

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

Université de Mohamed El-Bachir El-Ibrahimi - Bordj Bou Arreridj

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département Génie de l'Environnement

Mémoire

Présenté pour obtenir

LE DIPLOME DE MASTER

FILIÈRE : Génie des Procédés

Spécialité : Gestion Des Changements Environnementaux en Méditerrané

Par

➤ **Dounia BENTABET**

Intitulé

***Activité Catalytique Des Complexes-Base De Schiff D'oxovanadium et de
Cuivre : Synthèse, Caractérisation et Etude Électrochimique***

Soutenu le : 19/09/2022

Devant le Jury composé de :

<i>Nom & Prénom</i>	<i>Grade</i>	<i>Qualité</i>	<i>Etablissement</i>
<i>M.Ahmed BAHLOUL</i>	<i>Prof</i>	<i>Président</i>	<i>Univ-BBA</i>
<i>M^{me}.Moufida MERZOUGUI</i>	<i>MCB</i>	<i>Encadreur</i>	<i>Univ-BBA</i>
<i>M. Salah BAHAH</i>	<i>MCD</i>	<i>Examineur</i>	<i>Univ-BBA</i>

Année Universitaire 2021/2022

Remerciements

Je remercie *Dieu* tout puissant de m'avoir donné la santé et la volonté d'entamer et de terminer ce message.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance au Dr **MOUFIDA MERZOUGUI**, pour avoir accepté de m'encadrer dans ce travail. Je la remercie pour sa patience, son soutien et ses encouragements tout au long de ce travail.

Les travaux reportés dans ce mémoire ont été effectués au laboratoire d'électrochimie, d'Ingénierie Moléculaire et de Catalyse Redox (**LEIMMCR**), de la Faculté de technologie de Université Ferhat Abbas de Sétif. Alors, j'aimerais remercier le professeur **KAMEL OUARI** directeur du **LEIMMCR**, pour son accueil dans son laboratoire.

Je remercie sincèrement les membres du jury, monsieur **BAHLOUL** et **BAHAH** d'avoir accepté de lire et de juger ce travail.

Je ne saurais oublier de remercier les membres du Laboratoire **LEIMCR** pour leurs sympathie, ce qui m'a permis de réaliser ce travail dans une ambiance agréable.

Ce travail est le fruit d'efforts depuis de nombreuses années au niveau de la Faculté des Sciences et de la Technologie de l'université de Mohamed El-Bachir El-Ibrahimi de Bordj Bou Arreridj, mes sincères remerciements vont à tous enseignants et administrateurs pour leurs efforts et les moyens scientifiques qu'ils ont mis à notre disposition pour une meilleure formation professionnelle.

Toutes personnes ayant apporté une aide lors de la réalisation de mon travail, trouvent ici l'expression de mes sentiments les plus fidèles.





Dédicace

La vie n'est qu'un éclair, et un jour de réussite et un jour très chère.

Je dédie ce modeste travail à:

MA MÈRE, la lumière de ma vie, la source de mes efforts. Tu représentes pour moi le symbole de la femme forte et courageuse, tu as fait plus qu'une mère puis se faire pour que ses enfants suivent le bon chemin dans leur vie et leurs études. Je voudrais te remercier pour ton amour et surtout pour tous les sacrifices que tu as consentis pour nous.

Mes sœurs *Amira, Basma, Ines*, et mon frère *Mohamed*, qui m'ont toujours soutenu et en couragé durant ces années d'étude, les mots ne suffisent pas pour exprimer l'attachement, l'amour et l'affection que je porte pour vous.

Mes précieuses amies *Racha, Chaïma, Kaouther, Sana, Zahra*, je vous remercie pour votre soutien et vos encouragements.

Tous mes amis de la promotion de **2^{ème} année master**, Gestion des Changements Environnementaux en Méditerranée.

Downia BENTABET

Table des matières

Introduction générale	1
Références de l'introduction.....	3
Chapitre I. Ligands et complexes bases de Schiff : Généralités et application	4
I.1. Introduction.....	4
I.2. Généralités sur les bases de Schiff	4
I.2.1. Définition	4
I.2.2. Classification	4
I.2.2.1. Monodentate	5
I.2.2.2. Bidentate	5
I.2.2.3. Tridentate	5
I.2.2.4. Tétradentate	6
I.2.2.5. Polydentate	7
I.3. Propriétés spectroscopiques des bases de Schiff	7
I.4. Complexes de métaux de transition base de Schiff tétradentate	7
I.4.1. Classification des complexes base de Schiff tétradentates	8
I.4.1.1. Complexes symétriques	8
I.4.1.2. Complexes non symétriques	9
I.4.2. Propriétés redox et géométrie des complexes base de Schiff tétradentates.....	10
I.4.2.1. Complexes de cuivre	10
I.4.2.1. Complexes d'oxovanadium	11
I.4.3. Bromation oxydative catalysée par les complexes base de Schiff	12
I.4.3. Bromation oxydative catalysée par les complexes base de Schiff	12
I.5. Conclusion	15
Références du chapitre I.....	16
Chapitre II. Synthèse et Caractérisation du ligand et complexes métalliques	17
II.1. Introduction	17
II.2. Réactifs, produits et matériels	17
II.2.1. Réactifs et produits	17
II.2.2 Matériels.....	17
II.3. Techniques de caractérisation	18
II.3.1. Point de fusion.....	18

II.3.2. Conductivité	19
II.3.3 Chromatographie sur couche mince (CCM)	19
II.3.4. Spectrophotométrie Ultraviolet	20
II.3.4.1. Définition	20
II.3.4.2. Principe.....	20
II.3.4.3 Appareillage	20
II.3.4.4. Loi de Beer-Lambert.....	21
II.3.5. Spectroscopie infrarouge (IR).....	21
II.3.5.1. Définition	21
II.3.5.2. Principe.....	22
II.3.5.3. Appareillage	22
II.3.6. Résonance magnétique nucléaire du proton RMN	23
II.4. Synthèse du ligand base de Schiff et des complexes métalliques	23
II.4.1. Synthèse du ligand base de Schiff H_2L^{TOL}	23
II.4.2. Synthèse des complexes d'oxovanadium VOL^{TOL} et de cuivre CuL^{Tol}	24
II.4.4. Paramètres physico-chimiques	25
II.5. Caractérisation de la structure des composés obtenus	25
II.5.1. Analyse par chromatographie sur couche mince CCM	25
II.5.2. Analyse par infrarouge IR	26
II.5.3. Analyse par UV-vis	28
II.5.4. Identification de la structure du ligand par RMN	30
II.6. Conclusion.....	32
Références du chapitre II	33
Chapitre III. Propriétés redox et potentiel catalytique	34
III.1. Introduction.....	34
III.2. Étude des propriétés redox par voltampérométrie cyclique	34
III.2.1. Voltamétrie cyclique	34
III.2.2. Instrumentation et conditions expérimentales.....	37
III.2.2.1. Dispositifs expérimentaux.....	37
III.2.2.2. Conditions expérimentales	37
III.3. Comportement du ligand	38
III.4. Comportement électrochimique du complexe d'oxovanadium VOL^{Tol}	38
III.4.1. Effet de la vitesse de balayage sur le potentiel	40
III.4.2. Effet de la vitesse de balayage sur les intensités des courants	41
III.4. Comportement électrochimique du complexe de cuivre	41
III.4.1. Effet de la vitesse de balayage sur le potentiel	42

III.4.2. Effet de la vitesse de balayage sur les intensités des courants	43
III.5. Bromation oxydative du phénol rouge catalysée par les complexes VOL ^{Tol} et CuL ^{Tol}	43
II.5.1. Choix des conditions expérimentales	44
III.5.2. Etude préliminaire.....	44
III.5.4. Potentiel catalytique des catalyseurs VOL ^{Tol} et CuL ^{Tol}	45
III.5.5. Étude cinétique de la réaction de bromation oxydative du rouge de phénol	47
III.6. Conclusion	51
Références du chapitre III.....	52
Conclusion générale.....	53

Liste des figures

Chapitre I

Figure I. 1. Réaction générale de la formation d'une base de Schiff	4
Figure I. 2. Exemples de ligands base de Schiff monodentates [2]	5
Figure I. 3. Exemple de base de Schiff bidentate [3]	5
Figure I. 4. Base de Schiff tridentate [4]	5
Figure I. 5. Exemple de complexe base de Schiff symétrique [6]	6
Figure I. 6. Structure générale du ligand base de Schiff tétradentate préparé par H. Kargar [7].....	6
Figure I. 7. Exemple de base de Schiff polydentate[8]	7
Figure I. 8. Structure générale de complexes base de Schiff tétradentates symétriques	8
Figure I. 9. Structure du complexe de cuivre base de Schiff tétradentate préparé par Abbasi [12].....	9
Figure I. 10. Structure du complexe d'oxovanadium base de Schiff tétradentate préparé par Grivani [9]	9
Figure I. 11. Structure des complexes d'oxovanadium et de cuivre non symétriques [14-15].....	10
Figure I. 12. Structure générale et voltammogrammes cycliques dans $\text{CH}_3\text{CN}/\text{TBATBF}$ à différentes vitesses de balayage du complexe de cuivre préparé par Habibi [17]	10
Figure I. 13. Structure générale et voltammogrammes cycliques dans $\text{CH}_2\text{Cl}_2/ \text{n-Bu}_4\text{NClO}_4$ à différentes vitesses de balayage, de 100 à 400 mV , du complexe de cuivre préparé par Kasumov [19]	11
Figure I. 14. Représentation Ortep de la structure générale et voltammogrammes cycliques dans $\text{DMF}/ \text{LiClO}_4$ à différentes vitesses de balayage, du complexe d'oxovanadium, Merzougui [21]	12
Figure I. 15. Représentation Ortep de la structure générale et voltammogrammes cycliques dans $\text{CH}_3\text{CN}/ \text{n-Bu}_4\text{NClO}_4$ à la vitesse de balayage de 100 mV , d'un complexe d'oxovanadium préparé par Srivastava [22]	12
Figure I. 16. Structure du site actif des halopéroxydases à vanadates V-HPO	13
Figure I. 17. Représentation ORTEP des complexes d'oxovanadium, VOL^1 et VOL^2 [26]	14
Figure I. 18. Processus réactif de la réaction de bromation oxydative du rouge de phénol catalysée par les complexes d'oxovanadium VOL^1 et VOL^2	14

Figure I. 19. Données spectrales de la bromation oxydative du rouge de phénol catalysée par les complexes d'oxovanadium VOL^1 et VOL^2 préparés par Balakrishnan [26].....	15
---	----

Chapitre II

Figure II. 1. Montage à reflux utilisé dans la synthèse du ligand et des complexes métalliques.....	18
Figure II. 2. Banc Köfler 7779 utilisé pour déterminer les températures de fusion.....	19
Figure II. 3. Principe d'un spectromètre d'absorption UV-Vis à mono faisceau	20
Figure II. 4. Principe d'un spectrophotomètre infrarouge IR.....	22
Figure II. 5. Réaction de synthèse du ligand base de Schiff $\text{H}_2\text{L}^{\text{Tol}}$	24
Figure II. 6. Réaction de synthèse des complexes d'oxovanadium VOL^{Tol} et de cuivre CuL^{Tol}	24
Figure II. 7. Spectre infrarouge du ligand $\text{H}_2\text{L}^{\text{Tol}}$ dans le KBr	26
Figure II. 8. Spectres IR du ligand $\text{H}_2\text{L}^{\text{Tol}}$ et du complexe CuL^{Tol}	27
Figure II. 9. Élargissement des Spectres IR du ligand $\text{H}_2\text{L}^{\text{Tol}}$ et du complexe VOL^{Tol}	28
Figure II. 10. Spectres UV-Vis du ligand $\text{H}_2\text{L}^{\text{Tol}}$ et des complexes VOL^{Tol} et CuL^{Tol} dans le DMSO	29
Figure II. 11. Structure proposée avec numérotation des protons du ligand $\text{H}_2\text{L}^{\text{Tol}}$	30
Figure II. 12. Spectre RMN ^1H (500MHz) de $\text{H}_2\text{L}^{\text{Tol}}$ dans le CDCl_3	31
Figure II. 13. Élargissement de la partie des protons aromatiques du spectre RMN ^1H du ligand $\text{H}_2\text{L}^{\text{Tol}}$	32

Chapitre III

Figure III.1. Allure générale d'une courbe de voltampérométrie cyclique et ces grandeurs caractéristiques	35
Figure III.2. Différents aspects des voltampérogrammes cycliques selon la rapidité du système. (a) Cas d'un système rapide, (b) Cas d'un système quasi-rapide, (c) Cas d'un système lent, (d) Cas d'une réaction chimique rapide couplée à la réaction électrochimique	36
Figure III.3. Voltamogramme cyclique du ligand $\text{H}_2\text{L}^{\text{Tol}}$ (10^{-3} M) dans $\text{DMF}/ \text{LiClO}_4$ (10^{-1} M), sous azote à 100 mV/s	38
Figure III.4. Voltamogramme cyclique du complexe VOL^{Tol} (10^{-3} M) dans $\text{DMF}/ \text{LiClO}_4$ (10^{-1} M), sous azote à 100 mV/s.....	39
Figure III.5. Voltamogrammes cycliques du complexe VOL^{Tol} (10^{-3}) sous azote à différentes vitesses de balayage.....	39

Figure III. 6. Evolution des potentiels E_{pc} , ΔE_p et E_{1/2} du complexe VOL^{Tol} en fonction des vitesses de balayage sous atmosphère d'azote	41
Figure III.7. Evolution du courant I_{pc} pour le complexe VOL^{Tol} en fonction de vitesse de balayage. 41	41
Figure III.8. Voltamogrammes cycliques du complexe CuL^{Tol} (10⁻³) sous azote à différentes vitesses de balayage	42
Figure III.9. Evolution des potentiels E_{pc} , ΔE_p et E_{1/2} du complexe CuL^{Tol} en fonction des vitesses de balayage sous atmosphère d'azote	43
Figure III.10. Evolution du courant I_{pc} pour le complexe CuL^{Tol} en fonction de vitesse de balayage. 43	43
Figure III.11. Réaction de bromation oxydative du rouge de phénol catalysée par des complexes VOL^{Tol} et CuL^{Tol}	44
Figure III.12. Spectre électronique du rouge de phénol et du bleu de bromophénol dans H₂O/DMF ..	45
Figure III.13. Bromation oxydative du rouge de phénol (10⁻⁴ mol/L) catalysée par VOL^{Tol} (2 μmol/L) , Conditions de réaction : tampon phosphate (pH 5,8), KBr (0,4 mol/L) et H₂O₂ (30%, 1mol/L)	46
Figure III.14. Bromation oxydative du rouge de phénol (10⁻⁴ mol/L) catalysée par CuL^{Tol} (2 μmol/L) , Conditions de réaction : tampon phosphate (pH 5,8), KBr (0,4 mol/L) et H₂O₂ (30%, 1mol/L)	46
Figure III.15. Effet de la concentration du catalyseur d'oxovanadium sur la conversion du rouge de phénol. Conditions de réaction : Rouge de phénol (10⁻⁴ mol/L), tampon phosphate (pH 5,8), KBr (0,4 mol/L) et H₂O₂ (30%, 1mol/L)	47
Figure III.16. Dépendance de l'absorbance mesurée en fonction du temps pour différentes concentrations du catalyseur VOL^{Tol}	48
Figure III.17. Dépendance de l'absorbance mesurée en fonction du temps pour différentes concentrations du catalyseur CuL^{TOL} (0.2, 0.4, 0.6, 0.8 et 1 μmol/L)	48
Figure III.18. Dépendance -log(dC/dt) en fonction de (-log(C)) pour différentes concentrations du catalyseur VOL^{Tol} dans les mêmes conditions précédentes.	49
Figure III.19. Dépendance -log(dC/dt) en fonction de (-log(C)) pour différentes concentrations du catalyseur CuL^{Tol} dans les mêmes conditions précédentes.	49

Liste des Tableaux

Chapitre II

Tableau II.1. Caractéristiques physiques et chimiques du ligand et des complexes métalliques 25

Tableau II.2. Bandes de vibration en IR du ligand H_2L^{Tol} et des complexes VOL^{Tol} et CuL^{Tol} 24

Chapitre III

Tableau III.1. Caractéristiques des systèmes rapide et quasi-rapide en voltampérométrie cyclique 37

Tableau III.2. Caractéristiques électrochimiques du complexe d'oxovanadium à différentes vitesses de balayage sous azote. 40

Tableau III.3. Caractéristiques électrochimiques du complexe VOL^{Tol} à différentes vitesses de balayage sous azote. 40

Liste d'abréviations

ORTEP	Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot
V-HPOs	Halopéroxydases à vanadate
His	Histidine (acide aminé)
PH	Potentiel hydrogène
V-BrPO	Bromopéroxydase de Vanadium
UV-Vis	Spectroscopie ultraviolet-visible
IR	Spectroscopie infrarouge
RMN¹H	Résonance Magnétique Nucléaire du proton
CCM	Chromatographie sur couche mince
MeOH	Méthanol
EtOH	Ethanol
DMF	Diméthyleformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
CH₂Cl₂	Dichlorométhane
CH₃CN	Acétonitrile
Cu(CH₃COO)₂⁻	Acétate de cuivre
VO(acac)₂	Acétyl-acétonate d'oxovanadium
CDCl₃	Chloroforme deutéré
TMS	Tétraméthylsilane
FT-IR	Infrarouge à transformée de fourrier
H₂L^{Tol}	Ligand Base de Schiff à pont Toluène
CuL^{Tol}	Complexe de cuivre à pont Toluène
VOL^{Tol}	Complexe d'oxovanadium à pont Toluène
ppm	Partie par million
M	Metal

Liste d'abréviations

CV	Voltammétrie cyclique
(Ag/AgCl)	Électrode de référence
I_{pa}, I_{pc}	Courants de pic anodique et cathodique
E_{pa}, E_{pc}	Potentiels de pic anodique et cathodique
$E_{pa/2}$, $E_{pc/2}$	Potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodiques
ΔE_p	Différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc}
ET	Electrode de travail
EA	Electrode auxiliaire
ER	Electrode de référence
ECS	Électrode au calomel saturé
<i>n-Bu₄NClO₄</i>	Tétra-butyle ammonium perchlorates
PGZ-301	Potentiostat/galvanostat VoltaLab
k	Constant de la réaction (constante de vitesse de la réaction)
A	Absorbance du produit
ϵ	Coefficient d'absorption molaire

Introduction générale

La chimie des complexes a fait l'objet de plusieurs recherches. Parmi elles, celle concernant la complexation des ions métalliques par des molécules organiques, base de Schiff [1-2]. Ces ligands, peuvent se présenter sous forme de différents types ayant des sites coordinats de nature variée et se définissent comme un ensemble de produits chimiques comportant un ou plusieurs groupements imines. Ils sont largement utilisés en médecine pour le traitement de plusieurs maladies [3-4] et en industrie dans la lutte contre la corrosion [5-6].

Ce type de complexe ont joué des rôles très importants dans la chimie de coordination en raison de leur utilisation en catalyse homogène souvent supportée [7-8], en photoluminescence [9] et en biologie comme agents antibactériens [10], antifongiques [11], anti tumoraux [12] et anti-oxydants [13].

Ces bases de Schiff ont une structure chélatante et sont des ligands très sollicités grâce à la facilité de leur synthèse et la diversité de leurs structures qui leur confère des propriétés particulières et adéquates aux applications précédemment indiquées.

Parmi les bases de Schiff communément utilisées comme ligands, les salen illustrent une classe de ligands tétradentates de type N_2O_2 . Bien que le terme salen a été introduit pour désigner les bases de Schiff obtenues par condensation du salicylaldéhyde et de la 1,2-éthylènediamine, ceci a été généralisé dans la littérature pour tous les ligands possédant une structure analogue résultant d'une condensation de Schiff entre une diamine primaire et un salicylaldéhyde. Cette approche a donné lieu à de nombreuses nouvelles structures dont les symétriques connaissent un vif intérêt.

Récemment, de nombreux groupes de recherche à travers le monde ont focalisé leurs efforts à la conception, synthèse et caractérisation des complexes de métaux de transition avec des ligands non symétriques. La plupart de ces derniers sont des complexes bases de Schiff synthétisés par condensation des diamines avec deux composés carbonylés différents [14-15]. Ces composés souvent servir de modèles pertinents pour des espèces biologiquement importantes [16] ou en tant que catalyseurs pour diverses transformations organiques [17].

D'autre part, les halopéroxydases à vanadate (**V-HPOs**) sont des enzymes principalement détectées chez les algues marines. Elles sont capables d'accélérer l'halogénéation oxydative des composés organiques en présence d'un oxydant.

Malheureusement, les enzymes naturelles sont des protéines et présentent de sérieux inconvénients, tels qu'une dénaturation facile sous l'effet des changements environnementaux, la digestion par les protéases, la préparation et la purification qui sont longues et coûteuses. Afin de mieux comprendre le mécanisme de catalyse enzymatique des métalloenzymes sur la réaction de bromatin oxydative, de nouveaux catalyseurs d'oxydation performants capables de reproduire l'activité enzymatique ont été développés, ces catalyseurs possèdent une structure différente des sites actifs enzymatiques.

Depuis des années, de nombreux complexes d'oxovanadium-modèles des halopéroxydases à vanadates étaient synthétisés et étudiés. Elles sont notamment portées sur la synthèse de catalyseurs à ligands organiques ayant une grande stabilité et permettant d'améliorer les performances et l'efficacité catalytique. Les complexes de métaux de transitions notamment de cuivre sont moins étudiés.

Le présent travail a pour objet la synthèse, la caractérisation spectroscopique, l'étude électrochimique et l'activité catalytiques des complexes d'oxovanadium et de cuivre, à partir d'un ligand base de Schiff non symétrique, ce mémoire est organisé comme suit :

Le premier chapitre fera l'objet d'une étude bibliographique sur les bases de Schiff et leurs complexes d'oxovanadium et de cuivre correspondants.

Le deuxième chapitre rapporte la synthèse et la caractérisation d'un ligand base de Schiff tétradentate non symétrique, et les complexes de cuivre et d'oxovanadium correspondants.

Le troisième chapitre s'articule sur l'investigation du comportement électrochimique par voltamétrie cyclique du ligand et des complexes d'oxovanadium et de cuivre. La bromation oxydative du rouge de phénol catalysée par les complexes d'oxovanadium et de cuivre a également étudiée.

Référence de l'introduction.

