

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 : Génie de Procédés de l'Environnement

Par

➤ **BOULAOUAD AMEL**

➤ **KORIBA ILHAM**

Intitulé

**Cinétique de la réaction de bromation du rouge de phénol en présence
d'un complexe-catalyseur base de Schiff.**

Soutenu le : 29/07/2022

Devant le Jury composé de :

<i>Nom & Prénom</i>	<i>Grade</i>	<i>Qualité</i>	<i>Etablissement</i>
<i>Mme. MAGHRAOUI Nadjeh</i>	<i>MAA</i>	<i>Présidente</i>	<i>Univ-BBA</i>
<i>Mme. MERZOUGUI Moufida</i>	<i>MAB</i>	<i>Encadreure</i>	<i>Univ-BBA</i>
<i>Mme. FAID Hayet</i>	<i>MCA</i>	<i>Examinatrice</i>	<i>Univ-BBA</i>

Année Universitaire 2021/2022

Remerciements

Ce travail de mémoire a été effectué au laboratoire d'électrochimie d'Ingénierie Moléculaire et de Catalyse Redox LEIMCR, Faculté de Technologie, Université Ferhat Abbas Sétif 1

Nous tenons à remercier le professeur OUARI KAMEL directeur du laboratoire LEIMCR, Université Ferhat Abbas Sétif 1 pour accueillir dans son laboratoire.

Nous remercions M^{me} Moufida Merzougui spécialement pour la confiance qu'elle nous a accordée, nous la remercions également pour ses précieux conseils en sa direction tout au long de la réalisation de ce mémoire

Un grand merci à nos professeurs et nos collègues de la spécialité Génie des Procédés de l'environnement de Bordj Bou Arreridj, Promotion 2021-2022

Enfin, nos remerciements vont à nos familles surtout à nos parents, nos frères et sœurs, pour leurs soutiens tout au long de ces années.

Dédicaces

Je dédie ce travail

A mes chers parents,

A mon marie HOUSSEM

A mes sœurs YOUSRA ET ROUFAIDA

Ames Amies Bassema, Moufida, Naima et Ilham

A toute ma famille

AMEL

Dédicases

Je dédie ce travail

A mes chers parents

A mon marie AHMED

*A mes frères et mes sœurs SARA, SOUMAI, SIHAM, SOUFIAN, YOUSEF
Et LAKHDER*

A toute ma famille

ILHAME

Table des matières

INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
CHAPITRE I : APPROCHE BIBLIOGRAPHIQUE	3
I.1. Introduction	3
I.2. Généralités sur les bases de Schiff	3
I.2.1. Définition des bases de Schiff	3
I.2.2. Classification des base de Schiff	3
I.2.2.1. Base de Schiff monodentate	3
I.2.2.2. Base de Schiff bidentates	4
I.2.2.3. Base de Schiff tridentates	4
I.2.2.4. Base de Schiff tétradentate	5
I.2.2.5. Base de schiff polydentate	5
I.2.3. Propriétés spectroscopiques des base de Schiff	5
I.2.4. Application des base de Schiff	6
I.2.4.1. Domaine de la synthèse chimique	6
I.2.4.2. Domaine de la chimie analytique	6
I.2.4.3. Domaine de la technologie pharmacologie	6
I.2.4.4. Domaine industrielle comme catalyse	6
I.2.4.5. Domaine industrielle comme inhibiteur de corrosion	6
I.3. Complexes d'oxovanadium base de Schiff	6
I.3.1. Généralité sur le vanadium	6
I.3.2. Historique du vanadium	7
I.3.3. Propriétés physico-chimiques de vanadium	7
I.3.4. Effet sur la santé	8
I.3.5. Classification de complexes d'oxovanadium	8
I.3.5.1. Complexes symétriques	9

I.3.5.2. Les complexes non symétriques	9
I.3.7. Application des complexes d'oxovanadium en catalyse d'oxydation	10
I.3.8. Application des complexes d'oxovanadium en catalyse de bromation oxydative	11
I.4. Conclusion	14
Références bibliographiques	
CHAPITRE II : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION	15
II.1.Introduction	15
II.2. Réactifs et produits utilisés	15
II.3. Techniques de caractérisation et d'identification	15
II.3 .1. Point de fusion	16
II.3 .2. Conductivité molaire	16
II.3.3. Chromatographie sur couche mince	16
II.3.4. Ultraviolet	17
II.3.4.1. Appareillage UV-Vis	18
II.3.5. Infrarouge	18
II.3.5.1 .Principe	18
II.3.5.2. Appareillage	19
II.3.6. Résonance magnétique nucléaire	19
II.4. Synthèse du ligand base de Schiff H2LTol	19
II.5. Synthèse du complexe d'oxovanadium VOL ^{Tol}	20
II.5 .1. Paramètres physiques et chimiques du ligand H2LTol et du complexe VOL Tol	21
II.6. Analyse par chromatographie sur couche mince CCM	21
II.7. Analyse par Infrarouge	21
II.8. Analyse par UV-Vis	24
II.9. Analyse par RMN	26
II.10. Conclusion	28
Références bibliographiques	29

CHAPITRE III : ÉTUDE ÉLECTROCHIMIQUE ET PERFORMANCES CATALYTIQUES	30
III.1. Introduction	30
III .2. Étude du comportement électrochimique par voltampérométrie cyclique	30
III.2.1. Voltampérométrie cyclique	30
III.2.2. Instrumentation et conditions expérimentales	31
III.2.3. Conditions expérimentales	31
III.3. Comportement du ligand H_2L^{Tol}	32
III.4. Comportement électrochimique du complexe VOL^{Tol}	32
III. 4.1. Paramètres électrochimiques du complexe VOL^{Tol}	34
III.4.2. Effet de la vitesse de balayage sur le potentiel	34
III.4.3. Effet de la vitesse de balayage sur les intensités de courant	35
III.5. Performances catalytiques du complexe VOL^{Tol} dans la réaction de bromation du rouge de phénol	36
III.5.1. Choix des conditions expérimentales	36
III.5.2. Étude préliminaire	37
III.5.3. Préparation des solutions d'étude	37
III.5.3.1. Solution du rouge de phénol	37
III.5.3.2. KBr	38
III.5.3.3. Solution de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 30%	38
III.5.3.4. Solution du catalyseur VOL^{Tol}	38
III.5.4. Bromation oxydative du rouge de phénol en présence du catalyseur VOL^{Tol}	38
III. 6. Etude cinétique de la réaction de bromation oxydative du rouge de phénol	40
III.7. Conclusion	44
Références bibliographiques	45
CONCLUSION GÉNÉRALE	46

Listes des figures

CHAPITRE I

Figure I. 1. Structure d'une base de Schiff.....	3
Figure I. 2. Base de Schiff mondentate [1].....	4
Figure I. 3. Base de Schiff bidentates. [2].....	4
Figure I. 4. Base de Schiff tridentates [3]	4
Figure I. 5. Base de Schiff tétradentate [4].....	5
Figure I. 6. Base de Schiff polydentate [5].....	5
Figure I. 7. Exemple de complexes symétriques	8
Figure I. 8. Structure cristallographie du complexe d'oxovanadium non symétrique	9
Figure I. 9. Représentation de la structure du complexe d'oxovanadium VOL préparé par Sedighipoor [10].....	9
Figure I. 10. Epoxydation du cyclooctène en présence du complexe VOL (a) Effet de la concentration de TBHP , (b) Effet de l'oxydant, (c) Effet du solvant	10
Figure I. 11. Structure du site actif des halopéroxydases à vanadates V-HPO	11
Figure I. 12. Structure générale du catalyseur d'oxovanadium préparé par Saha [20]	12
Figure I. 13. Données spectrales de la bromation oxydative du rouge de phénol catalysée par le complexe d'oxovanadium préparé par Saha [20].....	13

CHAPITRE II

Figure II. 1. Principe de la chromatographie sur couche mince	17
Figure II. 2. Principe de spectrophotométrie UV-Visible	18
Figure II. 3. Principe de spectroscopie infrarouge.....	19
Figure II. 4. Réaction de synthèse du ligand basse de Schiff H₂L^{Tol}	20
Figure II. 5. Réaction de synthèse du complexe d'oxovanadium VOL^{Tol}	21
Figure II. 6. Spectre IR dans KBr du ligand H₂L^{Tol}	22
Figure II. 7. Spectre IR dans KBr du complexe d'oxovanadium VOL^{Tol} et du ligand H₂L^{Tol}	23
Figure II. 8. Spectres électroniques du ligand H₂L^{Tol} et du complexe VOL^{Tol} dans le DMF	25
Figure II. 9. Structure proposée avec numérotation des protons du ligand H₂L^{Tol}	26
Figure II. 10. Spectre RMN ¹H (500MHz) de H₂L^{Tol} dans le CDCl₃	27
Figure II. 11. Spectre RMN ¹H (500MHz) des protons aromatiques du ligand H₂L^{Tol} dans le CDCl₃	27

CHAPITRE III

Figure III. 1. Grandeurs expérimentales mesurées par voltamétrie cyclique.....	30
Figure III. 2: Voltamogramme cyclique du ligand $\text{H}_2\text{L}^{\text{Tot}}$ (10^{-3} M) dans $\text{DMF}/ \text{LiClO}_4$ (10^{-1} M), sous azote.....	32
Figure III. 3: Voltamogramme de complexe VOL^{Tot} (10^{-3} M) dans $\text{DMF}/ \text{LiClO}_4$ (10^{-1} M), sous azote.	33
Figure III. 4: Voltamogrammes cycliques de VO(IV)/VO(V) (10^{-3}) dans le DMF/LiClO_4 (10^{-1}) sous atmosphère d'azote à différentes vitesses de balayage.	34
Figure III. 5: Evolution des potentiels E_{pc} de et $E_{1/2}$ du complexe d'oxovanadium en fonction de la vitesse de balayage	35
Figure III. 6. Evolution du courant I_{pc} en fonction de la vitesse de balayage.....	35
Figure III. 8. Spectres électroniques du rouge de phénol et du bleu de bromophénol dans $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$	38
Figure III. 9 : Bromation oxydative du rouge de phénol (10^{-4} mol/L) catalysée par VOL^{Tot} (2 umol/L), Conditions de réaction : tampon phosphate ($\text{pH } 5,8$), KBr ($0,4 \text{ mol/L}$) et H_2O_2 (30% , 1 mol/L)	39
Figure III. 10 : Effet de la concentration du catalyseur sur la conversion du rouge de phénol. Condition de réaction : rouge de phénol (10^{-4} mol/L), tampon phosphate ($\text{pH}=5,8$), KBr ($0,4 \text{ mol/L}$) et H_2O_2 (30% , 1 mol/L)	40
Figure III. 11 : Dépendance de l'absorbance mesurée en fonction du temps pour différentes concentrations du catalyseur VOL^{Tot}	41
Figure III. 12 : Dépendance $-\log(dC/dt)$ en fonction de $(-\log(C))$ pour différentes concentrations du catalyseur VOL^{Tot} dans les mêmes conditions précédentes.	42

Liste des tableaux

Tableau I. 1. Propriétés physico-chimiques du vanadium	7
Tableau II. 1. Caractéristiques physico-chimiques du ligand $\text{H}_2\text{L}^{\text{Tot}}$ et du complexe VOL^{Tot}	21
Tableau II. 2. Principales bandes de vibration en IR du ligand $\text{H}_2\text{L}^{\text{Tot}}$ et complexe VOL^{Tot}	24
Tableau II. 3. Longueurs d'onde d'absorption caractéristiques et coefficients d'extinction molaires des composés préparés	26
Tableau III. 1 : Paramètres électrochimiques du complexe VOL^{Tot}	34
Tableau III. 2 : Absorbances mesurées pour le bleu de bromophénol en fonction du temps à différentes concentrations du catalyseur VOL^{Tot}	41

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les haloperoxydases de vanadium (**V-HPOs**) qui sont trouvées dans les algues marines sont capables d'accélérer l'halogénéation oxydative des composés organiques en présence de peroxyde d'hydrogène, d'hydropéroxydes organiques ou d'oxygène moléculaire.

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. Le développement des techniques spectroscopiques a permis de déterminer la structure du site actif d'un grand nombre de métalloenzymes.

Dans le but de mieux comprendre le mécanisme de catalyse enzymatique utilisant ces métalloenzymes sur la réaction de bromation oxydative, les chimistes se sont fortement investis dans le développement d'une nouvelle chimie en élaborant des catalyseurs d'oxydation extrêmement performants capables de reproduire l'activité enzymatique, il s'agit de la chimie biomimétique. Une autre approche consiste à reproduire les propriétés des métalloenzymes pour élaborer de nouveaux catalyseurs ayant une structure différente des sites actifs enzymatiques, c'est l'approche bio-inspirée.

Depuis plusieurs années, de nombreux complexes de d'oxovanadium-modèles des haloperoxydases 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 travaux de ce mémoire ont pour objectif l'élaboration de nouveau catalyseur-modèle de haloperoxydases à vanadate, issu d'un ligand de type base de Schiff non symétrique ainsi que leur caractérisation, l'étude de leur comportement électrochimique et leur réactivité en catalyse de bromation oxydative.

Dans ce contexte nous sommes intéressés à la synthèse, la caractérisation, l'étude électrochimique et catalytique d'un complexe d'oxovanadium préparé à partir d'un ligand base de Schiff tétradentates non symétriques de type N_2O_2 , après une introduction générale visant les objectifs et le but de travail réalisé, la présent mémoire se subdivise en trois chapitres décrits ci-dessous

Dans le premier chapitre, nous avons effectué une recherche bibliographique portant sur les bases de Schiff, leurs complexes d'oxovanadium ainsi que leurs différentes

classifications et applications, notamment dans la catalyse de bromation des substrats organiques.

Le deuxième chapitre est porté sur la synthèse d'un ligand base de Schiff tétradentate non symétrique et du complexe d'oxovanadium correspondant dans un premier temps et la caractérisation par différentes méthodes spectroscopiques des composés préparés.

Le troisième chapitre concerne l'étude du comportement électrochimique des composés synthétisés par voltamétrie cyclique afin de retirer les principaux paramètres électrochimiques pour le complexe d'oxovanadium, cette partie est suivie par l'application du complexe préparé comme catalyseur dans la réaction de bromation oxydative du rouge de phénol comme substrat organique en présence du peroxyde d'hydrogène comme oxydant.

Nous terminons ce travail par une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus.

CHAPITRE I.
APPROCHE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I : APPROCHE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Introduction

Les bases de Schiff constituent un domaine de recherche en plein essor du fait du rôle important qu'elles aient joué dans le développement de la chimie de coordination. Cette dernière a attiré l'attention de nombreuses équipes de recherche à travers le monde, que ce soit sur le plan universitaire ou industriel, cela peut être associé essentiellement à l'importance et à la diversité des applications de ce type de composés. Une grande famille de ligands et complexes de grand intérêt est celle des bases de Schiff qui furent ainsi nommées d'après le nom d'Hugo Schiff.

I.2. Généralités sur les bases de Schiff

I.2.1. Définition des bases de Schiff

Les bases de Schiff est synonyme d'azométhine d'une façon générale ce type de composé obtenu par la réaction de condensation d'une cétone ou d'un aldéhyde sur une amine et conduit à une molécule comportant une fonction (C=N),

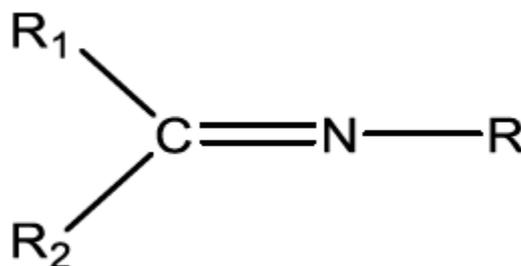


Figure I.1 : Structure d'une base de Schiff

I.2.2. Classification des bases de Schiff

Les bases de Schiff sont classées suivant leurs sites de coordination à savoir : Monodentates, bidentates, tridentates, tétradentates et polydentates.

