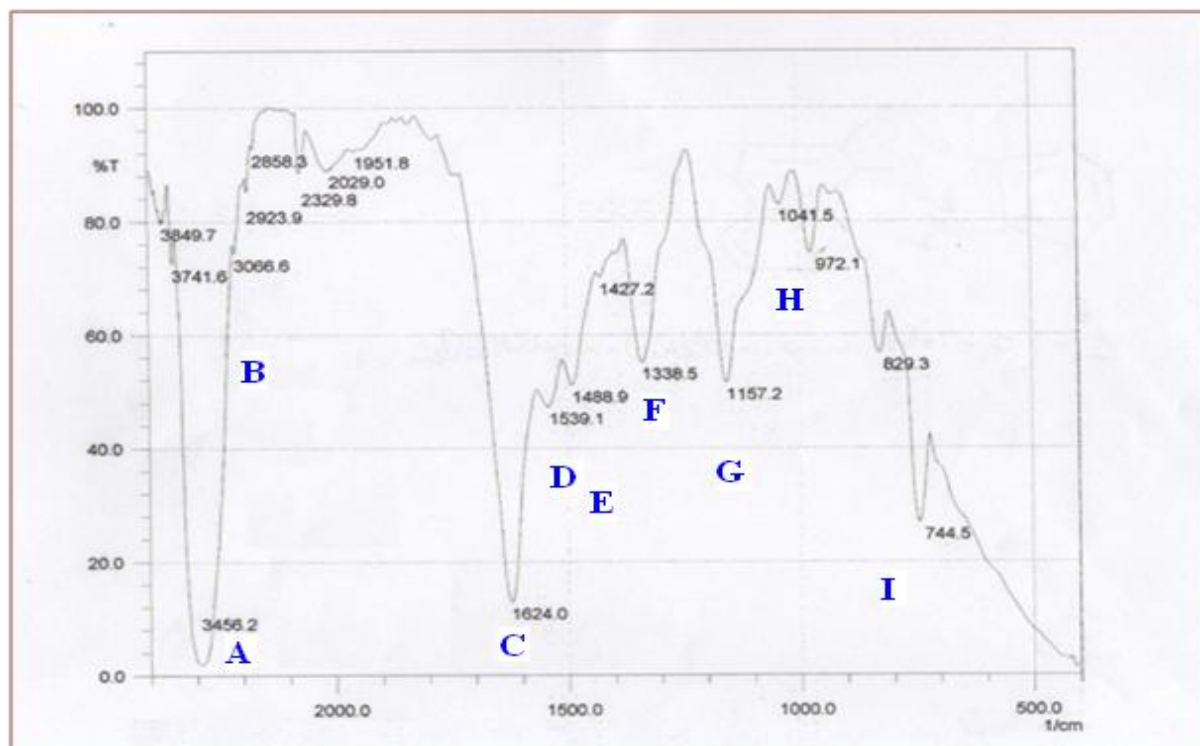
La figure III.11 présente les spectres infra-rouge enregistrés par réflexion diffuse sur des poudres de KBr + produit (100mg + 1,5mg) du 1-(o-tolylimino-méthyle)-naphthalèn-2-ol et de son polymère. Lorsque le spectre de monomère est comparé avec celui du polymère, on observe la formation des nouvelles vibrations sont en particulier des nouvelles liaisons C-C entre deux motifs monomériques et des anions ClO_4^- insérés dans le polymère puisque l'échantillon est dopé positivement.

Les bandes caractéristiques pour le monomère sont les suivantes :

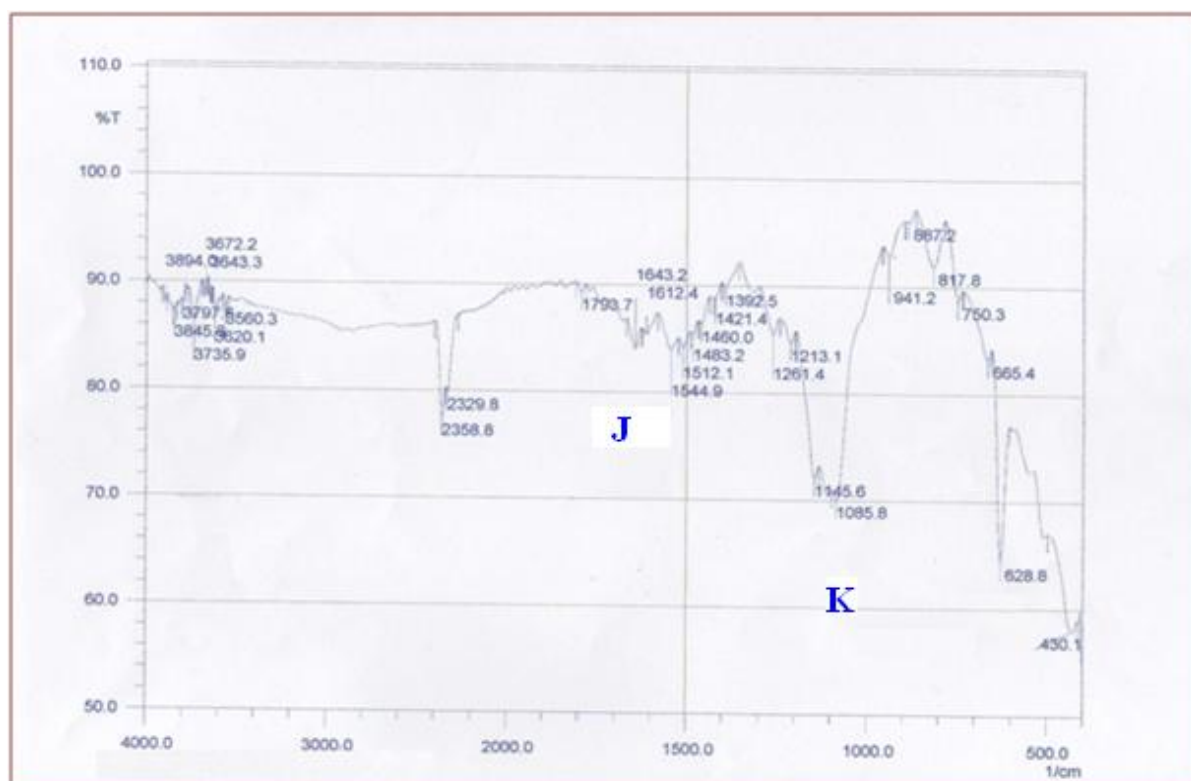
- **A** à 3456 cm^{-1} : bande de vibration d'élongation de la liaison O-H.
- **B** entre $3066\text{-}2858 \text{ cm}^{-1}$: bande de vibration d'élongation des CH (CH_3 et cycle aromatique).
- **C** à 1624 cm^{-1} : bande de vibration d'élongation de la liaison C=N.
- **D** à 1539 cm^{-1} : bande de vibration d'élongation de la liaison éthylénique C=C (dans le plan).
- **E** entre $1488\text{-}1427 \text{ cm}^{-1}$: bande de vibration de déformation dans le plan de la liaison CH (groupe méthyle).
- **F** à 1338 cm^{-1} : bande de vibration de déformation de la liaison O-H.
- **G** à 1157 cm^{-1} : bande de vibration d'élongation de la liaison C-N.
- **H** à 1041 cm^{-1} : bande de vibration de déformation dans le plan des CH (cycle aromatique).
- **I** entre $829\text{-}744 \text{ cm}^{-1}$: bande de déformation hors du plan des CH (cycle aromatique).

Les deux nouvelles bandes observées pour le polymère sont :

- **J** à 1643 cm^{-1} : bande de vibration d'élongation de la liaison entre deux motifs monomériques et **K** à 1085 cm^{-1} : bande de l'anion ClO_4^- .



(a)



(b)

Figure III.11: Spectres IR obtenus par réflexion diffuse sur des poudres de KBr

(a) monomère (b) polymère.

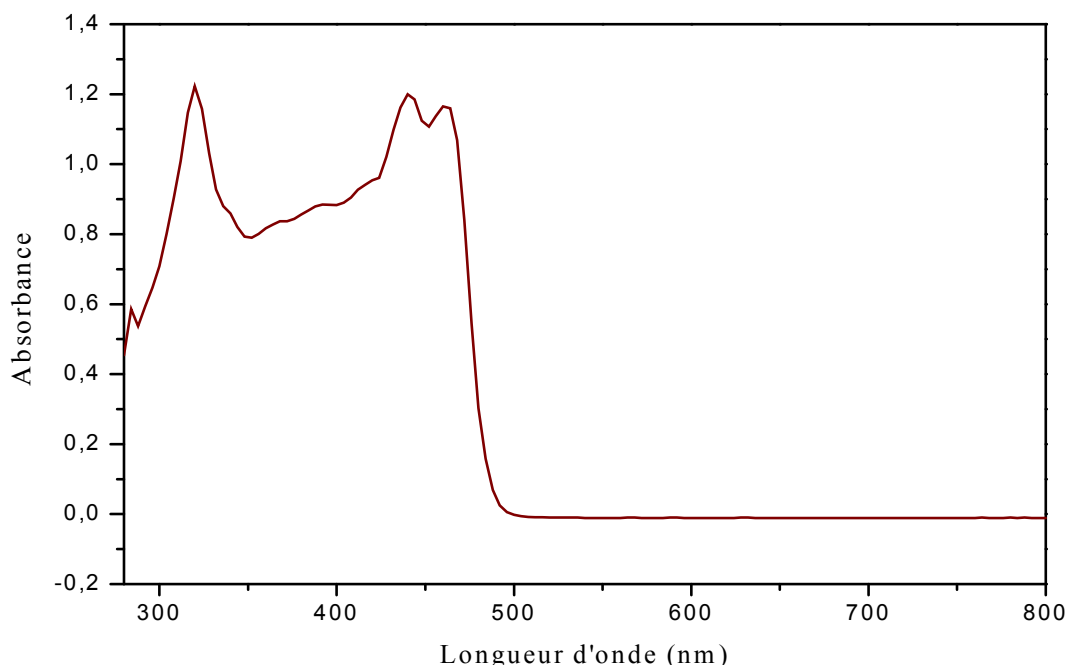
III.2.1.3.b. Spectroscopie UV-visible

Les spectres UV-visible ont été enregistrés dans une solution de DMSO en concentration 10^{-4} M (figure III.12)

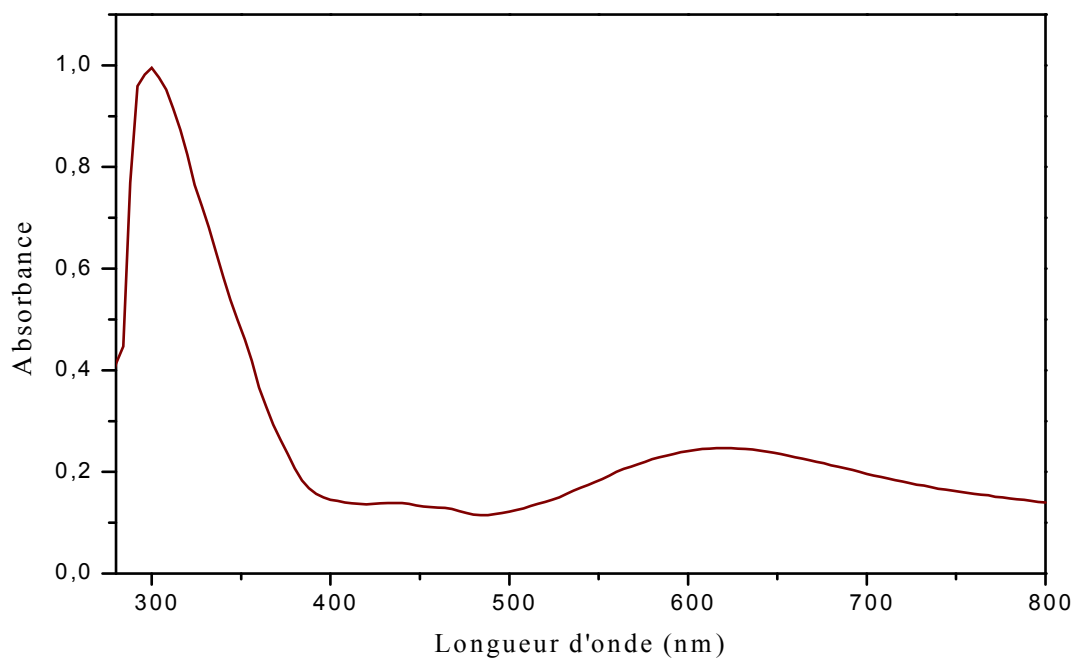
L'étude de la spectrophotométrie UV-visible du monomère a montré deux bandes d'absorption principales que l'on a attribué aux transitions $\pi \longrightarrow \pi^*$ de système aromatique ($\lambda_{\max} = 320$ nm) et la transition $n \longrightarrow \pi^*$ de groupe azométhine (C=N) à $\lambda_{\max} = 440$ nm, comme le montre la figure III.12.a.