- [1] S. Dekar, M. Merzougui, J. Weiss, K. Ouari, *Journal of Molecular Structure*, **1261** (2022) 132888.
- [2] P. Middy, A. Saha, S. Chattopadhyay, *Inorganica Chimica Acta*, **1693**(2022)00458-3.
- [3] K. Kar, D. Ghosh, B. Kabi, A. Chandra, *Polyhedron*, **222** (2022) 115890.
- [4] H. Abdeldjebar, C. Ait-Ramdane-Terbouche, A. Terbouche, H. Lakhdari, *Computational Toxicology*, **23** (2022) 100231
- [5] H. M. Abd El-Lateef, K. A. Solimanc, M. A. Al-Omaira, M. S. S. Adama, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **120** (2021) 391408.
- [6] K. Zakariaa, N.A. Negmb, E.A. Khamis, E.A. Badr, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **61** (2016) 316–326.
- [7] M. Khosravan, L. Abdolahi, S. Y. Ebrahimipour, *Inorganic Chemistry Communications*, **128** (2021) 108561.
- [8] T. Erkenez, M. Tu'imer, *Arabian Journal of Chemistry*, **12** (2019) 2618-2631.
- [9] O. Ozdemir, *Journal of Molecular Structure*, **1179** (2019) 376-389.
- [10] V. Rangaswamy, S. Renuka, I. Venda, *Materials Today: Proceedings*, **51** (2022) 1810–1816.
- [11] I. S. Oliveira, C. M. Manzano, D. H. Nakahata, M. B. Santiago, N. B. S. Silva, C. H. G. Martins, F. P. Respíndula, D. H. Pereira, P. P. Corbi, *Polyhedron*, **225** (2022) 116073.
- [12] M. Chen, X. Chen, G. Huang, Y. Jiang, Y. Gou, J. Deng, *Journal of Molecular Structure*, **1268** (2022) 133730.
- [13] N. Turana, K. Buldurunb, E. Bursal, Ghodrat Mahmoudi, *Journal of Organometallic Chemistry*, **122370** (2022) 970–971
- [14] H. Kargar, M. Fallah-Mehrjardi, R. Behjatmanesh-Ardakani, M. Bahadori, M. Moghadam, M. Ashfaq, K. S. Munawar, M. N. Tahir, *Inorganic Chemistry Communications*, **142** (2022) 109697.
- [15] S. Nath Shukla, P. Gaur, M. L. Raidas, B. Chaurasia, *Journal of Molecular Structure*, **1202** (2020) 127362.
- [16] S. Meghdadi, M. Amirnasr, M. Majedi, M. Bagheri, A. Amiri, S. Abbasi, K. Mereiter, *Inorganica Chimica Acta*, **437** (2015) 64–69
- [17] M. Payam, H. Kargar, M. Fallah-Mehrjardi, *Inorganic Chemistry Communications*, **145** (2022) 109951.

Chapitre I. Ligands et complexes bases de Schiff : Généralités et application

I.1. Introduction

Les bases de Schiff, nommées d'après *Hugo Schiff* en 1864 [1]. Elles sont des ligands largement exploités en chimie médicale et en chimie de coordination, et cela revient à la simplicité de leurs préparations, la diversité de leur application par le biais de la stabilité relative de leurs complexes avec la majorité des métaux de transition. Les ligands bases de Schiff présentent des intérêts potentiels très variés pour un grand nombre de domaines interdisciplinaires dans le domaine biologique, médical, pharmaceutique, catalytique, magnétique ainsi que dans le domaine industriel.

I.2. Généralités sur les bases de Schiff

I.2.1. Définition

Une base de Schiff est définie comme étant le produit d'une réaction d'amine primaire avec une cétone ou un aldéhyde [1], cette réaction est accompagnée par l'élimination d'une molécule d'eau selon la *figure I.1*:

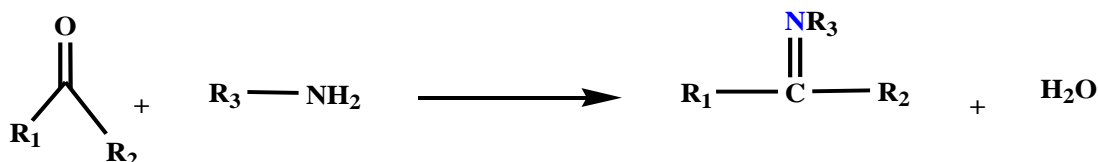


Figure I.1. Réaction générale de la formation d'une base de Schiff.

Les bases de Schiff au sens large ont une formule générale de type $\text{RC}=\text{NR}'$, dont les radicaux R et R' peuvent être des groupements alkyles, cyclo-alkyles ou des noyaux aromatiques.

Les bases de Schiff contenant des substituant aromatiques sont généralement plus stables que ceux ne contenant que des substituant aliphatiques (alkyles ou cycloalkyles) et cela pour des raisons de la délocalisation du système π .

I.2.2. Classification

A la base de nombreux sites de coordination, on peut classer les ligands, selon plusieurs structures: mono, bi, tri, tétra, penta, hexa comme suit:

I.2.2.1. Monodentate

C'est une molécule qui possède un seul site de fixation à l'ion métallique, elle cède au métal central un doublet non liant avec création d'une liaison dative. L'exemple de la **figure I.2** présente deux ligands bases de Schiff monodentate très efficaces contre les cellules tumorales.



Figure I.2. Exemples de ligands base de Schiff monodentates [2].

I.2.2.2. Bidentate

Ce type de base Schiff comporte deux sites donneurs de coordination telle qu'il est illustré par la **figure I.3** suivante :

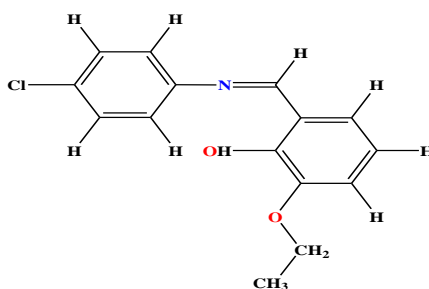


Figure I.3. Exemple de base de Schiff bidentate [3].

I.2.2.3. Tridentate

L'utilisation des ligands tridentates dans la chimie de coordination fournit un moyen facile pour stabiliser les métaux de transition, en offrant de potentielles applications aux complexes métalliques telles que : l'activité biologique, catalytique et optique. Le ligand tridentate préparé par l'équipe de R.A. Ammar, **figure I.4**, présente des activités biologiques très importantes en présence des ions métalliques de Mn, Co, Ni, Cu, et Zn [4].

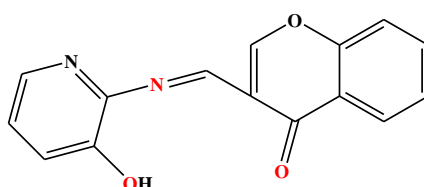


Figure I.4. Base de Schiff tridentate [4].

Des travaux récents publiés par le groupe de L. Ghasemi ont fait l'objet d'une étude très intéressante portée sur l'utilisation des complexes de cuivre préparés par des ligands base de schiff tridentate. Ces complexes ont montrés une grande interaction avec trois principales protéases de **COVID-19**, les données de cette étude pourrait être utilisés pour la conception rationnelle de médicaments contre cette maladie [5].

I.2.2.4. Tétradentate

Les bases de Schiff tétradentates sont les plus étudiées en vue de l'obtention des complexes car elles présentent une grande habilité à coordiner les ions métalliques, et les complexes ainsi formés s'avèrent être stabilisé par leur structures relatives. Ils sont essentiellement obtenus par condensation d'une amine primaire ou de diamines avec deux molécules d'un composé carbonylé, généralement le salicyaldéhyde ou de ses dérivés. La *figure 1.5* suivante représente la réaction de synthèse de ce type de ligands tétradentates nommés ligands salen.

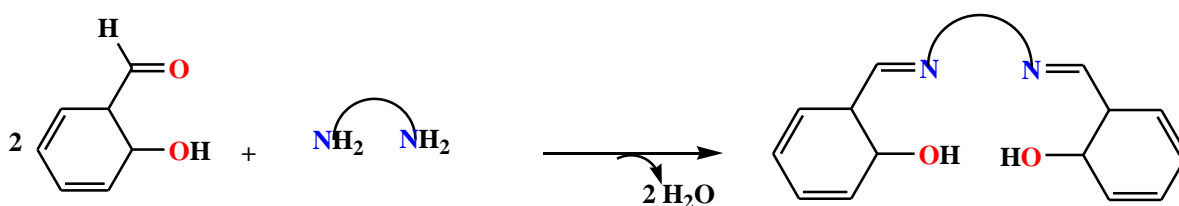


Figure 1.5. Exemple de complexe base de Schiff symétrique [6].

Les complexes métalliques issus des ligands base de Schiff tétradentates ont montrés de larges activités catalytiques dans diverses réactions industriellement importantes [7]. Dans la *figure 1.6* suivante illustre la structure du ligand base de Schiff tétradentate, préparé par l'équipe de Kargar. Ce composé est utilisé pour la préparation des complexes de palladium et de nickel en raison d'étudier les propriétés spectroscopiques par calcul théorique.

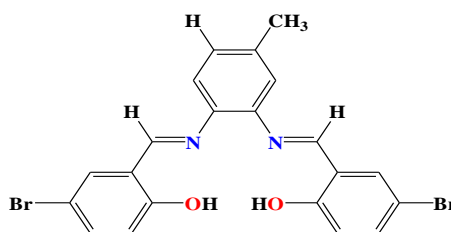


Figure 1.6. Structure générale du ligand base de Schiff tétradentate préparé par H. Kargar [7].

I.2.2.5. Polydentate

Ce sont des ligands à plusieurs dents, qui possèdent plusieurs sites de fixation, comme il est montré par la structure représentée dans la *figure I.7* ci-après :

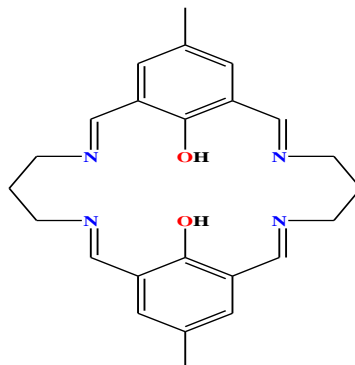


Figure I.7. Exemple de base de Schiff polydentate [8].

I.3. Propriétés spectroscopiques des bases de Schiff

Les fréquences de vibration du groupe azométhine ($C=N$) des complexes bases de Schiff à ligands salen sont comprises entre $1600-1700\text{ cm}^{-1}$ selon la nature de différentes substitutions sur les atomes de carbone et d'azote. Cette propriété fait de la spectroscopie infrarouge une technique de choix pour l'identification de ce groupement fonctionnel [9].

La RMN du proton H^1 est aussi un moyen puissant pour l'élucidation des caractéristiques structurales des bases de Schiff à ligands salen en solution, particulièrement pour l'étude des tautomerismes céto-énolique et thione-thiolique.

L'UV-Vis des composés contenant un chromophore non-conjugué sont caractérisés par des spectres de transition de type $n-\pi^*$ dans l'intervalle $235-272\text{ nm}$ [10-11].

I.4. Complexes de métaux de transition base de Schiff tétradentate

Le travail qui sera présenté dans la partie pratique est porté sur l'étude des complexes de cuivre et d'oxovanadium base de Schiff tétradentates, pour cette raison, et dans la partie suivante de cette étude bibliographique on parlera particulièrement de ce type de composés.

Un complexe de coordination peut être défini comme une entité composée d'un ou plusieurs atomes métalliques constituant un cœur entouré d'un certain nombre de molécules ou d'ions appelés ligands. Cette entité peut être électriquement neutre ou chargée positivement ou

négativement; donc un ion métallique accepte une ou plusieurs paires d'électrons par les sites donneurs libres pour former une liaison de coordination.

I.4.1. Classification des complexes base de Schiff tétradentates

Les ligands salen symétriques et non symétriques constituent une classe fondamentale en chimie de coordination, connue depuis 1933 [6]. Ce sont des bases de Schiff particulières puisque elles possèdent comme leur nom l'indique implicitement, deux unités salicylidènes, reliées par un espaceur variable. Ces ligands sont capables de complexer de nombreux métaux *via* les deux atomes d'azote d'imines et les deux oxygènes des phénols déprotonés. Ils ont été étudiés intensivement et un nombre énorme de composés différents ont été synthétisés.

Dans la partie suivante nous nous sommes intéressés de citer quelques exemples très récents concernant des complexes de cuivre et d'oxovanadium comportants des ligands salen.

I.4.1.1. Complexes symétriques

Les complexes bases de Schiff tétradentates symétriques sont les plus étudiés et la grande partie des contributions de la littérature est focalisée essentiellement sur les complexes tétradentates obtenus par condensation de salicyaldéhyde ou de ses dérivés avec une diamine symétrique. Les complexes bases de Schiff tétradentates symétriques possèdent un plan de symétrie comme il est montré dans la *figure I.8* suivante :

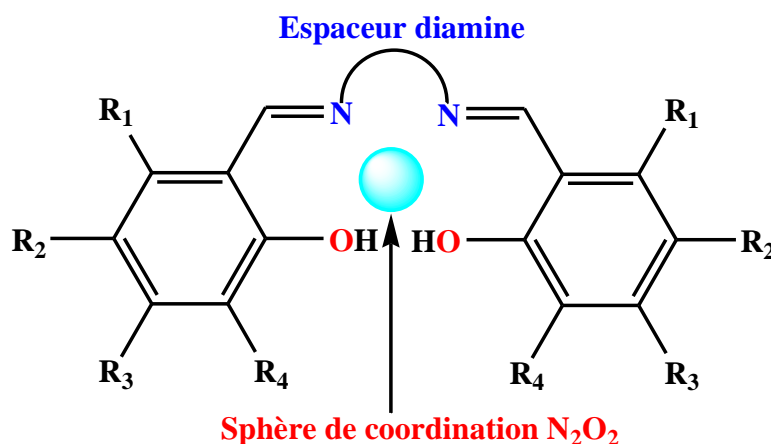


Figure I.8. Structure générale de complexes base de Schiff tétradentates symétriques.

Les complexes d'oxovanadium et de cuivre bases de Schiff tétradentates symétriques sont connus par leurs propriétés biologiques et catalytiques, on peut citer les travaux réalisés en 2018 par Z.Abbasi et ses collaborateurs, qui ont décrit la synthèse et la caractérisation d'un

nouveau complexe de cuivre préparé à partir d'un ligand base de Schiff tétradentate symétrique dérivé de 2-hydroxynaphthaldéhyde et de la 2- méthoxyéthylamine [12].

La structure générale du complexe de cuivre est donnée par la **figure I.9** suivante :

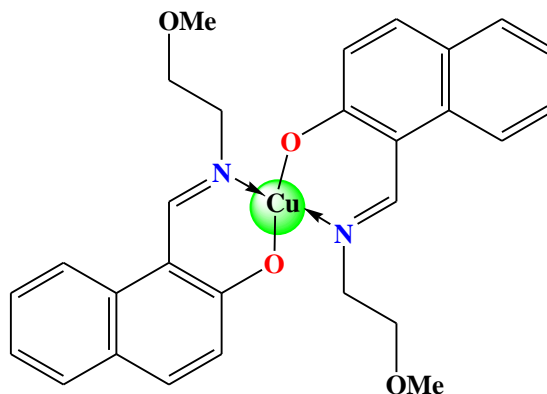


Figure I.9. Structure du complexe de cuivre base de Schiff tétradentate préparé par Abbasi [12].

En 2016, le groupe de Grivani a publié deux nouveaux complexes d'oxovanadium tétradentates symétriques, **figure I.10**, ces complexes se sont montrés efficaces dans la réaction d'oxydation du cyclooctène [13].

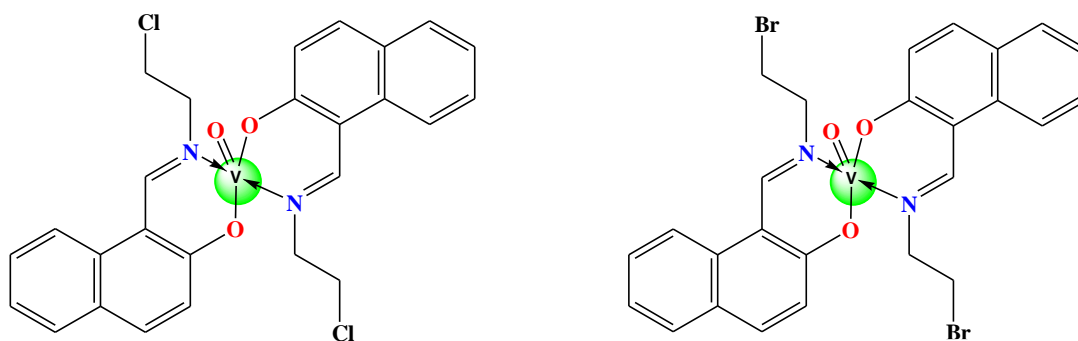


Figure I.10. Structure du complexe d'oxovanadium base de Schiff tétradentate préparé par Grivani [9].

I.4.1.2. Complexes non symétriques

Les complexes base de Schiff non symétriques ont attiré l'attention de nombreux chercheurs dans le monde au cours de ces dernières années et ce, à cause de leurs multiples applications dans plusieurs domaines : biologie, analyse, catalyse et électro-catalyse. La non symétrie de ces composés peut être approchée de deux manières générant deux catégories de composés ; celle des complexes bases de Schiff asymétriques (munis d'un ou de plusieurs carbones asymétriques) et celle des complexes bases de Schiff non symétriques (présentant une dissymétrie structurale). Les complexes d'oxovanadium et de cuivre de la **figure I.11** suivante,

préparé récemment par notre équipe de laboratoire [14-15], présentent une non symétrie structurale sur l'espaceur reliant les deux demi-unités de bromosalicyaldéhyde.

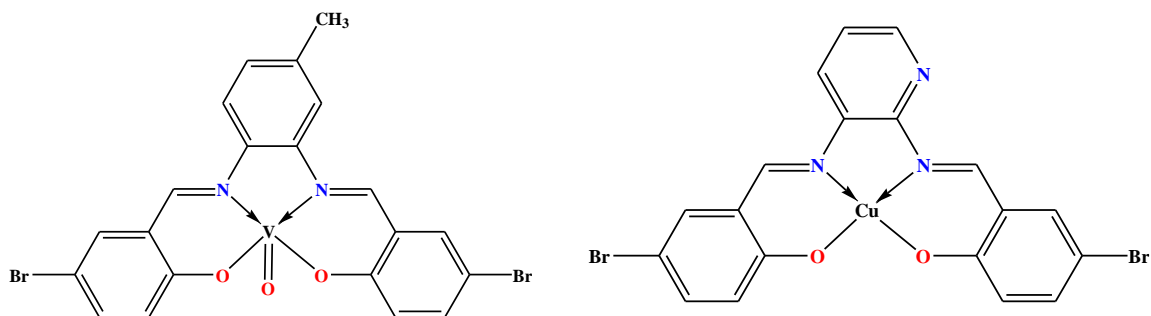


Figure I.11. Structure des complexes d'oxovanadium et de cuivre non symétriques [14-15].

I.4.2. Propriétés redox et géométrie des complexes base de Schiff tétradentates

Les propriétés électrochimiques des complexes de métaux de transition contenant un ligand base de Schiff tétradentate ont été mises en évidence par la voltampérométrie cyclique par plusieurs auteurs. Dans la partie suivante nous nous sommes intéressés de citer les propriétés redox des complexes de cuivre et d'oxovanadium.

I.4.2.1. Complexes de cuivre

L'ion cuivre adopte généralement des degrés redox allant de **+I** à **+III** au sein des complexes salen dans la gamme usuelle de potentiels. Dans ce type de complexes métalliques, les études menées par voltampérométrie cyclique ont montré que le couple redox observé au côté négatif est attribué généralement à l'oxydation de $\text{Cu}^{\text{I}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}$ ou le centre métallique cuivre occupe le plus souvent une géométrie plane carrée [15] ou pyramidale à base carrée [16] la *figure I.12* suivante représente la structure générale d'un complexe de cuivre à ligand salen préparé par le groupe de M.H. Habibi, ou le centre métallique adopte une géométrie plane carrée, l'étude des propriétés redox de ce complexe montre un couple redox réversible à un potentiel de demi-vague $-890 \text{ mV}/(\text{Ag}/\text{AgCl})$ [17].

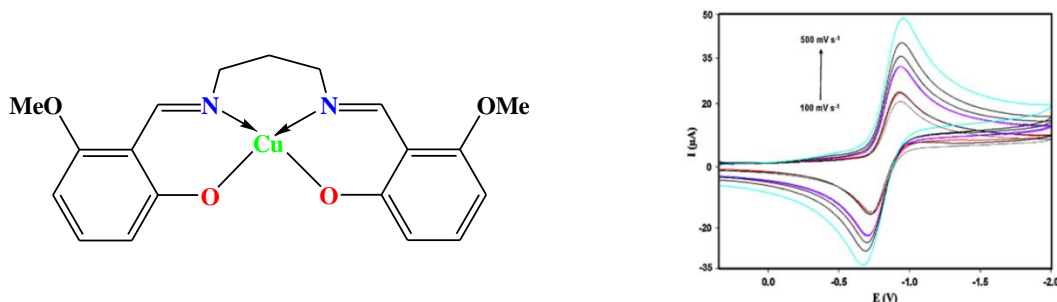


Figure I.12. Structure générale et voltammogrammes cycliques dans $\text{CH}_3\text{CN}/\text{TBATBF}$ à différentes vitesses de balayage du complexe de cuivre préparé par Habibi [17].

D'autres études des propriétés redox réalisées sur des complexes de cuivre issus des ligands bases de Schiff tétradentates ont montré des couples redox quasi-réversibles ou irréversible observés au côté positif et sont souvent dû au passage de $\text{Cu}^{\text{II}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{III}}$ [18], respectively. Le complexe de cuivre préparé et étudié par l'équipe de Kasumov [19] est un exemple montrant la présence de ce couple, **figure I.13** où le cuivre adopte une géométrie plane carrée ou trigonale bi-pyramidale selon l'étude spectroscopique.