I.2.2.1. Base de Schiff monodentate

C'est une molécule qui possède un seul site de fixation à l'atome métallique, elle donne au métal central doublet non liant avec la création d'une liaison

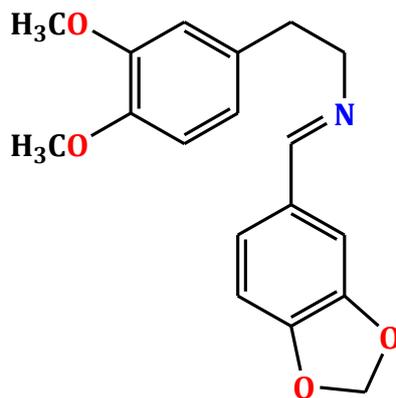
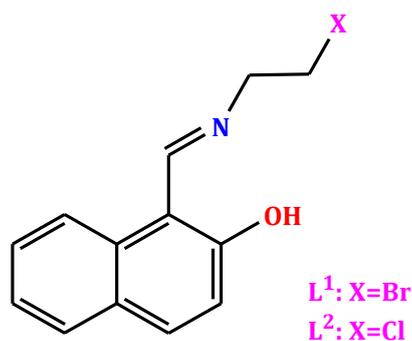


Figure I.2 : Base de Schiff monodentate [1]

I.2.2.2. Base de Schiff bidentates

Ce type de base de Schiff peut exister sous la forme de plusieurs types. Les bidentates peuvent être OO, ON et aussi NN.

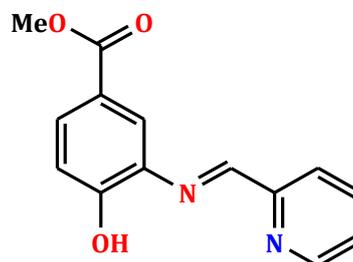
Figure I.3 : base de Schiff bidentates [2].



I.2.2.3. Base de Schiff tridentates

Les ligands tridentates qui ont un site (ONO) donneur réagissent avec les métaux de transition pour donner des hétérocycles stables.

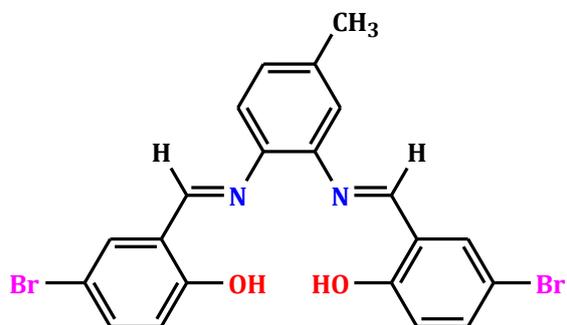
Figure I.4 : Base de Schiff tridentates [3].



I.2.2.4. Base de Schiff tétradentate

Dans cette classe de composé, le ligand est plus stable et possède quatre sites de coordination, comme il est montré dans la figure suivante :

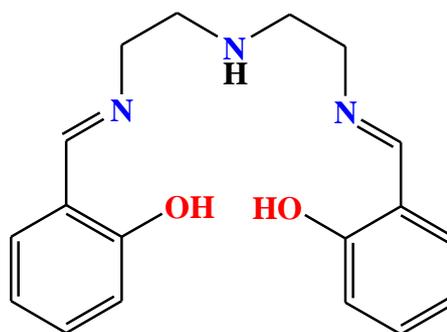
Figure I.5 : Base de Schiff tétradentate [4].



I.2.2.5. Base de schiff polydentate

Des ligands à plusieurs dents qui possèdent plusieurs sites de fixation

Figure I.6 : Base de Schiff polydentate [5]



I.2.3. Propriétés spectroscopiques des base de Schiff

Les fréquences de vibration du groupe azométhine (C=N) des complexes bases de Schiff à ligands salen sont comprises entre **1600 –1680 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 [4].

La RMN du proton **H¹** est aussi un moyen puissant pour l'élucidation des caractéristiques structurales des bases de Schiff à ligands base de Schiff en solution.

L'**UV-Vis** des composés contenant un chromophore non-conjugué sont caractérisés par des spectres de transition de type **n-π*** dans l'intervalle **280-350 nm** [1-5].

I.2.4. Application des base de Schiff

Les chercheurs ont prêté une grande importance à la synthèse et la caractérisation des bases de Schiff et de leurs complexes en vue de les appliquer dans différents domaines de la chimie à savoir :

I.2.4.1. Domaine de la synthèse chimique

Les bases de Schiff sont souvent employées comme intermédiaires réactionnels et leurs complexes métalliques comme catalyseurs dans plusieurs types de réactions [6].

I.2.4.2. Domaine de la chimie analytique

Les bases de Schiff servent à travers les titrages et précipitations à séparer certains ions métalliques présents dans un mélange [6].

I.2.4.3. Domaine de la technologie pharmacologie

Les bases de Schiff agissant comme des agents antibactériens, antifongiques, antitumeurs, en effet les bases de Schiff dérivées d'acides aminés et de leurs complexes [6].

I.2.4.4. Domaine industrielle comme catalyse

Les complexes base de Schiff jouent un rôle majoritaire dans diverses réactions de catalyse homogène et hétérogène, l'activité de ces complexes varie avec le type de ligand, des sites de coordination et des ions métalliques [6]

I.2.4.5. Domaine industrielle comme inhibiteur de corrosion

Les bases de Schiff ont été examinées en tant qu'inhibiteurs de corrosion pour acier doux dans des solutions de HCl à 1,0-6,0 N. Les énergies d'activation en présence et en absence d'inhibiteurs ont été évaluées. Les données de polarisation galvano statique indiquent que tous ces composés sont principalement des inhibiteurs cathodiques [6].

I.3. Complexes d'oxovanadium base de Schiff

I.3.1. Généralité sur le vanadium

Le vanadium est un élément chimique de symbole **V** et de numéro atomique **23**. C'est un métal rare, dur et ductile de couleur blanche et brillante, que l'on trouve dans certains minerais. Il est principalement utilisé dans les alliages. Il n'exista pas de vanadium libre dans la nature, mais on le trouve sous forme liée dans au moins **65** minéraux comme la patronite, le

vanadium et la carnotite. Il est également présent dans la bauxite, ainsi que dans le carbone contenant des dépôts comme le pétrole, le charbon ou le bitume [7].

I.3.2. Historique du vanadium

Il a été découvert par Andrés Manuel Del Rio, un minéralogiste espagnol, à Mexico en **1801**. Il le baptisa alors « plomb brun » (maintenant appelé vanadinite). Lors de ses expériences il découvrit

En **1801**, le suédois Gabriel Sefstrom, redécouvrit le vanadium dans de nouveaux oxydes qu'il trouva en travaillant sur des minerais de fer. Le vanadium métallique fut isolé par Henry Enfield Roscoe en **1867**. Celui-ci réduisit du chlorure de vanadium (VCl_3) avec du dihydrogène. Cependant, l'usage empirique du vanadium en métallurgie est bien plus ancien, puisqu'il remonte au Moyen-âge. Des concentrations descendant jusqu'à seulement **0,0003 %** en volume se sont révélées suffisantes pour induire le processus d'agrégation du carbone en feuillets [8].

I.3.3. Propriétés physico-chimiques de vanadium

Le tableau suivant résume quelques propriétés physico-chimiques de l'atome de vanadium :

Tableau I 1 : Propriétés physico-chimiques du vanadium

Propriété physico-chimiques	
Numéro atomique	23
Masse atomique	50,941
Electronégativité	1,6
Masse volumique	6,1 g.cm ⁻³
Température de fusion	1890 °C
Température d'ébullition	3380 °C
Rayon atomique	0,134 nm
Rayon ionique	0,074 nm
Isotopes	2 (V^{50} , V^{51})
Configuration électronique	[Ar] 3d ³ 4s ²

I.3.4. Effet sur la santé

L'absorption de vanadium par l'homme se fait principalement par la nourriture, par exemple le sarrasin, les grains de soja, l'huile d'olive et les œufs.

Le vanadium peut avoir plusieurs effets sur la santé lorsque l'absorption est trop élevée. Quand cette absorption se fait par l'air elle peut provoquer des bronchites et des pneumonies.

Les effets néfastes de la prise de vanadium peuvent être :

- Maladies cardiaques et vasculaires
- Inflammation de de l'estomac et des intestins
- Dommages des systèmes nerveux
- Saignement de nez et douleur à la gorge
- Faiblesse
- Vertiges
- Changements d'humeur

I.3.5. Classification de complexes d'oxovanadium

La découverte des propriétés complexantes de bases de Schiff par Pfeiffer en **1934** a conféré ces dernières années une importance particulière et sans cesse grandissante, comme le prouve la multitude de travaux jusqu'à nos jours [9].

La classification de ces complexes se fait selon la nature du ligand, on distingue deux types de complexes :

I.3.5.1. Complexes symétriques

Les complexes symétriques sont aisément préparés et obtenus à partir de bases de Schiff symétriques. A cet effet on peut noter que les premières séries de complexes de base de Schiff, décrites par Pffieher, présentent une sphère chélatante composée de ligands tétradentates.

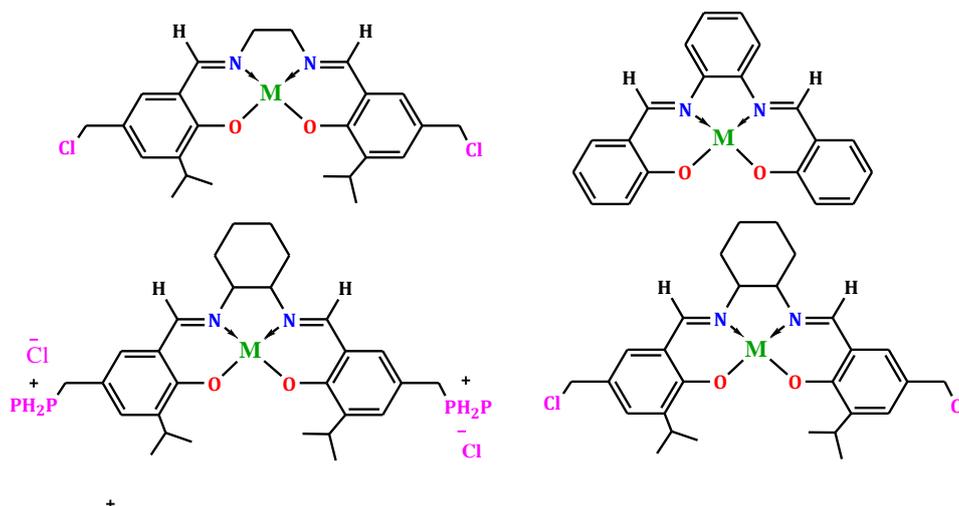
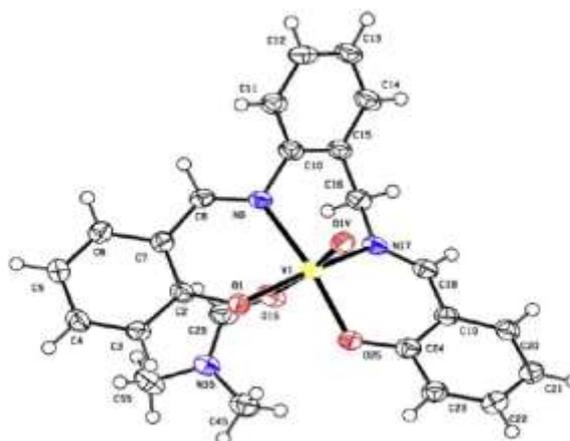


Figure I.7 : Exemple de complexes symétriques [9]

I.3.5.2. Les 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).

Figure I.8 : Structure cristallographie d'un complexe d'oxovanadium non symétrique [10].



I.3.7. Application des complexes d'oxovanadium en catalyse d'oxydation

Les complexes d'oxovanadium, tels qu'ils sont évoqués dans la littérature, revêtent un intérêt considérable, du fait de leurs propriétés spécifiques, de leur stabilité chimique, leur sélectivité, leur excellente activité catalytique de telles caractéristiques élargissent leurs champs d'application.

En 2017, Seddighipoor et coll. [11] ont préparé de nouveaux ligands base de Schiff tétradentate à site donneurs N_2O_2 et du complexe d'oxovanadium correspondant à partir de 2-hydroxycétophénone, 1,2-phénylènediamine et 2-hydroxynaphthaldéhyde. l'acétylacétate d'oxovanadium $VO(acac)_2$ a servi de sel métallique pour la synthèse du complexe, la structure est représentée par la figure I.9, ci-après.

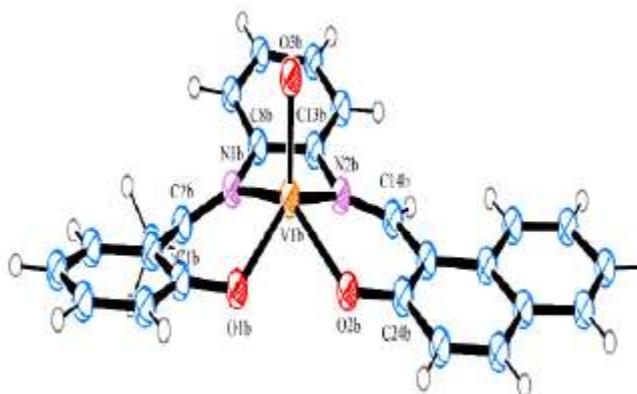


Figure I.9 : Représentation ORTEP de la structure du complexe d'oxovanadium VOL préparé par Sedighipoor [11].

La voltampérométrie cyclique a été réalisée dans le DMF à température ambiante. Le complexe d'oxovanadium a montré un couple redox V^{IV}/V^V réversible au potentiel de demi-vague $E_{1/2}$ avoisine de **0,47 V/ECS**. Les auteurs remarquent que les balayages successifs donnent des voltamogrammes cycliques presque superposables. Cela montre que la géométrie à cinq coordonnées est stable dans les deux états d'oxydation.

L'oxydation du cyclooctène, catalysée par VOL, a été effectuée en utilisant le TBHP comme oxydant. Pour améliorer les performances de ce catalyseur vers un meilleur rendement en époxyde, plusieurs paramètres ont été optimisés comme, les effets de la concentration, de l'oxydant et du solvant figure I.10.

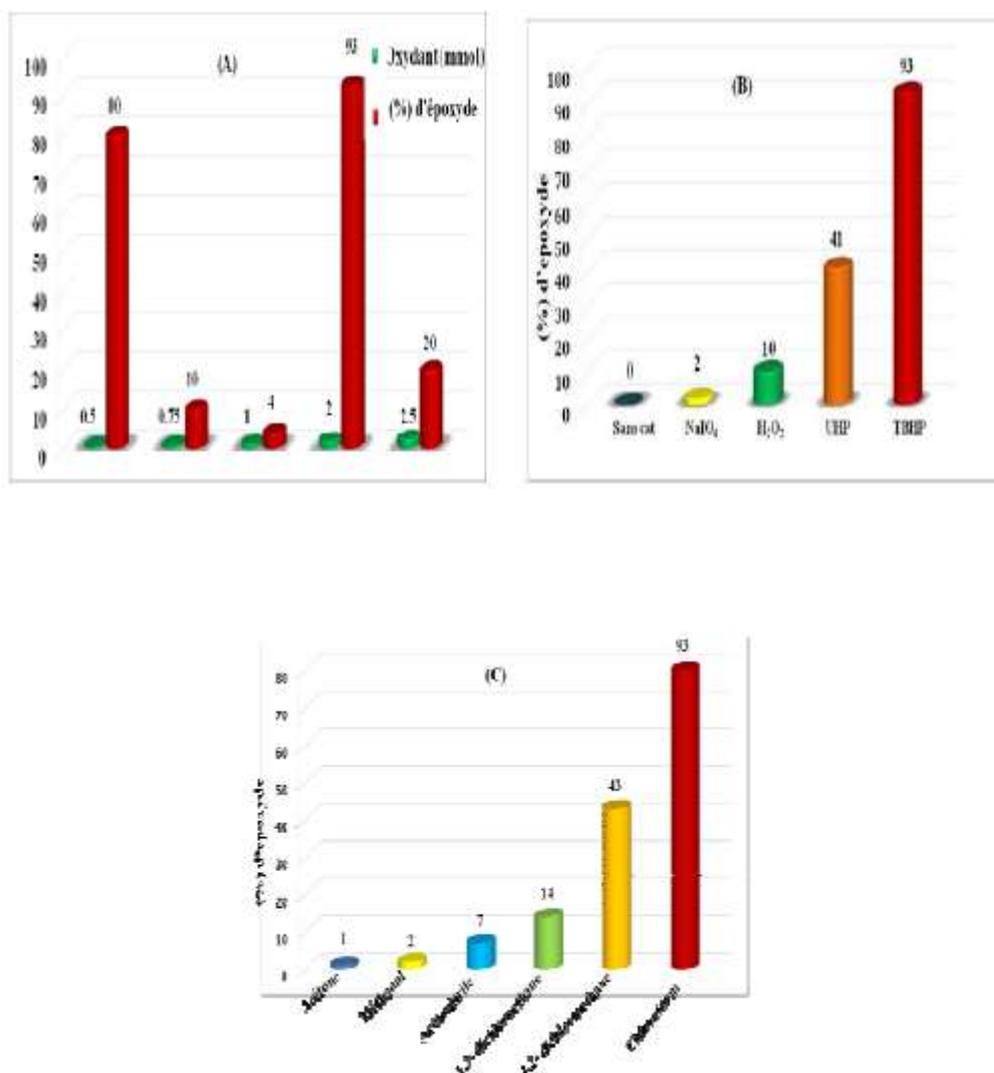


Figure 1.10 : Epoxydation du cyclooctène en présence du complexe VOL

(a) Effet de la concentration de **TBHP**, (b) Effet de l'oxydant, (c) Effet du solvant [11]

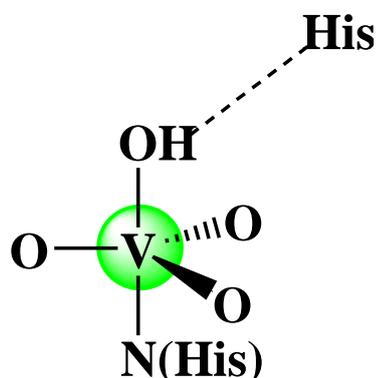
Les différents rapports molaires de **TBHP**/cyclooctène testés étaient **0.5:1**, **0.75:1**, **1:1**, **2:1** et **2.5:1**. La sélectivité vers époxyde de cyclooctène augmente de **4** à **93%** les auteurs observent un meilleur rendement avec le rapport **2:1**.