Le spectre du polymère est enregistré à partir d'un film fin déposé sur l'électrode constituée d'une plaque de platine. Il présente deux bandes, la première à 300 nm correspondant à la transition $\pi \longrightarrow \pi^*$ de système aromatique et la deuxième à 604 nm de groupe azométhine, comme le montre la figure III.12.b

La comparaison entre le monomère et son polymère nous permet de déduire un déplacement remarquable des bandes d'absorption respectivement 440 nm et 604 nm de la transition $n \longrightarrow \pi^*$ en UV-visible (effet bathochrome) dû à l'augmentation de la conjugaison dans le polymère par rapport au monomère.



(a)

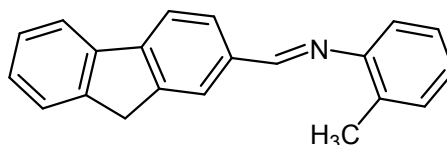


(b)

Figure III.12: Spectres UV-visible enregistré de : (a) monomère et (b) polymère.

III.2.2. Electropolymérisation du (9-H Fluorèn-2-méthylène)-o-tolyl-amine

Le deuxième monomère dérivé de l'o-toluidine étudié, le (9-H Fluorèn-2-méthylène)-o-tolyl-amine, a la structure suivante :



(9-H Fluorèn-2-méthylène)-o-tolyl-amine

III.2.2.1. Comportement électrochimique du monomère

III.2.2.1.a. Etude par voltamétrie cyclique

La figure III.13 présente le voltamogramme enregistré avec une concentration de 10^{-2} M en monomère (9-H Fluorèn-2-méthylène)-o-tolyl-amine dans LiClO_4 0,1M/ CH_3CN , contenant 20mM HClO_4 , après dégazage à l'argon pendant 10-15 minutes sur une électrode de platine, entre -0,1 et 1,3 V/ (Ag/Ag⁺), à une vitesse de balayage de 100 mV/s.

On observe lors du balayage de potentiel positif un pic très intense au voisinage de 1,3 V correspondant à l'oxydation du monomère en son radical cation. Les radicaux cations formés sont susceptibles de se coupler pour former des dimères du (9-H Fluorèn-2-méthylène)-o-tolyl-amine. Ce couplage est détecté dès le balayage retour par la présence de trois nouveaux pics cathodiques situés respectivement à 0,37/0,25 et 0,09 V/ (Ag/Ag⁺). Lors de balayages ultérieurs, on peut observer une augmentation des courants anodiques et cathodiques correspondant à la croissance d'un film électroactif sur l'électrode.

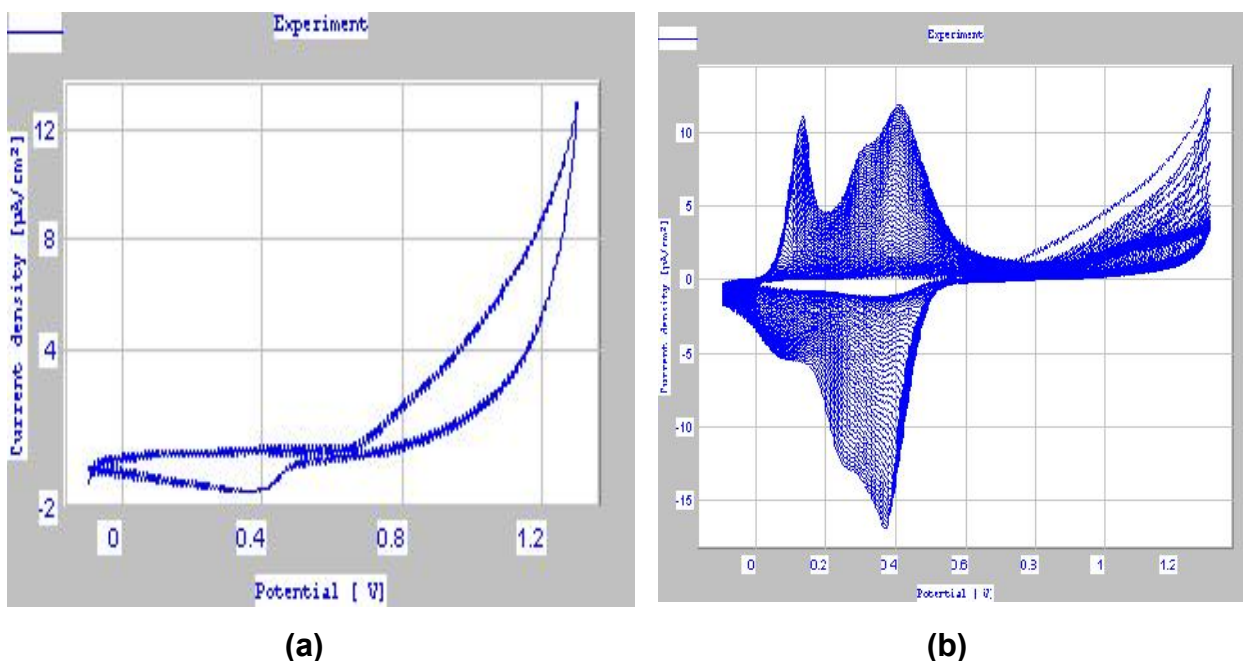


Figure III.13: Voltammogrammes d'oxydation du (9-H Fluorèn-2-méthylène)-o-tolyl-amine 10^{-2}M dans $\text{LiClO}_4/0.1\text{M}/20\text{mM HClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$; anode de Pt ; électrode de référence $\text{Ag}/0.1\text{M AgNO}_3$ dans CH_3CN ; 100mV/s ; balayage entre -0.1V et 1.3V

(a) 1 cycle (b) 50 cycles.

La caractérisation électrochimique de ce dépôt est représentée sur la figure III.14 après lavage et transfert de l'électrode de platine dans une deuxième cellule contenant une solution d'électrolyte-support sans le monomère. Cette solution doit être bien anhydre pour ne pas détruire le dépôt.

Le voltammogramme enregistré entre $-0,1$ et $0,6\text{V}$ présente trois systèmes redox, le premier I_{an} à $0,13\text{V}$. Ce pic est accompagné au balayage retour d'une faible vague de réduction I_{cat} vers 0.09V , le deuxième II_{an} et le troisième III_{an} également réversibles avec les vagues II_{cat} et III_{cat} , vers $0,3\text{V}$ et $0,42\text{V}$.

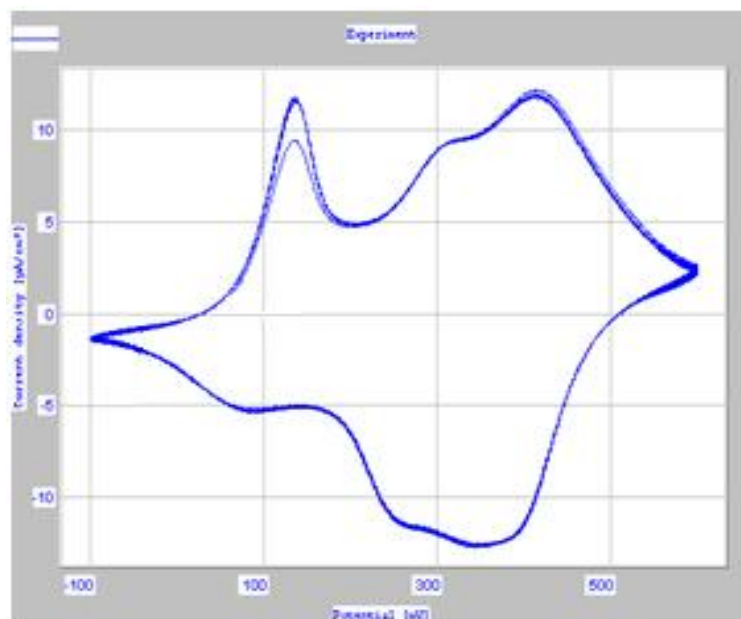
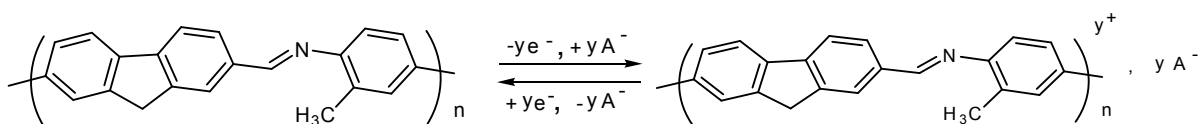


Figure III.14: Etude anodique du poly (9-H Fluorèn-2-méthylène)-o-tolyl-amine déposé sur Pt dans $\text{LiClO}_4 \cdot 0.1\text{M}/\text{CH}_3\text{CN}$; balayage entre -0.2V et 0.6V ; anode de Pt ; électrode de référence $\text{Ag}/\text{Ag}^+ \cdot 0.1\text{M Ag}/\text{CH}_3\text{CN}$; 100mV/s ; 2 cycles.

Ce système réversible correspond au dopage p du polymère (oxydé) représenté par la vague d'oxydation, c'est-à-dire à l'extraction d'électrons des chaînes polymères et à l'insertion d'anions le long de celles-ci pour préserver l'électroneutralité. Le polymère devient alors conducteur. On dit qu'il est dopé p.

La vague de réduction correspond au dédopage du polymère (neutre), c'est-à-dire à la réinjection des électrons dans les chaînes et au rejet dans l'électrolyte des anions insérés lors du dopage. Le polymère revient alors à son état neutre et isolant électronique comme le montre le schéma ci-dessous :



Avec n = degré de polymérisation ; y = taux de dopage du polymère.

Schéma III.2: Processus de dopage p du (9-H Fluorèn-2-méthylène)-o-tolyl-amine.

III.3. Calculs théoriques

Dans notre mémoire, nous avons effectué des calculs théoriques pour savoir et confirmer les sites de polymérisation pour nos monomères.

Le calcul des densités de spin de nos molécules a été réalisé dans le cadre de la DFT (Théorie de la Fonctionnelle de la Densité) c'est la méthode la plus récente dans le domaine de la chimie théorique, cette méthode recherche la densité électronique la plus exacte, plutôt qu'une fonction d'onde approché ce qui est le cas dans d'autre méthode.

