

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 DIPLÔME DE MASTER**

**FILIÈRE : Génie des Procédés**

**Spécialité : Génie des Procédés de l'Environnement**

Par

➤ **SABRI Maya-Hayet**

### *Thème*

***Conception et Synthèse de Modèles Fonctionnels des  
Halopéroxydases à Vanadates : Perspectives Catalytiques***

*Soutenu le : 30/06/2025*

*Devant le Jury composé de :*

<i>Nom &amp; Prénom</i>	<i>Grade</i>	<i>Qualité</i>	<i>Etablissement</i>
<i>Mme. MAGHRAOUI Nadjeh</i>	<i>MCB</i>	<i>Président</i>	<i>Univ-BBA</i>
<i>Mme. MERZOUGUI Moufida</i>	<i>MCA</i>	<i>Encadreur</i>	<i>Univ-BBA</i>
<i>Mme. ZOUAOUI Hanane</i>	<i>MCB</i>	<i>Examineur</i>	<i>Univ-BBA</i>

*Année Universitaire 2024/2025*

## **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.*

*Je tiens à remercier sincèrement le professeur **Kamel OUARI** directeur du laboratoire **LEIMCR**, Université Ferhat Abbas Sétif 1 pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et aussi pour m'avoir donné la chance de vivre cette expérience afin de bien mener ce projet de fin d'étude.*

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à **Mme Moufida MERZOUGUI**, mon encadrante, pour son accompagnement attentif, ses conseils avisés et sa disponibilité tout au long de ce travail. Son soutien constant et sa rigueur scientifique ont été précieux dans l'avancement et la réalisation de ce mémoire.*

*Une petite pensée à l'ingénieure du laboratoire **Mme Sihem BELLEM** qui a fait preuve de patience. Je tenais également à la remercier pour son aide technique, sa disponibilité et son professionnalisme. Son soutien a grandement facilité la réalisation des expériences et contribué à la réussite de ce travail.*

*Je remercie tout particulièrement **Mme. MAGHRAOUI Nadjeh**, Présidente du jury, pour l'honneur qu'elle me fait en présidant cette soutenance. J'exprime également ma profonde reconnaissance à **Mme. ZOUAOUI Hanane**, pour le temps consacré à l'évaluation de ce travail.*

*Un grand merci à mes professeurs et mes collègues de la spécialité Génie des Procédés de l'Environnement de Bordj Bou Arreridj, Promotion **2024-2025**.*

**SABRI Maya-Hayet**

# Dédicaces

Tout d'abord, je tiens à remercier **DIEU** de m'avoir donné la force et le courage de mener à bien ce modeste travail. Je dédie ce mémoire :

"A mon très cher père **KAMEL**, Tu as toujours été pour moi un exemple du père respectueux, honnête, de la personne méticuleuse, je tiens à honorer l'homme que tu es. Grâce à toi papa j'ai appris le sens du travail et de la responsabilité. Je voudrais te remercier pour ton amour, ta générosité, ta compréhension... Ton soutien fut une lumière dans tout mon parcours. Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime et le respect que j'ai toujours eu pour toi. Ce modeste travail est le fruit de tous les sacrifices que tu as déployés pour mon éducation et ma formation. Je t'aime mon papa chéri.

"À ma chère mère **NAIMA**, qui a toujours cru en moi et m'a encouragé à poursuivre mes rêves, même lorsque les obstacles semblaient insurmontables. Sans toi, je n'aurais pas acquis la force et la résilience nécessaires pour aboutir à ce stade. Ta lumière et ton amour continueront d'éclairer mon chemin.

"À ma grande sœur **DANIA** et à mon petit frère **ZINO**, vous êtes les piliers silencieux de ma vie, ceux dont la présence éclaire mes jours, même les plus sombres. Chaque étape franchie, chaque mot de ce mémoire, porte un peu de vous. Vous m'inspirez la force d'avancer, toujours."

"À ma chère amie **MANEL**, celle qui a su m'écouter sans juger, Me comprendre sans que j'aie besoin de parler, Et m'encourager sans jamais faiblir. Ton amitié est une joie, un souffle d'espoir dans les moments de doute. Chaque mot de ce mémoire a été écrit avec, quelque part en moi, la force que tu m'as transmise.

" À **AMINA** et **AYA**, Mes chères amies, merci pour votre présence, votre écoute et votre soutien indéfectible. Merci aussi d'avoir été là à chaque étape, avec vos encouragements et vos sourires. Cette réussite, je la partage aussi avec vous.