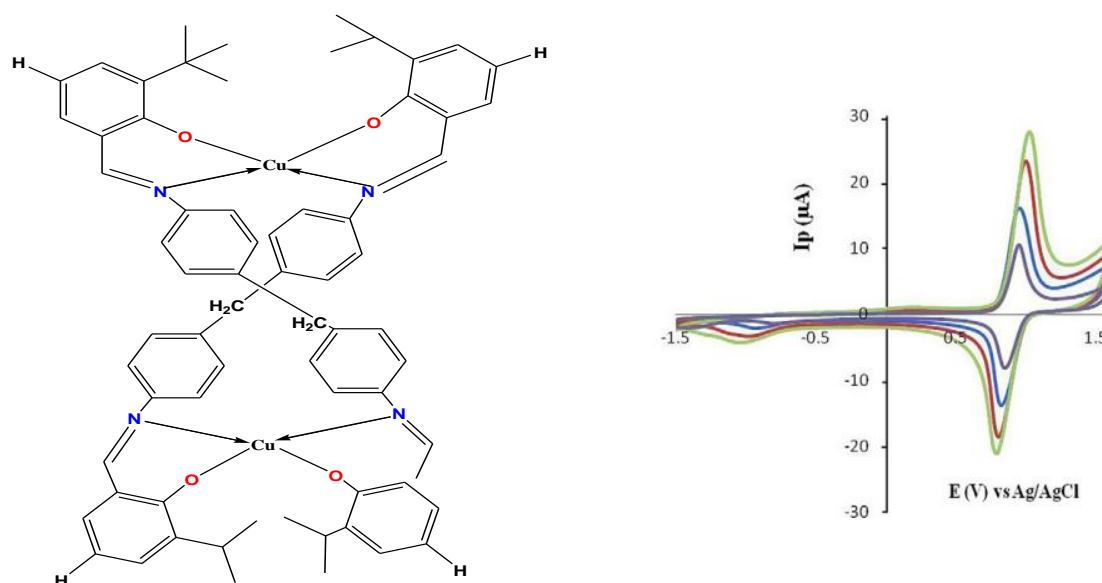


Figure I.13. Structure générale) et voltammogrammes cycliques dans $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Bu}_4\text{NClO}_4$ à différentes vitesses de balayage, de 100 à 400 mV, du complexe de cuivre préparé par Kasumov [19].

L'étude du comportement électrochimique des complexes base de Schiff tétradentates indique que la variation de l'intensité du courant de pic est linéaire avec la racine carrée de la vitesse de balayage, confirmant ainsi que les processus électroniques de réduction sont contrôlés par la diffusion des espèces électroactives [19].

I.4.2.2. Complexes d'oxovanadium

Les complexes de base de Schiff contenant un cœur oxovanadium, ont été largement développés au cours des dernières décennies. Il est connu que la chimie redox de ces complexes impliquant des bases de Schiff tétradentates est centrée sur le métal qui peut se présenter sous deux degrés d'oxydation stables, (+IV) et (+V). Le potentiel du couple redox $\text{V}^{\text{IV}}/\text{V}^{\text{V}}$ est souvent positif comme il est reporté par plusieurs auteurs [20-21]. Dans ce type de complexes de V^{IV} le métal adopte une géométrie pyramide à base carrée avec l'oxo coordonné en axiale et le métal sortant significativement du plan équatorial, **figure I.14**.

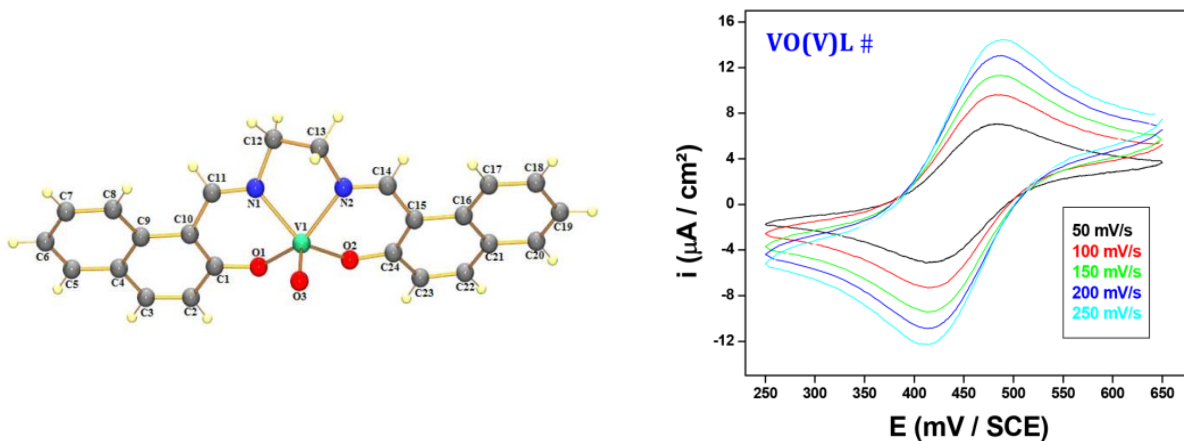


Figure I.14. Représentation Ortep de la structure générale et voltammogrammes cycliques dans DMF/ LiClO_4 à différentes vitesses de balayage, du complexe d'oxovanadium, Merzougui [21].

D'autres complexes tétradentates présentent une géométrie de coordination pentagonale-bipyramidale N_2O_5 , le potentiel du couple redox de $\text{V}^{\text{V}}/\text{V}^{\text{IV}}$ de ces complexes est quasi-réversible et varie entre **-0.8 et -0.92 V** mesuré par rapport une électrode de référence **Ag/AgCl**, les résultats de cette étude sont illustrés par la **figure I.15**, ci-après.

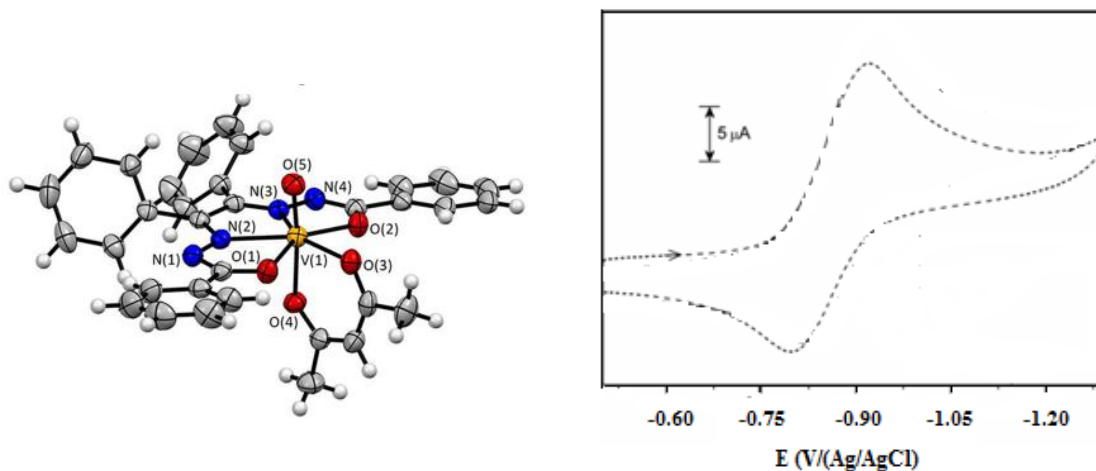


Figure I.15. Représentation Ortep de la structure générale et voltammogrammes cycliques dans $\text{CH}_3\text{CN}/ n\text{-Bu}_4\text{NClO}_4$ à la vitesse de balayage de **100 mV**, d'un complexe d'oxovanadium préparé par Srivastava [22].

I.4.3. Bromation oxydative catalysée par les complexes base de Schiff

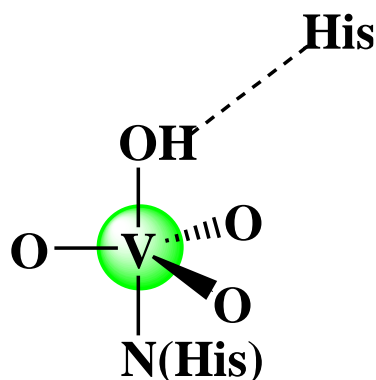
L'organo-halogénure est l'un des motifs les plus abondants dans les composés et plus utiles de la chimie organique, largement incarné dans diverses molécules bioactives naturelles, matériaux organiques, médicaments à petites molécules et produits agrochimiques.

L'incorporation d'un halogénure sur un composé organique repose sur des approches traditionnelles d'halogénéation utilisant des réactifs électrophiles comme le Br_2 , I_2 et Cl_2 . Un tel procédé génère inévitablement des sous-produits non désirés et non respectueux de l'environnement (par exemple, HBr à partir de Br_2). Ces approches ne sont évidemment pas respectueuses de l'économie d'atomes. Compte tenu des besoins urgents de production verte dans l'industrie, le développement de méthodes d'halogénéation vertes est hautement nécessaire [23]. En revanche, L'halogénéation dans la nature, se déroule dans des conditions douces en présence d'un halogénure, d'un oxydant et d'une halogénase [23].

De nombreuses halogénases ont été isolées d'organismes marins, dont l'halopéroxydase dépendante du vanadium (**V-HPO**) est relativement thermostable (jusqu'à $70\text{ }^\circ\text{C}$) et compatible avec de nombreux solvants organiques, comme l'alcool et l'acétate d'éthyle.

Les halopéroxydases à vanadate (**V-HPO**), principalement détectées chez les algues marines [24], sont responsables de la production de composés halogénés, en particulier bromés, allant de molécules complexes (indoles, terpènes ou polyphénols) à des molécules aliphatiques de petites tailles. Indépendamment de leur origine d'algues brunes, d'algues rouges ou de champignons, cette classe d'enzymes présente un haut degré d'homologie d'acides aminés dans leur centre actif et ont des caractéristiques structurales identiques. Le site actif des **V-HPO** est constitué d'un atome de vanadium dans une géométrie trigonal-bipyramidal NO_4 qui est liée de manière covalente à trois atomes d'oxygène dans le plan équatorial, et de l'histidine et un **OH** en position axiale [25], *figure I.16*.

Figure I.16. Structure du site actif des halopéroxydases à vanadates V-HPO.



Cette enzyme a suscité un grand intérêt des chimistes bio-inorganiques et organiques, en servant d'outil potentiel pour l'halogénéation verte. Mais par rapport aux approches traditionnelles, la **V-HPO** ne peut fonctionner correctement que dans conditions spécifiques (normalement **pH 6**, solution aqueuse et diluée) avec une gamme de substrats relativement étroite [23].

Afin de mieux comprendre le mécanisme de fonctionnement catalytique de **V-BrPO**, de déterminer le rôle du vanadium et d'explorer la relation entre la structure et l'activité catalytique, il est nécessaire de synthétiser des complexes de vanadium bio-inspirés contenant de sites donneurs l'oxygène et d'azote comme modèle fonctionnel pour le **V-BrPO**. Une variété de ligands plus stables, actifs et sélectifs qui donnent des systèmes modèles fonctionnels actifs pour le **V-BrPO**, y compris les ligands de base de Schiff, ont été bien développés dans la chimie de coordination du vanadium.

En 2017, le groupe de Balakrishnan [26] ont développé deux nouveaux complexes d'oxovanadium, **VOL**¹ et **VOL**², préparés à partir des ligands base de Schiff salen, afin de les utiliser comme catalyseurs dans la réaction de bromation oxydative du rouge de phénol en présence du peroxyde d'hydrogène **H₂O₂**. Les complexes sont obtenus sous forme de monocristaux, la structure générale de ces complexes d'oxovanadium est représentée dans la *figure I.17* suivante :

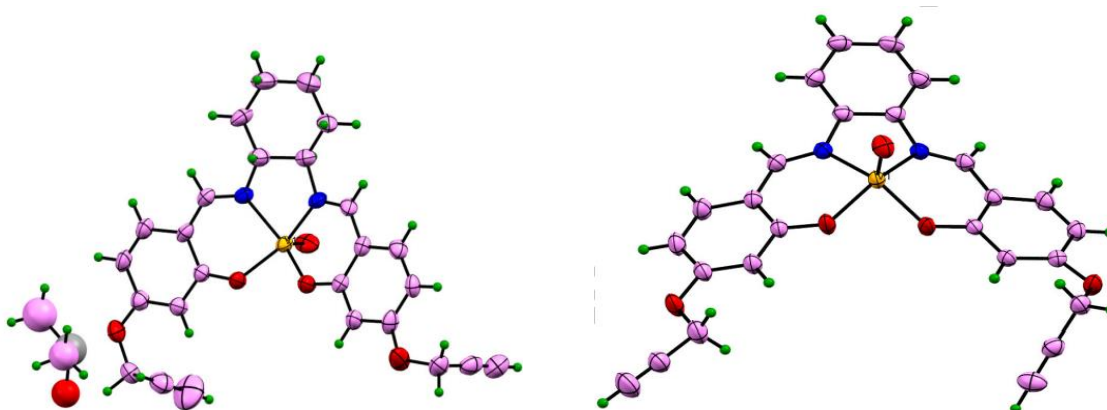


Figure I. 17. Représentation ORTEP des complexes d'oxovanadium, **VOL**¹ et **VOL**² [26].

La réaction de bromation oxydative du rouge de phénol en bleu de bromophénol, *figure I.18*, a été réalisée en utilisant ces complexes d'oxovanadium comme catalyseurs. La réaction a été menée à température de 30° C en présence de **H₂O₂** et du **KBr**. Le peroxyde d'hydrogène **H₂O₂** a été ajouté à une solution d'acétonitrile **CH₃CN** de catalyseur suivie par l'addition du bromure de potassium **KBr**.

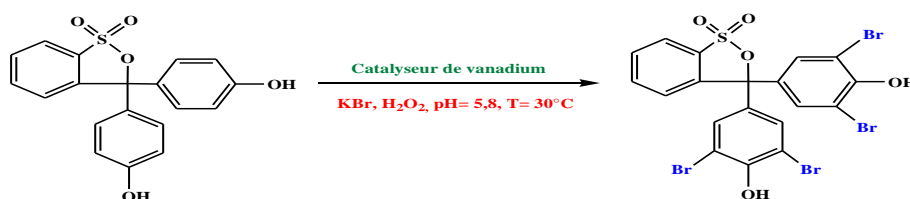


Figure I.18. Processus réactif de la réaction de bromation oxydative du rouge de phénol catalysée par les complexes d'oxovanadium **VOL**¹ et **VOL**².

L'activité catalytique du complexe a été suivie par spectroscopie d'absorption UV-Vis, **Figure I.19**, en mesurant l'augmentation de l'absorbance à **592 nm** due à la formation du bleu de bromophénol issue de la bromation oxydative du rouge de phénol observé à **443 nm**.

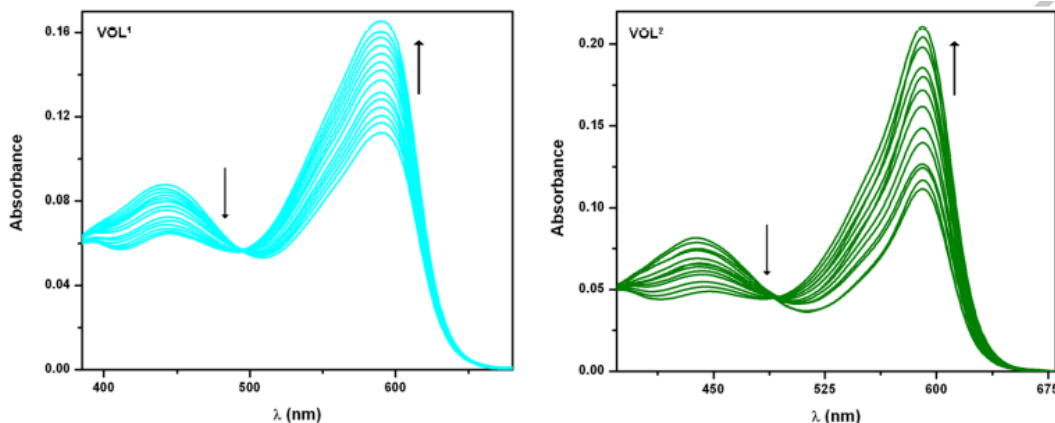


Figure I. 1. Données spectrales de la bromation oxydative du rouge de phénol catalysée par les complexes d'oxovanadium **VOL¹** et **VOL²** préparés par Balakrishnan [26].

Ce procédé de bromation oxydative indique que ce complexe peut être considéré comme modèle fonctionnel actif de **V-HPOs**.

I.5. Conclusion

Dans cette partie bibliographique nous avons évoqué l'importance et l'intérêt des ligands bases de Schiff salen et de leurs complexes d'oxovanadium et de cuivre dans divers domaines, principalement dans les réactions de bromation oxydative des substrats organiques.

En inspirant des halopéroxydases à vanadate, et à la lumière des travaux de recherche présentés par plusieurs auteurs, on a décidé de préparer deux complexes d'oxovanadium et de cuivre salen non symétriques et d'étudier ces performances catalytiques dans la réaction de bromation du rouge de phénol en présence de **KBr**. Cette étude fera l'objet des chapitres **II** et **III** suivants.

Références du chapitre I

- [1] H. Schiff, *Annalen Chemie*, **131** (1864) 118-119.
- [2] M. Gaber, H.A. El-Gharmy, S.K. Fatehalla, M.A. Mansour, *Materials Science & Engineering C*, **83** (2018) 78–89.
- [3] H. Kargar, R. Behjatmanesh-Ardakni, V. Torabi, M. Kashani, Z. Chavoshpour-Natanzi, Z. Kazemi, V. Mirkhani, A. Sahraei, M.Z. Tahir, M. Ashfaq, K.S. Munawar, *Polyhedron*, **195** (2021) 114988.
- [4] R.A. Amar, A-N.M.A. Alghaz, M.E. Zayed, L.A. Al-Bedair, *Journal of Molecular Structure*, **1141** (2017)368-381.
- [5] L. Ghasemi, M. Hasanzadeh Esfahani, A. Abbasi, M. Behzad, *Polyhedron*, **220** (2022) 115825.
- [6] P. Pfeiffer, E. Breith, E.Lubbe, T. Tsumaki, *Leibigs Annlen Chemie*, **503** (1993) 84-130.
- [7] H. Kargar, V. Torabi, A. Akbari, R. Behjatmanesh-Ardakni, A. Sahraei, M.N. Tahir, *Journal of Molecular Structure*, **1205** (2019) 127642.
- [8] A. Banerjee, S. Chattopadhyay, *Polyhedron*, **159** (2018) 1-11.
- [9] M. Asadi, Z. Asadi, N. Savaripoor, M. Dusek, V. Eigner, M.R. Shorkaei, M. Sedaghat, *Spectrochimica Acta Part A*, **136** (2015)625-634.
- [10] B. Naureen, G.A. Miana, KH. Shahid, M. Asghar, S. Tanveer, A. Sarwar, *Journal of Molecular Structure*, **1231** (2021) 129946.
- [11] V. Tahmasebi, G. Grivani, G. Bruno, *J. Mol. Struct.* **1123** (2016) 367-374. A. Wadas, A. Gorczynski, I.A. Rutkowska, E.S. Wiaderek, E. Szaniawska, M. Kubicki, A.Lewera, M. Gorzkowski, A. Januszewsk, R. Jurczakowski, B. Palys, V. Patroniak, P.J. Kulesza, *Electrochimica Acta*, **388** (2021) 138550.
- [12] Z. Abbasi, M. Salehi, A. Khaleghian, M. Kubicki, *Journal of Molecular Structure*, **1173**(2018)213-220.
- [13] V. Tahmasebi, G. Grivani, G. Bruno, *Journal of Molecular Structure*, **1123** (2016) 367-374.
- [14] S. Dekar, M. Merzougui, J. Weiss, K. Ouari, *Journal of Molecular Structure*, **1261** (2022) 132888.
- [15] W. Benabid, K. Ouari, S. Bendia, R. Bourzani, M. Ait-Ali, *Journal of Molecular Structure*, **1203** (2020)127313.
- [16] M. Amirnasr, M. Bagheri, K. Mereiter, *Comptes Rendus Chimie*, **16** (2013) 1091-1097.
- [17] M.H. Habibi, R. Mokhtari, M. Mikhak, M. Amirnasr, A. Amiri, *Spectrochimica Acta Part A*, **79** (2011) 1524-1527.
- [18] W.B. Sun, P.F. Yan, G.M. Li, Y.W. Zhang, H. Xu, *Inorganica Chimica Acta*, **362**(2009) 1761-1766.
- [19] V.T. Kasumov, Y. Yerli, A. Kutluay, M. Aslanoglu, *Spectrochimica Acta Part A*, **104** (2013) 203-212.
- [20] S. Dekar, K. Ouari, S. Bendia, D. Hannachi, J. Weiss, *Journal of Organometallic Chemistry*, **866** (2018) 165-176.
- [21] M. Merzougui, K. Ouari, *Desalination and Water Treatment*, **83** (2017) 306-313.
- [22] A.K. Srivastava, S. Ghosh, S. Jana, S. Pal, *Inorganica Chimica Acta*, **483** (2018) 329-336.
- [23] Y. Wang, X. Lin, F. Bai, L. Sun, *Journal of Molecular Structure*,
- [24] T. Bal-Demirci, M. Sahin, M. Özyürek , E. Kondakçı , B. Ülküseven, *Spectrochimica Acta Part A*, **126** (2014), 317.
- [25] U. Saha, K. Mukherjea, *RSC Adv*, **5** (2015) 94462.
- [26] C. Balakrishnan, M. A. Neelakantan, *Inorganica Chimica Acta*, **469** (2018) 503–514.

Chapitre II. Synthèse et Caractérisation du ligand et complexes métalliques

II.1. Introduction

Le ligand base de Schiff tétradentate envisagé, possède deux doublets électroniques libres portés par chacun des deux atomes d'azote ce qui leur confère un caractère nucléophile très fort, permettant de coordiner facilement les centres métalliques accepteurs de faible densité électronique. Le ligand base de Schiff tétradentate de type N_2O_2 est obtenue par addition d'un équivalent d'une diamine primaire, **3,4**-diaminotoluène, sur deux équivalents d'aldéhyde, **2**-hydroxy-**1**-naphthaldéhyde. La condensation est réalisée suite par une attaque nucléophile de l'amine sur la fonction carbonyle de l'aldéhyde suivie par transposition d'un hydrogène à partir de l'azote. Cet intermédiaire libère par la suite une molécule d'eau.

Le travail décrit ci-après a pour but essentiel de faire la synthèse des complexes d'oxovanadium et de cuivre, la formation de ces complexes nécessite la synthèse d'un ligand base de Schiff tétradentate non symétrique, ensuite nous étudierons les propriétés physico-chimiques et la caractérisation du ligand base de Schiff ainsi que les complexes correspondants.

Les analyses des produits préparés, sont essentielles à la pratique des synthèses. Pour ce faire, il existe deux étapes importantes, la première étape consiste à assurer le suivi des réactions, c'est le rôle de la chromatographie sur couche mince **CCM**, la deuxième étape est la caractérisation des produits par différentes méthodes analytiques et spectroscopiques. Les moyens de caractérisation utilisés à cette fin :

- ✓ Spectroscopie ultraviolet-visible **UV-vis**.
- ✓ Spectroscopie **IR**.
- ✓ Résonance magnétique Nucléaire (**RMN**).