Cette démarche de la DFT semble particulièrement avantageuse, la densité électronique (x, y, z) ne dépend que de 3 variable (4, si le spin est considéré) et peut être considérée comme une observable.

Des auteurs ont montré que toutes les propriétés et en particulier l'énergie de l'état fondamentale non dégénéré d'un système d'électrons, sont entièrement déterminées par la densité électronique de ce système. La dépendance de l'énergie par rapport à la densité n'est toute fois pas connue, mais la valeur exacte de la densité correspond au minimum de l'énergie du système : l'énergie est donc une fonctionnelle de la densité.

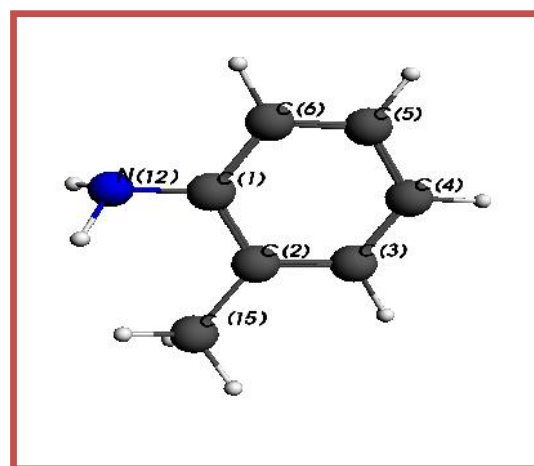
Aussi une optimisation de géométrie est faite sur chaque produit on utilisant une fonctionnelle B3LYP « fonctionnelle à trois paramètres combinant les fonctionnelles d'échange local, d'échange de Becke et d'échange de HF, avec les fonctionnelles de corrélation local (VWN) et corrigé du gradient de Lee,Yong ».

Ces calculs sont faites sur les radicaux cations dans l'état singulet. Le programme utilisé est le DMol3 (est un code mécanique de densité de quantum fonctionnel unique, précis, et fiable de la théorie (DFT) pour la recherche dans les produits chimiques et les industries pharmaceutiques. DMol3 permet de moduler la structure et l'énergies électronique dans les molécules, des solides, et des surfaces en utilisant la théorie fonctionnelle de densité (DFT). Cet outil donne la capacité d'étudier une large gamme des systèmes comprenant les molécules organiques et inorganiques, les cristaux moléculaires, les solides covalents.....Avec le DMol3, on peut prévoir la structure, les énergies de réaction, les barrières de réaction, les propriétés thermodynamique, et les spectres vibratoires.

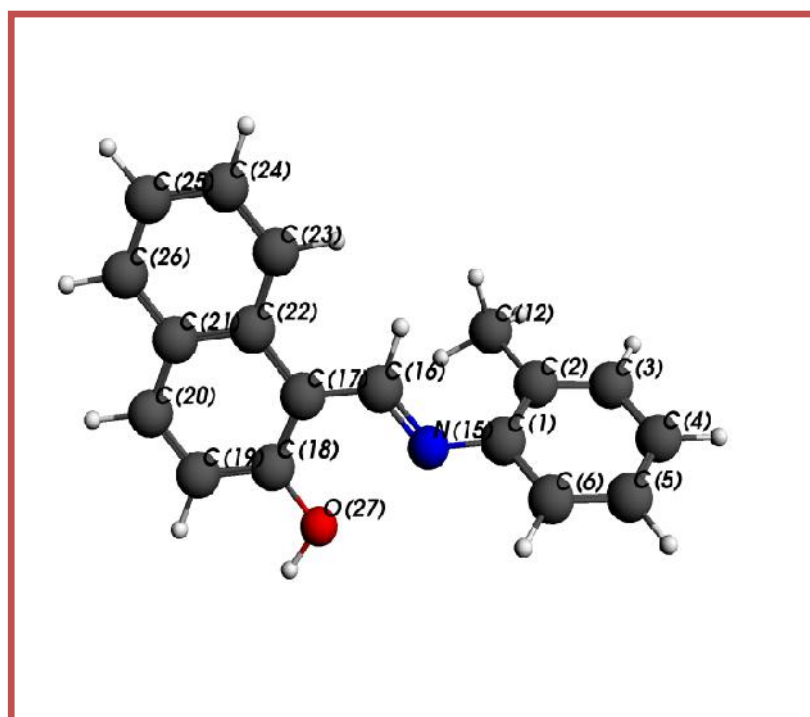
Les calculs des densités de charge obtenus lors de l'oxydation de l'o-toluidine ont montré que les positions 4 sur le phényle et 8 sur l'azote sont les sites de couplages les plus probables lors de la polymérisation anodique.

Ainsi, aussi pour les deux autres monomères, les densités de charge sont plus importantes au niveau des positions 4 et 20 pour le 1-(o-tolylimino-méthyle)-naphthalène-2-ol, 2 et 23 pour le (9-H Fluorèn-2-méthylène)-o-tolyl-amine (valeur en rouge).

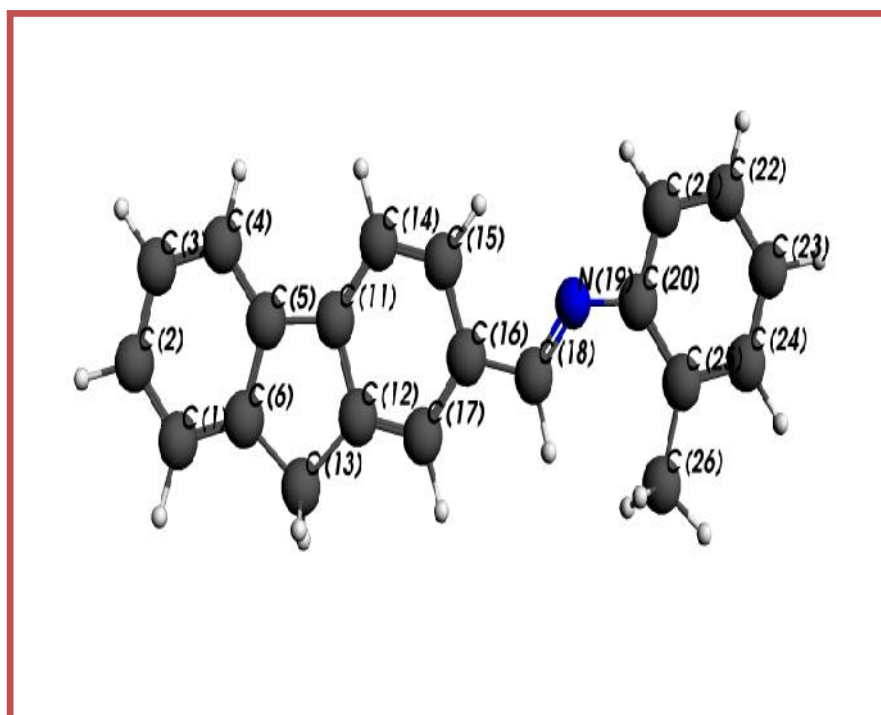
Atom	Charge	Spin
1 C	0.2141	0.1190
2 C	-0.0231	0.1901
3 C	-0.2518	-0.0619
4 C	-0.2494	0.3227
5 C	-0.2725	-0.0146
6 C	-0.2534	0.1241
7 H	0.3542	0.0144
8 H	0.3710	0.0005
9 H	0.3804	-0.0130
10 H	0.3772	-0.0011
11 H	0.3696	-0.0056
12 N	-0.7389	0.3436
13 H	0.4529	-0.0111
14 H	0.4612	-0.0109
15 C	-0.9068	-0.0088
16 H	0.3502	0.0132
17 H	0.3649	-0.0004



Atom	Charge	Spin			
1 C	0.1364	0.0178	19 C	-0.0459	-0.0012
2 C	-0.0286	0.0843	20 C	0.0483	0.1359
3 C	0.0712	-0.0174	21 C	-0.0057	-0.0120
4 C	0.0079	0.1087	22 C	0.0161	0.0231
5 C	0.0286	-0.0147	23 C	0.0661	0.0104
6 C	0.0376	0.0733	24 C	0.0270	0.0293
7 H	-0.0509	0.0018	25 C	-0.0001	0.0010
8 H	-0.0398	0.0006	26 C	0.0631	0.0297
9 H	-0.0327	-0.0028	27 O	-0.4990	0.0330
10 H	-0.0508	-0.0002	28 H	0.2613	-0.0001
11 H	-0.0190	-0.0028	29 H	-0.0446	0.0181
12 C	0.2282	-0.0023	30 H	-0.0416	-0.0008
13 H	-0.0432	0.0062	31 H	-0.0427	-0.0033
14 H	-0.1109	0.0035	32 H	-0.0543	-0.0003
15 N	-0.2398	0.2547	33 H	-0.0398	-0.0007
16 C	0.1592	0.1036	34 H	-0.0257	-0.0003
17 C	-0.0958	0.0420	35 H	-0.0447	-0.0014
18 C	0.4045	0.0832			



Atom	Charge	Spin			
1 C	-0.2963	-0.0217	21 C	-0.2067	0.0588
2 C	-0.2714	0.1269	22 C	-0.2916	-0.0115
3 C	-0.2779	-0.0047	23 C	-0.2635	0.1399
4 C	-0.2955	0.0473	24 C	-0.2611	-0.0211
5 C	0.0165	0.0466	25 C	-0.0338	0.0745
6 C	0.0097	0.0690	26 C	-0.8980	-0.0043
7 H	0.3517	-0.0051	27 H	0.3348	0.0050
8 H	0.3480	-0.0005	28 H	0.3348	0.0050
9 H	0.3368	-0.0023	29 H	0.3378	-0.0002
10 H	0.3397	0.0001	30 H	0.3811	-0.0004
11 C	0.0255	0.1034	31 H	0.3811	-0.0004
12 C	0.0171	0.0474	32 H	0.3411	-0.0012
13 C	-0.6324	-0.0074	33 H	0.3828	-0.0023
14 C	-0.2943	0.0123	34 H	0.3371	-0.0011
15 C	-0.2259	0.0361	35 H	0.2997	-0.0023
16 C	-0.0365	0.1232	36 H	0.3689	-0.0028
17 C	-0.2801	0.0062	37 H	0.3468	-0.0003
18 C	-0.0587	0.0251	38 H	0.3519	-0.0056
19 N	-0.4592	0.1000	39 H	0.3439	0.0000
20 C	0.0961	0.0684			



Conclusion

Au cours de ce travail, nous avons étudié la polymérisation électrochimique de l'o-toluidine et celles des deux composés azométhines qui en dérivent par condensation de l'amine avec l'un, la 2-hydroxy-naphtaldéhyde, l'autre la 2-fluorène carboxaldéhyde. La polymérisation est effectuée soit par voltamétrie cyclique sur microélectrode de platine en milieu LiClO_4 10^{-1}M / HClO_4 $20 \cdot 10^{-3}\text{M}$ / CH_3CN , soit à potentiel contrôlé fixe par chronocoulométrie sur électrode de platine de plus grande surface. Cette dernière méthode permet de récupérer une quantité du matériau polymère pour en faire sa caractérisation d'un point de vue spectroscopique et physico-chimique. Le polymère déposé sur l'électrode, visible à l'œil nu et étudié par voltamétrie cyclique, se présente comme un système rédox réversible, oxydable à un potentiel inférieur à celui du monomère. Ce système réversible correspond en oxydation au dopage positif du film déposé et en réduction à son dédopage.