I.3.8. Application des complexes d'oxovanadium en catalyse de bromation oxydative

La bromation est un cas particulier d'halogénéation, et fait référence à une réaction chimique visant à introduire un ou plusieurs atomes de brome dans un composé organique, en lui apportant des propriétés pharmacologiques intéressantes (activités anticancéreuses, antibactériennes, antifongiques, antivirales et anti-inflammatoires) [12, 13, 14].

Les halopéroxydases à vanadate (**V-HPO**), principalement détectées chez les algues marines [15], 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 [16], **figure I.11**.

Figure I.11. Structure du site actif des halopéroxydases à vanadates **V-HPO** [16].



Bien que les halopéroxydases de vanadium soient d'une grande importance dans la nature, elles ne sont pas utilisées actuellement dans l'industrie pour effectuer des réactions de bromation catalytique. Les halopéroxydases de vanadium naturelles sont des protéines, elles sont difficiles d'être extraites, de plus, leur application est limitée par ces sérieux inconvénients (plus faible stabilité et activité à cause de digestion par les protéases, leur dénaturation facile par les changements environnementaux [17]). Dans ce contexte, les chercheurs dans ce domaine ont focalisé leurs travaux sur la synthèse de nouveaux complexes-catalyseurs bioinspirés à base d'oxovanadium issus des ligands organiques plus stables, actifs et sélectifs [18].

La méthode traditionnelle qui permet d'effectuer une bromation oxydative des substrats organiques aromatiques était la substitution électrophile, mais cette méthode génère des déchets industriels qui polluent gravement l'environnement où la moitié du brome finit en déchets de bromure d'hydrogène, en outre, le transport, le stockage et la manipulation du brome nécessite des normes de sécurité strictes dans l'industrie traditionnelle [19].

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 contenant de sites donneurs l'oxygène et d'azote comme modèle fonctionnel pour le **V-BrPO**. Une variété de ligands 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 **2015**, Saha et coll. [20] ont développé un nouveau complexe d'oxovanadium à partir d'un ligand base de Schiff contenant l'acide aminée cystéine, afin de l'utiliser comme catalyseur dans la réaction de bromation oxydative du rouge de phénol en présence de peroxyde d'hydrogène. La structure générale du catalyseur d'oxovanadium est représentée dans la **figure I.12** suivante :

Figure I. 12 : Structure générale du catalyseur d'oxovanadium préparé par Saha [20].



L'halogénéation a été réalisée par la bromation catalytique du rouge de phénol en bleu de bromophénol en utilisant le complexe d'oxovanadium comme catalyseur. La réaction a été menée sur le rouge de phénol à température constante de **30° C** en présence de **H₂O₂** et du **KBr** en milieu acide. Le peroxyde d'hydrogène **H₂O₂** a été ajouté à un mélange de **H₂O-DMF** de catalyseur suivie par l'addition du bromure de potassium **KBr**. L'activité catalytique du complexe a été suivie par spectroscopie d'absorption **UV-Vis**, **Figure I.13** en mesurant de 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**.

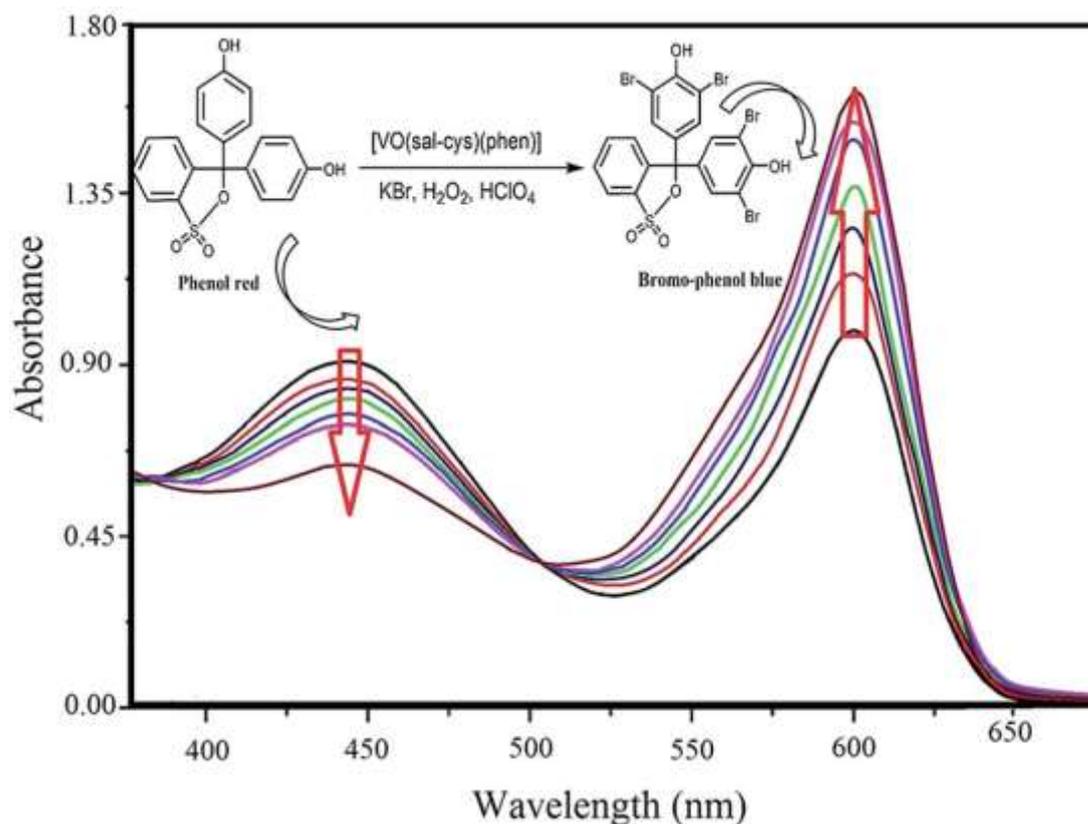


Figure 1.13. Données spectrales de la bromation oxydative du rouge de phénol catalysée par le complexe d'oxovanadium préparé par Saha [20].

Ce procédé de bromation oxydative indique que ce complexe peut être considéré comme modèle fonctionnel actif de **V-BrPO**. A partir de ces résultats de la littérature, on a pensé de préparer un nouveau complexe d'oxovanadium à ligand base de Schiff tétradentate non symétriques afin de l'utiliser comme catalyseur dans la réaction d'e bromation oxydative en utilisant l'oxydant **H₂O₂** en présence d'un substrat organique, le rouge de phénol.

I.4. Conclusion

Au cours de cette étude bibliographique nous avons montré l'importance et l'intérêt des ligands bases de Schiff et de leurs complexes d'oxovanadium dans divers domaines, principalement dans les réactions d'oxydation et les réactions bromation oxydative des substrats organiques.

La bromation oxydative est une réaction industriellement important, en raison de l'intérêt considérable des composés bromés en tant qu'agents anticancéreux, antitumoraux, antibactériens, antifongiques,...etc. De plus, les substrats organiques bromés constituent un intermédiaire organique employé dans la synthèse des produits pharmaceutiques.

Références bibliographiques

- [1] B. Naureen, G.A. Miana, KH. Shahid, M. Asghar, S. Tanveer, A. Sarwar, *J Mol Struct*, **1231** (2021) 129946.
- [2] V. Tahmasebi, G. Grivani, G. Bruno, *J. Mol. Struct.* **1123** (2016) 367-374. A. Wadas, A. Gorczyński, I.A. Rutkowska, E.S. Wiaderek, E. Szaniawska, M. Kubicki, A. Lewera, M. Gorzkowski, A. Januszewski, R. Jurczakowski, B. Palys, V. Patroniak, P.J. Kulesza, *Electrochimica Acta*, **388** (2021) 138550.
- [3] A. Wadas, A. Gorczyński, I.A. Rutkowska, E.S. Wiaderek, E. Szaniawska, M. Kubicki, A. Lewera, M. Gorzkowski, A. Januszewska, R. Jurczakowski, B. Palys, V. Patroniak, P. J. Kulesza, *Electrochim. Acta*, **388** (2021) 138550.
- [4] S. Dekar, M. Merzougui, J. Weiss, K. Ouari, *J. Mol. Struct.* **1261** (2022) 132888
- [5] H. H-Monfared, S. Alavi, P. Mayer, *Inorg. Chim. Acta*, **419** (2014) 89-95.
- [6] K. Mokhnache, A. Karbab, N. Charef, *J. Mar. Chim. Heterocycl*, **19**(2020) 16-22.
- [7] D. R. Lide, *Handboock of chemistry and physics*, **90** (2009) 2804
- [8] G. D. Verhoven, A. H. Pendray, W.E. Dauksch, *J.O.M*, **50** (1998) 58
- [9] P. Pfeiffer, E. Breith, E. Lübbe, T. Tsumaki, *Liebigs Ann. Chem.*, **503** (1933) 84-130.
- [10] M. Asadi, Z. Asadi, N. Savaripoor, M. Dusek, V. Eigner, M.R. Shorkaei, M. Sedaghat, *Spectrochim. Acta Part A*, **136** (2015) 625–634
- [11] M. Sedighipoor, A.H. Kianfar, W.A.K. Mahmood, M. H. Azarian, *Inorg. Chim. Acta*, **457** (2017) 116-121.
- [12] M.J. Dagani, H.J. Barda, T.J. Benya, D.C. Sanders, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: Bromine Compounds*, Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
- [13] J. Fauvarque, *Pure Appl. Chem.* **68** (1996) 1713.
- [14] S. Stavber, M. Jereb, M. Zupan, *Synthesis* **10** (2008) 1487.
- [15] R. Ullrich, J. Nu ske, K. Scheibner, *J. Spantzel and M. Hofrichter*, *Appl. Environ. Microbiol.*, **70** (2004) 4575-4581.
- [16] D. Rehder, G. Santoni, G.M. Licini, C. Schulzkec, B. Meier, *Coord. Chem. Rev.* **237** (2003) 53.
- [17] X. D. Feng, X.X. Zhang, Z. N. Wang, J. Song, Y. H. Xing, F. Y. Bai, *New J. Chem*, **40** (2016) 1222-1229.
- [18] C. Balakrishnan, M.A. Neelakantan, *Inorg.Chim.Acta*, **469** (2018) 503-514.
- [19] D. Wischang, O. Bru cher, J. Hartung, *Coord. Chem. Rev.*, **255** (2011) 2204–2217.
- [20] U. Saha, K. Mukherjea, *RSC Adv.*, **5** (2015), 94462–94473

CHAPITRE II.
SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION

CHAPITRE II : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION

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, **2,3-diaminotoluène**, sur deux équivalents d'aldéhyde, **2-hydroxynaphthaldéhyde**. 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.

Dans cette partie nous décrivons au préalable la synthèse et la caractérisation par différentes méthodes spectrales du ligand et du complexe d'oxovanadium correspondant.

Afin de pouvoir distinguer entre les réactifs de départ et les produits préparés, les réactions ont été suivies par *Chromatographie sur couche mince CCM*. Les produits synthétisés ont été caractérisés *Infrarouge (IR)*, *Ultraviolet visible (UV-Vis)* et *Résonance magnétique Nucléaire (RMN)*,

II.2. Réactifs et produits utilisés

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

- Méthanol (**MeOH**)
- Ether éthylique
- 2-hydroxy-1-naphthaldéhyde
- Ethanol (**EtOH**)
- Diméthylsulfoxyde (**DMSO**)
- 2,3-diamino-toluène
- Dichlorométhane (**CH₂Cl₂**)
- Diméthylformamide (**DMF**)
- Acétyl-acétonate d'oxovanadium **VO(Acac)₂**

II.3. Techniques de caractérisation et d'identification

Différentes techniques de caractérisations structurales et spectroscopiques ont été réalisées sur le ligand base de Schiff et le complexe d'oxovanadium correspondant obtenu dans le but de confirmer les structures proposées de ces composés.

II.3 .1. Point de fusion

La table -chauffante de *Kofler-7797*, appelée en pratique Banc Kofler est un appareil de mesure permettant d'estimer la température de fusion d'un produit, il s'agit d'une plaque chauffante présentant un gradient de température varie de **40 à 270 °C**, sur laquelle on déplace un échantillon, la détermination du point de fusion est une donnée physique importante d'une substance.

II.3 .2. Conductivité molaire

La conductimétrie permet de mesurer les propriétés conductrices d'une substance en solution. En pratique, on détermine la conductance **G** d'un volume d'une solution à l'aide d'une cellule de mesure constituée de deux plaques parallèles de surface immergée **S** et séparées d'une distance **I**, la conductance a été mesurée avec un appareil Conductivity **Meter Meter Lap CDM-021**.

II.3.3. Chromatographie sur couche mince

La chromatographie sur couche mince, **CCM**, est une technique de chromatographie planaire [1] dont la phase mobile est liquide. Méthode sensible, de faible coût, pouvant être automatisée, elle est devenue désormais indispensable sachant aussi qu'il est possible de mener plusieurs séparations en parallèle. L'appareillage actuel permet de maîtriser les trois étapes essentielles : le dépôt de l'échantillon, la migration sur la plaque et la mesure de concentration

On commence par déposer un petit volume de l'échantillon en solution diluée, à proximité du bord inférieur de la sous forme d'une tache de 1 à 3 mm de diamètre. Ce dépôt est réalisé avec un capillaire à extrémité plane. La plaque ainsi préparée est introduite dans une cuve spéciale munie d'un couvercle, au fond de laquelle se trouve un peu de la phase mobile servant d'éluant, **Figure II.1**. L'endroit où l'échantillon se trouve doit être situé au-dessus du niveau d'immersion [1].