À tous, Merci d'avoir été là, tout au long de ce chemin, avec douceur, fidélité et amour. Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant allégués, et le fruit de votre soutien infailible, Merci d'être toujours là pour moi.

# Table des matières

Introduction générale.....	1
<b>CHAPITRE I : Revue bibliographique</b> .....	<b>4</b>
I.1. Introduction.....	4
I.2. Généralités : ligand et complexes base de Schiff.....	4
1.2.1. Ligands base de Schiff.....	4
1.2.2. Complexes base de Schiff tétradentates.....	5
1.2.3. Caractérisation des complexes de métaux de transition base de Schiff.....	5
I.3. Application des complexes bases de Schiff en catalyse.....	6
1.3.1. Catalyse asymétrique.....	6
1.3.2. Électrocatalyse.....	6
1.3.3. Catalyse biomimétique.....	6
I.4. Halogénéation Biomimétique Inspirées par Enzymes Dépendantes du Vanadium.....	7
1.4.1. Halopéroxydases à vanadate <b>V-HPOs</b> .....	7
1.4.2. Structure du site actif.....	8
I.5. Modèles fonctionnels pour l'halogénéation biomimétique.....	8
I.5.1. Modèles d'halopéroxydases à base d'oxovanadium.....	9
1.5.1.1. Halogénéation du salicylaldehydes.....	9
1.5.1.2. Halogénéation du thymol.....	12
1.5.1.3. Halogénéation du rouge de phénol.....	13
I.5.2. Modèles d'halopéroxydases à base de cuivre.....	16
1.5.2.1. Halogénéation du rouge de phénol.....	16
1.5.2.2. Halogénéation des différents substrats organiques.....	18
I.6. Conclusion.....	20
I.7. Références du chapitre I.....	21
<b>CHAPITRE II : Synthèse et Structure des complexes de métaux de transition</b> .....	<b>26</b>
II.1. Introduction.....	26
II.2. Réactifs et produits.....	27
II.3. Techniques de caractérisation et d'identification.....	27
II.3 .1. Point de fusion.....	27
II.3 .2. Conductivité molaire.....	27
III.3.3. Chromatographie sur couche mince.....	28
II.3.4. Ultraviolet.....	29
II.3.4.1. Appareillage <b>UV-Vis</b> .....	29
II.3.5. Infrarouge.....	30
II.3.5.1. Appareillage.....	30

II.3.6. Résonance magnétique nucléaire.....	31
II.4. Elaboration du ligand base de Schiff et des complexes métalliques.....	31
II.4.1. Ligand base de Schiff <b>H2L<sup>Cl</sup></b> .....	31
II.4.2. Synthèse des complexes métalliques.....	32
II.5. Paramètres physico-chimiques.....	33
II.6. Identification de la structure des composés obtenus.....	34
II.6.1. Analyse vibrationnelle par spectroscopie infrarouge.....	34
II.6.2. Analyse par spectrophotométrie <b>UV-Vis</b> .....	36
II.6.3. Caractérisation structurale des ligands par <b>RMN</b> .....	38
II.7. Conclusion.....	43
II.8. Références du chapitre II.....	43
<b>CHAPITRE III : Investigation électrochimique et potentiel catalytique.....</b>	<b>44</b>
III.1. Introduction.....	44
III.2. Conditions opératoires.....	44
III.2.1. Matériel d'Expérimentation.....	44
III.2.2. Conditions opératoires générales.....	45
III.2.3. Voltamétrie cyclique.....	45
III.3. Investigation électrochimique par voltampérométrie cyclique.....	46
III.3.2. Comportement des complexes métalliques.....	47
III.3.2.1. Complexe d'oxovanadium <b>VOL<sup>Cl</sup></b> .....	47
a) Paramètres électrochimiques du complexe <b>VOL<sup>Cl</sup></b> .....	49
b) Effet de la vitesse de balayage sur le potentiel.....	50
c) Effet de la vitesse de balayage sur les intensités des courants.....	51
III.3.2.2. Complexe de cuivre <b>CuL<sup>Cl</sup></b> .....	51
a) Paramètres électrochimiques du complexe <b>CuL<sup>Cl</sup></b> .....	53
b) Effet de la vitesse de balayage sur le potentiel.....	54
c) Effet de la vitesse de balayage sur les intensités des courants.....	55
III.4. Performances catalytiques des complexes <b>VOL<sup>Cl</sup></b> et <b>CuL<sup>Cl</sup></b> .....	56
III.4.1. Choix des conditions expérimentales.....	57
III.4.2. Étude préliminaire.....	57
III.4.3. Solutions d'étude.....	58
III.4.3.1. Rouge de phénol.....	58
III.4.3.2. KBr.....	59
III.4.3.3. Peroxyde d'hydrogène <b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%</b> .....	59
III.4.3.4. Catalyseurs <b>CuL<sup>Cl</sup></b> et <b>VOL<sup>Cl</sup></b> .....	59
III.4.4. Bromation oxydante du rouge de phénol par les catalyseurs <b>VOL<sup>Cl</sup></b> et <b>CuL<sup>Cl</sup></b> .....	59