L'électropolymérisation de l'o-toluidine, généralement étudiée en milieu aqueux acide, est dans ce travail réalisée en milieu organique, pour être dans les mêmes conditions que la polymérisation des azométhines. Ce monomère s'oxyde à 1.6 V par rapport à l'électrode de référence Ag/Ag^+ $0.1\text{M}/\text{CH}_3\text{CN}$; son polymère de couleur bleu foncé, présente deux pics d'oxydation à 0,15 V et 0,44 V et deux pics de réduction à 0.04 V et 0.35 V, montrant que selon le potentiel, le polymère se trouve sous deux états d'oxydation/réduction .

Le voltamogramme du 1-(o-tolylimino-méthyle)-naphthalèn-2-ol présente deux pics d'oxydation, l'un à 1V, l'autre à 1.6 V. Pour déposer le polymère sur l'électrode, il ne faut pas dépasser la valeur de 1 V. Le voltamogramme du polymère, entre -0.1 V entre 0.6 V, de couleur verte, est complexe ; il présente plusieurs pics réversibles, montrant que le matériau déposé passe par différentes formes.

Ajoutons que le voltamogramme du polymère du (9-H-fluorèn-3-méthylène)-o-tolyl-amine se présente comme le précédent, passant par différents états d'oxydation/réduction au cours du balayage en potentiel.

Concluons sur les perspectives de ce travail qui correspondent à la mesure de la conductivité des polymères, à l'utilisation des polymères d'azométhines comme

inhibiteurs de corrosion et également comme dispositifs électrochromes, ces polymères montrant un changement de couleur en fonction de leur degré d'oxydoréduction.

Nous avons réalisé les calculs théoriques des composés, les densités de spin, qui ont permis de confirmer les sites attendus de polymérisation.

Références bibliographiques

- [1]. V.V. Walatka, M.M. Labes, *Phys. Rev. Lett.*, **31**, 1139 (1973).
- [2]. Shirakawa, H.; Louis, E.J.; MacDiarmid, A.G.; Chiang, C.K; Heeger, A.J.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1977, (16), 578.
- [3]. Chiang, C.K; Fincher, C.R., Jr.; Park, Y. W.; Heeger, A.J.; Shirakawa, H.; Louis, E.J.; Gau, S.C.; MacDiarmid, Alan G. *Phys. Rev. Let.* 1977, 39(17), 1098.
- [4]. Wise, D.L.; Wnek, G.E.; Trantolo, D.J. ; Cooper, T.M.; Gresser, J.D.; Marcel Dekker, NY., 1997, 167.
- [5]. M. Armand; *Solid States Ionics*,9-10, 745 (1983).
- [6]. K.D. Kreuer ; S.J. Paddison ; E. Spohr ; M. Schuster ; *Chem. Rev.*, 104, 4637, (2004).
- [7]. J. BOST, M. PLASTIQUE, T. I; *Chimie. App.Tech. Ed doc. Paris 2nd* (1985).
- [8]. J. M. MARGOLIS; *Conductive polymers and plastics*, Chapman et Hall, New York, (1989).
- [9]. Y. Ito, H. Shirakawa, S. Ikeda, *J. Polym. Sci*, 13, 1943 (1975).
- [10]. Y. Ito, H. Shirakawa, S. Ikeda, *J. Polym. Chem, Ed.* 12, 11 (1974).
- [11]. J. H. Edwads, E.A. Zakhaova, V.M. Pichugina, T.P. Tolmacheva, *Anal. Chem*, 56, 1000 (1996).
- [12]. M. El Rhazi, *Thèse de Doctorat Université Paris VI*, (1992).
- [13]. Y. Wei, X. Tang, Y. Sun, and W. Focke, *J. Polym.Sci., Part A: Polym. Chem.* 27 (1989) 2385.
- [14]. S. Sadki, P. Schottland, N. Brodie, G. Sabouraud, *Chem.Soc.Rev.*, 29 (2000) 283.
- [15]. Oudet, C., *Polymère : Shtcture et Propriétés*, Ed. Masson, Pans, 1993, pp. 206-208.

- [16]. 13. Atkins, P., Physical Chemistry, W. H. Freeman and Company, New York, 1994, p. 501-505.
- [17]. Khanna, R. K.; Jiang, Y. M.; Srinivas, B.; Smithhart, C. B.; Wertz, D. L., *Chem. Mater.* 1993, 5, 1792.
- [18]. H. Letheby, XXIX.-On the production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline, *J. Chem. Soc.*, 15, (1862), 161.
- [19]. A. G. Green, A. E. Woodhead, Aniline-black and allied compounds. Part I, *J. Chem.Soc.*, (1910), 2388.
- [20]. M. Breitenbach, K.H. Heckner, *J. Electroanal. Chem.* 43 (1973) 267.
- [21]. G. Zotti, S. Catarin, N. Comisso, *J. Electroanal. Chem.* 239 (1988) 387.
- [22]. M. Takakubo, *Synth. Met.* 33 (1989) 19.
- [23]. Y. Wei, G.W. Jang, C.C. Chan, K.F. Hsueh, R. Hariharan, S.A. Patel, C.K. Whitecar, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 7716.
- [24]. Diaz A.F. et Bargon J.: Electrochemical Synthesis of Conducting Polymers. in (ed) : Skotheim T.A. Handbook of Conducting Polymers (Vol.1). New York, Marcel Dekker, Inc., 1986, pp. 89-115.
- [25]. Adamcova Z. et Dempirova L., Film-Forming Electropolymerization *Prog. Org. Coat.* (1989); 16 - pp. 295-320.
- [26]. P. Arnaud, *cours de chimie organique*, 15^{ème} Edition dunod, 1990.
- [27]. J. BESSON et J. GUITTON; «Manipulation d'Electrochimie». Edit. Masson. (1975).
- [28]. P. DELAHAY; *J. Am. Chem. Soc.* 75 (1953) 1953.
- [29]. R. NICHOLSON, I. SCHAIN; *J. Anal. Chem.* 36 (1964) 706.
- [30]. Bard, A.J., Faulkner, L.R., *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, 2nd ed., John Wiley and Sons, New York, 2001.
- [31]. R. M. Sil Verstein, G. C. Basler, T.C. Morill, *Identification spectrométrique de composés organique*, Editeur WILEY & SONS 1991.

- [32]. M. Chavanne, G.J. Beaudoin, A.Jullien, *Chimie Organique expérimentale*, Edition Modulo belin.
- [33]. Yue-Peng Cai, Cheng-Yong SU, A. Wuxu, Bei-Sheng Kang, YE- Xiang Tong, Han-Quin Liu et Sun Jie, *Polyhedron*, 20 (2001) 657-662.
- [34]. Y. Wei, R. Hariharan and S.A. Patel, *Macromolecules* 23 (1990) 758.
- [35]. M. Probst and R. Holze, *Macromol. Chem. Phys.* 198 (1997) 1499.
- [36]. M. Probst and R. Holze, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 100 (1996) 1286.
- [37]. M. Leclerc, J. Guay and L.H. Dao, *Macromolecules* 22 (1989) 649.
- [38]. A. Thyssen, A. Hockfeld, R. Kessel, A. Meyer and J.W. Shultze, *Synth. Met.* 29 (1989) 357.
- [39]. M.V. Kulkarni, A.K. Viswanath and U.P. Mulik, *Mater. Chem. Phys.* 89 (2005) 1.
- [40]. D. D. Borole, U. R. Kapadi, P. P. Kumbhar, D. G. Hundiwale, *Mater. Lett.*, 57, (2002)844.
- [41]. D. D. Borole, U. R. Kapadi, P. P. Mahulicaar, D. G. Hundiwale, *Mater. Lett.*, 57, (2003)3629.
- [42]. D. D. Borole, U. R. Kapadi, P. P. Kumbhar, D. G. Hundiwale, *Mater. Lett.*, 56, Issue 5, (2002)685.
- [43]. *Polymer-Plastics Technology and Engeneering*, D. D. Borole, U. R. Kapadi, P.P. Mahulikar, D.G. Hundiwale, 43 (2004) 41.
- [44]. D. D. Borole, U. R. Kapadi, P. P. Mahulikar, D. G. Hundiwale, *Mater. Lett.*, 60, (2006)2447.
- [45]. D. D. Borole, U. R. Kapadi, P. P. Mahulicaar, D. G. Hundiwale, *J. Appl. Polym. Sci*, 94 (2004) 1887.
- [46]. P ; Savitha, D. N. Sathyanarayana, *Synth. Met.* 145 (2004) 113.
- [47]. S. Bilal, R. Holze, *J. Electroanal. Chem.*, 592 (2006) 1.
- [48]. G. Bereket, E. Hür, Y. Sahin, *Prog. Org. Coat.* 54 (2005) 63.
- [49]. G. Bereket, E. Hür, Y. Sahin, *Appl. Surf. Sci.*, 252 (2005) 1233.

- [50]. R.J. Mortimer, *J. Mater. Chem.* 5 (1995) 969.
- [51]. M. Leclerc, J. Guay and L.H. Dao, *J. Electroanal. Chem.* 251 (1988) 21.
- [52]. A.G. Green and A.E. Woodhead, *J. Chem. Soc. Trans.* 97 (1910) 2388.
- [53]. U. König and J.W. Schultze, *J. Electroanal. Chem.* 242 (1988) 243.
- [54]. D.E. Stilwell and S.M. Park, *J. Electrochem. Soc.* 135 (1988) 2254.
- [55]. A.G. MacDiarmid, J.C. Chiang, A.F. Richter and A.J. Epstein, *Synth. Met.* 18 (1987) 285.
- [56]. D. Wei, T. Lindfors, C. Kvarnström, L. Kronberg, R. Sjöholm and A. Ivaska, *J. Electroanal. Chem.* 575 (2005) 19.
- [57]. C.Barbero, J.J.Silber, L. Sereno, *J. Electroanal. Chem.* 263 (1989) 333.
- [58]. J. Tang, X. Jing, B. Wang and F. Wang, *Synth. Met.* 24 (1988) 231.
- [59]. Z. Ping, H. Neugebauer and A. Neckel, *Electrochim. Acta* 41 (1996) 767.
- [60]. N.S. Sariciftci, H. Kuzmany, H. Neugebauer and A. Neckel, *J. Chem. Phys.* 92 (1990) 4530.
- [61]. D. Shan and S. Mu, *Synth. Met.* 126 (2002) 225.
- [62]. T.C. Wen, L.M. Huang and A. Gopalan, *Synth. Met.* 123 (2001) 451.
- [63]. T. Jeevananda, Siddaramaiah, S. Seetharamu, S. Saravanan and L. D'Souza, *Synth. Met.* 140 (2004) 247.
- [64]. R. Murugesan and E. Subramanian, *Mater. Chem. Phys.* 80 (2003) 731.
- [65]. M.V. Kulkarni, A.K. Viswanath and U.P. Mulik, *Mater. Chem. Phys.* 89 (2005) 1.
- [66]. M. Probst and R. Holze, *Macromol. Chem. Phys.* 198 (1997) 1499.
- [67]. M. Probst and R. Holze, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 100 (1996) 1286.
- [68]. J.S. Cho, S. Sato, S. Takeoka and E. Tsuchida, *Macromolecules* 34 (2001) 2751.