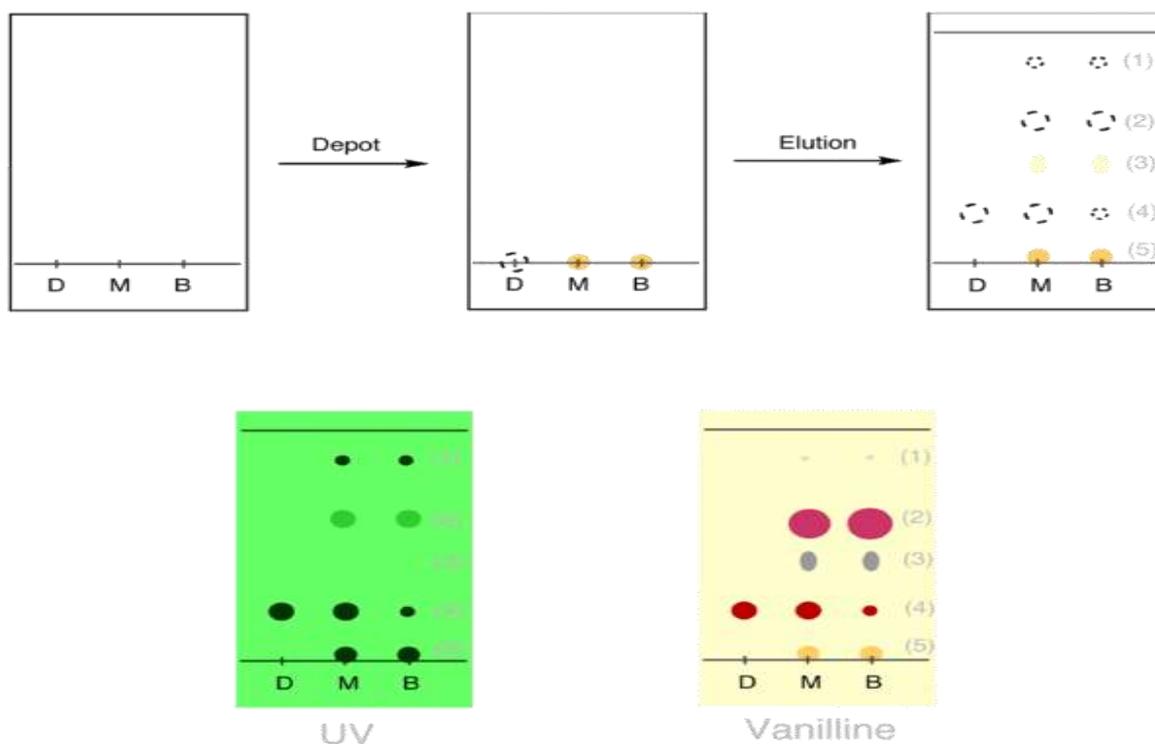


Figure II. 1. Principe de la chromatographie sur couche mince

II.3.4. Ultraviolet

L'absorption des radiations lumineuses par la matière dans la plage spectrale s'étendant du proche ultraviolet au très proche infrarouge, soit entre **180 et 1 100 nm**, a été abondamment étudiée d'un point de vue fondamental. Cette partie du spectre est désignée par l'« UV/Visible », parce qu'elle englobe les radiations perceptibles par l'œil humain. D'une manière générale elle apporte peu d'informations structurales, mais elle a, en revanche, beaucoup d'applications en analyse quantitative. Ce domaine spectral est divisé en trois plages de longueurs d'onde appelées proche UV (**185-400 nm**), visible (**400-700 nm**) et très proche infrarouge (**700-1 100 nm**) [1].

Les spectres **UV-Visible** sont enregistrés dans le solvant **DMF** entre **200 et 800 nm** sur un spectrophotomètre **Shimadzu UV 1800**. Les solutions sont placées dans des cuves de quartz de **1 cm** d'épaisseur d'une contenance d'environ **3 mL**.

La spectrophotométrie consiste à mesurer l'absorbance d'une substance chimique donnée en solution. Plus cette espèce est concentrée, plus elle absorbe la lumière dans les limites de proportionnalités énoncées par la loi de Beer-Lambert :

$$A_{\lambda} = \epsilon_{\lambda} \cdot l \cdot C$$

Où A et ϵ : sont l'absorbance et le coefficient d'absorption molaire (en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$) de la solution pour une longueur d'onde donnée, l représente la largeur de la cuve en cm et C : la concentration de l'espèce absorbante exprimée en molaire [1].

II.3.4.1. Appareillage UV-Vis

Un appareillage comporte 5 éléments principaux, **Figure II.2** :

- Une source de rayonnement continu
- Un système de sélection en longueur d'onde ou en fréquence
- Un compartiment pour l'échantillon (cuve en verre ou en quartz)
- Un récepteur (transforme la radiation en courant électrique)
- Un appareil de mesure éventuellement précédé d'un amplificateur

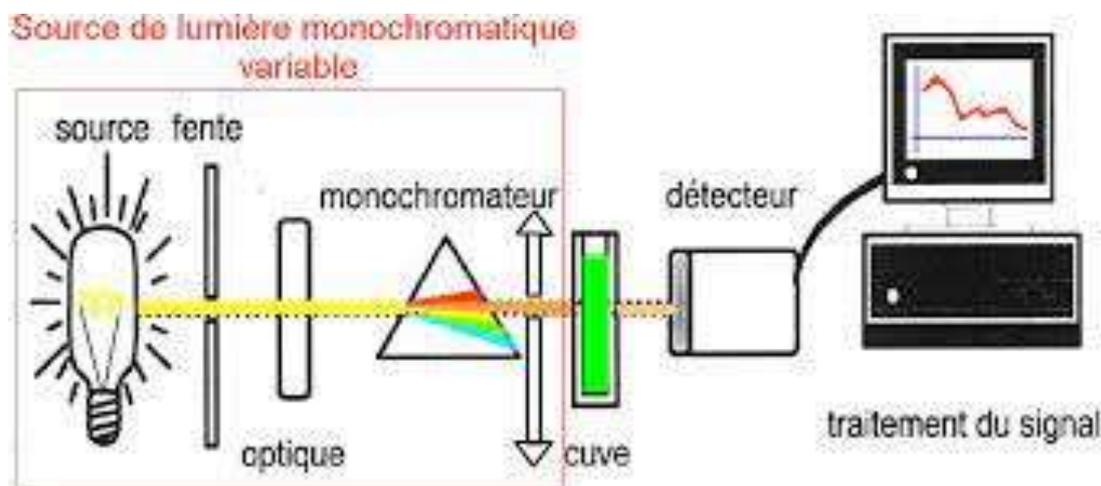


Figure II. 2. Principe de spectrophotométrie UV-Visible.

II.3.5. Infrarouge

II.3.5.1 .Principe

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par l'échantillon à analyser, cet échantillon peut être à l'état gazeux, solide ou liquide, elle permet via l'absorption des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques de déterminer la présence de certaines fonctions chimiques présentes dans la matière [1].

II.3.5.2. Appareillage

Nous avons utilisé un spectromètre **IRTF** de type **Schimadzu FTIR IR-Affinity-1**, sa gamme spectrale s'étend de **4000 à 400 cm^{-1}** . Cet appareil est connecté aux deux extrémités du réacteur avec d'une part le spectromètre et d'autre part le détecteur, le spectromètre est constitué d'une source infrarouge et d'un interféromètre pour minimiser l'influence de l'eau et de dioxyde de carbone sur les spectres **IRTF**. La **Figure II.3** suivante illustre un schéma représentatif du principe de fonctionnement d'un spectromètre infrarouge.

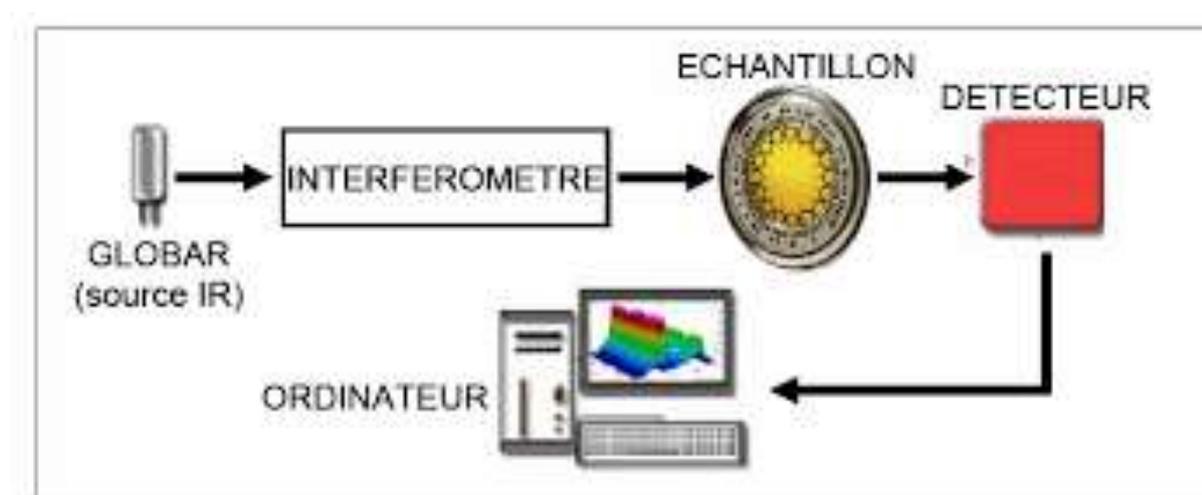


Figure II. 3. Principe de spectroscopie infrarouge.

II.3.6. Résonance magnétique nucléaire

La spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (**RMN**) est une technique d'importance majeure dans le domaine de la recherche en chimie organique par sa capacité à obtenir la structure, à l'échelle atomique, pour un composé organique. L'un des avantages de cette technique est de pouvoir caractériser à la fois la structure et la dynamique de ces molécules dans des conditions proches du milieu réactionnel ou des conditions physiologiques. Le spectre **RMN** du proton du ligand a été enregistré à l'aide d'un spectromètre Bruker Avance **500 MHz**, à **297 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 **$\text{H}_2\text{L}^{\text{Tol}}$**

La procédure de synthèse du ligand base de Schiff est reporté dans la littérature [2]. Dans un ballon de **50 mL** surmonté d'un réfrigérant contenant **0,25 mmol (0,030 g)** de 2,3-diaminotoluène dissous dans **5 mL** de méthanol et de **0,5 mmol (0,085 g)** de 2-hydroxy

naphthaldéhyde dans **5 mL** de méthanol, le mélange est porté au reflux sous agitation et sous atmosphère d'azote, un précipité orange est observé, la réaction est poursuivie pendant trois heures.

Le précipité est récupéré par filtration, lavé **3 fois** au méthanol puis **3 fois** à l'éther di-éthylique. La pureté du produit est contrôlée par **CCM** en utilisant l'éluant dichlorométhane / méthanol (**9,5 mL + 0,5 mL**).

Le ligand est ensuite séché dans dessiccateur pendant une nuit, la température de fusion mesurée est de **270 C°**.

Le schéma réactionnel de la synthèse du ligand base de Schiff est donnée par la figure **II.4** ci-après :

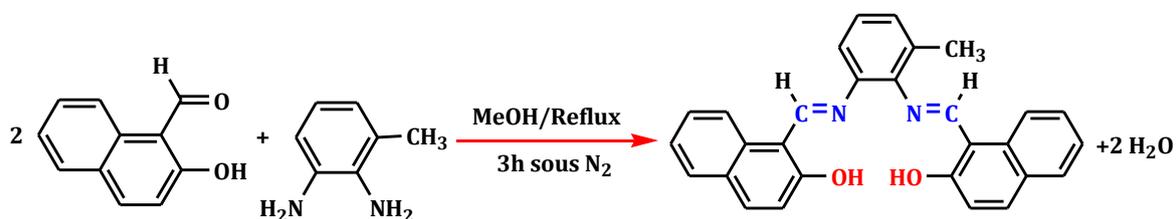


Figure II.4 : Réaction de synthèse du ligand base de Schiff H₂L

II.5. Synthèse du complexe d'oxovanadium VOL^{Tol}

Le complexe d'oxovanadium est aussi préparé selon la procédure reporté en [2]. Dans les mêmes conditions que précédemment **0,25 mmol (0,030 g)** de **2,3-** diaminotoluène sont dissouts dans **5ml** de méthanol, **0,5 mmol (0,086 g)** de **2-hydroxy naphthaldéhyde**, dissout dans le même solvant. Le mélange est agité pendant **30 min** sous atmosphère d'azote. Ensuite, **0,25 mmol (0,0662 g)** de **VO(acac)₂** sont ajoutés, le mélange est agités au reflux pendant une heure. Un précipité de couleur nettement différente du ligand (couleur verte) est observé. Le précipité est récupéré par filtration, lavé **3 fois** avec méthanol puis **3 fois** à l'éther di-éthylique, la pureté du complexe est contrôlée par **CCM**. Le séchage des complexes est effectué dans un dessiccateur pendant une nuit. Le point de fusion de ce complexe est de **270 C°**.

Le schéma réactionnel de la synthèse du complexe d'oxovanadium-base de Schiff est donné par la figure **II.5** ci-après :

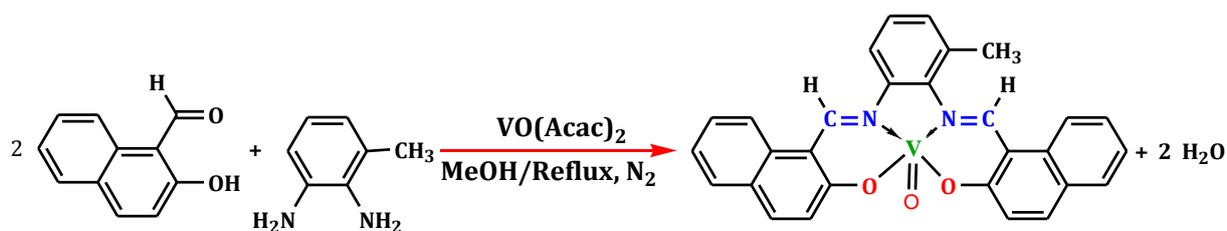


Figure II. 5. Réaction de synthèse du complexe d'oxovanadium VOL^{Tol} .

II.5.1. Paramètres physiques et chimiques du ligand H_2L^{Tol} et du complexe VOL^{Tol}

Les paramètres physiques et chimiques du ligand et du complexes d'oxovanadium correspondant sont rassemblés dans le tableau II.1 suivant :

Tableau II. 1. Caractéristiques physico-chimiques du ligand H_2L^{Tol} et du complexe VOL^{Tol}

Composé	Couleur	m(g)	M (g/mol)	ρ (%)	Λ ($\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$)	Formule brute	T_f ($^{\circ}C$)
H_2L^{Tol}	Orange	0,030	430.51	36,32	2,60	$C_{29}H_{22}N_2O_2$	>270
VOL^{Tol}	Verte	0.086	495	73	3,13	$C_{29}H_{20}N_2O_3V$	>270

Nous remarquons que la couleur du complexe est différente de celle du ligand base de Schiff, ce qui consolide dans un premier temps la coordination du ligand avec le sel métallique $VO(acac)_2$. Le rendement de la réaction du complexe est appréciable (supérieur à **70%**). La température de fusion est supérieure de **270 $^{\circ}C$** ce qui confère une certaine stabilité. Les valeurs de conductivité molaires du ligand et du complexe d'oxovanadium correspondant sont comprises entre **2 et 4 $\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$** ce qui montre que ces complexes ne sont pas conducteurs [3].

II.6. Analyse par chromatographie sur couche mince CCM

La chromatographie sur couche mince effectuée en utilisant l'éluant $CH_2Cl_2/MeOH$, permet d'évaluer les valeurs du facteur de rétention à **0,46 et 0,40** de la tache relative au complexe et au ligand, respectivement.

II.7. Analyse par Infrarouge

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 présentées dans les tableaux II.2.