II.2. Réactifs, produits et matériels

II.2.1. Réactifs et produits

Tous les produits chimiques réactifs et solvants, utilisés pour la préparation du ligand base de Schiff et des complexes d'oxovanadium et de cuivre correspondants, sont de provenance Sigma-Aldrich, ils sont utilisés sans purification préalable, il s'agit des produits suivants :

- Méthanol (**MeOH**) ;
- Ether Diéthylique
- Diméthyleformamide (**DMF**)
- 2-hydroxy-1-naphthaldéhyde
- Acétate de cuivre $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2^-$
- Ethanol (**EtOH**)
- Dichlorométhane (CH_2Cl_2)
- Diméthylsulfoxyde (**DMSO**)
- **3,4**-Diamino Toluène
- Acétyl-acétonate d'oxovanadium $\text{VO}(\text{acac})_2$

II.2.2 Matériels

Bécher, Erlenmeyer, Entonnoir, Eprouvette, Thermomètre, Pipette de pasteur, Plaque chauffante munie d'un agitateur magnétique, Barreau magnétique, Papier filtre, Pince, Ballon, Etuve, Boite de pétrée, Verre de montre, Plaque **CCM**, Réfrigérant, dessiccateur.

Les réactions de synthèse sont réalisées en utilisant un montage à reflux, ce dispositif expérimental permet de chauffer jusqu'à l'ébullition sans perte de matière, *figure II.1*.



Figure II.1. Montage à reflux utilisé dans la synthèse du ligand et des complexes métalliques.

II.3. Techniques de caractérisation

II.3.1. Point de fusion

Ce terme désigne le changement d'état d'un matériau quand celui-ci passe d'un état solide à un état liquide. Le point de fusion est la température exacte nécessaire à cette transformation et sa détermination est très importante puisqu'elle est hautement dépendante de la pureté du matériel testé. Cette technique est donc utilisée pour définir la qualité d'une substance.

Le **banc Köfler 7779**, une plaque constituée d'un alliage métallique recouvert d'un acier anticorrosion. L'alimentation électrique permet le chauffage d'une des extrémités à environ 260°C . L'autre extrémité n'est pas chauffée, il s'établit donc un gradient de température le long de la plaque.

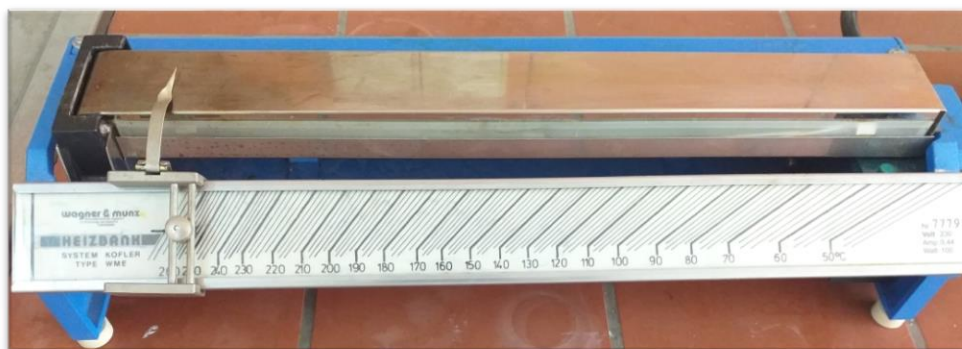


Figure II.2. Banc Köfler 7779 utilisé pour déterminer les températures de fusion.

II.3.2. Conductivité

Pour évaluer la conduction de nos échantillons, les conductivités molaires sont déterminées dans le **DMF** avec un conductimètre de type Conductivity Meter-MeterLab **CDM-210**.

II.3.3 Chromatographie sur couche mince (CCM)

La chromatographie sur couche mince (**CCM**) repose principalement sur des phénomènes d'adsorption, la phase mobile est un solvant, ou un mélange de solvants, qui progresse le long d'une phase stationnaire fixée sur une plaque de verre ou sur une feuille semi-rigide de matière plastique ou d'aluminium. Après que l'échantillon ait été déposé sur la phase stationnaire, les substances migrent à une vitesse qui dépend de leur nature et de celle du solvant [1].

Les principaux éléments d'une séparation chromatographique sur couche mince sont:

- **La cuve chromatographique:** Un récipient habituellement en verre, de forme variable, fermé par un couvercle étanche.
- **La phase stationnaire:** Une couche d'environ **0,25 mm** de gel de silice ou d'un autre adsorbant, fixée sur une plaque de verre, ou sur une feuille de matière plastique ou d'aluminium.
- **L'échantillon:** Environ un microlitre (**1 μ L**) de solution diluée (**2 à 5 %**) du mélange à analyser, déposé en un point repère situé au-dessus de la surface de l'éluant.
- **L'éluant:** Un solvant pur ou un mélange de solvants qui migre lentement le long de la plaque en entraînant les composants de l'échantillon [1].

II.3.4. Spectrophotométrie Ultraviolet

II.3.4.1. Définition

La spectroscopie d'absorption dans *l'UV-visible* est une méthode d'analyse très commune dans les laboratoires. Elle est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde bien déterminée. Elle permet notamment des applications quantitatives. Cependant, elle ne fournit que peu d'informations structurales. Le domaine spectral de **l'UV-Vis** s'étend d'environ de **800 à 10 nm**, dont le domaine de l'ultra-violet est compris entre **10 et 400 nm**, et celui du visible entre **800 et 400 nm**.

II.3.4.2. Principe

Dans une molécule, les transitions électroniques UV-visibles mettent en jeu les énergies les plus importantes de la chimie (environ de **13000 à 50000 cm⁻¹** soit **160 à 665 kJ·mol⁻¹**). L'ordre de grandeur des énergies mises en jeu est celui des énergies de liaison des molécules et ces rayonnements peuvent parfois provoquer des ruptures de liaisons. Plus généralement, ils provoquent des transitions électroniques entre les différents niveaux d'énergie des molécules.

Les transitions électroniques dominantes dans les analyses des ligands et des complexes base de Schiff sont : $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$, $d \rightarrow d$.

II.3.4.3 Appareillage

L'étude des absorptions nécessite l'utilisation d'un appareil appelé spectrophotomètre. La *figure II.3* suivante représente le schéma d'un spectrophotomètre d'absorption **UV-Vis** à mono faisceau.

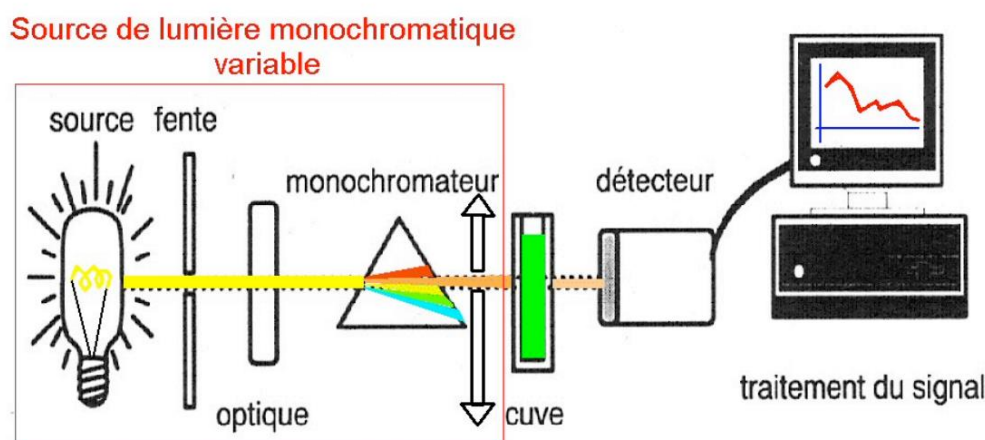


Figure II.3. Schéma du principe d'un spectrophotomètre d'absorption UV-Vis à mono faisceau.

- **Source:** Le rôle de la source est de fournir la radiation lumineuse. Dans la région de l'UV, la source est une lampe à décharge au deutérium. Ou lampe à hydrogène.
- **Monochromateur:** a pour rôle de disperser le rayonnement polychromatique provenant de la source et d'obtenir des radiations monochromatiques.
- **Cellule d'analyse:** cellule en quartz ou en verre.
- **Détecteur:** est un tube photomultiplicateur qui convertit la lumière reçue en courant électrique.
- **Enregistreur:** Enregistrement des mesures. Il permet de tracer un spectre d'absorption de l'échantillon analysé.

Les spectres électroniques dans ce travail ont été effectués sur un *Shimadzu Spectrophotomètre UV-1800*.

II.3.4.4. Loi de Beer-Lambert

Soit un faisceau de lumière monochromatique traversant une épaisseur l de solution d'un corps adsorbant. Soit I_0 la puissance rayonnante à l'entrée de la solution et I la puissance rayonnante à la sortie, C la concentration du corps absorbant.

La loi de Beer-Lambert s'exprime sous la forme suivante :

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \log\left(\frac{1}{T}\right) = \epsilon \cdot l \cdot C$$

Avec :

- T : Facteur de transmission ou transmittance ;
- A : Absorbance ou densité optique ;
- C : Concentration massique du composé dosé ;
- I, I_0 : Intensité du faisceau émergent et incident ;
- ϵ : Coefficient d'extinction molaire ;
- l : Épaisseur de la cuve [1].

II.3.5. Spectroscopie infrarouge (IR)

II.3.5.1. Définition

C'est l'un des outils spectroscopiques les plus utilisés pour la caractérisation des molécules. Ces radiations localisées au-delà des longueurs d'onde dans le rouge.

La spectroscopie infrarouge (**IR**) étudie les vibrations des liaisons lorsqu'elles sont irradiées par une onde électromagnétique de fréquence comprise dans le domaine de l'infrarouge : environ **0,8** et **1000 μm** . Cette zone spectrale est divisée en :

- **Infrarouge proche** : **0,8 à 2,5 μm** soit **12500-4000 cm^{-1}** .
- **Infrarouge moyen** : **2,5 à 25 μm** soit **4000-400 cm^{-1}** .
- **Infrarouge lointain** : **25 à 1000 μm** soit **400-10 cm^{-1}** .

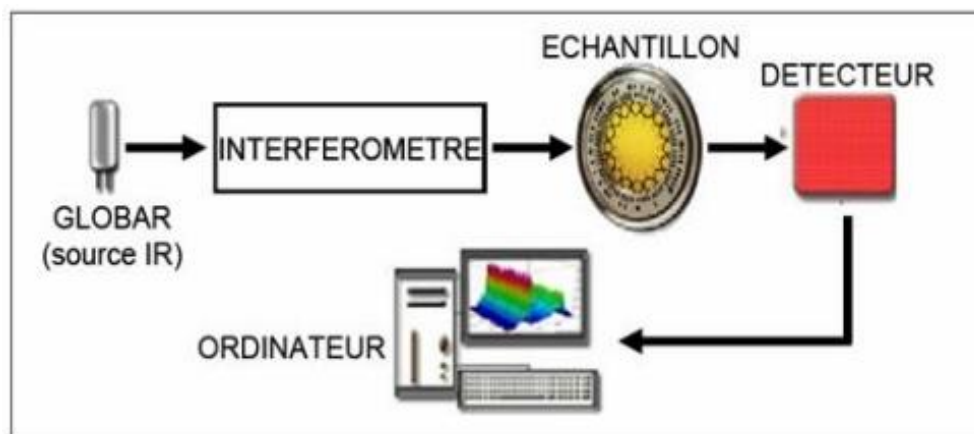
II.3.5.2. Principe

La spectroscopie **IR** est basée sur l'interaction de la lumière **IR** avec le nuage électronique des liaisons chimiques.

Lorsque la molécule absorbe l'énergie fournie par la radiation électromagnétique infrarouge, elle passe de son état énergétique initial à un état excité, sachant que l'énergie interne d'une molécule est composée des énergies de transition, de rotation et de vibration et l'énergie électronique, cette absorption se traduit par l'apparition des bandes caractéristiques de chaque composé organique à une fréquence donnée.

La région normal d'un spectre infrarouge se situé entre **4000** et **400 cm^{-1}** , c'est la région la plus exploitée par les chimistes organiciens pour l'analyse fonctionnelle.

II.3.5.3. Appareillage



*Figure II.4. Schéma du principe d'un spectrophotomètre infrarouge **IR**.*

Un spectrophotomètre **IR** comporte essentiellement cinq parties :

- Une source lumineuse.
- Un dispositif permettant de générer les interférences (l'interféromètre).
- Un compartiment d'échantillon qui permet d'accueillir plusieurs types d'accessoires dépendant du mode des mesures et de la nature de l'échantillon.

- Un détecteur ou capteur photosensible.
- Le convertisseur qui transforme le signal analogique en un signal numérique [1].

Les spectres électroniques dans ce travail ont été effectués sur un *Shimadzu FTIR IR-Affinity-1 Spectrophotomètre*.

II.3.6. Résonance magnétique nucléaire du proton RMN

La résonance magnétique nucléaire fut découverte en **1945**, notons que cette technique de façon générale, est la fois une analyse structurale et quantitative. Elle est considérée actuellement comme la méthode d'analyse la plus importante et la plus performante en complément à l'infrarouge **IR** et l'ultraviolet et visible **UV-Vis**. La **RMN** pu être utilisée pour les éléments possédant un nombre de protons et de nucléons simultanés non pairs. Les atomes ^1H , ^{13}C , ^{19}F et ^{31}P sont les plus étudiés.

Le spectre **RMN** du proton du ligand a été enregistré à l'aide d'un spectromètre **Bruker avance 500 MHz**, à **293 K** dans le solvant chloroforme, CDCl_3 . Les déplacements chimiques sont donnés en ppm en se rapportant au tétraméthylsilane (**TMS**).

II.4. Synthèse du ligand base de Schiff et des complexes métalliques

II.4.1. Synthèse du ligand base de Schiff $\text{H}_2\text{L}^{\text{Tol}}$

La procédure de synthèse du ligand base de Schiff est reportée dans la littérature [2]. Dans un ballon bicol de **50mL** surmonté d'un réfrigérant contenant **0.5 mmol (0.061g)** de **2,3-diaminotoluène** dissout dans **5mL** de méthanol et **1 mmol (0.172g)** de **2-hydroxy naphthaldéhyde** dissout dans **5mL** du même solvant. Le mélange est porté au reflux sous agitation et sous atmosphère d'azote pendant **3 heures**. Un précipité de couleur orange est observé à la fin de la réaction.

Le précipité est récupéré par filtration, lavé **3 fois** au méthanol puis **une fois** à l'éther diéthylique. La pureté du produit est contrôlée par **CCM** en utilisant l'éluant $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (**9,5mL+0,5mL**).

Le ligand est ensuite séché dans un dessiccateur pendant une nuit, la température de fusion mesurée est de **224°C**.

Le Schéma réactionnel de la synthèse du ligand base de Schiff est donnée par la *figure*

II.5. Ci-après :

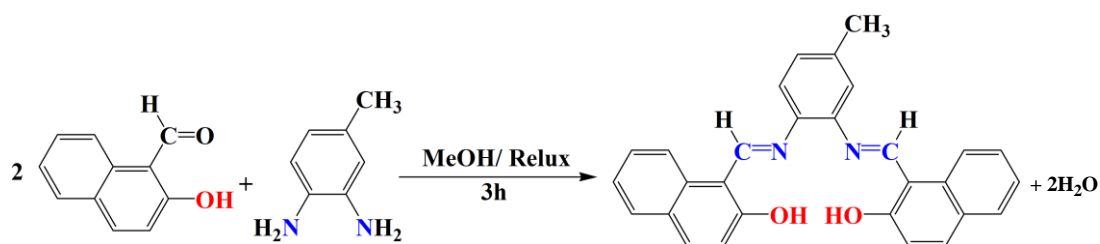


Figure II.5. Réaction de synthèse du ligand base de Schiff H_2L^{Tol} .

II.4.2. Synthèse des complexes d'oxovanadium VOL^{Tol} et de cuivre CuL^{Tol}

Les complexes d'oxovanadium et de cuivre sont aussi préparés selon la procédure reporté en [3]. Dans les mêmes conditions que précédemment **0.5 mmol (0.061g)** de **2,3-diaminotoluène** dissoute dans **5 mL** de méthanol, **1 mmol (0.172g)** de **2-hydroxy naphthaldéhyde**, dissout dans le même solvant. Le mélange est agité au reflux pendant **30 min** sous atmosphère d'azote. Ensuite, **0.5 mmol (0.1325g)** de **VO(Acac)₂** ou de **(0.091g) Cu(OAc)₂·H₂O** sont ajoutés, le mélange est agité au reflux pendant une heure. Un précipité de couleur nettement différente du ligand est observé.

Le précipité est récupéré par filtration, lavé **3** fois avec méthanol puis à l'éther diéthylique, la pureté des complexes est contrôlée par **CCM**. Le séchage des complexes de cuivre et d'oxovanadium est effectué dans un dessiccateur pendant une nuit. Les températures de fusion de ces deux complexes est supérieure à **270°C**.

Le schéma réactionnel de la synthèse des complexes d'oxovanadium et de cuivre base de Schiff est donné par la **figure II.6**. Ci-après :

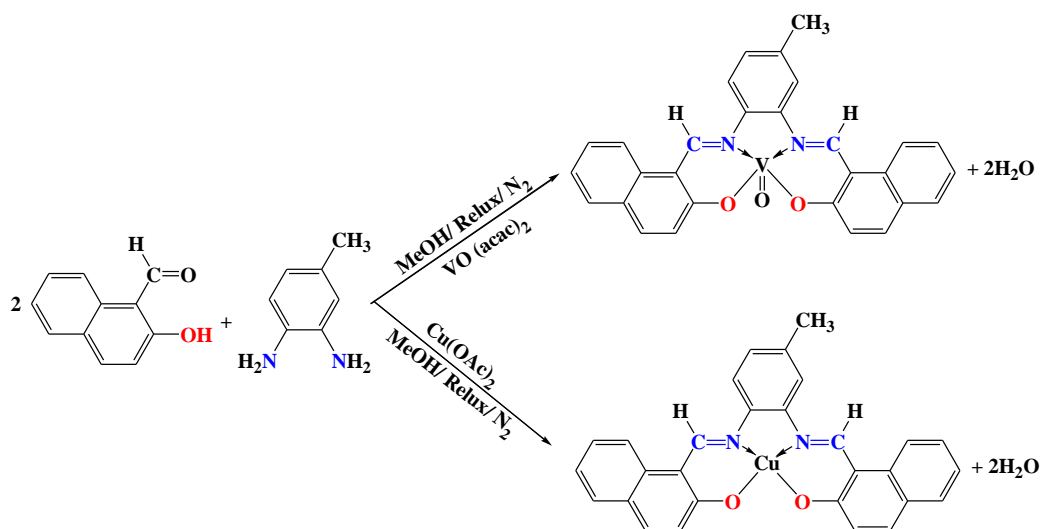


Figure II.6. Réaction de synthèse des complexes d'oxovanadium VOL^{Tol} et de cuivre CuL^{Tol} .

II.4.4. Paramètres physico-chimiques

Les caractéristiques physiques et chimiques du ligand et des complexes d'oxovanadium et de cuivre sont reportées dans le **Tableau II.1** suivant :

Tableau II.1. Caractéristiques physiques et chimiques du ligand et des complexes métalliques.

Composés	Couleur	Formule brute	M (g.mol ⁻¹)	ρ (%)	Λ (Ω^{-1} cm ² mol ⁻¹)	Tf °C
H₂L^{Tol}	Orange	C ₂₉ H ₂₂ N ₂ O ₂	430.5	78	2.60	224
VO_L^{Tol}	Verte	C ₂₉ H ₂₀ N ₂ O ₃ V	495.43	72	3.13	270
Cu_L^{Tol}	Marron	C ₂₉ H ₂₀ N ₂ O ₂ Cu	492.63	82	28.6	270

Nous remarquons que la couleur des complexes est différente de celle du ligand correspondant, ce qui consolide, dans un premier temps, la coordination du ligand avec le métal. Les rendements des synthèses du ligand et des complexes sont remarquables, ils sont en général supérieurs à **70 %**. Les valeurs de conductivité molaire varient entre **2** et **30 Ω^{-1} cm² mol⁻¹**, ce qui montre que ces composés ne sont pas conducteurs [3]. Les températures de fusion mesurées pour les complexes sont supérieures à **270 °C**, ce qui leur confère une certaine stabilité.

II.5. Caractérisation de la structure des composés obtenus

Après purification et séchage du ligand et du complexe correspondant, les caractérisations spectroscopiques étaient une étape déterminante à l'identification de nos structures. Par conséquent, la chromatographie sur la couche mince (**CCM**), des analyses par spectroscopies d'absorption **UV-Vis** et l'Infrarouge à transformée de Fourier (**FT-IR**), ainsi que la **RMN** du proton ont été mises en œuvre afin de confirmer les structures proposées.

II.5.1. Analyse par chromatographie sur couche mince CCM

La pureté du ligand et du complexe synthétisé a été contrôlée par la **CCM** en utilisant des plaques en gel de silice L'éluant utilisé était le Dichlorométhane (**CH₂Cl₂**), Méthanol (**MeOH**), (**9.5mL CH₂Cl₂, 0.5mL MeOH**). La révélation des produits a été effectuée avec une lampe **UV**. La **CCM** donne une seule tache pour le ligand et pour les complexes métalliques, ce qui montre dans un premier temps la pureté des produits préparés.

II.5.2. Analyse par infrarouge IR

Les produits synthétisés ont été étudiés par spectroscopie infrarouge afin de repérer les bandes de vibration caractéristiques. Les principales bandes de vibration des différents chromophores au sein des structures sont représentées dans le **Tableau II.2**.

Tableau II. 1. Bandes de vibration en IR du ligand H_2L^{Tol} et des complexes VOL^{Tol} et CuL^{Tol} .

Composé	Infrarouge ν (cm^{-1})						
	ν O—H	ν C=N	ν C=C	ν C—O	M—N	M—O	ν V=O
H_2L^{Tol}	3400	1620	1580-1450	1360	-	-	-
VOL^{Tol}	/	1615	1580-1450	1350	475	640-540	980
CuL^{Tol}	/	1614	1580-1450	1350	617-560	438	-

Le spectre infrarouge du ligand (**Figure II.7**) présente une large bande intense vers 3400 cm^{-1} attribuée à la vibration d'élongation des groupements hydroxyles O—H [4].

Quant à la fine bande à 1620 cm^{-1} , elle est attribuée à l'élongation des liaisons C=N, cette bande de vibration justifie bien la réaction de condensation entre l'aldéhyde et l'amine [5]. Les bandes situées à 1360 cm^{-1} correspondent à la vibration du groupement C—O des deux naphtholates [6].