- [69]. A. Pron and P. Rannou, "Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors," *Progress in Polymer Science*, vol. 27, no. 1, pp. 135–190, 2002.
- [70]. R. Adams, R.E. Bullock, W.C. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, 45 (1923) 521.
- [71]. M. Grigoras, C.O. Catanescu, *J. Macromol. Sci. Part C Polym. Rev.*, C44(2) (2004) 1.
- [72]. C.J. Yang, S. A. Jenekhe, *Chem. Mater.*, 3 (1991) 878.
- [73]. C.J. Yang, S.A. Jenekhe, H. Vanherzeele, *J.S. Meth, Chem. Mater.*,3 (1991) 985.
- [74]. C.J. Yang, S.A. Jenekhe, *Chem. Mater.*, 3 (1994) 196.
- [75]. C.J. Yang, S.A. Jenekhe, *Macromolecules*, 28 (1995) 1180.
- [76]. S. A. P. Guarin, W. G. Skene, *Mater. Lett.*, 61 (2007) 5102.
- [77]. D. Tsang, M. Bourgeaux, W. G. Skene, *J. Photochem. Photobiol. A*, 192 (2007) 122.

Résumé

Le travail présenté dans ce mémoire apporte une contribution à la synthèse de polymères organiques conducteurs par voie électrochimique. L'électropolymérisation sur anode est facile à contrôler et donne de meilleurs résultats que d'autres méthodes chimiques.

La polyaniline est un polymère conducteur aux potentialités indéniables dans le domaine de la micro-électronique. Elle allie la légèreté, le faible coût et la modularité des polymères avec les propriétés de conduction électrique des métaux.

Pour notre part, nous avons réalisé l'étude en milieu LiClO_4 0.1M/ HClO_4 20mM/ CH_3CN , sur électrode de platine, de l'électropolymérisation oxydative de l'o-toluidine (ou 2-méthyl-aniline) et de deux azométhines dérivant de la condensation de l'amine avec un aldéhyde.

Les résultats obtenus montrent que l'o-toluidine et le 1-(o-tolylimino-méthyle)-naphthalèn-2-ol et le (9-H-Fluorèn-2-méthylène)-o-tolyl-amine polymérisent en milieu non aqueux et présentent un dopage positif en oxydation.

Abstract

This work is a contribution to electrochemical synthesis of organic conducting polymers. The anodic electropolymerization is an easily controlled technique and gives better results than other organic methods.

PANI is a conducting polymer with great potentialities in microelectronic applications because of its lightness, its low cost, its properties of metallic electric conduction.

We have carry out the study in LiClO_4 0.1M/ HClO_4 20mM/ CH_3CN medium on platinum electrode, the oxidative electropolymerization of o-tolidine and two azomethine compounds synthesized from condensation of the amine with an aldehyde.

The obtained results show that o-toluidine and azomethine compounds, 1-(o-tolylimino-méthyle)-naphthalèn-2-ol and (9-H-Fluorèn-2-méthylène)-o-tolyl-amine polymerize in no aqueous medium and present a positive doping.

ملخص

لقد قمنا من خلال العمل باصطناع البوليميرات العضوية الناقلة بالطريقة الالكتروكيميائية. الالكتروتعددية على الانود تعتبر من أسهل و انجح الطرق المستعملة في الكيمياء.

البولي أنلين هو من البوليميرات الموصلة و هو مادة نستطيع استعمالها في مجال الالكترونييات الدقيقة، فهو يجمع بين نمطية البوليميرات وخصائص التوصيلية الكهربائية للمعادن مع خفة الوزن و انخفاض كلفة إنتاجها.

من اجل هذا قمنا بدراسة الأكسدة التعددية الأنودية لبعض المونيميرات مثل 2-ميثيل-انلين على قطب من البلاتين في وسط عضوي ومركبين من الازوميثين المحضرة انطلاقا من تكاثف امين و الذهب.

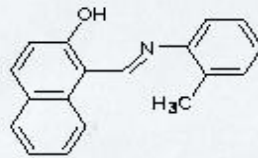
النتائج التي تحصلنا عليها تثبت ان 2-ميثيل-انلين، و 1-(اورتو-توليل امينو—ميثيل)-نفتالين-2-اول، و(9-فليوران-2-ميثيلان)-اورتو-توليل-امين لهم خاصية التعدد والحقن الموجب في الاكسدة.

Annexes

Spectre proton :ECH: LBKAN01

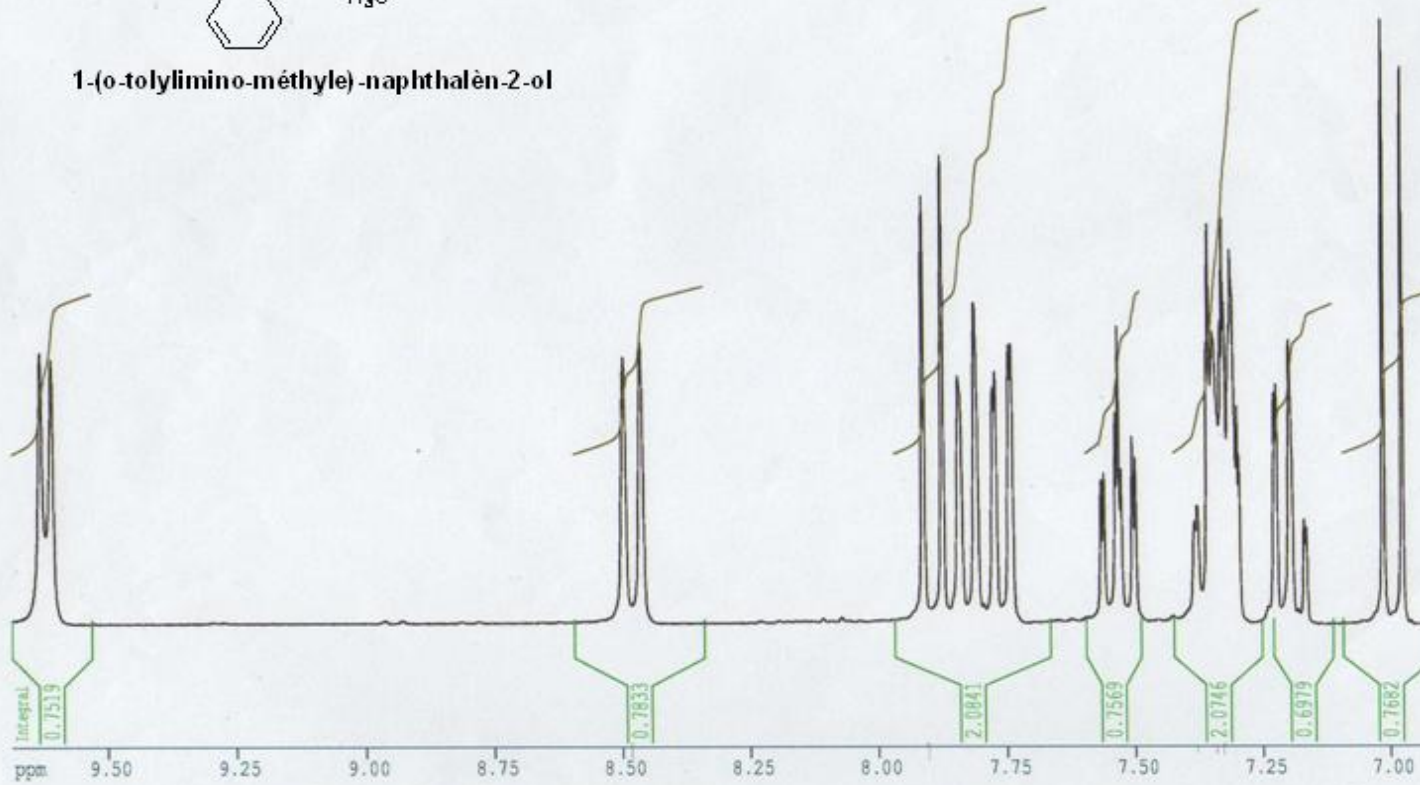
2409.95
2403.47

2125.02
2116.75



1-(o-tolylimino-méthyle)-naphthalèn-2-ol

1976.84
1969.63
1961.70
1953.57
1944.88
1943.61
1936.94
1935.69
1892.24
1890.82
1885.25
1883.82
1882.39
1876.83
1875.38
1875.26
1844.87
1840.42
1839.48
1837.36
1836.79
1833.57
1832.56
1831.65
1829.14
1828.45
1827.82
1825.70
1824.66
1807.58
1806.46
1800.11
1754.21
1744.99

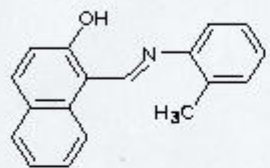


Current Data Parameters
NAME lbkan01
EXNO 1
FNO20 1

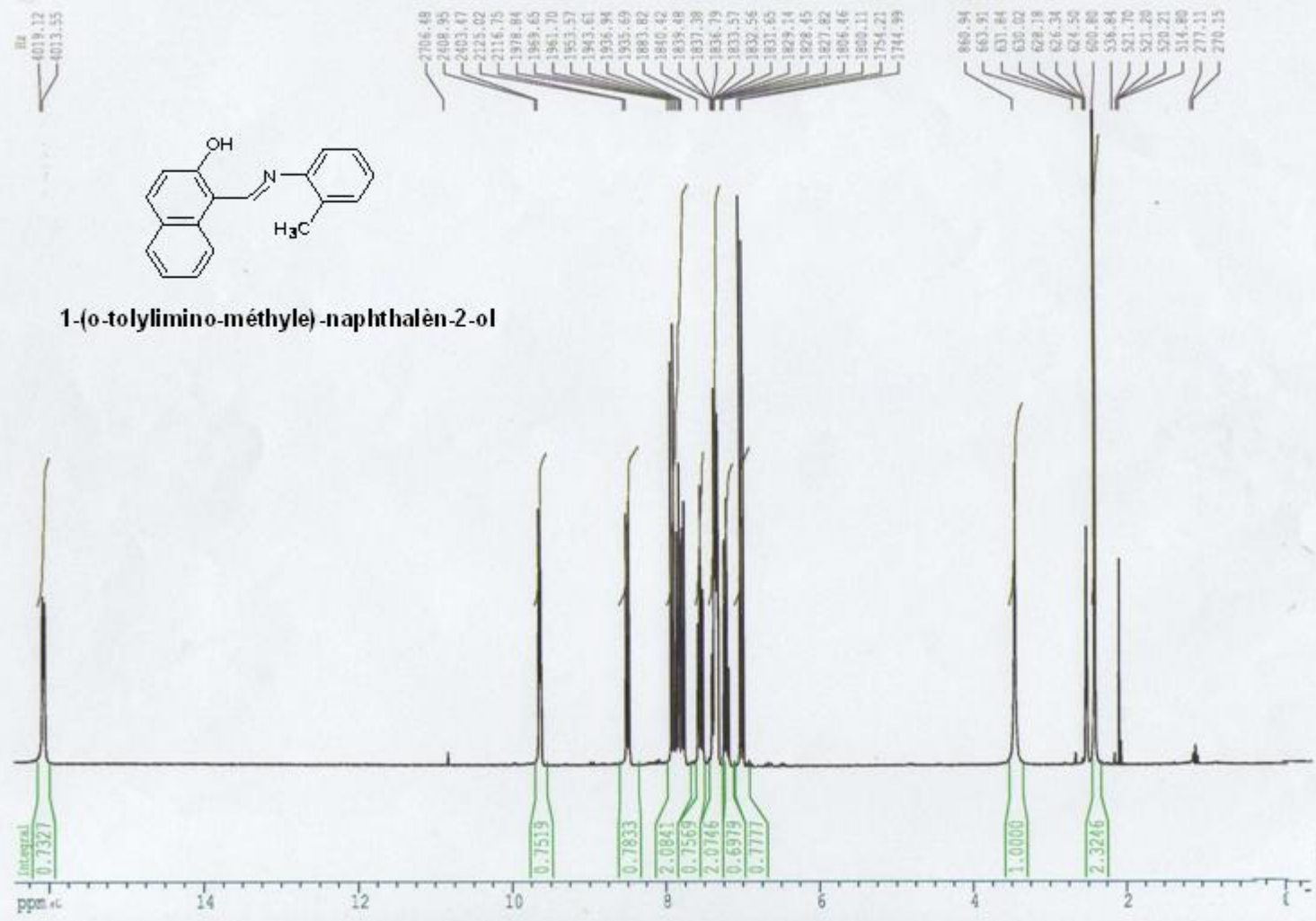
F2 - Acquisition Parameters
Date 200001
Time 15:28
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm QNP 1H
PULPROG zg30
TD 32768
SOLVENT dmso
NS 64
DS 2
SWH 5520.287 Hz
FIDRES 0.168464 Hz
AQ 2.9480116 sec
RG 60.5
SQ 80.375 uvert
UC 129.39 uvert
TE 300.0 K
SI 1.0000000 sec
F1 32.00 uvert
SF 250.1305000 MHz
NUC1 13
SFC1 18
PC1 -6.00 dB