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

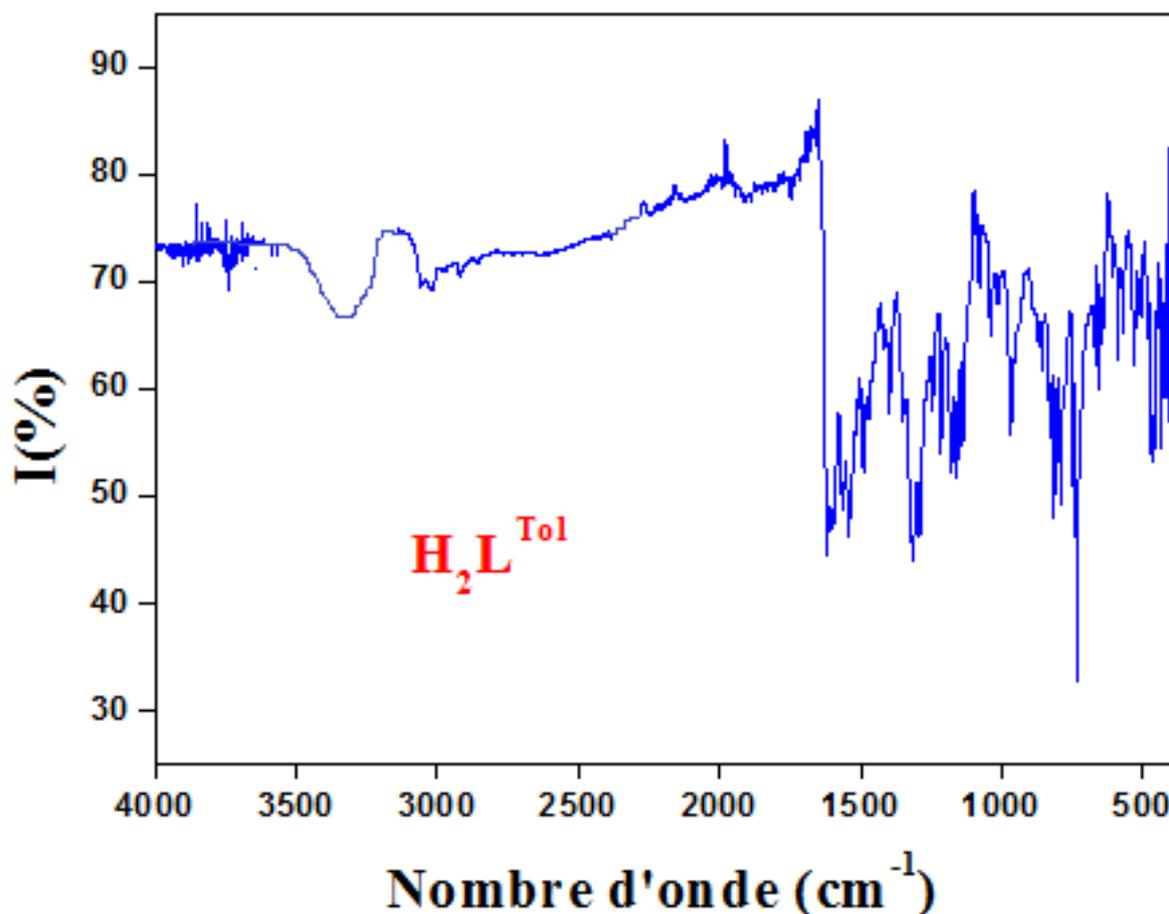


Figure II. 6. Spectre IR dans *KBr* du ligand $\text{H}_2\text{L}^{\text{Tol}}$

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]. La bande située à 1321 cm^{-1} correspond à la vibration du groupement C—O des deux naphtholates [6].

Les bandes entre 1560 cm^{-1} et 1540 cm^{-1} d'une part et les bandes entre 1490 cm^{-1} et $14\text{-à}\text{ cm}^{-1}$ d'autre part sont attribuées aux vibrations de la liaison C=C des noyaux aromatiques du naphthalène et du pont toluène [7].

Les bandes moyennes, observées dans le spectre électromagnétique du ligand $\text{H}_2\text{L}^{\text{Tol}}$, dans la région 2920 et 2890 cm^{-1} correspondent aux modes d'élongation symétriques et asymétriques des liaisons $\text{C—H}_{\text{aliphatiques}}$ du groupement méthyl du pont toluène [8]. Les bandes moyennes dans le domaine $3050\text{-}3020\text{ cm}^{-1}$, sont caractéristiques des groupements $\text{C—H}_{\text{aromatique}}$ qui dérive de la 2-hydroxy-1-naphthaldéhyde et du noyau aromatique du pont [8].

Dans le cas du complexe d'oxovanadium, la fonction imine ($C=N$) subit un déplacement hypsochrome, par rapport au ligand base de Schiff de 1620 à 1670 cm^{-1} , dû à la coordination du doublet d'électrons libres de l'atome d'azote à l'ion métallique [8]. Cette coordination est confirmée également par la présence de nouvelle bande $V-N$ dans la région de 475 à 490 cm^{-1} [9].

Un déplacement bathochrome de la bande de vibration de valence de $C-O$ (1300 cm^{-1}) par rapport au ligand est aussi observé. Ceci est attribuable à l'apport en électrons à la liaison $C-O$ à partir du centre métallique ($O-V$). Ceci confirme la présence de liaisons covalentes entre le centre métallique et l'ion naphtholate dans la région de 543 à 686 cm^{-1} [9].

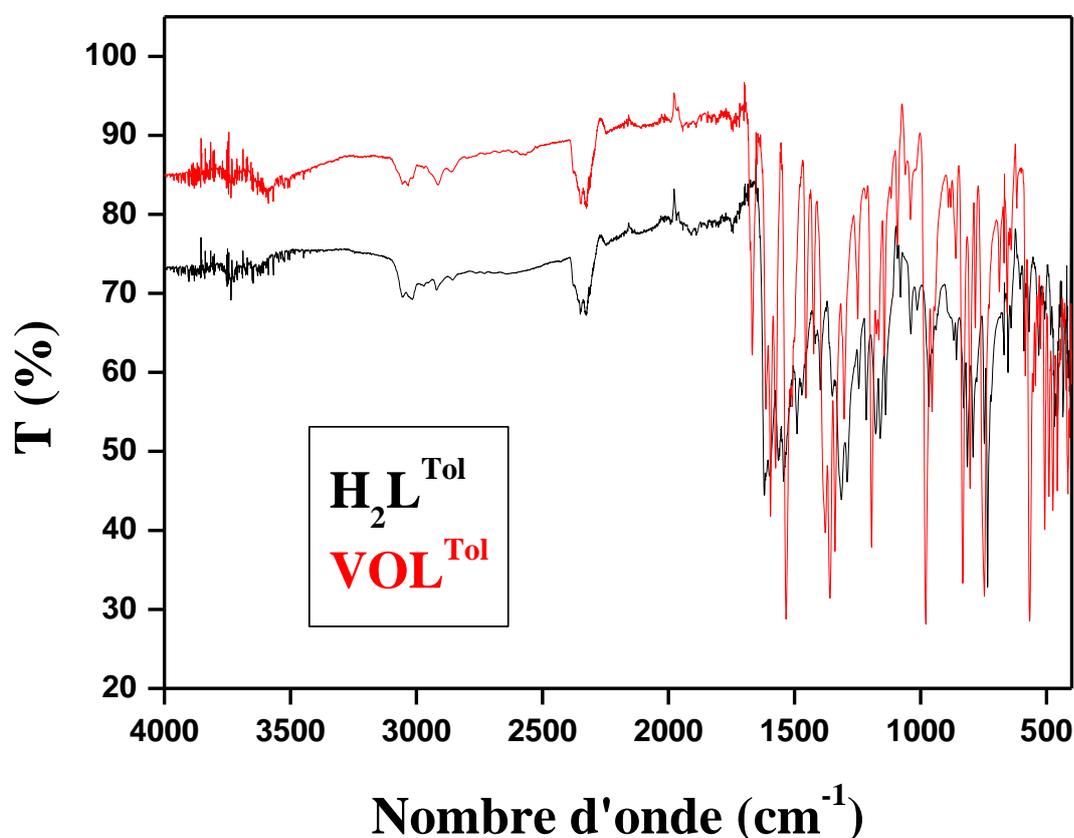


Figure II. 7. Spectre IR dans KBr du complexe d'oxovanadium VOL^{Tol} et du ligand H_2L^{Tol}

La fréquence de vibration de la liaison $V=O$ a été tout particulièrement étudiée dans la littérature, notamment pour discerner sa nature mononucléaire ($\nu_{V=O} \approx 980\text{ cm}^{-1}$), de celle polynucléaire ($\nu_{V=O} \approx 860\text{ cm}^{-1}$) dans les complexes d'oxovanadium avec des ligands bases de Schiff.

La fréquence de vibration de la liaison $V=O$ observée pour le complexe d'oxovanadium est de 980 cm^{-1} , qui est en accord avec l'aspect ou l'état mononucléaire des complexes [2, 6].

Tableau II. 2. Principales bandes de vibration en **IR** du ligand $\text{H}_2\text{L}^{\text{Tol}}$ et complexe VOL^{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
$\text{H}_2\text{L}^{\text{Tol}}$	3450	1620	1538-1562	1321	-	-	-
VOL^{Tol}	/	1618	1542	1340			983

II.8. Analyse par UV-Vis

Le ligand base de Schiff $\text{H}_2\text{L}^{\text{Tol}}$ et le complexe d'oxovanadium VOL^{Tol} correspondant ont été caractérisés par spectrophotométrie d'adsorption **UV-Vis**, les bandes d'adsorption sont regroupées dans le tableau **II.2** suivant, Nous remarquons tout de même une concordance claire entre les résultats **UV-Vis** avec ceux de l'**IR**.

Le spectre électronique donne une confirmation supplémentaire quant aux modes de coordination du sel d'oxovanadium avec les atomes N_2O_2 et cela pour le complexe. Les spectres électroniques du ligand $\text{H}_2\text{L}^{\text{Tol}}$ et du complexe d'oxovanadium correspondant (VOL^{Tol}) dans le solvant **DMF** sont reportés dans la **Figure II.8**.

Pour le ligand, les bandes, se situant au voisinage de **272 et 305 nm** sont attribuables aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ des noyaux aromatiques de naphthalènes. La bande d'absorption à **402 nm** correspond aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ des chromophores azométhine ($\text{CH}=\text{N}$), et la dernière bande qui apparaît dans le visible à **424 nm** est due aux transitions $n \rightarrow \pi^*$ de l'azométhine [10].

Le spectre d'absorption **UV-Vis** du complexe d'oxovanadium mesurés dans les mêmes conditions que précédemment, présente une allure différente. Un épaulement est observé et des bandes sont déplacées.

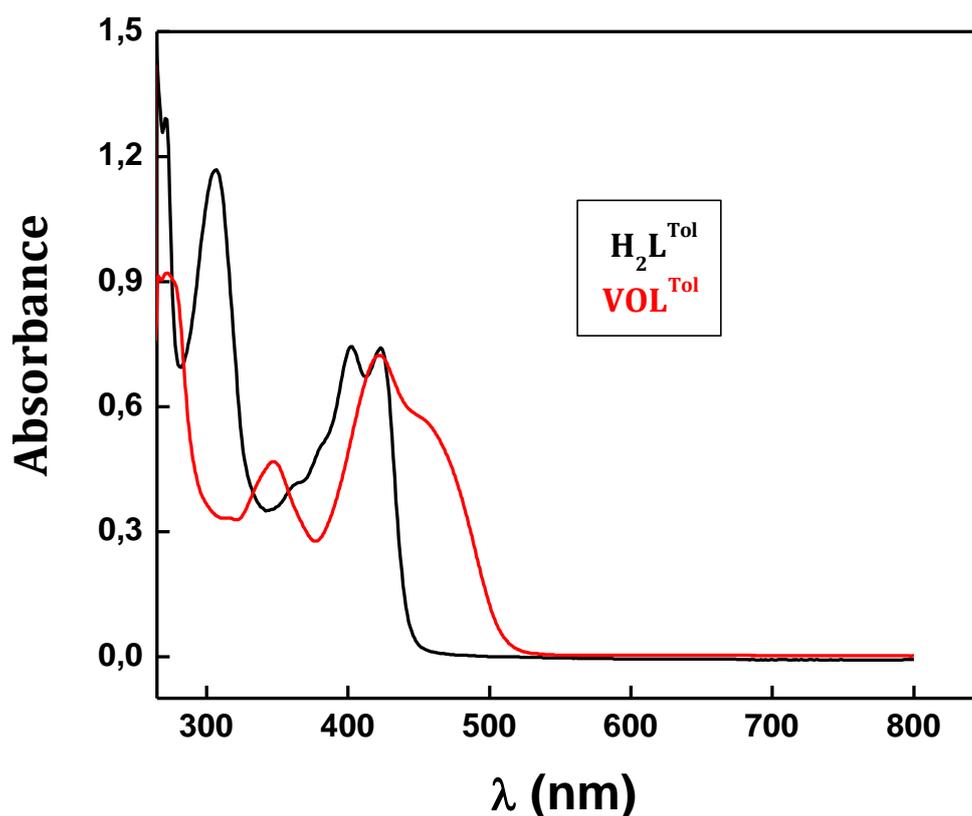


Figure II. 8. Spectres électroniques du ligand H_2L^{Tol} et du complexe VOL^{Tol} dans le DMF.

Nous avons constaté que l'introduction d'un ion métallique au sein du ligand tétradentate entraîne un effet bathochrome, d'environ **20-50 nm** par rapport au ligand. Ce qui renforce de manière significative la formation de liaisons de coordination entre le métal et le ligand dans le complexe.

Le spectre électronique du complexe d'oxovanadium présente des bandes sous forme d'épaulements, observés entre **445-475nm**. Ces bandes sont associées aux phénomènes de transfert de charge entre le ligand et le métal (LMCT). Elles sont dues aux transitions $\pi(\text{imine}) \rightarrow \text{métal}$ et $d \rightarrow \pi^*$ respectivement [11].

Les spectres **UV-Vis** sont bien caractéristiques du ligand base de Schiff et du complexe étudiés, mais ils ne renseignent pas sur la Structure des composés préparés.

Les valeurs des maxima d'absorption caractéristiques et des coefficients d'extinction molaires associés au ligand et au complexe d'oxovanadium sont reportées dans le tableau **II.3** ci-après :

Tableau II. 3. Longueurs d'onde d'absorption caractéristiques et coefficients d'extinction molaires des composés préparés

Complexes	λ_{max} (nm) [ϵ] ($\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$)			
$\text{H}_2\text{L}^{\text{Tol}}$	270 [27414]	305 [12036]	402 [16280]	424 [20682]
VOL^{Tol}	318 [8275]	347 [11700]	423 [18075]	445-475

II.9. Analyse par RMN

La spectroscopie RMN du proton permet de caractériser les composés *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. Le ligand $\text{H}_2\text{L}^{\text{Tol}}$ a été caractérisé par spectroscopie RMN ^1H et RMN ^{13}C afin d'établir sa structure.

La structure globale du ligand est donnée par la **Figure II.9** ci-après.

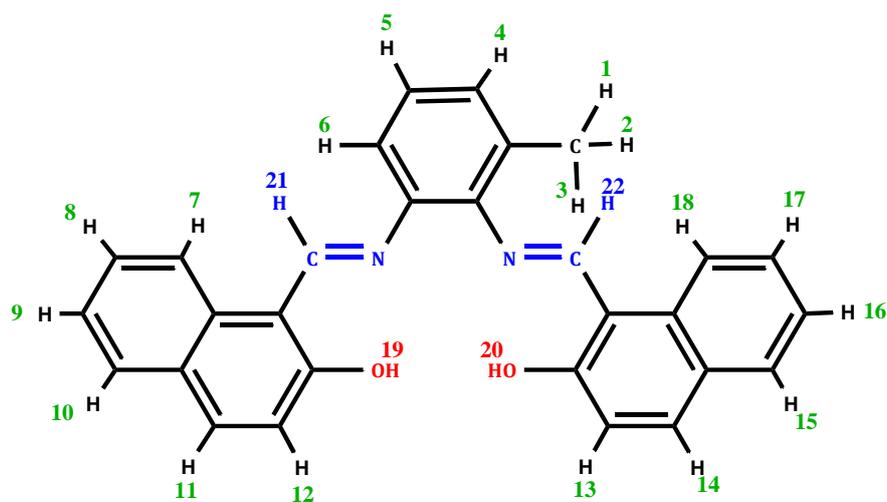


Figure II. 9. Structure proposée avec numérotation des protons du ligand $\text{H}_2\text{L}^{\text{Tol}}$

La figure **II.10** représente le spectre RMN ^1H du ligand $\text{H}_2\text{L}^{\text{Tol}}$ dans le CDCl_3 , lequel est tracé dans une plage de **15 ppm** en utilisant le tétra méthyl silane **TMS** comme référence interne.