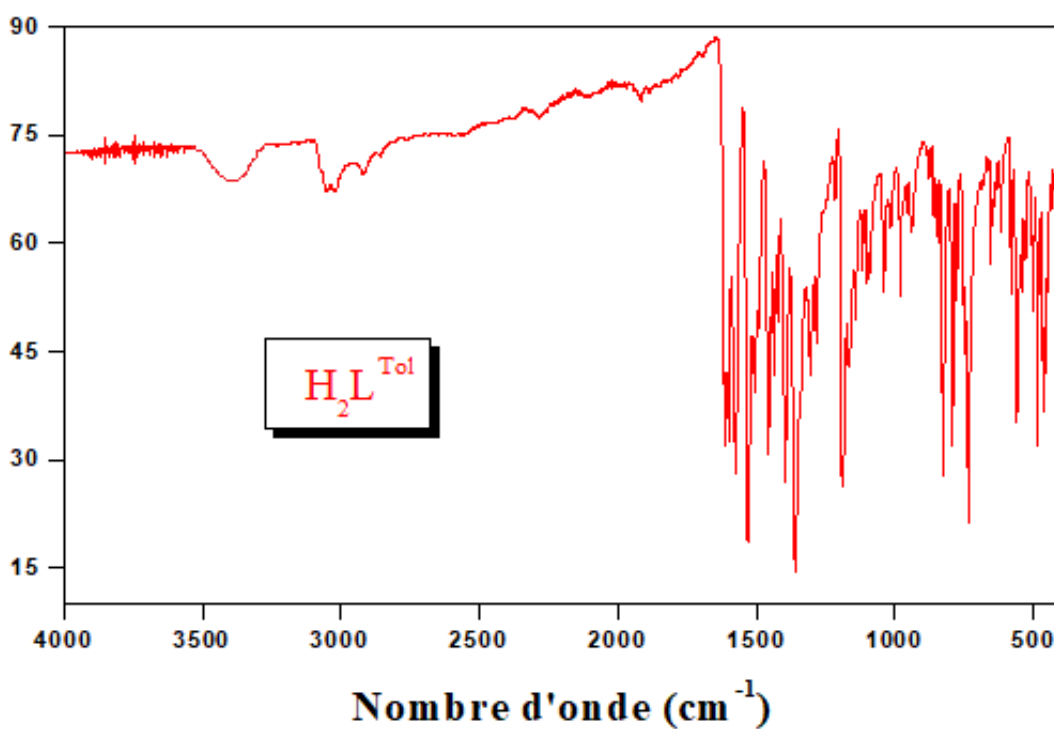


Figure II. 7. Spectre infrarouge du ligand H_2L^{Tol} dans le KBr.

Les bandes à 1580 cm^{-1} et 1540 cm^{-1} d'une part et les bandes à 1470 cm^{-1} et 1450 cm^{-1} d'autre part sont attribuées aux vibrations de la liaison $\text{C}=\text{C}$ des noyaux aromatiques [7].

Les bandes moyennes, observées dans le spectre électromagnétique du ligand $\text{H}_2\text{L}^{\text{Tol}}$, dans la région 2920 et 2850 cm^{-1} correspondent aux modes d'élongation symétriques et asymétriques des liaisons $\text{C}-\text{H}_{\text{aliphatiques}}$ de la chaîne linéaire. Les bandes moyennes dans le domaine $3060-3010\text{ cm}^{-1}$, sont caractéristiques des groupements $\text{C}-\text{H}_{\text{aromatique}}$ qui dérive de la 2-hydroxy-1-naphthaldéhyde et du noyau aromatique de l'espaceur toluène. La bande moyenne située à 1397 cm^{-1} est attribuée aux vibrations parapluie des liaisons $\text{C}-\text{H}$ du groupement méthyl du pont toluène.

Ce déplacement est dû à la coordination des doublets d'électrons libres de l'atome d'azote à l'ion métallique [8-9] (Figure II.8). Cette coordination est confirmée également par la présence de nouvelle bande $\text{Cu}-\text{N}$ et $\text{V}-\text{N}$ dans la région $617-560$ et à 475 cm^{-1} , respectivement [9-10].

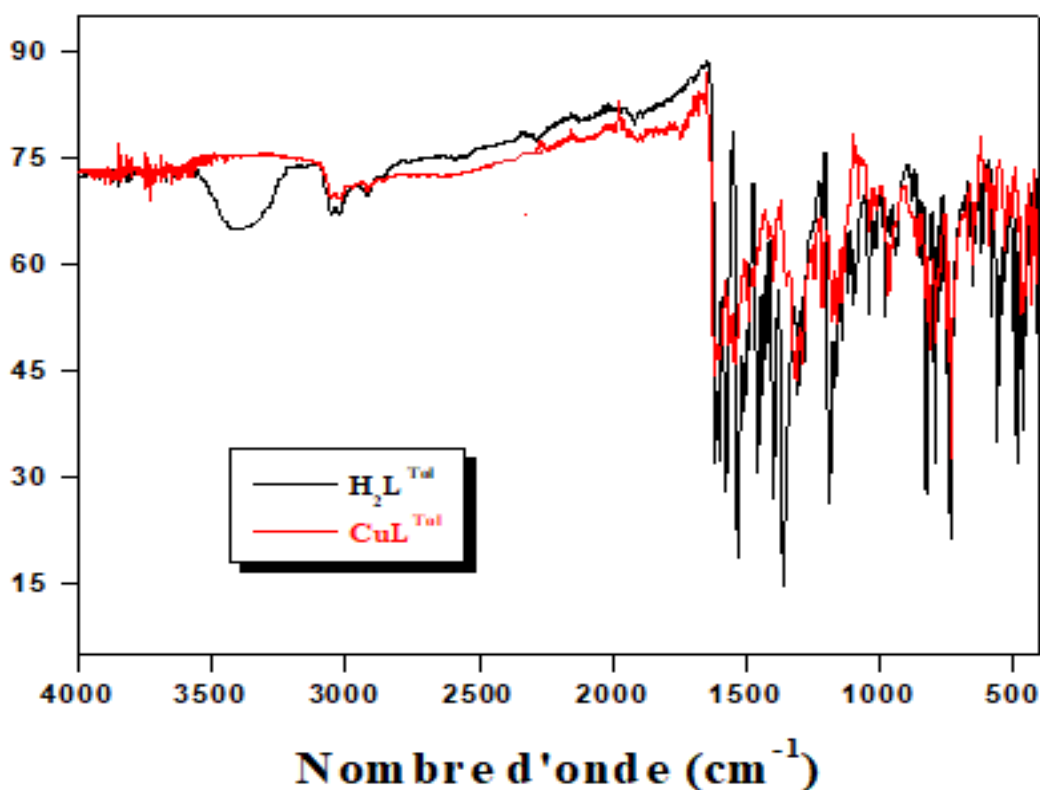


Figure II. 8. Spectres IR du ligand $\text{H}_2\text{L}^{\text{Tol}}$ et du complexe CuL^{Tol} .

Les bandes de vibration de valence de $\text{C}-\text{O}$, pour les complexes de cuivre et d'oxovanadium, sont observés à 1360 cm^{-1} . Ces complexes présentent aussi des liaisons covalentes entre le centre métallique et l'ion naphtholate à 438 et dans la région $640-540\text{ cm}^{-1}$ pour les complexes de cuivre et d'oxovanadium, respectivement [9-10].

La fréquence de vibration de la liaison $\text{V}=\text{O}$ a été tout particulièrement étudiée dans la littérature, notamment pour discerner sa nature mononucléaire ($\nu_{\text{V}=\text{O}} \approx 980 \text{ cm}^{-1}$), de celle polynucléaire ($\nu_{\text{V}=\text{O}} \approx 860 \text{ cm}^{-1}$) dans les complexes d'oxovanadium avec des ligands bases de Schiff. La fréquence de vibration de la liaison $\text{V}=\text{O}$ est observée à 980 cm^{-1} , *figure II.9*, en accord avec l'aspect ou l'état mononucléaire de complexe [11].

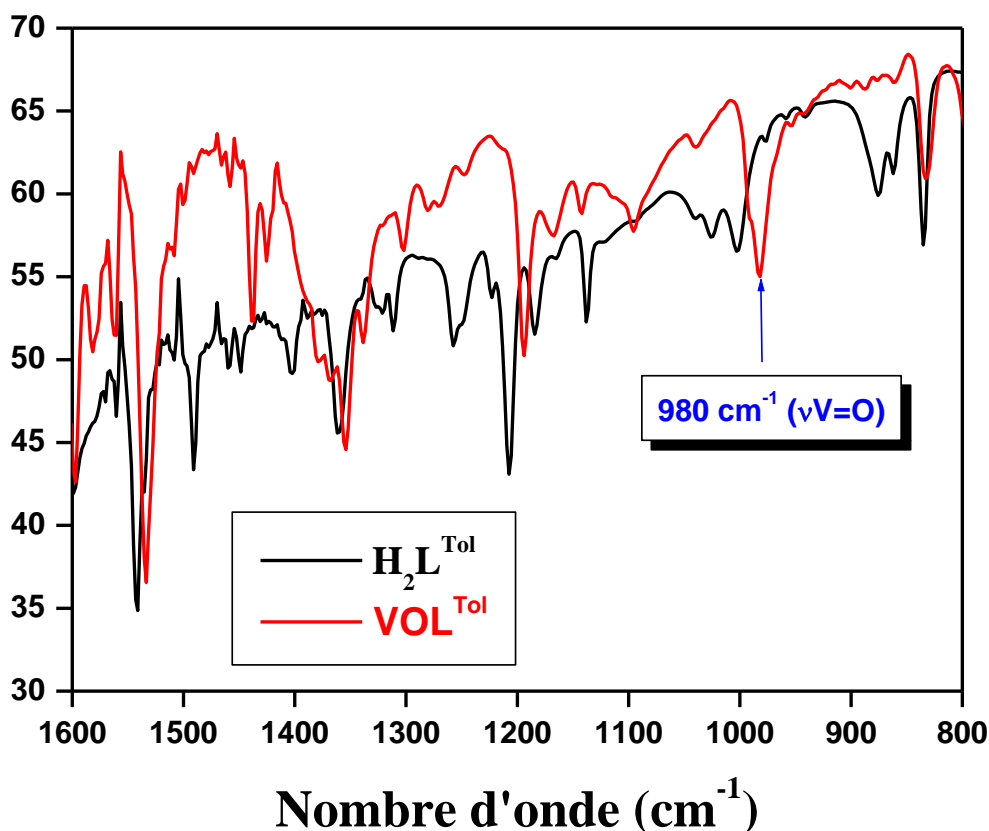


Figure II.9. Élargissement des Spectres IR du ligand $\text{H}_2\text{L}^{\text{Tol}}$ et du complexe VOL^{Tol} .

La spectroscopie infrarouge nous fournit des renseignements sur le mode de vibration des liaisons, mais elle reste une technique fonctionnelle qui n'identifie pas la structure des composés. Les analyses par UV-Vis et RMN vont compléter la caractérisation.

II.5.3. Analyse par UV-vis

Le ligand $\text{H}_2\text{L}^{\text{Tol}}$ et les complexes d'oxovanadium VOL^{Tol} et de cuivre CuL^{Tol} , correspondants ont été caractérisés par spectrophotométrie d'absorption UV-Visible.

Le spectre électronique du ligand présente deux bandes d'absorption situées à 323 et 385 nm ; ces bandes sont attribuées aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ des noyaux aromatiques et des chromophores azométhine [12]. Ce spectre présente aussi deux bandes d'absorption, moins intenses que les premières, localisées à 460 et 480 nm , elles sont dues aux transitions $n \rightarrow \pi^*$

des chromophores azométhines (C=N) [3-4]. Les spectres électroniques du ligand $\text{H}_2\text{L}^{\text{Tol}}$ et des complexes d'oxovanadium VOL^{Tol} et de cuivre CuL^{Tol} correspondants dans le solvant **DMSO** sont reportés dans la **Figure II.10** suivante :

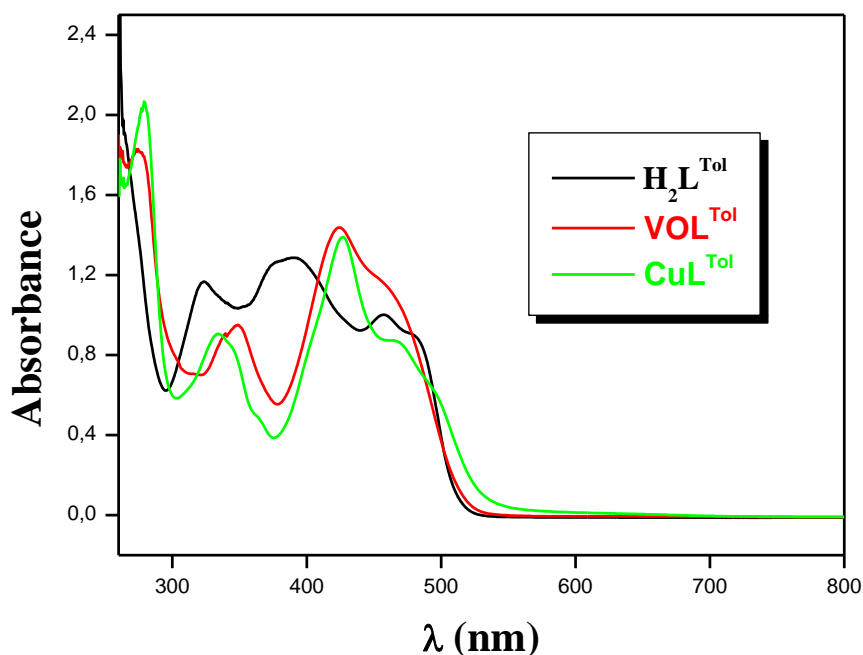


Figure II. 10. Spectres UV-Vis du ligand $\text{H}_2\text{L}^{\text{Tol}}$ et des complexes VOL^{Tol} et CuL^{Tol} dans le **DMSO**.

Les spectres **UV-Vis** du ligand et des complexes d'oxovanadium et de cuivre correspondants présentent des allures différentes à cause de la coordination avec les centres métalliques de vanadium et de cuivre, dans le cas du complexe d'oxovanadium, on observe la disparition de la bande située à **385 nm**.

La bande d'absorption située à **323 nm** dans le ligand est déplacée bathochromiquement et apparaissent à **348 et 334 nm** dans le cas des complexes d'oxovanadium et de cuivre, respectivement. Dans le spectre électronique des complexes VOL^{Tol} et CuL^{Tol} ; on observe un déplacement hypsochromique des bandes situées à **460 et 480 nm** à cause de la coordination, la dernière bande apparaît sous forme d'épaule attribué en général au transfert de charge entre le ligand et le centre métallique [13]. Les transitions $d \rightarrow d$ des complexes d'oxovanadium et de cuivre ne sont pas observées sur les spectres électroniques à cause de leur faible énergie.

L'analyse par **UV-Vis** donne une information au mode de coordination; mais, elle reste une technique fonctionnelle; l'analyse par Résonance magnétique nucléaire (**RMN**) vient de compléter les résultats de l'**UV-Vis** et d'infrarouge.

II.5.4. Identification de la structure du ligand par RMN

La spectroscopie **RMN** du proton permet de caractériser les complexes métalliques diamagnétiques. Dans l'ion vanadyle VO^{2+} , le vanadium, de configuration $[\text{Ar}] 3d^1$, possède un électron célibataire dans l'orbitale $3d$. Le complexe d'oxovanadium étudié est donc paramagnétique, ce qui rend son caractérisation par **RMN** difficile, de même pour le complexe de cuivre.

En effet, les spectres de **RMN** H^1 des molécules paramagnétiques se traduisent généralement par des déplacements chimiques variant sur une grande plage de valeurs -100 à 100 ppm contre 0 et 10 ppm pour les molécules diamagnétiques ordinaires [14]. Comme les complexes de vanadyle et de cuivre sont paramagnétiques, ils possèdent également les mêmes caractéristiques. D'autres techniques sont donc employées afin de caractériser ces complexes. Malheureusement, nous n'avons pas pu les caractériser à cause du manque d'appareil dans nos laboratoires.

Le ligand $\text{H}_2\text{L}^{\text{Tot}}$ a été caractérisé par spectroscopie **RMN** ^1H afin d'établir la structure de ce composé. La structure globale du ligand est donnée par la **Figure II.11** ci-après :

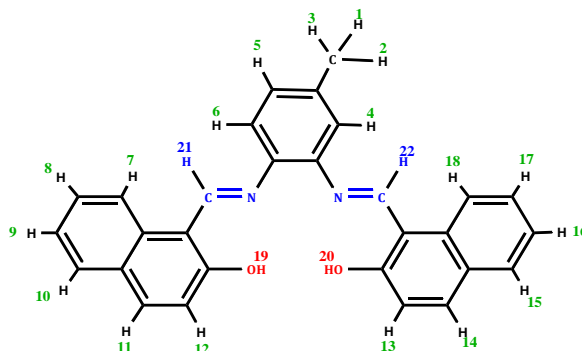


Figure II. 11. Structure proposée avec numérotation des protons du ligand $\text{H}_2\text{L}^{\text{Tot}}$

La **Figure II. 12** représente le spectre **RMN** H^1 du ligand $\text{H}_2\text{L}^{\text{Tot}}$ dans le CDCl_3 , lequel est tracé dans une plage de 15 ppm en utilisant le TMS comme référence interne.

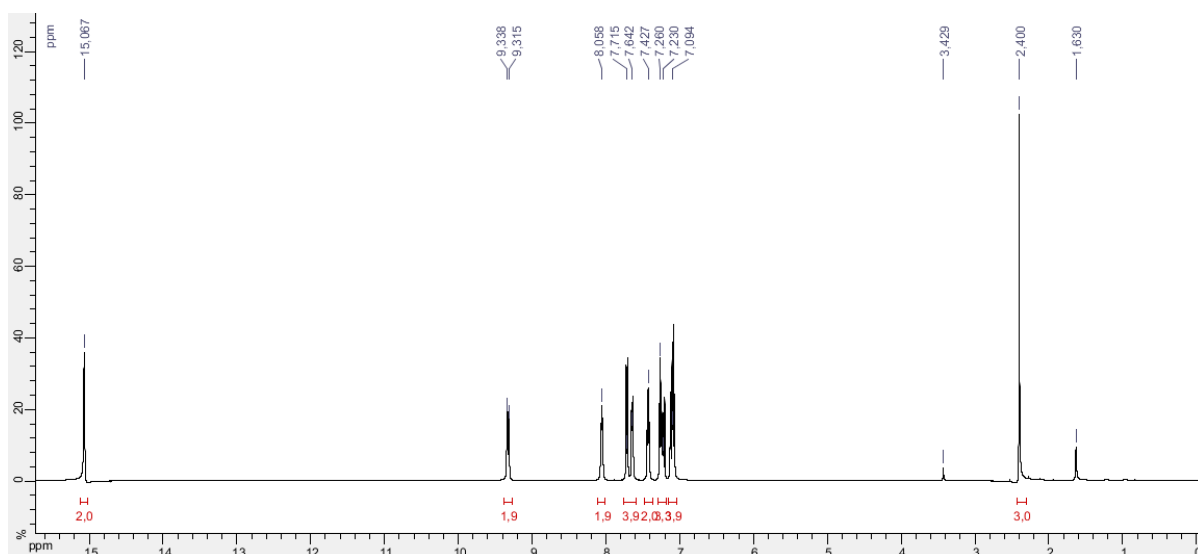


Figure II. 12. Spectre RMN ^1H (500MHz) de $\text{H}_2\text{L}^{\text{Tol}}$ dans le CDCl_3 .

Le spectre RMN ^1H du ligand, $\text{H}_2\text{L}^{\text{Tol}}$, montre un signal à **2.4 ppm** correspondant aux trois protons méthylène (**H1 – H3**) du groupement CH_3 sur le pont toluène [15].

Les hydrogènes des groupements imines $\text{H}-\text{C}=\text{N}$ (**H19– H20**) du ligand $\text{H}_2\text{L}^{\text{Tol}}$ apparaissent sous forme de deux doublets à **9.31** et **9.33 ppm** [16].

Les hydrogènes du groupement hydroxyle $\text{O}-\text{H}$ des demi-unités de naphthalène (**H21 – H22**) apparaissent sous forme d'un singulet à **15.067ppm**. Ces protons à caractère acide sont fortement déblindés, ce fort déblindage s'explique par la formation de liaisons hydrogène intramoléculaires [12].

Tous les protons aromatiques, (**H4 – H18**) du ligand, résonnent sous forme de massif complexe entre **7** et **8.50 ppm** [17], la *figure II.13* suivante représente un élargissement du spectre de la partie des protons aromatiques du ligand.

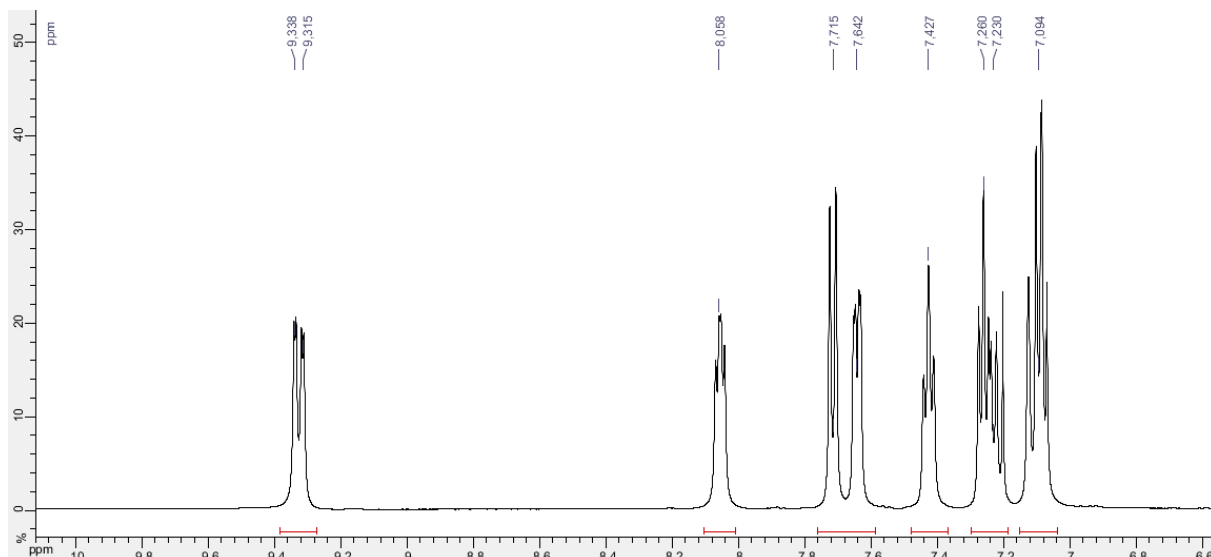


Figure II.13 Élargissement de la partie des protons aromatiques du spectre RMN ^1H du ligand $\text{H}_2\text{L}^{\text{Tot}}$

Les courbes intégrales sont quasiment en accord avec le nombre de protons dans la structure, ce qui confirme bien-entendu la structure proposée du ligand synthétisé.