F2 - Processing parameters
SI 32768
SF 250.1305000 MHz
WDW no
SSB 0
LA 0.05 Hz
GB 0
PC 2.00

1D NMR plot parameters
CX 23.40 cm
F1 9.887 ppm
F2 2421.93 Hz
F3 1.1004 ppm
F4 1323.40 Hz
F5 0.12090 ppm/cm
SFO 30.24007 Hz/cm



1-(o-tolylimino-méthyle)-naphthalèn-2-ol



Current Data Parameters
 NAME: lbnad1
 IONS: 1
 PROCNO: 1

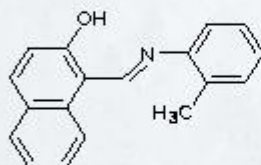
F2 - Acquisition Parameters
 Date_: 200001
 Time: 15.28
 INSTRUM: spect
 PROBNM: 1.m.cmp.18
 PULPROG: zg30
 TD: 32768
 ACQVERB: dmw
 NS: 64
 DS: 2
 SFO: 5120.287 Hz
 FIDRES: 0.148466 Hz
 AQ: 2.9489114 sec
 RG: 90.5
 SW: 90.575 sec
 DE: 129.35 sec
 TE: 300.0 K
 SI: 1.0000000 sec
 FI: 12.00 sec
 SC: 129.35 sec
 SFO2: 250.1302512 MHz
 NUC1: 1H
 P1: -6.00 dB

F2 - Processing parameters
 SI: 32768
 SF: 250.1302512 MHz
 NMR: no
 GB: 0
 LB: 0.00 Hz
 GB: 0
 PC: 2.00

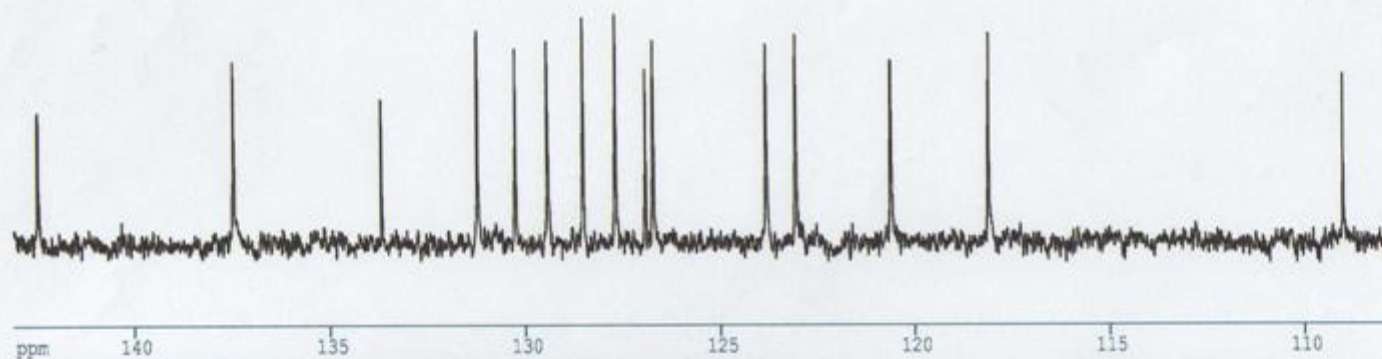
1D NMR plot parameters
 CX: 12070 cm
 F1: 14.437 ppm
 F2: 4111.34 Hz
 F3: -0.363 ppm
 F4: -90.88 Hz
 FWHM: 0.73044 ppm/cm
 GBW: 182.70524 Hz/cm

Spectre Carbone:13ECH:LBKAN01

Dept De Chimie
Labo De RMN Constantine



1-(o-tolylimino-méthyle)-naphthalèn-2-ol



Current Data Parameters
NAME lbkan01
EXPNO 2
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date 500000
Time 15.44
INSTRM spect
PROBHD 5 mm QNP 1H
PULPROG zgpg30
TD 65536
SOLVENT CDCl3
NS 110
DS 2
SWH 16339.869 Hz
FIDRES 0.149327 Hz
AQ 2.0054517 sec
RG 11585.2
SM 30.600 usec
DE 43.71 usec
TE 300.0 K
d11 0.030000 sec
P112 13.00 dB
CPOPRG2 waltz16
PCPD2 100.00 usec
SFO2 250.1315008 MHz
NUC2 1H
PZ2 120.00 dB
D1 1.0000000 sec
P1 7.00 usec
DE 43.71 usec
SFO1 62.9027614 MHz
NUC1 13C
P11 -6.00 dB

F2 - Processing parameters
SI 65536
SF 62.8952412 MHz
WDW EM
SSB 0
LA 1.00 Hz
GB 0
PC 1.00

ID NMR plot parameters
CX 22.00 cm
F1P 143.086 ppm
F1 8999.44 Hz
F2P 107.740 ppm
F2 4776.33 Hz
FOMCM 1.60645 ppm/cm
NSCM 101.05054 Hz/cm

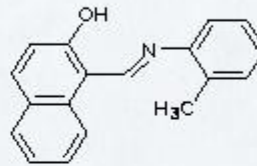
Spectre Carbone:13ECH:LBKAN01

Dept De Chimie
Labo De RMN Constartine

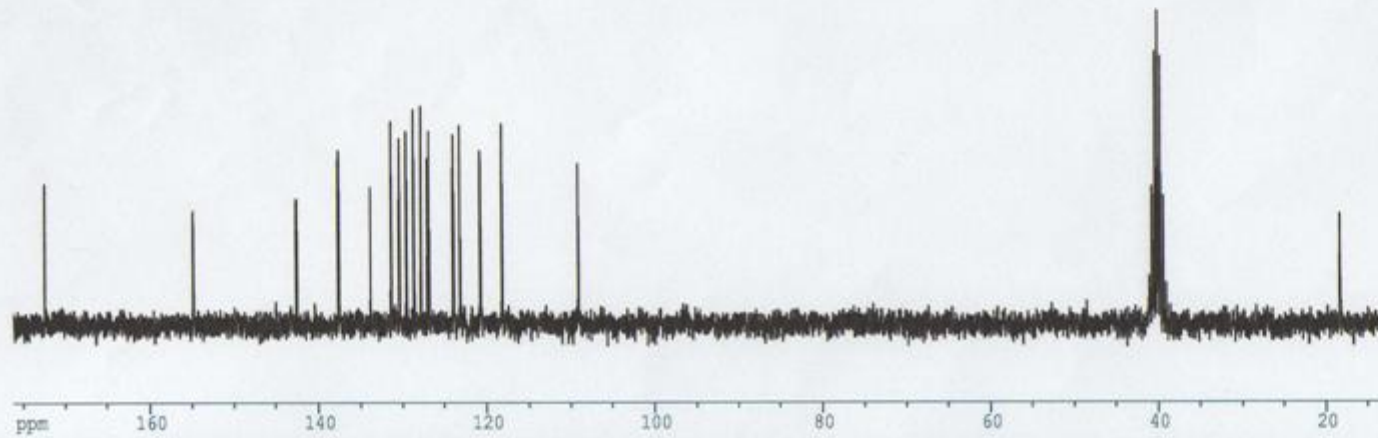
ppm
172.370
154.700
142.461
137.464
133.676
131.211
130.247
129.418
128.565
127.676
126.912
126.709
123.868
123.048
120.604
118.093
108.950

40.942
40.608
40.274
39.940
39.607
39.272
38.934

18.215



1-(o-tolylimino-méthyle)-naphthalèn-2-ol

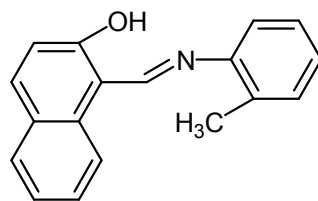
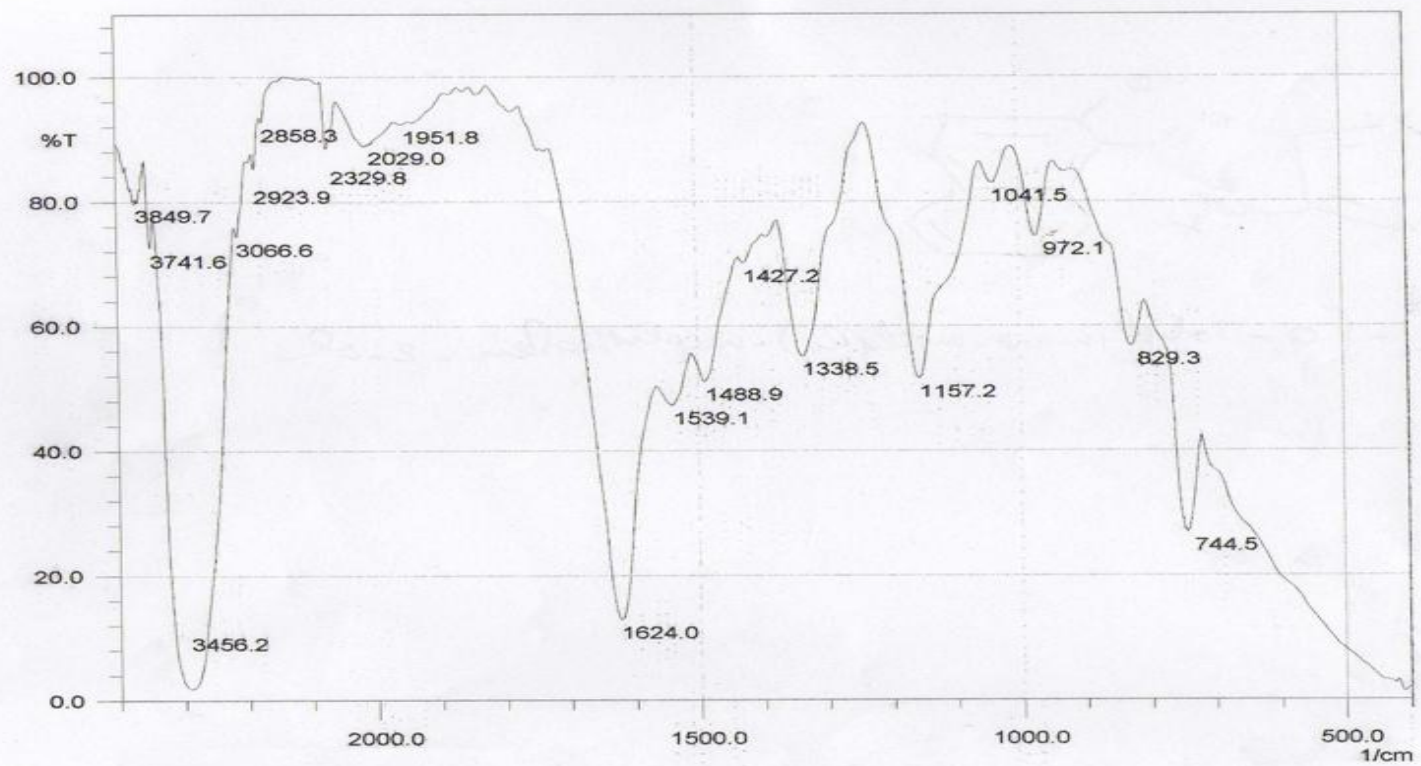