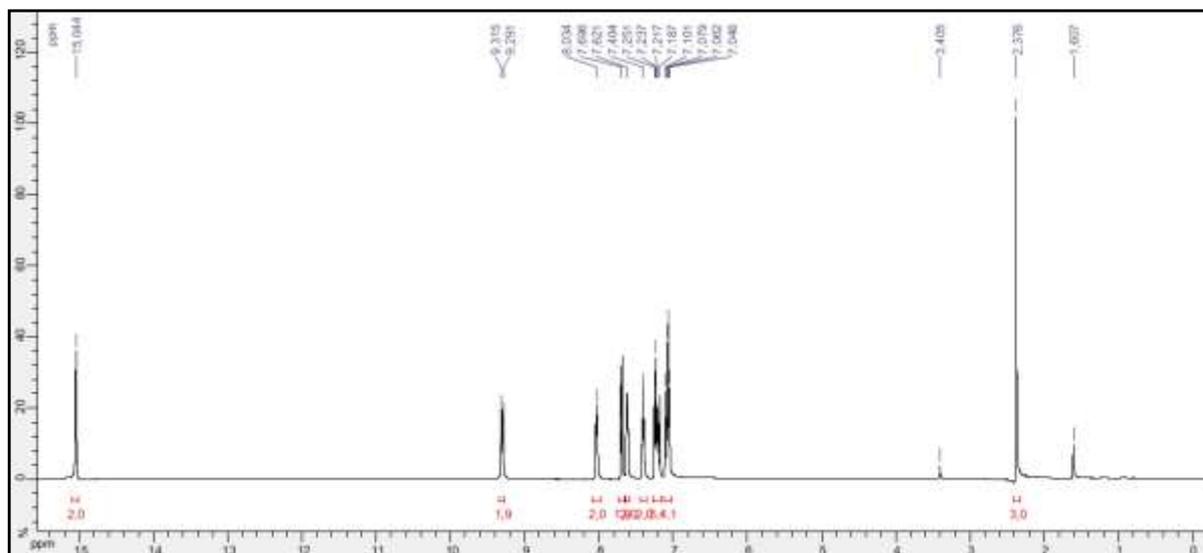


Figure II. 10. Spectre RMN^1H (500MHz) de H_2L^{Tol} dans le $CDCl_3$.

Le spectre RMN^1H du ligand H_2L^{Tol} montre un signal à **2.37 ppm** correspond aux trois protons aliphatiques (**H1-H3**) du groupement méthyle du pont toluène [12].

L'hydrogène du groupement hydroxyle **O-H** des demi-unités de naphthalène (**H19-H20**) apparaît sous la forme d'un singlet à **15.04 ppm** [13].

Les hydrogènes des groupements imines **H-C=N** (**H1**) du ligand H_2L^{Tol} apparaissent à **9.29** et **9.31 ppm** [14].

Tous les protons aromatiques, (**H4-H18**) du ligand H_2L^{Tol} , résonnent sous forme de massif complexe entre **6.90** et **8.10 ppm** [15], ces protons sont montrés par la **Figure II.11** suivante.

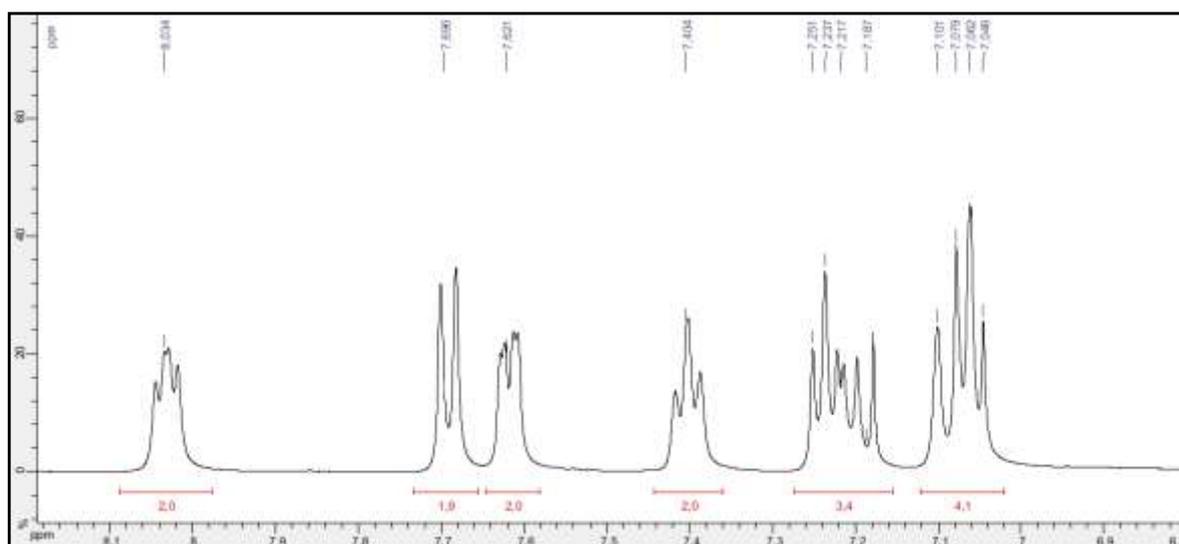


Figure II. 11. Spectre RMN^1H (500MHz) des protons aromatiques du ligand H_2L^{Tol} dans le $CDCl_3$.

II.10. Conclusion

Au cours de ce travail nous avons mis au point la synthèse du ligand base de Schiff et le complexe d'oxovanadium, le complexe attendu est obtenu avec un bon rendement.

La structure des composés préparés a été identifiée et caractérisées par différents méthodes spectrales (**UV-Vis**, **IR**, **RMN**, **CCM**), les résultats obtenus montrent une bonne concordance avec les structures proposées. Le complexe d'oxovanadium est étudié par voltampérométrie cyclique afin de déterminer les propriétés redox du centre métallique. L'objectif de notre étude était l'application du complexe préparé en tant que catalyseur dans la réaction de bromation oxydative du rouge de phénol, cette étude fera l'objet du chapitre suivant.

Références bibliographiques

- [1] Francis Rouessac, Annick Rouessac, Daniel Cruche, Analyse chimique-méthodes et techniques-instrumentales modernes, 6^{ème} Éd. DUNOD (2004) Paris.
- [2] M. Merzougui, K. Ouari, J. Weiss, *J. Mol. Struct.*, **1120** (2016) 239-244
- [3] S. A. Elsayed, A. M. Noufal, A. M. El-Hendawy, *J. Mol. Struct.*, **1144** (2017) 120-128.
- [4] R. C.R. Bottini, L. G. Fachini, G. B. Baptistella, D. Stinghen, F. S. Santana, M. Briganti, R. R. Ribeiro, J. F. Soares, E. L. S' a, G. G. Nunes, *Inorg. Chim. Acta*, **537**(2022)120947
- [5]G. Grivani, V. Tahmasebi, A.D. Khalaji, *Polyhedron*, **68** (2014) 144–150.
- [6] Merzougui, K. Ouari, *Desalination and Water Treatment*, **83** (2017) 306-313.
- [7] M. Asadi, Z. Asadi, N. Savaripoor, M. Dusek, V. Eigner, M.R. Shorkaei, M. Sedaghat, *Spectrochimica Acta Part A*, **136** (2015) 625-634.
- [8] S. Rayati, A. Ghaemi, N. Sadeghzadeh, *Catal. Commun.*, **11** (2010) 792-796
- [9] X. D. Feng, X. X. Zhang, Z. N. Wang, J. Song, Y. H. Xing, F. Y. Bai, *New. J. Chem.* **40**(2) (2015) 1222-1229.
- [10] A. M. Ajlouni, Z. A. Taha, W. Al Momani, A. K. Hijazi, M. Ebqa'ai. *Inorg Chim Acta*, **388** (2012) 120-126.
- [11] V. T. Kasumov, F. Koksai, M. Aslanoglu, Y. Yerli, *Spectro chimica Acta Part A* **77** (2010) 630-637.
- [12] K. N. Kumar, R. Ramesh, *Polyhedron*, **24** (2005) 1885–1892.
- [13] A. M. Ajlouni, Z. A. Taha, W. Momani, A. K. Hijazi, M. Ebqa'ai, *Inorg. Chim. Acta*, **388** (2012) 120–126
- [14] J. M. Sibanyoni, G. B. Bagihalli, S. F. Mapolie, *J. Organomet. Chem.*, **700** (2012) 93-102.
- [15] G. Grivani, S. Delkhosh, K. Fejfarová, M. Dušek, A. D. Khalaji, *Inorg. Chem. Commun.*, **27** (2013) 82–87.

CHAPITRE III. ÉTUDE ÉLECTROCHIMIQUE
ET PERFORMANCES CATALYTIQUES

CHAPITRE III : ÉTUDE ÉLECTROCHIMIQUE ET PERFORMANCES CATALYTIQUES

III.1. Introduction

Ce chapitre est consacré, dans un premier temps, aux études électrochimiques que nous avons menées sur le ligand base de Schiff et du complexe d'oxovanadium correspondant synthétisés précédemment en milieu organique. L'investigation électrochimique a été menée par voltampérométrie cyclique sur électrode en carbone vitreux. C'est la méthode adoptée pour identifier les propriétés redox des complexes de métaux de transition et en déduire les paramètres cinétiques principaux.

La deuxième partie de ce chapitre est focalisée sur l'étude des performances catalytiques du complexe d'oxovanadium dans la réaction de bromation oxydative du rouge de phénol en présence du peroxyde d'hydrogène.

III .2. Étude du comportement électrochimique par voltampérométrie cyclique

III.2.1. Voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique se définit comme une méthode transitoire sur électrode stationnaire dans laquelle le potentiel de l'électrode indicatrice varie linéairement en fonction du temps. Cette méthode permet d'apprécier le degré de réversibilité des systèmes redox étudiés, de déterminer dans certains cas le mécanisme à l'électrode, notamment lorsque des réactions chimiques sont associées au transfert d'électrons, la Figure III.1 suivante montre les différentes grandeurs expérimentales mesurées par cette méthode.

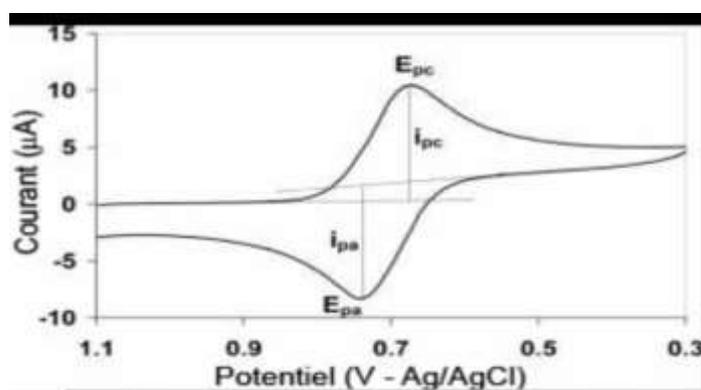


Figure III. 1. Grandeurs expérimentales mesurées par voltamétrie cyclique.

Si le transfert électronique à la surface est rapide et que le courant est limité par la diffusion des espèces vers la surface de l'électrode, et si cette électrode est de suffisamment grande surface, l'intensité du pic de courant est proportionnelle à la racine carrée de la vitesse de balayage. Idéalement, le signal est symétrique et les potentiels des pics d'oxydation et de réduction.

III.2.2. Instrumentation et conditions expérimentales

Les études voltampérométriques ont été réalisées à l'aide d'un dispositif qui comporte une cellule électrochimique en verre pyrex à trois électrodes, reliée à un **Potentiostat/Galvanostat PGZ 301** qui est piloté par un microordinateur où l'acquisition des données est assurée grâce au logiciel **Voltmaster 4**. Les électrodes utilisées sont reliées au potentiostat directement.

▪ **L'électrode de travail (Et)** : C'est une électrode de carbone vitreux de diamètre de **3 mm**. L'électrode polie a été placée dans une solution d'acide sulfurique (H_2SO_4) de concentration **0,5 M** et l'activation électrochimique de cette électrode a été réalisée par un balayage de potentiel continu dans l'intervalle **-500+1800 mV** à une vitesse de balayage de **100 mV/s** jusqu'à l'obtention d'un voltamogramme stable.

▪ **L'électrode auxiliaire (contre électrode)** : elle est constituée d'un fil de platine de.

▪ **L'électrode de référence (ECS)**: le potentiel de l'électrode de travail est mesuré par rapport à une électrode de référence au calomel saturée en **KCl**. Elle est séparée de la solution électrolytique par une allonge terminée par un verre fritté.

III.2.3. Conditions expérimentales

Toutes les mesures électrochimiques ont été réalisées à température ambiante en milieu organique (diméthylformamide **DMF**). 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 du complexe d'oxovanadium dans un volume de **5 ml** de **DMF**, la concentration en espèce électroactive était toujours de **10^{-3} M**. Quant à la concentration en sel support est égale à **10^{-1} M**.

III.3. Comportement du ligand H_2L^{Tol}

L'enregistrement du voltampérogramme du ligand H_2L^{Tol} a été réalisé entre $-2,2$ à $+1,6$ V/ECS avec la vitesse de balayage de 100 mV/s. La figure III.2, ci-dessous, illustre le comportement électrochimique de ce composé.

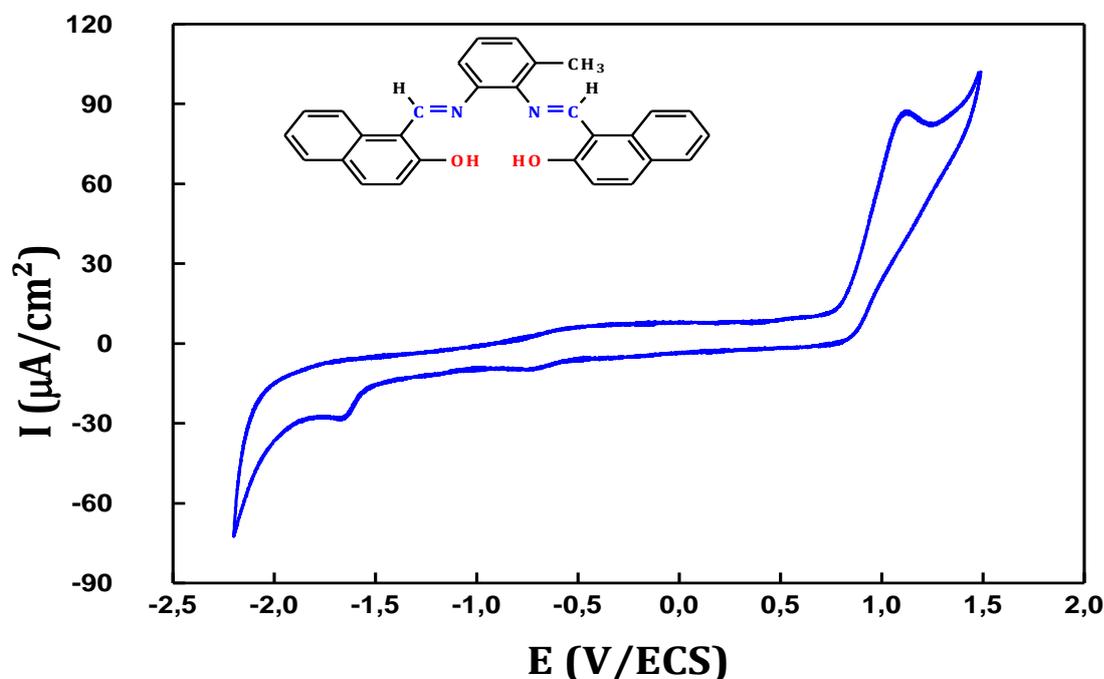


Figure III. 2: Voltamogramme cyclique du ligand H_2L^{tol} (10^{-3} M) dans DMF/ $LiClO_4$ (10^{-1} M), sous azote.

Selon le voltampérogramme du ligand H_2L^{Tol} , on remarque qu'au cours du balayage aller, nous observons une seule vague anodique irréversible localisées à $E_{pa} = +1,134$ V /ECS, cette vague est attribuée à l'oxydation des groupements hydroxyles des deux demi-unités naphthalène [1]. De même, au balayage retour, on observe une vague de réduction irréversible centrée à $E_{pc} = -1,66$ V/ECS.

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

L'étude du complexe d'oxovanadium est suivie par voltampérométrie cyclique sur une électrode en carbone vitreux. Cette technique permet l'observation rapide du comportement redox des espèces électroactives sur une large gamme de potentiel, Figure III.3.

Dans ce cas on observe du côté anodique lors du balayage aller, trois pics d'oxydation $E_{pa1} = -1,104$, $E_{pa2} = 0,582$ et $E_{pa3} = +1,130$ V/ECS. La première vague est quasi-réversible elle est due à l'oxydation de VO(III)/VO(IV) [2], quant à la deuxième vague, elle est réversible

est attribuée à l'oxydation du VO(IV)/VO(V) [3]. La troisième vague est aussi irréversible et attribuée à l'oxydation de la fonction hydroxyle dans le ligand tétradentates.