II.6. Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons mis au point la synthèse d'un ligand base de Schiff tétradentate non symétrique et des complexes d'oxovanadium et de cuivre correspondants.

Les rendements des réactions étaient excellents et varient entre 72 et 82%. Les valeurs de conductivité molaire mesurées dans **DMF** montrent que ces composés ne sont pas conducteurs.

Les structures proposés des composés préparés ont été identifiées et caractérisées par différentes méthodes spectrales telles que **PUV-Visible**, l'**Infrarouge** et la **RMN** du proton.

Après l'identification des structures proposées du ligand base de Schiff et des complexes d'oxovanadium et de cuivre correspondants, nous avons procédé d'étudier les propriétés redox ainsi les performances catalytiques dans la réaction de bromation oxydative du rouge de phénol comme substrat en présence du peroxyde d'hydrogène comme agent oxydant. Cette étude fera l'objet du chapitre suivant.

Références du chapitre II

-
- [1] F. Rouessac, A. Rouessac, D. Cruche, *Analyse chimique-méthodes et techniques instrumentales modernes*, 6^{ème} Éd. *DUNOD* (2004) Paris.
- [2] A. Ourari, K. Ouari, W. Moumeni, L. Sibous, *Transition Metal Chemistry*, 31 (2) (2006) 169-175.
- [3] M. Merzougui, K. Ouari, J. Weiss, *Journal of Molecular Structure*, **1120** (2016) 239-244.
- [4] O. Sherif, NS. Abdelkader, *Spectrochimica Acta, Part A*, **117** (2014) 519-526.
- [5] W. Benabid, K. Ouari, S. Bendia, R. Bourzami, M. Ait-Ali, *Journal of Molecular Structure*, **2860** (2019) 127313.
- [6] S.A. Patil, S.N. A.D. Kulkarni, V.H Naik, P.S. Badami, *Spectrochimica Acta, Part A*, **79** (2011) 1128-1136.
- [7] Z. Shaghaghia, N. Kalantaria, M. Kheyrollahpoora, M. Haeili, *Journal of Molecular Structure*, **1200** (2020) 127107.
- [8] Ra. Bikas, E. Shahmoradi, N. Noshiranzadeh, M. Emami, S. Reinoso, *Inorganica Chimica Acta*, **466** (2017) 100-109.
- [9] A.K. Srivastava, P. Yadav, K. Srivastava, J. Prasada, *Chemical Data Collections*, **32** (2021) 100659.
- [10] R. Paulpandiyani, N. Raman, *Bioorganic Chemistry*, **73** (2017) 100-108.
- [11] L. Xu, Y. Li, M. Duan, Y. Li, M. Han, Ji. Wu, Y. Wang, K. Dong, Z. You, *Polyhedron*, **165** (2019) 138-142.
- [12] A.M. Ajlouni, Z.A. Taha, W. Momani, A.K. Hijazi, M.Ebqa'ai, *Inorganica Chimica Acta*, **388** (2012) 120-126.
- [13] M. Merzougui, K. Ouari, *Desalination and water treatment*, **83** (2017) 306-313.
- [14] R. Cousin, D. Coucrot, E.Abi-Aad, S. Capelle, J. P. Amoureux, M. Dourdin, M. Guelton, A. Aboukais, *Colloids Surface A*, **158** (1999) 43-49.
- [15] K. Naresh Kumar, R. Ramesh, *Polyhedron*, **24** (2005) 1885-1892.
- [16] J.M. Sibanyoni, G.B. Bagihalli, S.F. Mapolie, *Journal of Organometallic Chemistry*, **700** (2012) 93-102.
- [17] G. Grivani, S. Delkhosh, K. Fejfarová, M. Dušek, A.D. Khalaji, *Inorganic Chemistry Communications*, **27** (2013) 82-87.

Chapitre III. Propriétés redox et potentiel catalytique

III.1. Introduction

L'électrochimie est une méthode consacrée à l'étude des réactions comportant des transferts d'électrons, elle permet d'obtenir les espèces oxydées ou réduites sans ajout d'agent oxydant ou réducteur. Cependant, les méthodes électrochimiques, si elles renseignent sur les transferts électroniques, ne permettent pas d'obtenir des informations structurales sur les espèces intermédiaires.

C'est au cours du **XIX^{ème}** siècle l'électrochimie devint une véritable révolution chimique ouvrant l'ère de la chimie moderne. Au cours de ce siècle, cette science a permis de mettre en place des procédés électrolytiques dans l'industrie. Les connaissances théoriques ont évolué principalement au cours de la deuxième moitié du même siècle. Puis, au début du **XX^{ème}** siècle que la théorie de la cinétique électrochimique est développée, de nombreux travaux ont été réalisés conduisant à la connaissance actuelle des processus électrochimiques. L'électrochimie permet d'analyser les liens qui existent entre la chimie et l'électricité. Elle traite des réactions où interviennent un ou plusieurs électrons, en particulier les réactions d'oxydoréduction en milieux aqueux ou organique.

Dans une première partie de ce chapitre, les complexes d'oxovanadium et de cuivre ont fait l'objet d'une investigation électrochimique par voltampérométrie cyclique, dans les solvants **DMF** et **DMSO**, respectivement, en utilisant une électrode de travail de carbone vitreux. La deuxième partie de ce chapitre sera focalisée sur l'étude des propriétés catalytiques des complexes d'oxovanadium et de cuivre dans la réaction de bromation oxydative du rouge de phénol en présence du peroxyde d'hydrogène comme source d'oxygène.

III.2. Étude des propriétés redox par voltampérométrie cyclique

III.2.1. Voltamétrie cyclique

La voltammétrie cyclique est une technique d'analyse largement utilisée pour l'étude des espèces électroactives. L'intérêt de cette technique repose sur le fait qu'elle fournit rapidement de l'information concernant la thermodynamique des processus redox, la cinétique de réactions hétérogènes de transfert d'électron, les réactions chimiques couplées ainsi que les processus d'adsorption.

L'étude électrochimique permet l'évaluation du potentiel redox des espèces électroactives, et l'effet du milieu sur les processus redox ayant lieu dans un système spécifique. De plus, elle est très employée pour la caractérisation de nouveaux systèmes et l'étude de réactions complexes. Elle consiste en l'application d'un balayage triangulaire de potentiel jusqu'à une borne supérieure (balayage aller), puis d'une inversion de celui-ci, tout en conservant la même vitesse de balayage, jusqu'à une borne inférieure de potentiel (balayage retour), *Figure III.1* [1].

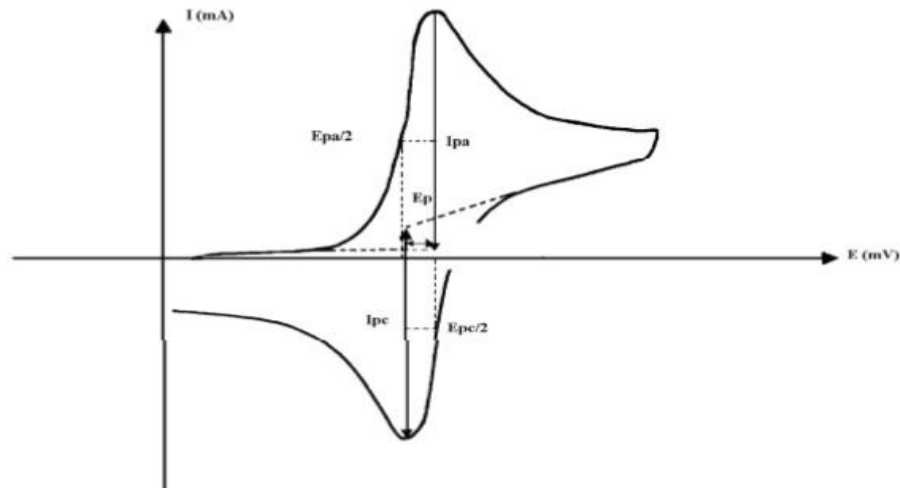


Figure III. 1. Allure générale d'une courbe de voltampérométrie cyclique et ces grandeurs caractéristiques.

Les principales grandeurs d'un voltampérogramme cyclique sont :

- I_{pa} , I_{pc} : Courants de pic anodique et cathodique
- E_{pa} , E_{pc} : Potentiels de pic anodique et cathodique
- $E_{pa}/2$, $E_{pc}/2$: Les potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodiques
- ΔE_p : Différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc} .

Pour qu'une réaction électrochimique puisse se poursuivre il faut que la substance électroactive mise en jeu continue à être présente à l'interface. En solution, l'apport de ces espèces à l'électrode peut être effectué selon trois modes de transport : la diffusion, la migration et la convection. La diffusion est le mouvement des espèces électroactives sous l'action d'un gradient de concentration suite d'oxydo-réduction des espèces à la surface de l'électrode. Par contre, la migration est le mouvement des ions provoqué par un gradient de potentiel. C'est le mécanisme pour lequel les charges traversent l'électrolyte.

Quant à la convection, elle est le mouvement des espèces en solution occasionné par une agitation mécanique ou thermique ou de densité dans la l'électrolyte.

D'après l'observation des courbes de la **Figure III.2**, il est possible de constater que pour un système rapide l'écart entre le pic anodique et le pic cathodique est moins important que dans les cas des systèmes plus lents. Dans le cas du système où le produit de la réaction de transfert de charge subi une transformation rapide par réaction chimique, on remarque que lors du balayage retour, aucun pic cathodique n'apparait. En effet, l'espèce produite durant le balayage aller ne peut pas subir la réaction inverse puisqu'elle a déjà été transformée par la réaction chimique [2].

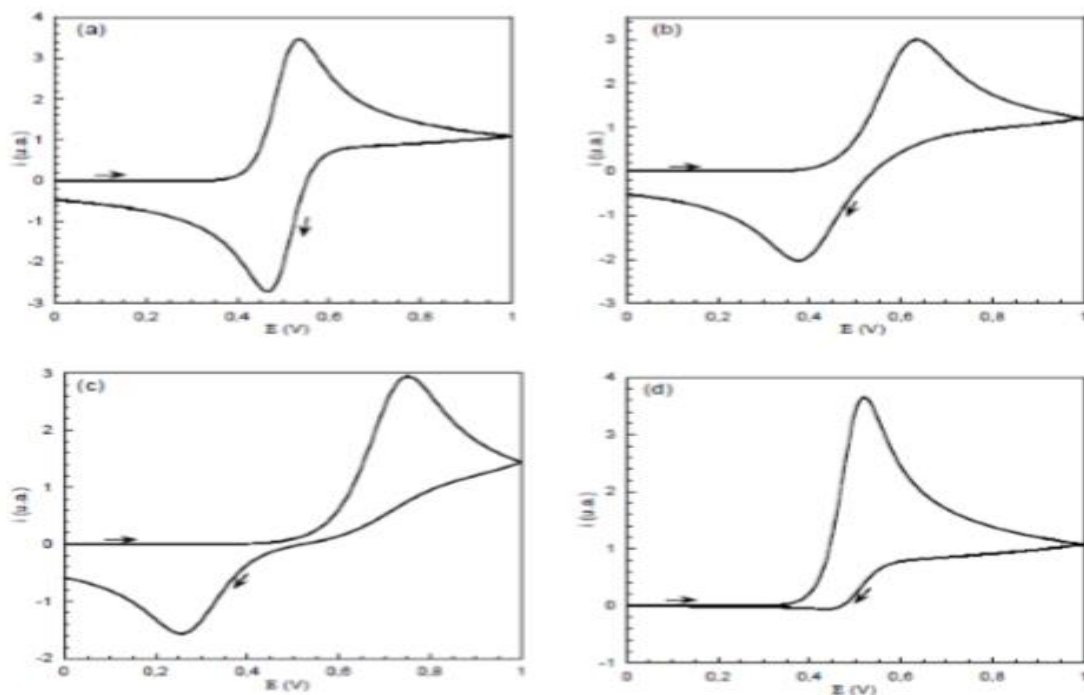


Figure III. 2. Différents aspects des voltampérogrammes cycliques selon la rapidité du système. (a) Cas d'un système rapide, (b) Cas d'un système quasi-rapide, (c) Cas d'un système lent, (d) Cas d'une réaction chimique rapide couplée à une réaction électrochimique.

Les grandeurs caractéristiques de telles courbes sont d'une part le rapport I_{Pa}/I_{Pc} et d'autre part l'intervalle de potentiel $\Delta E_P = E_{Pa} - E_{Pc}$. Nous avons rassemblé dans le **Tableau III.1** suivant les critères utiles à la reconnaissance d'un système rapide et quasi rapide.

Tableau III. 1. Caractéristiques des systèmes rapide et quasi-rapide en voltampérométrie cyclique

Grandeurs caractéristiques de réversibilité	
Système rapide	$I_{Pa} / I_{Pc} = 1$
	$\Delta E_p = E_{Pa} - E_{Pc} = 56,5$ (mV à 25 °C), indépendant de v ;
	E_{Pa} et E_{Pc} sont indépendants de v ;
	I_p varie en fonction de $v^{1/2}$ (linéaire qui passe par l'origine)
Système quasi rapide	$I_{Pa} / I_{Pc} = 1$
	$\Delta E_p = E_{Pa} - E_{Pc} > 59$ (mV à 25 °C) et augmente avec v
	I_p varie en fonction de $v^{1/2}$, mais ne lui est pas proportionnel

III.2.2. Instrumentation et conditions expérimentales

III.2.2.1. Dispositifs expérimentaux

L'enregistrement des courbes intensité-potentiel a été effectué à l'aide d'appareils électrochimiques de type :

- Potentiostat/galvanostat VoltaLab **PGZ-301** ;
- La cellule électrochimique est surmontée de trois électrodes suivant un montage classique;
- l'électrode de travail (**ET**) est une électrode de carbone vitreux (**CV**) de **3 mm** de diamètre. Les électrodes sont polies avant chaque utilisation à l'aide d'une pâte diamantée, lavée à l'acétone, à l'eau distillée et essuyée;
- L'électrode auxiliaire (**EA**) est constituée d'un fil de platine en spiral pour avoir une grande surface;
- Comme électrode de référence (**ER**), nous avons utilisé une électrode au calomel en solution aqueuse saturée en **KCl (ECS)**.

III.2.2.2. Conditions expérimentales

Toutes les mesures électrochimiques ont été réalisées à température ambiante en milieu organique. La solution à étudier est dégazée pendant au moins **15** minutes à l'azote. Pendant la durée de l'expérience, un léger courant d'azote est maintenu à la surface de la solution pour empêcher l'entrée d'air.

Les solutions d'études étaient préparées par dissolution du ligand ou des complexes d'oxovanadium et de cuivre dans un volume de **5 ml** de **DMF** ou de **DMSO**, la concentration en espèce électroactive était de **10⁻³ M**. Quant à la concentration en sel support, elle était égale à

0.1M. Le domaine d'électroactivité du milieu est compris entre **-2200 mV** et **+1600 mV**. Avant d'étudier le comportement électrochimique de ligand, nous avons enregistré le voltamogramme cyclique du solvant en présence de l'électrolyte support. Aucune réponse électrochimique n'est observée.

III.3. Comportement du ligand

L'enregistrement du voltampérogramme de ligand H_2L^{Tol} a été réalisé entre **-2200** à **+1600 mV**. La *Figure III.3*, ci-dessous, illustre le comportement électrochimique du ligand H_2L^{Tol} .

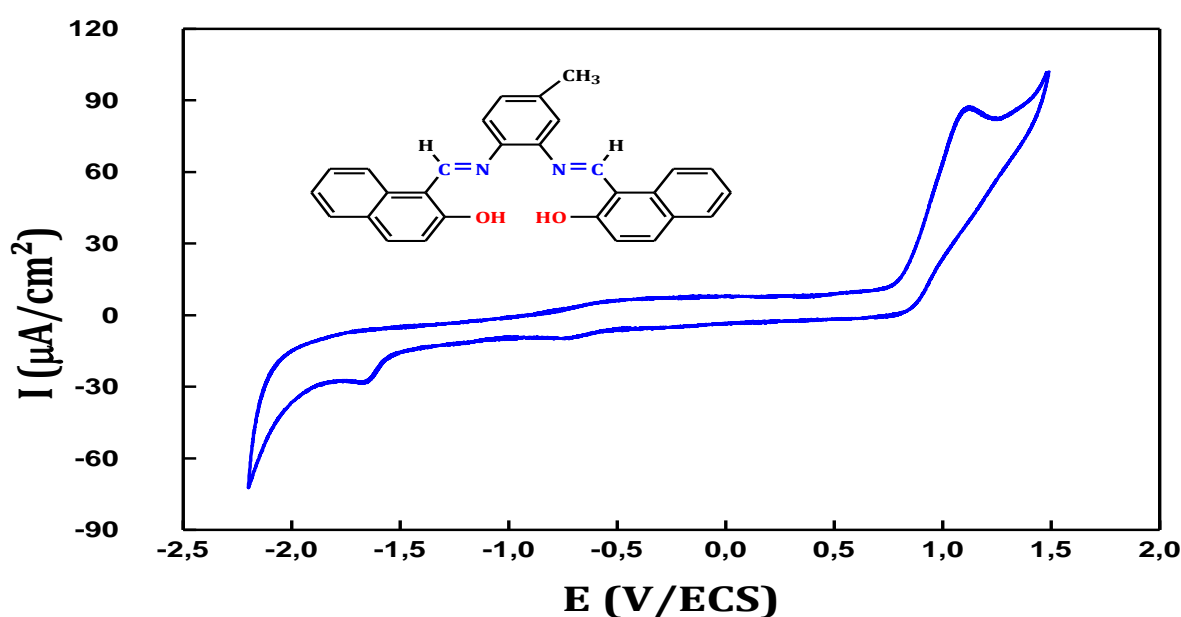


Figure III. 3. Voltamogramme cyclique du ligand H_2L^{Tol} (10^{-3} M) dans $DMF/LiClO_4$ (10^{-1} M), sous azote à 100 mV/s.

Au cours du balayage aller, on observe une vague anodique localisé à $E_{pa} = +1124$ mV/ECS. Cette vague d'oxydation donne un système rédox irréversible et est habituellement attribuée à l'oxydation des groupements hydroxyles [3]. Au balayage retour, on note une vague de réduction à $E_{pc} = -1660$ mV/ECS. Cette vague est aussi irréversible et est attribuée à la réduction des groupements imines [4].

III.4. Comportement électrochimique du complexe d'oxovanadium VOL^{Tol}

Les complexes base de Schiff tétradentates contenant un cœur oxovanadium(IV), ont été largement développés au cours des dernières décennies. Il est connu que l'étude électrochimique de ces complexes est centrée sur le métal qui peut se présenter sous deux degrés d'oxydation stables, (+IV) et (+V).

La voltamétrie cyclique du complexe $\text{VO(IV)L}^{\text{Tol}}$ (Figure III.4) présente trois vagues d'oxydation à $E_{\text{pa}1} = +1008$, $E_{\text{pa}2} = +512$ et $E_{\text{pa}3} = -1197$ mV, La première vague est irréversible, elle est attribuée à l'oxydation du ligand [5]. La seconde et la troisième vagues sont quasi-réversibles montrant des potentiels de demi-vagues à $E_{1/2} = +477$ et $E_{1/2} = -1232$ mV/ECS et représentent l'oxydation de VO(IV) en VO(V) et de VO(III) en VO(IV) , respectivement [6, 7]. La différence des potentiels de pic à pic $|\Delta E^1|$ et $|\Delta E^2|$ à la vitesse de 100 mV/s, sont de 70 mV, respectivement.

Au côté cathodique, nous avons observé une vague de réduction irréversible à $E_{\text{pc}} = -1803$ mV/ECS, attribuable à la réduction des groupements azométhines [8]. Les vagues d'oxydation, des groupements hydroxyles, et de réduction, des groupements imines, dans le complexe d'oxovanadium sont déplacées cathodiquement par rapport à celles observées dans le ligand à cause de la coordination avec le centre métallique.

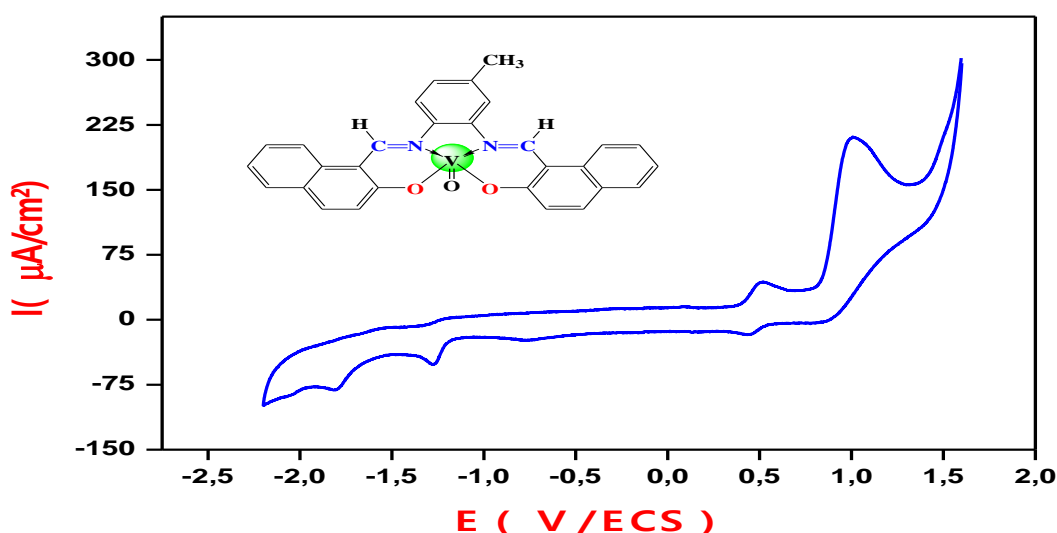
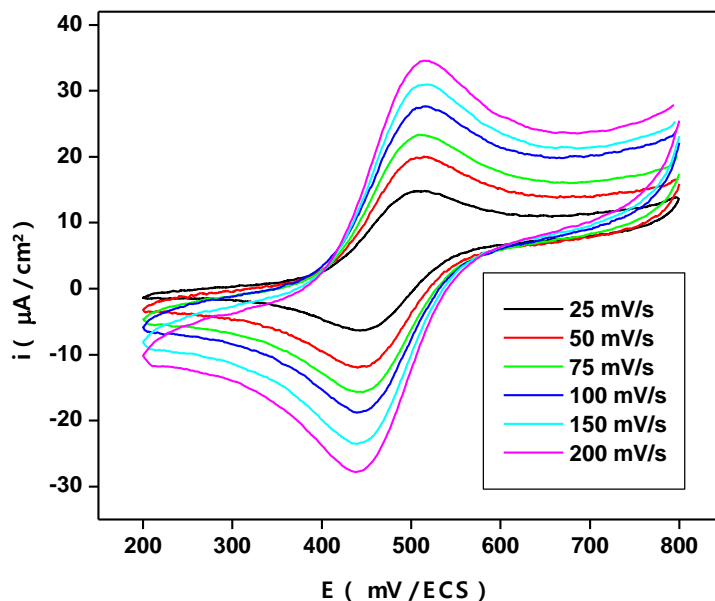


Figure III. 4. Voltamogramme cyclique du complexe VOL^{Tol} (10^{-3} M) dans $\text{DMF}/\text{LiClO}_4$ (10^{-1} M), sous azote à 100 mV/s.