Current Data Parameters
NAME LBKAN01
EXPNO 2
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 500000
Time 15.44
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm QNP 1H
PULPROG zgpg30
TD 65536
SOLVENT dmso
NS 110
DS 2
SWH 14339.869 Hz
FIDRES 0.249327 Hz
AQ 2.0054517 sec
RG 11585.2
OW 30.400 usec
DE 43.71 usec
TE 300.0 K
H1 0.0300000 sec
PC12 11.00 dB
CPO1RG2 waltz16
PCPD2 100.00 usec
SFO2 250.1315009 MHz
NUC2 1H
PL2 120.00 dB
O1 1.0000000 sec
P1 7.00 usec
DC 43.71 usec
SFO1 42.9027414 MHz
NUC1 13C
PL1 -6.00 dB

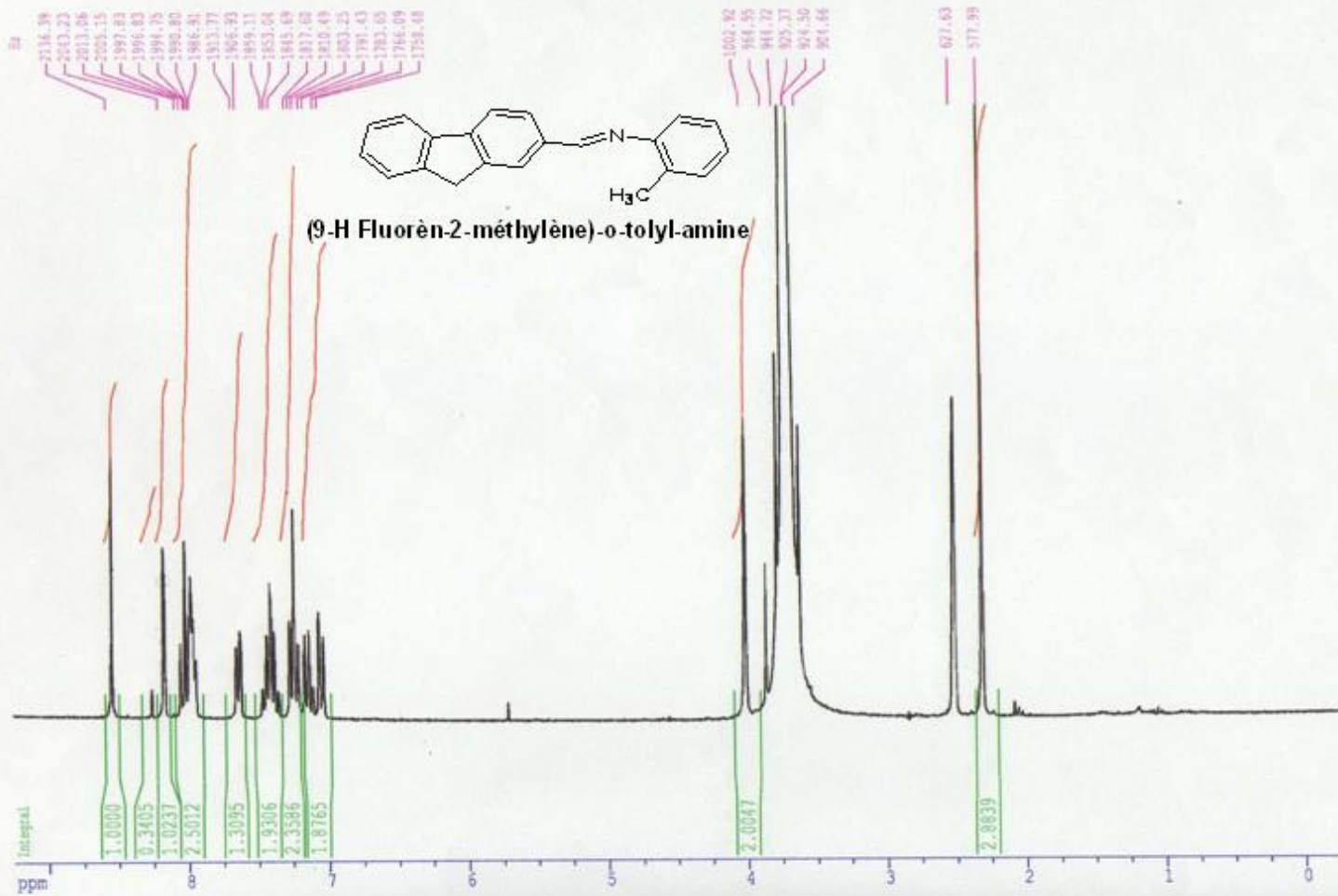
F2 - Processing parameters
SI 65536
SF 42.8952412 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 1.00 Hz
GB 0
PC 1.00

1D NMR plot parameters
CX 22.00 cm
F1P 174.097 ppm
F1 11076.68 Hz
F2P 12.122 ppm
F2 762.40 Hz
FREQM 7.45344 ppm/cm
SFCM 448.78604 Hz/cm



1-(o-tolylimino-méthyle)-naphthalèn-2-ol

Spectre proton :ECH: LBKATFR



Current Data Parameters

NAME	lbkaftr
EXNO	1
PROCNO	1

F2 - Acquisition Parameters

Date_	200505
Time	16.40
INSTRUM	spect
PROBHD	5 mm QNP 1H
PULPROG	zgpg30
TD	32768
AQ	4.00000000 sec
RG	64
SM	90.1375 usec
SC	129.38 usec
SR	300.0 K
SI	1.00000000 sec
FS	12.00 usec
DC	129.38 usec
NUC1	253.1327512 MHz
NUC2	1H
NUC3	-4.00 dB

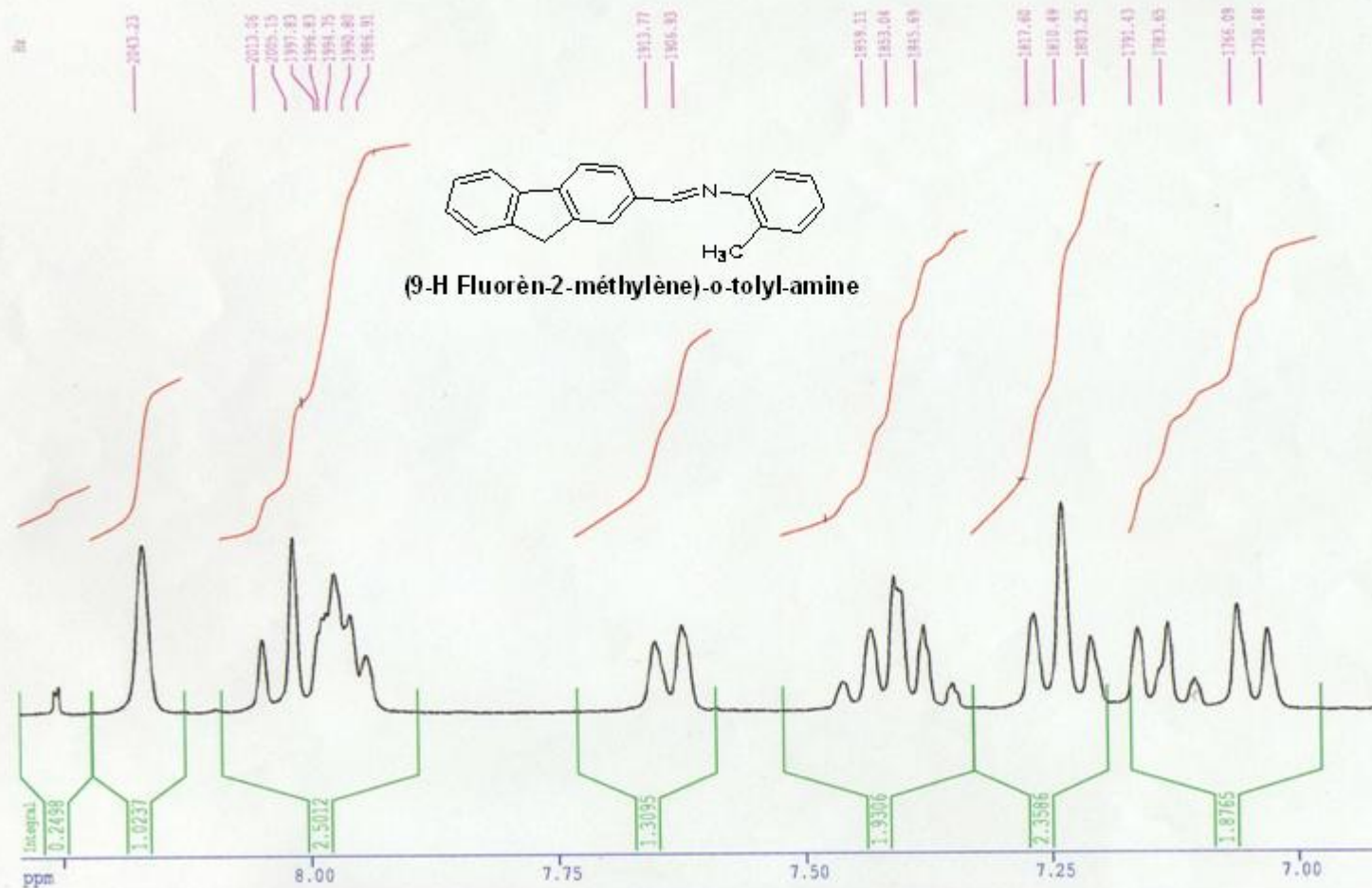
F2 - Processing parameters

SI	32768
SF	253.1300000 MHz
WDW	EM
SSB	0
LA	0.00 Hz
GB	0
PC	2.00

1D NMR plot parameters

CH	21.00 m
F1P	9.245 ppm
F1	2312.34 Hz
F2P	-6.262 ppm
F2	-43.51 Hz
FREQZ	0.41332 ppm/m
RGZ	101.0889 Hz/m

Spectre proton :ECH: LBKATFR



Current Data Parameters

NAME	184417
EXPNO	1
F2ACQ0	1

F2 - Acquisition Parameters

Date_	200505
Time	10.40
INSTRUM	spect
PROBHD	5 mm QNP 1H
PULPROG	zgpg30
TD	32768
AQ	0.960
RG	128
SD	2
SR0	5120.287 Hz
F2DRG0	8.148854 Hz
AQ	2.5488114 sec
RG	64
SR	80.175 umsec
SE	129.38 umsec
TE	300.0 K
SI	1.00000000 sec
F1	12.00 umsec
SE	129.35 umsec
RF01	253.1322512 MHz
NUC1	1H
PC1	-4.00 dB