Lors du balayage retour, on observe trois pics de réduction $E_{pc1} = 0.513$, $E_{pc2} = -1.206$ et $E_{pc3} = -1.733$ V/ECS. Les deux premiers pics sont dues à la réduction de VO(V)/VO(IV) et VO(IV)/VI(III), respectivement. Alors que le dernier pic irréversible est attribué à la réduction de la fonction imine (C=N) [4].

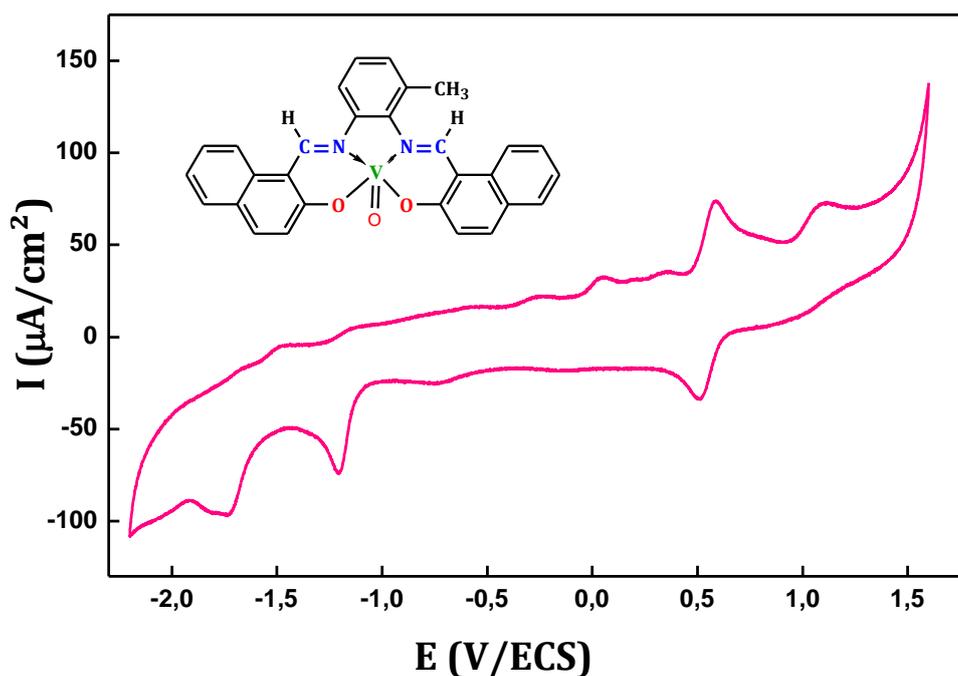


Figure III. 3: Voltamogramme de complexe VOL^{Tol} (10^{-3} M) dans DMF/ $LiClO_4$ (10^{-1} M), sous azote.

Après avoir cerné le système redox du centre d'oxovanadium VO(IV) / VO(V) à $E_{1/2} = 547$ V donné dans la figure III.4, nous avons observé l'évolution des potentiels et des rapports des courants anodiques et cathodiques en fonction des vitesses de balayage entre 300 et 800 mV/ECS sous atmosphère d'azote [5].

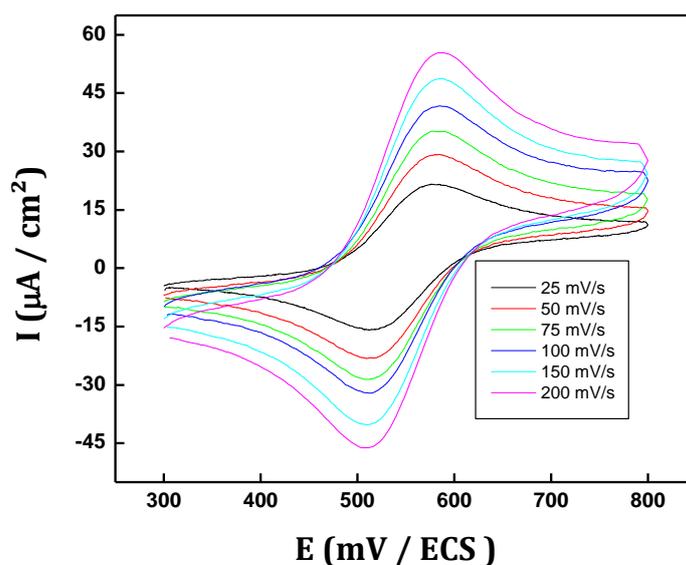


Figure III. 4: Voltammogrammes cycliques de $VO(IV)/VO(V)$ (10^{-3}) dans le $DMF/LiClO_4$ (10^{-1}) sous atmosphère d'azote à différentes vitesses de balayage.

III.4.1. Paramètres électrochimiques du complexe VOL^{Tot}

Les paramètres électrochimiques du complexe à différentes vitesses de balayage sont regroupés dans le tableau III.1. La différence de potentiel de pic anodique et cathodique $|\Delta E_p|$ est égale à **100 mV** à la vitesse de **10 mV/ECS**, cette valeur est supérieure à la valeur idéale de **60 mV** pour un processus mono électronique et réversible. Cette différence peut être attribuée à la résistance non compensée de la solution de **DMF** [1].

Tableau III. 1 : Paramètres électrochimiques du complexe VOL^{Tot}

V(mV/s)	I_{pa}	$-I_{pc}$	I_{pa}/I_{pc}	E_{pa}	E_{pc}	ΔE	$E_{1/2}$
25	18.5	18.5	1	580	514	66	547
50	25.3	25	1.01	581	513	68	547
75	32.5	32.5	1	581	513	68	547
100	35.5	36	0.99	582	513	69	547.5
150	44	44	1	582	512	70	547
200	52	50	1.04	584	510	74	547

III.4.2. Effet de la vitesse de balayage sur le potentiel

Le tracé des courbes des potentiels E_{pc} , ΔE_p et $E_{1/2}$ en fonction des vitesses de balayages montre que ces potentiels sont indépendants des vitesses de balayage de **25 à 200 mV/s** ce qui fait converger le système à un couple redox réversible. La figure III.5 suivante montre l'évolution des potentiels caractéristiques du complexe en fonction de la vitesse de balayage.

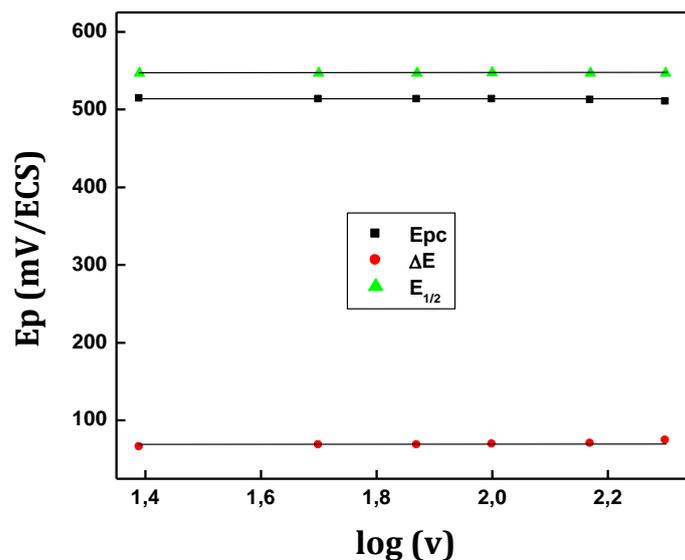


Figure III. 5: Evolution des potentiels E_{pc} de et $E_{1/2}$ du complexe d'oxovanadium en fonction de la vitesse de balayage

III.4.3. Effet de la vitesse de balayage sur les intensités de courant

Le courant de pic cathodique évolue de façon linéaire en fonction des vitesses de balayage en passant par l'origine ainsi que le rapport des courants anodiques et cathodique I_{pa}/I_{pc} qui tend vers l'unité exprimant également la convergence du système redox vers une réversibilité d'un système Nernstien, comme le montre la figure III.6 ci –dessous.

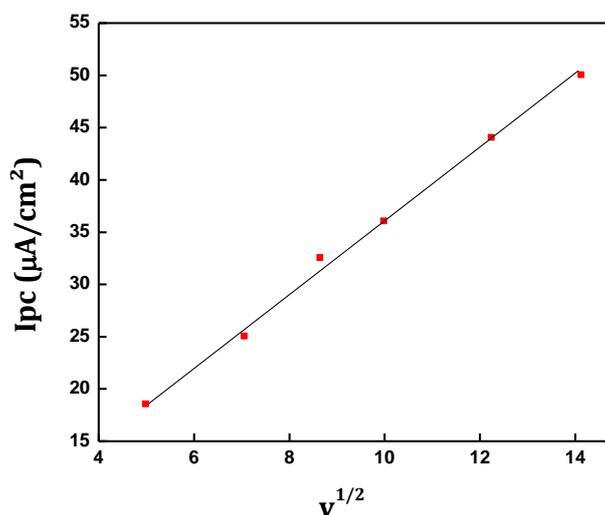


Figure III. 6 : Evolution du courant I_{pc} en fonction de la vitesse de balayage

III.7. Performances catalytiques du complexe VOL^{Tol} dans la réaction de bromation du rouge de phénol

Les haloperoxydases de vanadium (**V-HPOs**) qui sont trouvées dans les algues marines sont capables d'accélérer l'halogénéation oxydative des composés organiques en présence du peroxyde d'hydrogène, d'hydroperoxydes organiques ou d'oxygène moléculaire.

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 [6].

Par conséquent, beaucoup d'efforts ont été déployés pour développer de nouveaux catalyseurs bioninspirés à base d'oxovanadium 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. Dans ce contexte, nous étudions la capacité de notre complexe dans la catalyse de bromation oxydative du rouge de phénol comme substrat organique. Cette réaction génère le bleu de bromophénol, Figure III. 7.

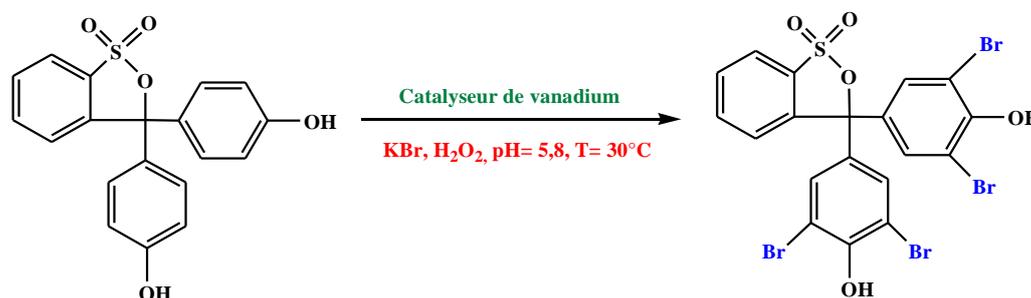


Figure III.7 : Processus réactif de la réaction de bromation oxydative du rouge de phénol catalysée par des complexes d'oxovanadium.

III.5.1. Choix des conditions expérimentales

Les conditions expérimentales utilisées sont celles mises au point par plusieurs auteurs. A partir des travaux réalisés dans le domaine de catalyse de bromation oxydative 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. Cette réaction avait aussi étudiée dans des conditions physiologiques en ajustant le **pH** des systèmes étudiés à **5,8** en présence du peroxyde d'hydrogène, **H₂O₂ 30%**, 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 H_2O . D'autre part, aucun résidu bromé ne peut être formé dans ces processus d'oxydation. C'est la raison pour laquelle le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 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. Étude préliminaire

Avant d'entamer l'étude des performances du catalyseur d'oxovanadium VOL^{Tol} , nous avons évalué la possibilité de la réaction en absence du catalyseur. Ce test à blanc en présence de l'eau oxygénée H_2O_2 30% pendant 1h 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.

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

- ❖ Solvant : mélange de de 2ml de DMF et de 23 ml d'eau distillée H_2O .
- ❖ Catalyseur : (VOL^{Tol}) = 2 $\mu\text{mol/L}$.
- ❖ Oxydant chimique : 1 mol/L d'eau oxygénée H_2O_2 , 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.

III.5.3. Préparation des solutions d'étude

III.5.3.1. Solution du rouge de phénol

La concentration du rouge de phénol dans cette réaction de bromation oxydative est de 10^{-4} mol/L , pour avoir cette concentration dans le mélange réactionnel, on prépare d'abord une solution mère du rouge de phénol à 10^{-3} mol/L et on effectue ensuite une dilution à 10 fois. Pour cela, une masse du rouge de phénol de 0,0035 g est dissoute dans 10 mL d'un mélange de $\text{H}_2\text{O/DMF}$. Pour chaque test on prend 1 mL de la solution mère et on ajuste à 10 mL avec le mélange $\text{H}_2\text{O/DMF}$. 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 dans le visible à **592 nm**, Figure III.8.

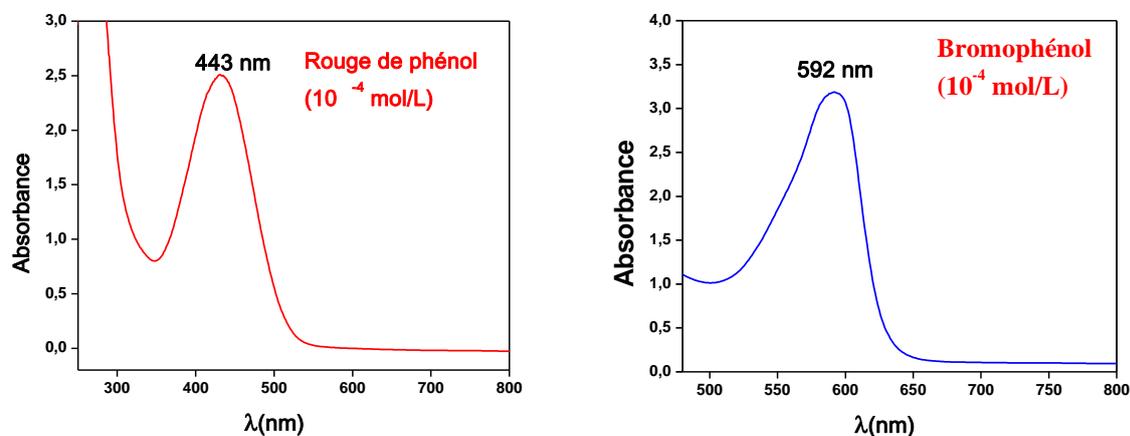


Figure III. 8: Spectres électroniques du rouge de phénol et du bleu de bromophénol dans H_2O/DMF

III.7.5.3. KBr

La concentration de ce réactif est de **0,4 mol/L**, il sera ajouté au mélange réactionnel sous forme de poudre, la masse nécessaire pour une solution de **10 mL** de volume et de concentration de **0,4 mol/L** est de **0,476 g**.

III.5.3.3. Solution de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 30%

Quant à la concentration de l'oxydant, elle est de **1 mol/L**. on prend **1,02 mL** de H_2O_2 de la solution mère à **30%**, et on la verse directement dans le mélange réactionnel.

III.5.3.4. Solution du catalyseur VOL^{Tol}

Différentes concentration du catalyseur seront préparées pour mener cette étude cinétique de la réaction de bromation oxydative du rouge de phénol. Pour cela on prépare une solution mère à 10^{-3} mol/L du catalyseur d'oxovanadium par dissolution de **0,0024 g** du complexe VOL^{Tol} dans **5 mL** de **DMF**, et on réalise ensuite des dilutions selon la concentration voulue (**0.2, 0.4, 0.6, 0.8 et 1 μ mol/L**).

III.5.4. Bromation oxydative du rouge de phénol en présence du catalyseur VOL^{Tol}

Dans une éprouvette de **10 mL** contenant **2 mL** du mélange H_2O/DMF sont ajoutées **1 mL** de la solution du rouge de phénol, **1,02 mL** du peroxyde d'hydrogène ($H_2O_2, 30\%$), **200 μ L** de la solution du catalyseur VOL^{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**.

Le mélange de couleur jaune est ensuite versé dans un bécher est maintenu 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.9**.