Après avoir cerné le système rédox du centre métallique VO(IV)/VO(V) à $E_{1/2} = 477$ mV, nous avons observé l'évolution des potentiels et des rapports des courants anodiques et cathodiques en fonction des vitesses de balayage. La Figure III.5 suivante montre l'évolution des voltamogrammes cycliques du complexe d'oxovanadium entre 200 et 800 mV en fonction des vitesses de balayage de 25 à 200 mV/s sous atmosphère d'azote.

Figure III.5. Voltamogrammes cycliques du complexe VOL^{Tot} (10^{-3}) sous azote à différentes vitesses de balayage.



Le **Tableau III.2** suivant rassemble les différentes caractéristiques électrochimiques du complexe d'oxovanadium VOL^{Tot} à différentes vitesses de balayage.

Tableau III. 2. Caractéristiques électrochimiques du complexe d'oxovanadium à différentes vitesses de balayage sous azote.

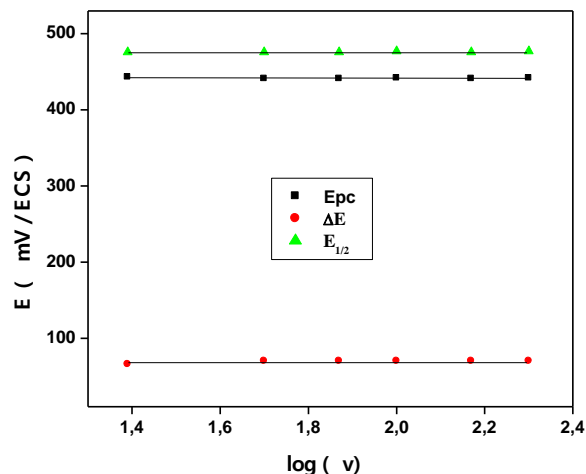
v (mV/s)	I_{pa}	I_{pc}	I_{pa}/I_{pc}	E_{pa}	E_{pc}	ΔE	$E_{1/2}$
25	11.2	11	1.02	509	443	66	476
50	15.5	15	1.03	511	441	70	476
75	20	18	1.1	511	441	70	476
100	23.5	21	1.2	512	442	70	477
150	26	24	1.08	511	441	70	476
200	30	28	1.07	512	442	70	477

III.4.1. Effet de la vitesse de balayage sur le potentiel

Le centre métallique fournit un couple redox dont le potentiel de demi vague $E_{1/2} = 576$ mV/ECS. Ce potentiel est invariable en fonction de la vitesse de balayage. On note aussi que les potentiels cathodiques est la différence des potentiels de pic à pic $|\Delta E| = |E_{pc} - E_{pa}|$ sont inchangeables en fonction de la vitesse de balayage, allant de **25 à 200 mV/s**. Ce qui fait converger le système vers un couple redox réversible [9].

La **Figure III.6** suivante montre l'évolution des potentiels caractéristiques du complexe d'oxovanadium VOL^{Tot} en fonction de la vitesse de balayage.

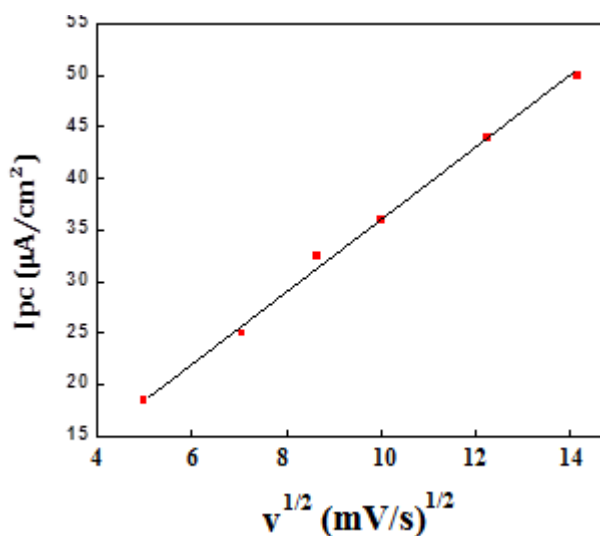
Figure III. 6. Evolution des potentiels E_{pc} , ΔE_p et $E_{1/2}$ du complexe VOL^{Tol} en fonction des vitesses de balayages sous atmosphère d'azote.



III.4.2. Effet de la vitesse de balayage sur les intensités des courants

Le courant de pic cathodique évolue de façon linéaire en fonction de la racine carrée des vitesses de balayages en passant par l'origine ainsi que le rapport des courants anodiques et cathodiques I_{pa}/I_{pc} qui tend vers l'unité ceci stipule que les réactions électrochimiques à l'interface électrode-électrolyte sont contrôlées par la diffusion des espèces électroactives [10, 11], comme le montre la **Figure III.7** ci-dessous.

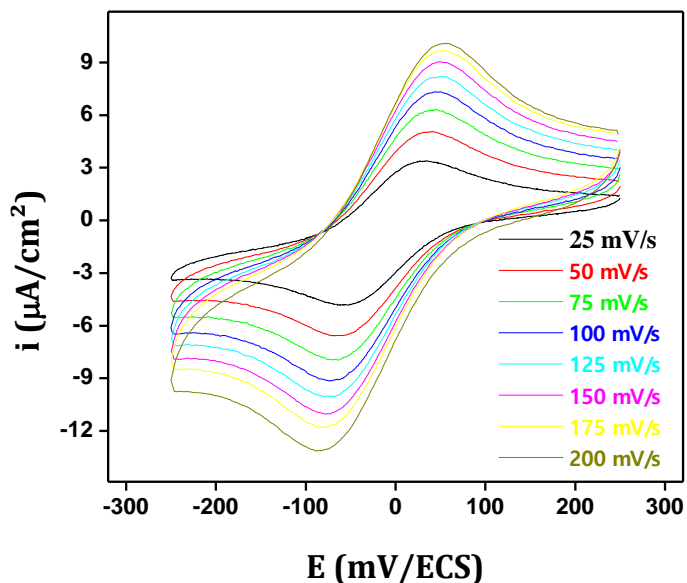
Figure III. 7. Evolution du courant I_{pc} pour le complexe VOL^{Tol} en fonction de vitesse de balayage.



III.4. Comportement électrochimique du complexe de cuivre

La voltamétrie cyclique du complexe CuL^{Tol} dans *DMSO* présente un couple rédox quasi-réversible à $E_{1/2} = -13$ mV qui représente l'oxydation de **Cu(I) en Cu(II)** [12]. La différence de potentiel de pic à pic $|\Delta E|$ à la vitesse de **100 mV/s**, est de **114 mV**. L'évolution des voltamogrammes cycliques entre **-250** et **+250 mV** en fonction des vitesses de balayage de **25** à **200 mV/s** sous atmosphère d'azote est donnée par la **Figure III.8**.

Figure III.8. Voltamogrammes cycliques du complexe CuL^{Tot} (10^{-3}) sous azote à différentes vitesses de balayage.



Les caractéristiques électrochimiques du complexe de cuivre CuL^{Tot} à différentes vitesses de balayage sont rassemblées dans le **Tableau III.3** suivant. Ces paramètres nous ont permis de tracer l'évolution des potentiels et des rapports des courants anodiques et cathodiques en fonction des vitesses de balayage.

Tableau III. 3. Caractéristiques électrochimiques du complexe VOL^{Tot} à différentes vitesses de balayage sous azote.

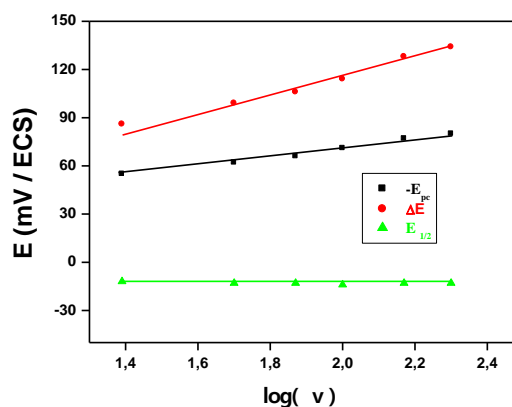
$v(\text{mV/s})$	I_{pa}	I_{pc}	$I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}}$	E_{pa}	$-E_{\text{pc}}$	ΔE	$E_{1/2}$
25	11.2	11	1.12	31	55	86	-12
50	15.5	15	1.17	37	62	99	-13
75	20	18	1.10	40	66	106	-13
100	23.5	21	1.19	43	71	114	-14
150	26	24	1.24	51	77	128	-13
200	30	28	1.16	54	80	134	-13

III.4.1. Effet de la vitesse de balayage sur le potentiel

La **Figure III.9** suivante montre l'évolution des potentiels caractéristiques du complexe en fonction de la vitesse de balayage. Le centre métallique fournit un couple redox dont le potentiel de demi vague $E_{1/2} = -13 \text{ mV/ECS}$. Ce potentiel est invariable en fonction de la vitesse de balayage. On note aussi que les potentiels cathodiques est la différence des potentiels de pic à pic $|\Delta E| = |E_{\text{pc}} - E_{\text{pa}}|$ augmentent en fonction de la vitesse de balayage, allant de **25 à 200 mV/s**. Ce qui fait converger ce système vers un système redox quasi-

réversible [12, 13].

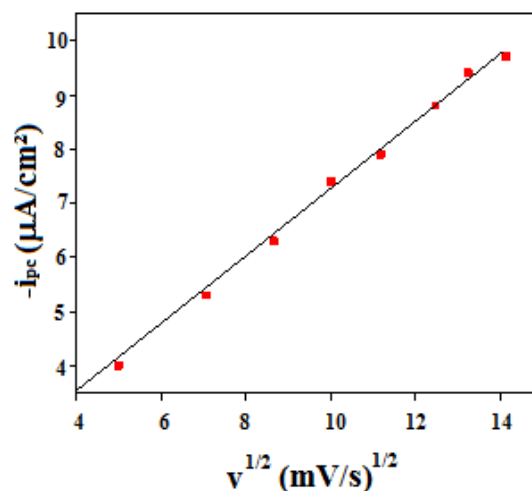
Figure III. 9. Evolution des potentiels E_{pc} , ΔE_p et $E_{1/2}$ du complexe CuL^{Tot} en fonction des vitesses de balayages sous atmosphère d'azote.



III.4.2. Effet de la vitesse de balayage sur les intensités des courants

Le courant du pic cathodique évolue de façon linéaire en fonction de la racine carrée des vitesses de balayages en passant par l'origine ce qui montre que les réactions électrochimiques à l'interface électrode-électrolyte sont contrôlées par la diffusion des espèces électroactives [12, 13], comme le montre la **Figure III.10** ci-dessous.

Figure III. 10. Evolution du courant I_{pc} pour le complexe CuL^{Tot} en fonction des vitesses de balayage.



III.5. Bromation oxydative du phénol rouge catalysée par les complexes VOL^{Tot} et CuL^{Tot}

Les halopéroxydases de vanadium (**V-HPOs**), détectées principalement chez les algues marines, sont capables d'accélérer l'halogénéation oxydative des composés organiques en présence d'un oxydant. Beaucoup d'efforts ont été déployés pour développer de nouveaux catalyseurs bioinspirés à base d'oxovanadium plus stables, efficaces et écologiques. Ainsi, l'étude de la conversion de substrats organiques en produits bromés correspondants, catalysée

par un complexe de vanadium, est un domaine de recherche actif. Les autres complexes de métaux de transitions sont moins étudiés dans ce type de réaction.

Dans ce contexte, nous allons évaluer et comparer la capacité de nos complexes d'oxovanadium et de cuivre dans la catalyse de bromation oxydative du rouge de phénol comme substrat organique. Cette réaction génère le bleu de bromophénol, *Figure III. 11*.

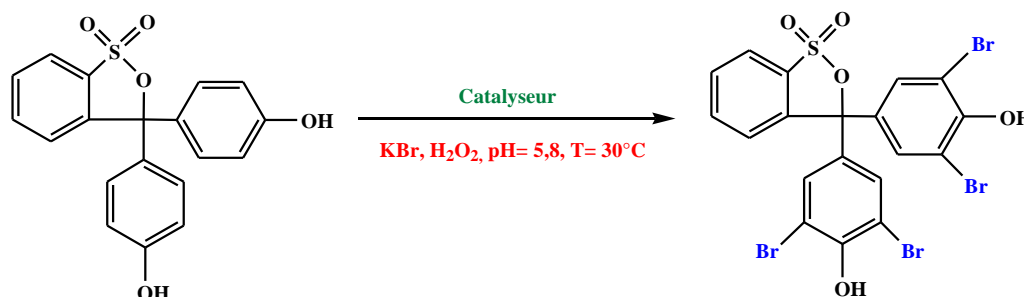


Figure III. 11. Réaction de bromation oxydative du rouge de phénol catalysée par des complexes VOL^{Tol} et CuL^{Tol} .

II.5.1. Choix des conditions expérimentales

Les conditions expérimentales utilisées sont celles mises au point par plusieurs auteurs [14,15]. À partir des travaux réalisés dans le domaine de catalyse de bromation du rouge de phénol dans différents milieux, le mélange **DMF/H₂O (2/23 : v/v)** a été signalé pour fournir les meilleures activités catalytiques avec d'autres systèmes catalytiques à base d'oxovanadium [14-15]. Cette réaction avait aussi été étudiée en utilisant des solutions à **pH 5,8** en présence du peroxyde d'hydrogène, **H₂O₂**, qui est l'oxydant le plus attrayant, en raison de son importante quantité en oxygène actif, son faible coût et son faible impact environnemental.

Deux raisons principales liées aux considérations environnementales peuvent être évoquées à propos de l'utilisation du peroxyde d'hydrogène. D'une part, le seul produit secondaire après oxydation est **H₂O**. D'autre part, aucun résidu chloré ne peut être formé dans ces processus d'oxydation. C'est la raison pour laquelle le peroxyde d'hydrogène **H₂O₂** a été considéré comme agent oxydant « propre ». Il est aussi, commercialisé sous plusieurs formes, les moins chers du marché et demeure relativement stable.

III.5.2. Etude préliminaire

Avant d'entamer l'étude des performances catalytiques des complexes d'oxovanadium et de cuivre, nous avons évalué la possibilité de la réaction en absence du catalyseur. Ce test à blanc en présence de l'eau oxygénée **H₂O₂ 30 %** pendant **1 h** sans catalyseur n'aboutit à aucun résultat. De même, nous avons réalisé la réaction en présence du catalyseur et en

absence de l'oxydant dans des conditions aérobiques pendant **1h** sans aucun résultat significatif.

À partir des résultats de la littérature [14], nous nous sommes statué d'entreprendre ce travail en choisissant les conditions opératoires suivantes :

- **Solvant** : mélange de **2 ml** de **DMF** et de **23 ml** d'eau distillée **H₂O**;
- **Catalyseur** : [VOL^{Tol}] ou [CuL^{Tol}] = **2 μmol/L**;
- **Oxydant chimique** : **1mol/L** d'eau oxygénée **H₂O₂, 30%** ;
- **Rouge de phénol** comme substrat : **10⁻⁴ mol/ L** ;
- **KBr** : **0,4 mol/L** ;
- **Durée de la réaction** : **1h** sous agitation à l'air libre ;
- **Température** : **30°C**.

D'autre part, une solution du rouge de phénol de couleur jaune et de concentration **10⁻⁴ mol/L** est analysée par spectrophotométrie **UV-Vis**. Sur le spectre électronique, on observe que ce substrat organique absorbe dans le visible à **433 nm**. De même on a préparé aussi une solution du bleu de bromophénol à concentration de **10⁻⁴ mol/L** afin de repérer la bande d'absorption de ce composé sur le spectre électronique. Ce composé absorbe aussi dans le visible à **592 nm**, *Figure III.12*.

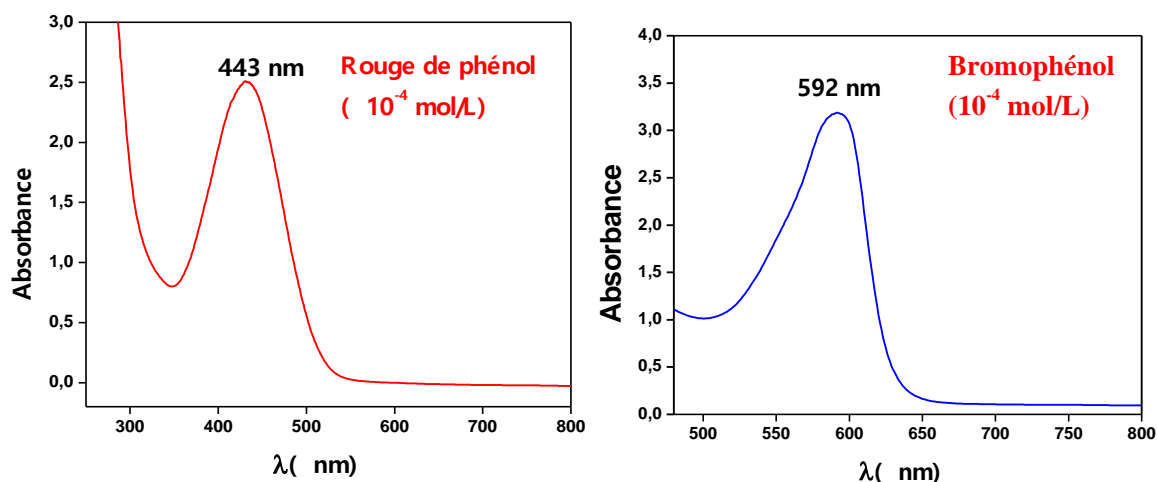


Figure III. 12. Spectres électroniques du rouge de phénol et du bleu de bromophénol dans H₂O/DMF

III.5.4. Potentiel catalytique des catalyseurs VOL^{Tol} et CuL^{Tol}

Dans une éprouvette de **10 mL** contenant **2mL** du mélange **H₂O/DMF** sont ajoutées **1 mL** de la solution du rouge de phénol, **1,02 mL** du peroxyde d'hydrogène (**H₂O₂, 30%**), **2 μL** de la solution du catalyseur **VOL^{Tol}** ou **CuL^{Tol}** et **0.476 g** de **KBr**. La solution a été

maintenue à une concentration constante en ions H^+ par l'ajout de la solution tampon $\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{-Na}_2\text{HPO}_4$ à $\text{pH}= 5,8$. Le volume est ensuite ajusté à **10 mL**.

Les mélanges de couleur jaune sont ensuite versés dans un bécher est maintenus sous agitation magnétique thermo-régulée à température constante de 30°C . La bromation oxydative du rouge de phénol en bleu de bromophénol est contrôlée par spectrophotométrie UV-Vis, en mesurant l'augmentation de l'absorbance à **593 nm**, les changements spectraux ont été enregistrés à des intervalles de **10 minutes**, (*Figure III.13, III.14*).

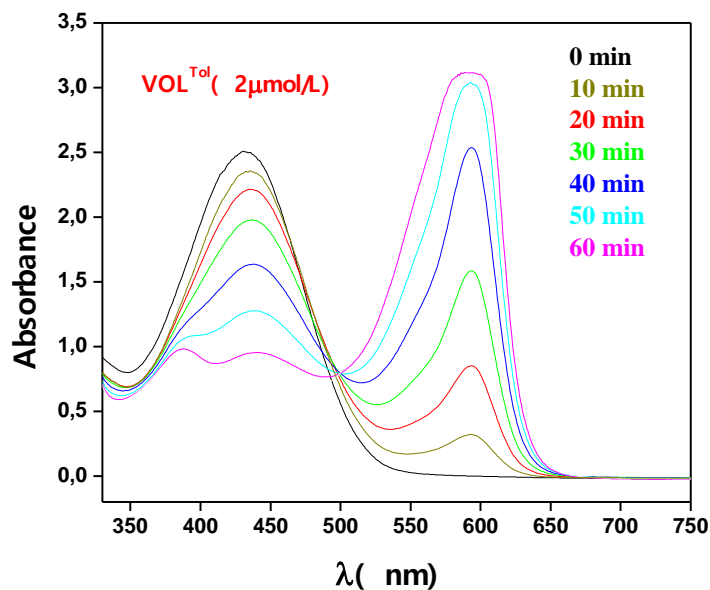


Figure III. 13. Bromation oxydative du rouge de phénol (10^{-4} mol/L) catalysée par VOL^{Tol} ($2 \mu\text{mol/L}$), Conditions de réaction : tampon phosphate ($\text{pH } 5,8$), KBr ($0,4$ mol/L) et H_2O_2 (30%, 1mol/L)

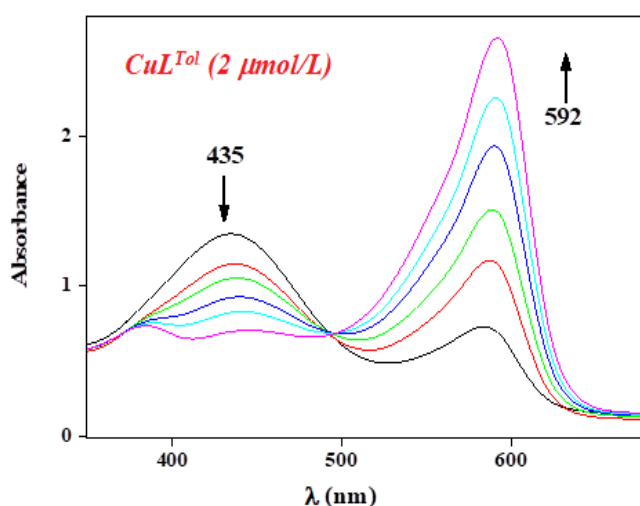


Figure III. 14. Bromation oxydative du rouge de phénol (10^{-4} mol/L) catalysée par CuL^{Tol} ($2 \mu\text{mol/L}$), Conditions de réaction : tampon phosphate ($\text{pH } 5,8$), KBr ($0,4$ mol/L) et H_2O_2 (30%, 1mol/L).