F2 - Processing parameters

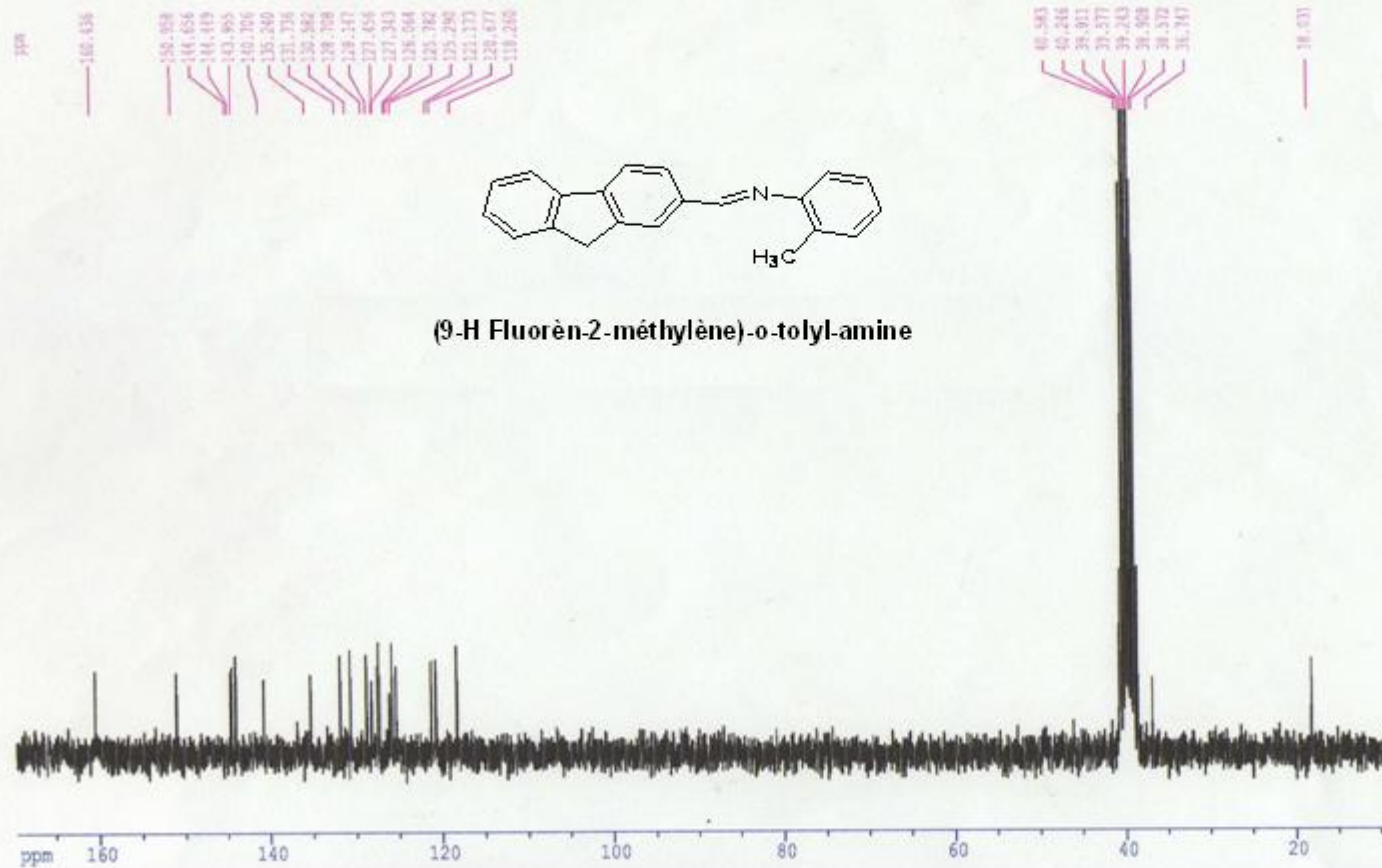
SI	32768
SP	253.1300000 MHz
WDW	EM
SSB	0
LB	0.00 Hz
GB	0
PC	2.00

3D NMR plot parameters

CS	33.00 cm
F1P	8.294 ppm
F2P	2674.11 Hz
F3P	8.314 ppm
F4P	1129.25 Hz
PPHM	0.05595 ppm/cm
ISCM	15.00413 Hz/cm

Spectre Carbone:13ECH:LBKATFR

Dept De Chimie
Labo De RMN Constantine



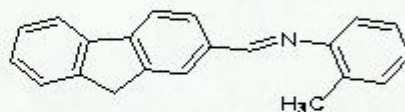
Current Data Parameters
NAME lbkatfr
EXPO 2
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 500000
Time 11.53
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm QNP 1H
PULPROG zgpg30
TD 65536
SOLVENT dmsc
NS 1000
DS 2
SWH 16319.869 Hz
FIDRES 0.149327 Hz
AQ 2.0054517 sec
RG 5195.0
DM 30.600 usec
DE 43.71 usec
TE 300.0 K
dE1 0.000000 sec
FL13 13.00 dB
CPSPRG2 waltz16
PCPD2 100.00 usec
SFO1 250.1315008 MHz
NUC2 13
PL2 120.00 dB
G1 1.00000000 sec
P1 7.00 usec
DE 43.71 usec
SFO1 62.9027614 MHz
NUC1 13C
PL1 -6.00 dB

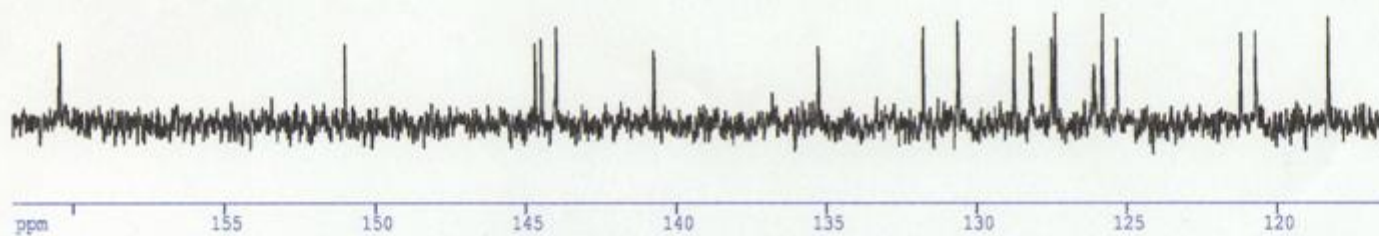
F2 - Processing parameters
SI 65536
SF 62.8952412 MHz
MW EM
SSB 0
LB 1.00 Hz
GB 0
PC 1.00

1D NMR plot parameters
CX 22.50 cm
F1P 165.583 ppm
F1 18665.96 Hz
F2P 8.740 ppm
F2 549.12 Hz
FREQM 7.31103 ppm/cm
SFO1 62.8952412 MHz

Spectre Carbone:13ECH:LBKATFR

Dept De Chimie
Labo De RMN Constantine

(9-H Fluorèn-2-méthylène)-o-tolyl-amine

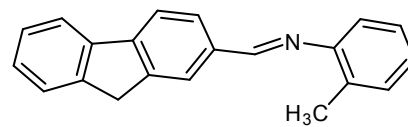
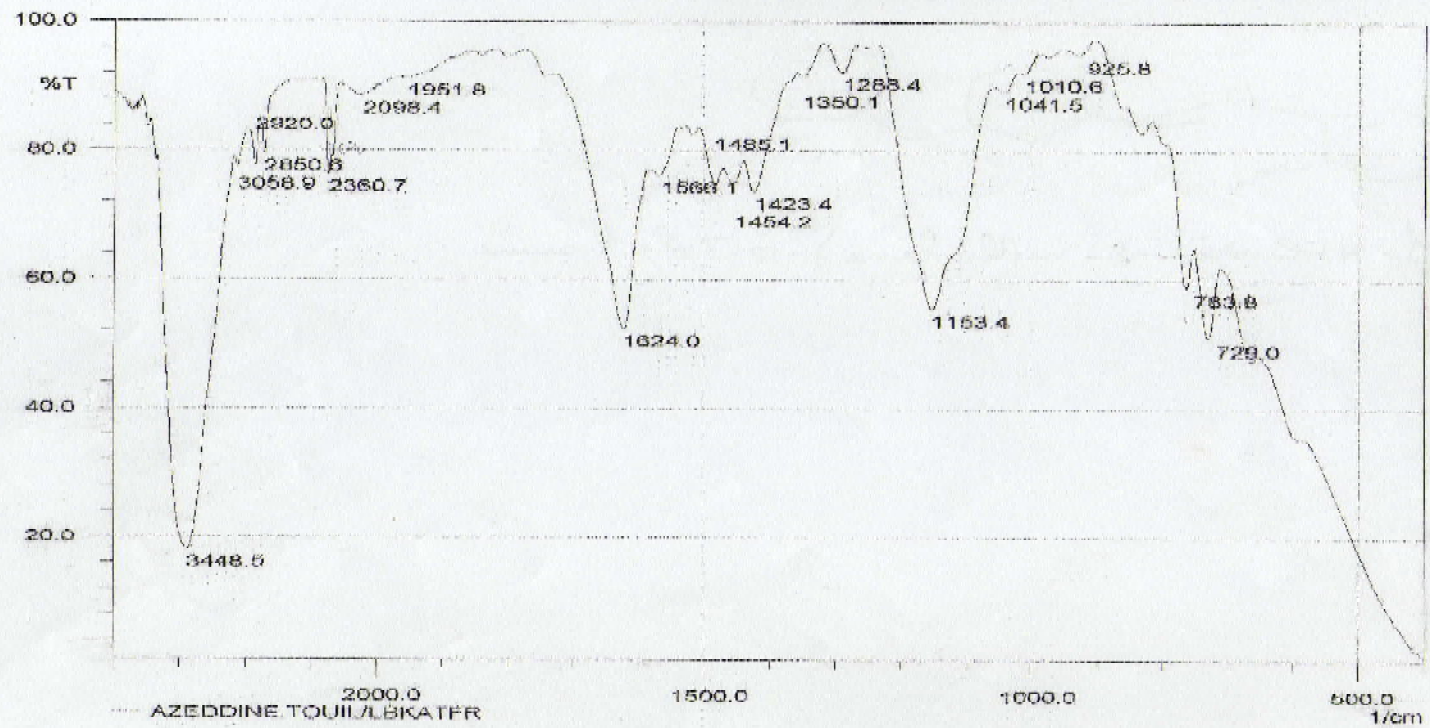


Current Data Parameters
NAME LBKATFR
EXPNO 2
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 500000
Time_ 11.53
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm QNP 1H
PULPROG zgpg30
TD 65536
SOLVENT dmsc
NS 1000
DS 2
SWH 14339.869 Hz
FIDRES 0.249327 Hz
AQ 2.9054517 sec
RG 9195.2
SM 30.600 usec
DE 43.71 usec
TE 300.0 K
dL1 0.000000 sec
FL12 13.00 dB
CPOPRG2 waltz16
PCPD2 100.00 usec
SFO2 150.1315008 MHz
NUC2 13
PL2 120.00 dB
D1 1.00000000 sec
P1 7.00 usec
DE 43.71 usec
SFO1 62.9027614 MHz
NUC1 13C
PL1 -6.00 dB

F2 - Processing parameters
SI 65536
SF 62.8952412 MHz
MVM DS
SGB 0
LA 1.00 Hz
GB 0
PC 1.00

1D NMR plot parameters
CF 22.00 cm
F1P 141.991 ppm
F1 10180.49 Hz
F2P 136.177 ppm
F2 7306.99 Hz
FREQM 2.08247 ppm/cm
NUCM 130.97719 Hz/cm



(9-H-Fluorèn-2-méthylène)-o-tolyl-amine