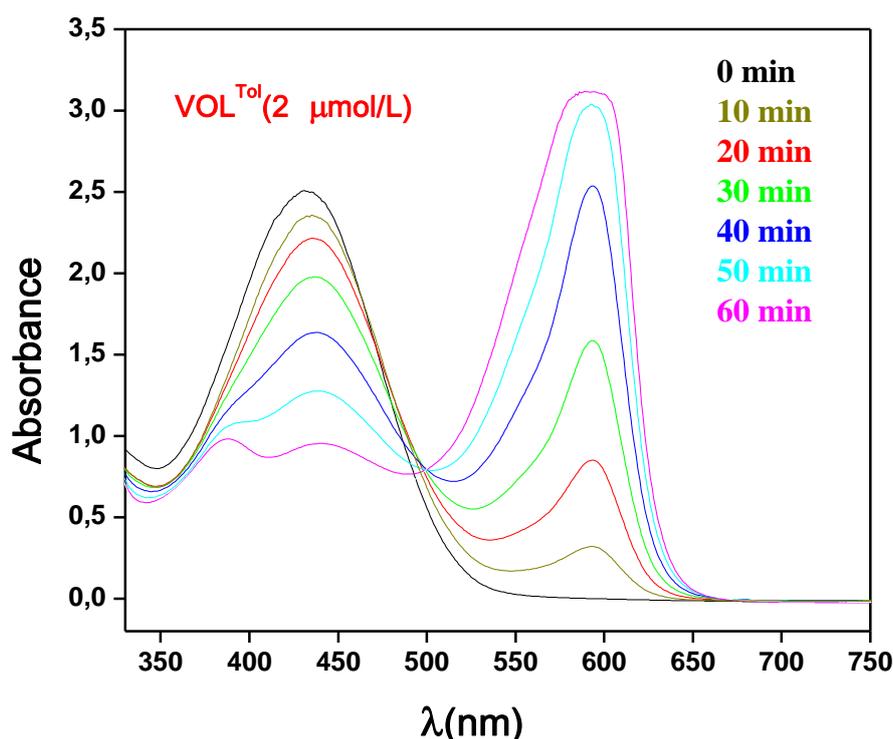


Figure III. 9 : Bromation oxydative du rouge de phénol (10^{-4} mol/L) catalysée par VOL^{Tol} ($2 \mu\text{mol/L}$),
 Conditions de réaction : tampon phosphate ($\text{pH} 5,8$), KBr ($0,4 \text{ mol/L}$ et H_2O_2 (30%, 1 mol/L)

L'addition d'une solution du catalyseur d'oxovanadium VOL^{Tol} au mélange réactionnel contenant le bromure dans un tampon phosphate avec du rouge de phénol comme piège du brome oxydé résulte en un changement de couleur visible de la solution du jaune au bleu. Comme le montre **la Figure III.9**, on observe une diminution de l'absorbance du pic à **433 nm** qui est due à 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 du catalyseur pendant une heure de réaction. Ce résultat montre que le rouge de phénol perdu est converti pour donner le bleu de bromophénol en présence du catalyseur d'oxovanadium au bout d'une heure. Il est à noter que cette réaction était complète après **8 heures** dans des conditions douces.

III. 6. Etude 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 d'oxovanadium, **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 **5 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.10**.

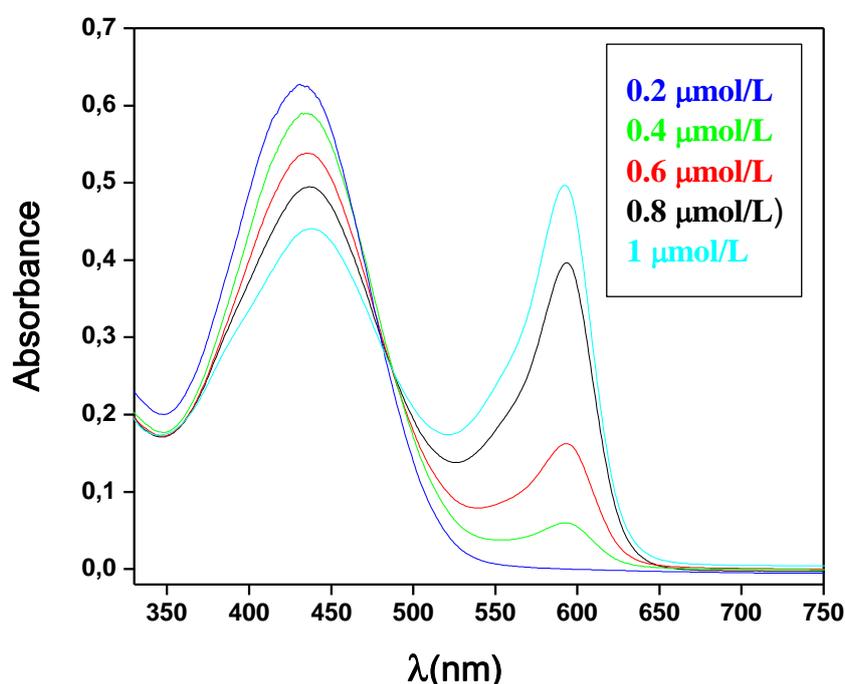


Figure III. 10 : Effet de la concentration du catalyseur sur la conversion du rouge de phénol.

Condition de réaction : rouge de phénol (10^{-4} mol/L), tampon phosphate (pH=5,8), KBr (0,4 mol/L) et H_2O_2 (30%, 1 mol/L)

Pour les différentes concentrations du catalyseur VOL^{ToI} , nous avons enregistré les absorbances du bleu de bromophénol en fonction du temps ($dA/dt = f(T)$). Les absorbances mesurées sont regroupés dans le **Tableau III.2** suivant.

Tableau III. 2 : Absorbances mesurées pour le bleu de bromophénol en fonction du temps à différentes concentrations du catalyseur VOL^{Tot} .

	10 min	20 min	30 min	40 min	50 min	60 min
0,2 $\mu\text{mol/L}$	0,01	0,03	0,09	0,16	0,25	0,3
0,4 $\mu\text{mol/L}$	0,06	0,17	0,3	0,44	0,50	0,7
0,6 $\mu\text{mol/L}$	0,16	0,41	0,61	0,80	0,98	1,15
0,8 $\mu\text{mol/L}$	0,39	0,66	0,98	1,3	1,62	2,01
1 $\mu\text{mol/L}$	0,49	0,82	1,3	1,64	2,09	2,44

Les données du tableau sont tracées et représentées dans la **Figure III.11** suivante :

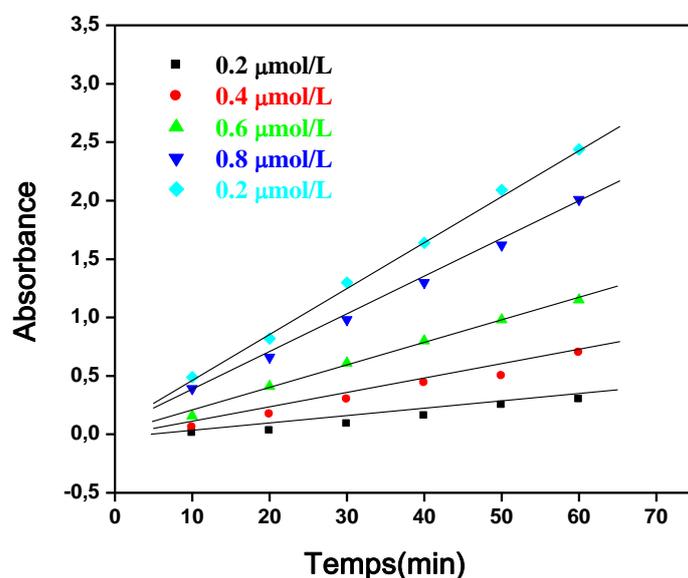


Figure III. 11 : Dépendance de l'absorbance mesurée en fonction du temps pour différentes concentrations du catalyseur VOL^{Tot}

A partir des données du **tableau III.2**, la courbe $-\log(dC/dt) = f(-\log(C))$, où est la concentration du catalyseur, est tracée et représentée dans la **figure III.12**.

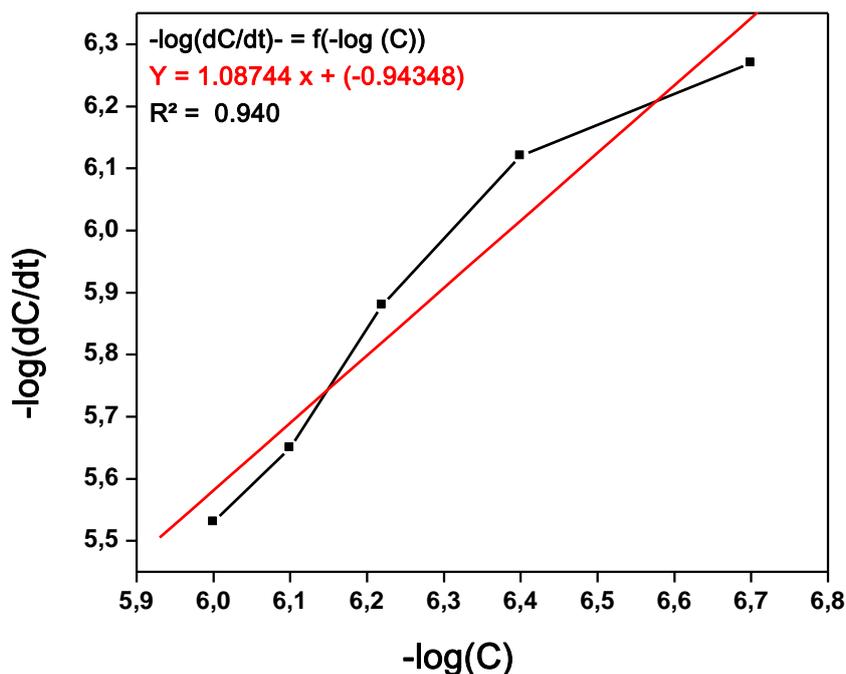


Figure III. 12 : Dépendance $-\log(dC/dt)$ en fonction de $(-\log(C))$ pour différentes concentrations du catalyseur VOL^{Tot} dans les mêmes conditions précédentes.

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

$$dC/dt = kC_1^x \cdot C_2^y \cdot C_3^z \quad (\text{I})$$

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

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

Ce qui correspond à l'équation (III) :

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

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

On obtient :

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

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 :

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C \quad (\text{V})$$

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** (**$\varepsilon = 14500$**) **$M^{-1} cm^{-1}$**

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 **$-\log dC/dt = -\log C_1$** .

On utilisant l'option «**fitting**» sur le logiciel «**origine**» on génère un «**fitting**» par la méthode des moindres carrées à une équation générale de la forme « **$y = ax - b$** » dans laquelle **$a = 1,08744$** est l'ordre du complexe d'oxovanadium dans cette réaction et **$b = -0,94348$** est l'intersection de la ligne.

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, les concentrations **C_2** , **C_3** 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 peut être calculée, elle est de **$0,43 \cdot 10^2 (mol/L)^{-2}s^{-1}$** , des résultats similaires ont été obtenue avec d'autres complexes d'oxovanadium [7].

III.7. Conclusion

En conclusion de ce chapitre, l'examen des courbes et données électrochimiques du complexe d'oxovanadium montrent la réversibilité du couple redox du centre actif vanadium. L'étude en fonction de différentes vitesses de balayage fait constater que les potentiels et les courants électrochimiques sont stables et ne sont pas affectés par les vitesses de balayage.

Les performances catalytiques du complexe préparé sont testées dans la réaction de bromation oxydative du rouge de phénol en présence du peroxyde d'hydrogène dans un milieu à **pH = 5,8**, ce complexe s'est montré actif dans cette réaction catalytique.

Références bibliographiques

- [1] I. Kaya, E. Bora, A. Aydin, *Prog. Org. Coat.*, **77** (2014) 463–472.
- [2] V. B. Arion, V. C. Kravtsov, R. Goddard, E. Bill, J. I. Gradinaru, N. V. Gerbeleu, V. Levitschi, H. Vezin, Y. A. Simonov, J. Lipkowski, V. K. Bel'skii, *Inorg. Chim. Acta* **317** (2001) 33–44.
- [3] D. F. Back, G. M. de Oliveira, L. A. Fontana, A. Neves, B. A. Iglesias, T. P. Camargo, P. T. Campos, J. P. Vargas, *Inorg. Chim. Acta* **428** (2015) 163–169.
- [4] H. Temel, S. Pasa, Y.S. Ocak, I. Yilmaz, S. Demir, I. Ozdemir, *Synth. Met.*, **161** (2012) 2765–27.
- [5] S. Majumder, S. Dutta, L. M. Carrella, E. Rentschler, S. Mohanta, *J. Mol. Struct.*, **1006** (2011) 216–222.
- [6] Y. Wang, X. Lin, F. Bai, L. Sun, *J. Mol. Struct.*, **1149** (2017) 379–386.
- [7]

CONCLUSION GÉNÉRALE

CONCLUSION GÉNÉRALE

Les principaux résultats obtenus au cours de ce mémoire qui avait pour but de synthétiser et d'étudier les propriétés électrochimiques et catalytiques d'un nouveau complexe d'oxovanadium issu d'un ligand bases de Schiff.

Dans un premier temps, nous avons synthétisé et caractérisé un nouveau ligand base de Schiff et son complexe d'oxovanadium correspondant. Les rendements molaires des ligands et des complexes sont excellents, ils avoisinent les **70 %** avec un indice de pureté relativement élevé. Les valeurs de conductivité molaire sont faibles, ce qui assure la nature non électrolytes des composés préparés.

Ces composés sont identifiés, caractérisés au moyen des méthodes spectroscopiques usuelles telles que l'**UV/Vis** et **IR** pour conformer les structures proposées.

Les résultats spectrales **IR**, les déplacements des vibrations de valence et des vibrations d'élongation explique la stabilité des complexes à cause de leur planéité ce qui en accord avec l'**UV-VIS**. Notamment la **RMN** du proton, a confirmé la composition et la structure des composés préparés.

Le comportement redox du complexe d'oxovanadium base de Schiff étudié par voltampérométrie cyclique, basé sur le centre métallique vanadium, indique que le processus d'oxydation et de réduction des sites actifs est réversible mono-électronique. La variation entre les potentiels des pics anodiques et cathodiques est aux alentours des **70 mV**. Le système redox étudié est contrôlé par diffusion des espèces électro-actives en solution.

Le complexe d'oxovanadium préparé est utilisé comme catalyseur dans la réaction de bromation oxydative du rouge de phénol en présence du peroxyde d'hydrogène dans l'eau. L'étude cinétique montre que l'ordre de la réaction du catalyseur est de 1, avec une constante de vitesse de **$0,43 \cdot 10^2 \text{ (mol/L)}^{-2} \text{ s}^{-1}$** . Ce système catalytique étudié c'est montré efficace dans cette réaction.

Résumé

De nouveau ligand base de Schiff tétradentate non symétrique et son complexe d'oxovanadium correspondant ont été synthétisés et caractérisés par différentes méthodes spectrales telles que l'**IR**, l'**UV-Vis** et la **RMN**. Les propriétés électrochimiques des composés préparés ont été menées par voltamétrie cyclique dans le **DMF** sur une électrode de carbone vitreux (**CV**) sous atmosphère d'azote. Le complexe d'oxovanadium est exploité dans la réaction de bromation oxydative du rouge de phénol en présence du peroxyde d'hydrogène.

Mots clés : Bases de Schiff, oxovanadium, spectroscopie, Voltamétrie cyclique, Catalyse, bromation oxydative.

Abstract

A new unsymmetrical tetradentate Schiff base ligand and its corresponding oxovanadium complex were synthesized and characterized by different spectral methods such as **IR**, **UV-Vis** and **NMR**. The electrochemical properties of the prepared compounds were carried out by cyclic voltametry in **DMF** on a glassy carbon (**VC**) electrode under nitrogen atmosphere. The oxovanadium complex is exploited in the oxidative bromination reaction of phenol red in the presence of hydrogen peroxide.

Key words: Schiff bases, oxovanadium, spectroscopy, cyclic voltametry, catalysis, oxidative bromination.

ملخص

تم تصنيع؛ قاعدة شيف رباعية غير متماثلة جديدة ومعقد أوكسوفاناديوم الموافق لها؛ وتحليلهما بطرق طيفية مختلفة مثل الأشعة تحت الحمراء والأشعة فوق البنفسجية والرنين المغناطيسي النووي. تم إجراء الخواص الكهروكيميائية للمركبات على قطب كربون زجاجي تحت غاز النيتروجين في محلول **DMF**

تم تطبيق معقد الاوكسوفاناديوم كمحفز في تفاعل المعالجة بالبروم المؤكسد للفينول الأحمر في وجود بيروكسيد الهيدروجين.

الكلمات المفتاحية: قاعدة شيف ، أوكسوفاناديوم ، التحليل الطيفي ، التحفيز ، المعالجة بالبروم المؤكسدة