L'addition d'une solution du catalyseur d'oxovanadium VOL^{Tot} ou de cuivre CuL^{Tot} au mélange réactionnel contenant le bromure dans un tampon phosphate avec le rouge de phénol comme piège du brome oxydé résulte en un changement de couleur visible de la solution du jaune au bleu. A partir des *Figures III.13, III.14*, on observe une diminution de l'absorbance du pic à **433 nm** à cause de la perte du rouge de phénol avec une augmentation de l'absorbance du pic à **592 nm** caractéristique du bleu de bromophénol produit en présence des catalyseurs d'oxovanadium et de cuivre pendant une heure de réaction. Ces résultats montrent que le rouge de phénol disparu est converti pour donner le bleu de bromophénol en présence du catalyseur d'oxovanadium ou de cuivre. Il est à noter que cette réaction était complète après **8 heures** dans des conditions douces [15].

III.5.5. Étude cinétique de la réaction de bromation oxydative du rouge de phénol

Afin de réaliser l'étude cinétique de cette réaction, nous avons préparés cinq différentes concentrations du catalyseur, **0,2, 0,4, 0,6, 0,8 et 1 $\mu\text{mol/L}$** . Ces dernières solutions ont été placées dans cinq cuvettes différentes placées dans un bain-marie à température constante (**30°C** pendant **10 minutes**). Les changements spectraux ont été enregistrés à des intervalles de **10 minutes**. Il est à noter que l'augmentation de la concentration du catalyseur conduit à l'accélération de la conversion du rouge de phénol en bleu de bromophénol, Comme il est illustré par la **Figure III.15** suivante, pour le complexe d'oxovanadium. De mêmes résultats ont été obtenus avec le catalyseur de cuivre.

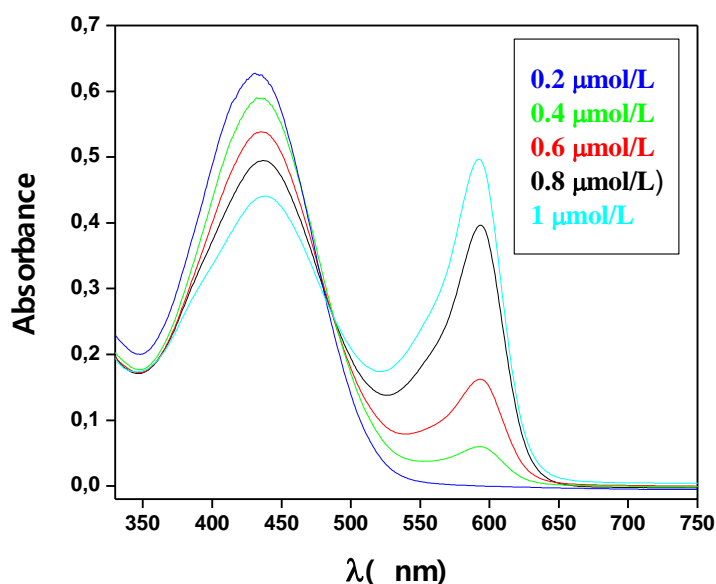


Figure III. 15. Effet de la concentration du catalyseur d'oxovanadium sur la conversion du rouge de phénol. **Conditions de réaction :** Rouge de phénol (10^{-4} mol/L), tampon phosphate (pH 5,8), KBr (0,4 mol/L) et H_2O_2 (30%, 1mol/L)

Pour les différentes concentrations du catalyseur VOL^{Tot} , nous avons enregistré les absorbances du bleu de bromophénol en fonction du temps. Ces données sont tracées et représentées dans la *Figures III.16 et III.17* suivante :

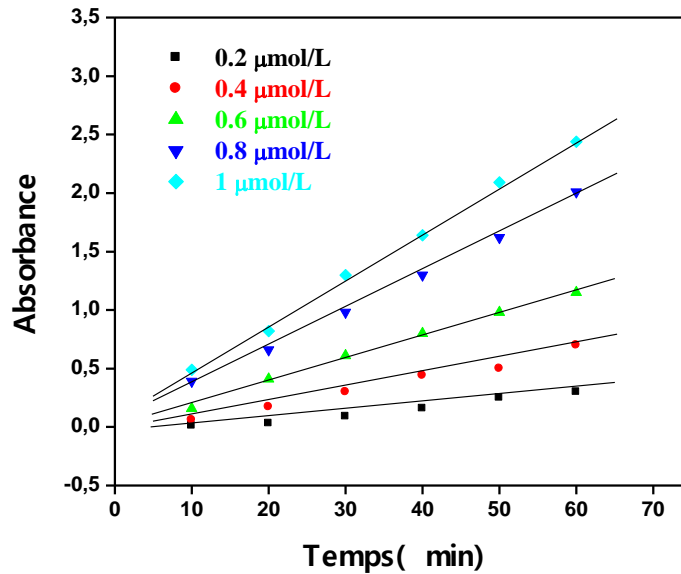


Figure III. 86. Dépendance de l'absorbance mesurée en fonction du temps pour différentes concentrations du catalyseur VOL^{Tot}

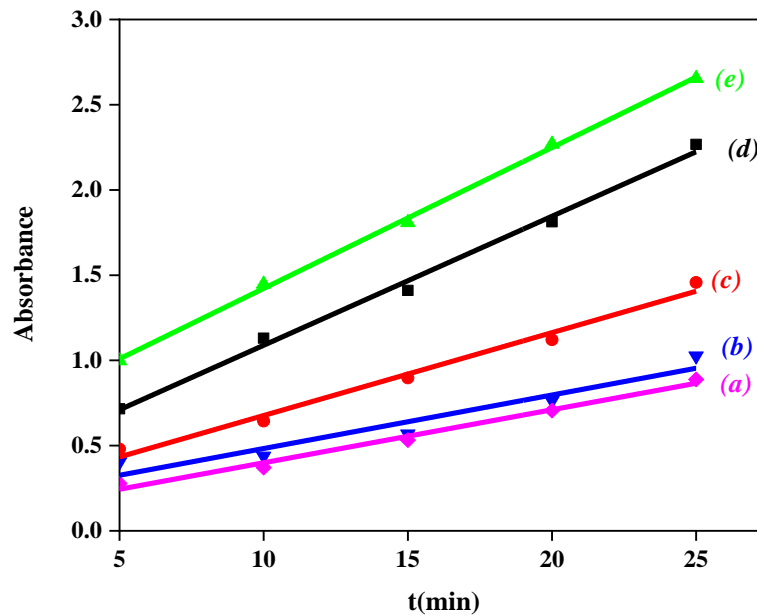


Figure III. 17. Dépendance de l'absorbance mesurée en fonction du temps pour différentes concentrations du catalyseur CuL^{Tot} (0.2, 0.4, 0.6, 0.8 et 1 μmole/L)

A partir des paramètres tirés des figures précédentes, les courbe $-\log(\text{dC}/\text{dt}) = f(-\log(\text{C}))$, ou C est la concentration du catalyseur, sont tracées et représentées dans les *Figures III.18 et III.19* suivantes :

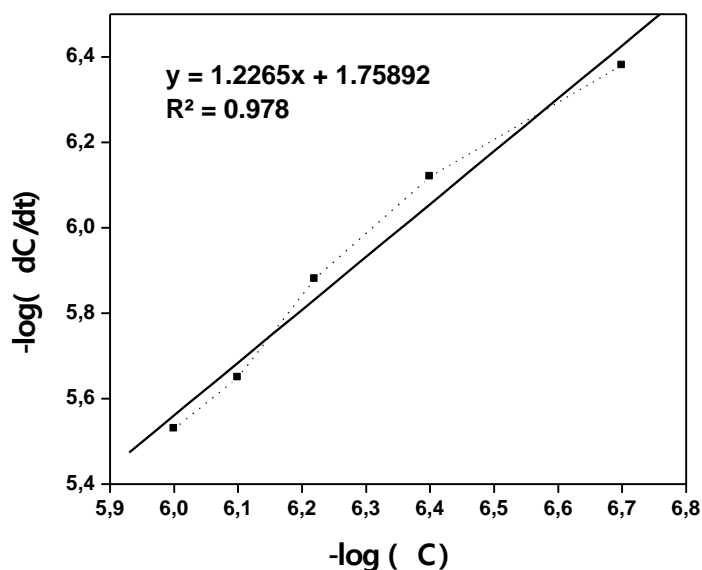


Figure III. 18. Dépendance $-\log(dC/dt)$ en fonction de $(-\log(C))$ pour différentes concentrations du catalyseur VOL^{Tol} dans les mêmes conditions précédentes.

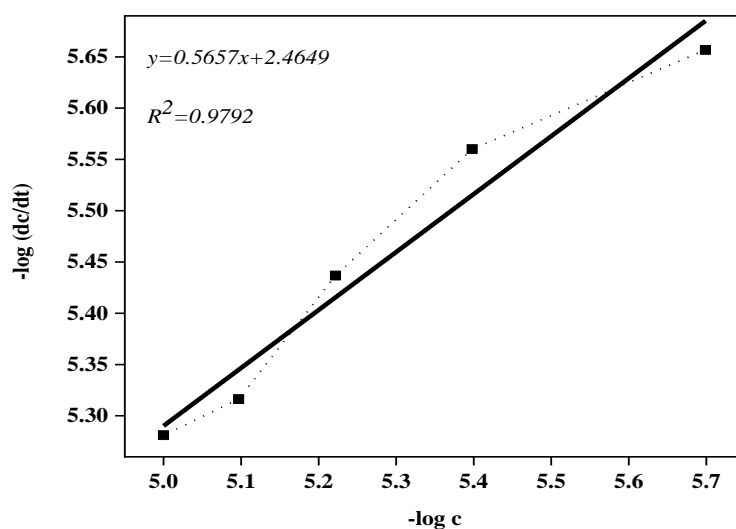


Figure III. 99. Dépendance $-\log(dC/dt)$ en fonction de $(-\log(C))$ pour différentes concentrations du catalyseur CuL^{Tol} dans les mêmes conditions précédentes.

La vitesse de la réaction de bromation oxydative est décrite par l'équation :

$$dC/dt = k C_1^x \cdot C_2^y \cdot C_3^z \quad (I)$$

A partir de l'équation (I) on obtient :

$$\log dC/dt = \log k + x \log C_1 + y \log C_2 + z \log C_3 \quad (II)$$

Ce qui correspond à l'équation (III) :

$$-\log dC/dt = -\log k - x \log C_1 - y \log C_2 - z \log C_3 \quad (III)$$

Si on suppose que $b = \log k + y \log C_2 + z \log C_3$

On obtient :

$$-\text{Log } dC/dt = -x \log C_1 - b \quad (IV)$$

Avec :

k: Constant de la réaction (constante de vitesse de la réaction) ;

C₁, C₂ et C₃ : Concentrations du complexe- catalyseur ; du **KBr** et du rouge de phénol respectivement ;

x, y, z : sont les ordres de réaction correspondant.

D'autre part ; selon la loi de **Lambert- Beer** l'absorbance est proportionnelle à la concentration :

$$A = \varepsilon . l . C \quad (V)$$

La différentielle de l'équation (V) est :

$$dA/dt = \varepsilon l dC/dt$$

Avec :

A : Absorbance du produit résultant ;

ε : Coefficient d'absorption molaire ; qui est mesuré pour le bleu de bromophénol à **592 nm** (**ε = 14500 M⁻¹ cm⁻¹**) ;

l : Largeur de la cuve utilisée pour les mesures spectrophotométrique (**l = 1 cm**).

Lorsqu'on trace l'absorbance mesurée pour une concentration donnée en fonction du temps, on obtient une droite linéaire, la vitesse de la réaction (**dA/dt**) sera donc donnée par la pente de la droite linéaire en variant la concentration du complexe d'oxovanadium dans le système réactionnel, une série de données **dA /dt** peut être obtenue.

La constante de la vitesse de la réaction (**k**) peut être calculée à partir du tracé – **logdC/dt = -log C₁**.

On utilisant l'option «fiting» sur le logiciel « origine » on génère un « fiting » par la méthode des moindres carrées à une équation générale de la forme « **y = ax – b** » dans laquelle **a = 1.2265** est l'ordre du complexe d'oxovanadium dans cette réaction et **b = -1.75892** est l'ordonnée à l'origine, pour le complexe d'oxovanadium.

Dans cette expérience ; on considère que les ordres de réaction du **KBr** et du rouge de phénol (**y** et **z**) sont égaux à **1**, selon la littérature [14-15], les concentrations **C₂**, **C₃** sont **0,4** et **10⁻⁴ mol/L** respectivement

En se basant sur l'équation : $b = \log k + y \log C_2 + z \log C_3$ la constante de la vitesse de la réaction de bromation du rouge de phénol catalysée par le complexe de d'oxovanadium peut être calculée, elle est de **3,12. 10² (mol/L)⁻²s⁻¹**. De même et à partir de la courbe « $y = ax - b$ » du catalyseur de cuivre et de l'équation : $b = \log k + y \log C_2 + z \log C_3$ la constante de la vitesse de la réaction de bromation du rouge de phénol catalysée par le complexe de **CuL^{Tol}** est calculée, elle vaut **0.956. 10³ (mol/L)⁻²s⁻¹**.

Le catalyseur d'oxovanadium c'est montré plus efficace, que celui de cuivre, dans la réaction de bromation oxydative du rouge de phénol, il présente de meilleures performances catalytiques que d'autres catalyseurs d'oxovanadium reportés dans la littérature [15,16].

III.6. Conclusion

L'examen des courbes et des données électrochimiques des complexes d'oxovanadium et de cuivre, investies par voltampérométrie cyclique, montre bien la présence d'un couple redox réversible et quasi réversible à $E_{1/2} = 477$ et **-14 mV/ECS**, pour les complexes d'oxovanadium de cuivre, respectivement. Ces couples sont attribués à l'oxydation du vanadium(IV) en vanadium(V), et du cuivre(I) en cuivre(II), respectivement.

L'étude de l'effet de la vitesse de balayage sur le comportement électrochimique des complexes fait constater que les paramètres électrochimiques, E_{pa} et E_{pc} sont stables et ne sont pas affectées par la vitesse de balayage dans le cas du complexe d'oxovanadium, ces paramètres varient légèrement dans le cas du complexe de cuivre. La différence de potentiel anodique à cathodique ΔE_p augmente au fur et à mesure que la vitesse de balayage augmente pour le complexe de cuivre, montrant une quasi réversibilité du système étudié.

L'activité catalytique des complexes préparés est évaluée dans la réaction de bromation oxydative du rouge de phénol en présence de l'oxydant **H₂O₂**. Ces systèmes catalytiques sont actifs dans les conditions étudiées, la vitesse de la réaction catalytique est déterminée par l'étude cinétique, elle est de **4,35. 10²** et de **0,956.10² (mol/L)⁻²s⁻¹** (mol/L)⁻²s⁻¹ pour les catalyseurs d'oxovanadium et de cuivre, respectivement. Les performances catalytiques du complexe d'oxovanadium sont meilleures par rapport au complexe de cuivre.

Références Chapitre III

- [1] A. Tallec, *Electrochimie organique: Synthèse et mécanismes*, Edit. **Masson**, Barcelone (1985).
- [2] S. Raphael, Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux I, France (2001).
- [3] I. Kaya, E. Bora, A. Aydin, *Progress in Organic Coatings*, **77** (2014) 463-472.
- [4] H. Temel, S. Pasa, Y.S. Ocak, I. Yilmaz, S. Demir, I. Ozdemir, *Synthetic Metals*, **161** (2012) 2765-2775.
- [5] V. T. Kasumov, F. Koksals, M. Aslanoglu, Y. Yerli, *Spectrochimica Acta Part A*, **77** (2010) 630-637.
- [6] P. Galloni, A. Coletti, B. Floris, V. Conte, *Inorganica Chimica Acta*, **420** (2014) 144-148.
- [7] V. Prakash, K. Srivastava, J. Prasad, *Journal of Molecular Liquids*, **204** (2015) 1-9.
- [8] M. Sarigul, P. Deveci, M. Kose, U. Arslan, H.T. Dagi, M.Kurtoglu, *Journal of Molecular Structure*, **1096** (2015) 64-73.
- [9] P. Prasad, P. K. Sasmal, R. Majumdar, R.R. Dighe, A.R. Chakravarty, *Inorganica Chimica Acta*, **363** (2010) 2743-2751.
- [10] H.H. Monfared, R. Bikas, P.M. Anarjan, A.J. Blake, V. Lippolis, N.B. Arslan, C. Kazak, *Polyhedron*, **69** (2014) 90-102.
- [11] K. K. Raja, L. Lekha, R. Hariharan, D. Easwaramoorthi, G. Rajagopal, *Journal of Molecular Structure*, **1075** (2014) 227-233.
- [12] O. Chebout, R. Bouchene, S. Bouacida, M. Boudraa, W. Mazouz, M. Merzougui, K. Ouari, C. Boudaren, H. Merazig, *Journal of Molecular Structure*, **1247** (2022) 131346
- [13] A.P. Sandoval-Rojas, L. Ibarra, M.T. Cortés, M.A. Macías, L. Suescun, J. Hurtado, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **805** (2017) 60-67
- [14] X.D. Feng, X.X. Zhang, Z.N Wang, J. Song, Y.H Xing, F.Y. Bai, *New Journal of Chemistry*, **40** (2016) 1222-1229.
- [15] U. Saha, K. Mukherjea, *RSC Advances*, **5** (2015) 94462-94473.
- [16] C. Chen, Q. Sun, D.X. Ren, R. Zhang, F.Y. Bai, Y.H. Xing, Z. Shid, *Cryst. Eng. Comm.*, **15** (2013) 5561-5573.

Conclusion Générale

Ce travail nous a permis de mettre en évidence la synthèse d'un ligand base de Schiff et de deux complexes d'oxovanadium et de cuivre. Les rendements des synthèses de ces complexes sont supérieurs à **70 %**, avec un indice de pureté relativement élevé. Les températures de fusion dépassent les **270 °C**.

Tous ces composés sont caractérisés au moyen des méthodes spectroscopiques usuelles telles que l'**UV-Vis** et l'**IR**. L'étude par **¹H-RMN** du ligand a confirmé sa structure.

Les propriétés redox des complexes d'oxovanadium et de cuivre, étudiés par voltamétrie cyclique et basé sur le centre métallique, indiquent que les processus d'oxydation et de réduction des sites actifs sont mono-électroniques, réversible dans le cas du complexe d'oxovanadium et quasi-réversibles pour le complexe de cuivre avec des variations des potentiels des pics anodiques et cathodiques de **70 mV** et de **114 mV**, respectivement.

Les complexes préparés sont utilisés comme catalyseur dans la réaction de bromation oxydative du rouge de phénol en présence de l'oxydant **H₂O₂**, par ailleurs, ces complexes ont montré une efficacité catalytique importante ($VOL^{Tol} > CuL^{Tol}$).

Les constantes de vitesse de réaction sont de **4,35 .10²** et **0,956 M⁻²/s** respectivement pour les complexes d'oxovanadium et de cuivre.

Comme perspectives à ce travail

Le champ d'application des complexes représentent une approche prometteuse, multidisciplinaire et interdisciplinaire. Nous citons quelques perspectives :

- ✓ Préparation de complexes base de Schiff hydrosolubles pour éviter les solvants organiques généralement toxiques. Ce caractère d'hydrosolubilité ouvrira certainement des perspectives encourageantes et devra être d'avantage examiné
- ✓ Préparation de capteurs électrochimiques à base des complexes base de Schiff pour l'analyse de la pollution.
- ✓ Préparation de complexes, éventuellement polynucléaires, à base de terres rares pour applications en fluorescence et phosphorescence.
- ✓ Synthèse des complexes avec des ponts malléables linéaires, il nous semble que le site métallique est approprié à être mieux attaqué par l'oxygène moléculaire.

Résumé

De nouveaux complexes de cuivre et d'oxovanadium base de Schiff tétradentate ont été synthétisés et caractérisés par différentes méthodes spectrales telles que l'IR, l'UV-Vis et la RMN. Les propriétés électrochimiques des complexes métalliques ont été menées par voltamétrie cyclique dans le **DMF** sur une électrode de carbone vitreux (**CV**) sous atmosphère d'azote. L'activité catalytique des complexes d'oxovanadium et de cuivre sont exploitées dans la réaction de bromation oxydative du rouge de phénol en présence de **H₂O₂** et de **KBr**.

Mots clés : Bases de Schiff, Complexes, spectroscopie, Voltamétrie cyclique, catalyse, bromation oxydative.

Abstract

New copper and oxovanadium complexes of a tetradentate Schiff base ligand were synthesized and characterized by different spectral methods such as IR, UV-Vis and NMR. Electrochemical properties of the complexes were investigated, in **DMF**, by cyclic voltammetry (**CV**) using glassy carbon as working electrode under nitrogen. The catalytic activity of oxovanadium and copper complexes are exploited in the oxidative bromination of phenol red in the presence of **H₂O₂** and **KBr**.

Keywords: Schiff base, complexes, Spectroscopy, Cyclic voltammetry, Catalysis, oxidative bromination.

ملخص

معقدات جديدة من النحاس و الاكسوفاناديوم ذات قواعد شيف تم تحضيرها و وصفها بمختلف طرق التحليل الطيفية مثل الأشعة تحت الحمراء, الأشعة فوق البنفسجية و الرنين المغناطيسي النووي.. وقد تمت دراسة الخصائص الكهروكيميائية للمركبات المتحصل عليها بواسطة الفولتامترية الحلقية ضمن محلول ثنائي ميثيل فورماميد باستخدام قطب كهربائي من الكربون الزجاجي في وجود غاز النيتروجين. . تمت كذلك معاينة النشاط التحفيزي لمركبات أوكسوفاناديوم والنحاس على تفاعل تثبيت البروم المؤكسد على احمر الفينول في وجود المؤكسد.

كلمات مفتاحية: قواعد شيف, معقدات, الفولتامترية الحلقية, التحليل الطيفي, محفز, المعالجة بالبروم المؤكسدة.