III.5. Étude cinétique de la bromation oxydante du rouge de phénol.....	61
III.5.1. Évaluation de la constante de vitesse pour la réaction étudiée.....	64
III.4. Conclusion.....	66
III.5. Références du chapitre III.....	67

# Liste de Figures

## CHAPITRE I

FIGURE	Titre	Page
I. 1.	Structure d'une base de Schiff.....	4
I. 2.	Bases de Schiff tétradentates.....	5
I. 3.	Structure du site actif des <b>V-HPOs</b> .....	8
I. 4.	Structures des catalyseurs d'oxovanadium utilisés pour la bromation oxydante étudiés par Mauria et al.....	10
I. 5.	Bromation oxydante du salicylaldéhyde étudiée par l'équipe de Maurya .....	10
I. 6.	Bromation oxydante catalysée du thymol.....	12
I. 7.	Structures générales des complexes de vanadium utilisés dans la catalyse de bromation du thymol .....	12
I. 8.	Représentation <b>ORTEP</b> des complexes d'oxovanadium, <b>VOL<sup>1</sup></b> et <b>VOL<sup>2</sup></b> .....	14
I. 9.	Processus réactif de la réaction de bromation oxydante du rouge de phénol catalysée par les complexes d'oxovanadium .....	15
I. 10.	Données spectrales de la bromation oxydante du rouge de phénol catalysée par les complexes d'oxovanadium <b>VOL<sup>1</sup></b> et <b>VOL<sup>2</sup></b> préparés par Balakrishnan .....	15
I. 11.	Structures générales des complexes d'oxovanadium utilisés dans la catalyse de bromation du rouge de phénol .....	16
I. 12.	Structures générales des complexes de cuivre-pyrazolyl préparés par <b>Feng</b> .....	17
I. 13.	Structures générales des complexes de cuivre utilisés dans la catalyse de bromation du rouge de phénol.....	18
I. 14.	Structure du catalyseur de cuivre supporté sur le polystyrène utilisé dans la bromation oxydante des substrats organiques .....	19

## CHAPITRE II

FIGURE	Titre	Page
II. 1.	Principe de la chromatographie sur couche mince.....	28
II. 2.	Principe de spectrophotométrie <b>UV-Visible</b> .....	29
II. 3.	Principe de spectroscopie infrarouge.....	30

II. 4.	Procédure de synthèse du ligands base de Schiff $H_2L^{Cl}$ .....	31
II. 5.	Procédure de Synthèse des complexes métalliques.....	32
II. 6	Spectres infrarouges du ligand $H_2L^{Cl}$ et des complexes de VO et de Cu dans le KBr .....	34
II. 7.	Spectres UV-Visible du ligand et des complexes métalliques dans le DMF.....	37
II. 8.	Structure proposée avec numérotation des protons du ligand $H_2L^{Cl}$ .....	38
II. 9.	Spectre RMN $^1H$ (500MHz) de $H_2L^{Cl}$ dans le DMSO-6d.....	39
II. 10.	Spectre RMN $^{13}C$ (500MHz) de $H_2L^{Cl}$ dans la DMSO-6d .....	40
II. 11	Superposition des spectres RMN $^{13}C$ et DEPT-135 du ligand $H_2L^{Cl}$ .....	40
II. 12	Structure proposée avec numérotation des protons du ligand $H_2L^{Cl}$ .....	41
II.13	Superposition des spectres RMN $^{13}C$ et DEPT-135 du ligand $H_2L^{Cl}$ .....	41

### CHAPITRE III

FIGURE	Titre	Page
III. 1.	Allure générale d'une courbe de voltampérométrie cyclique et ses grandeurs caractéristiques.....	47
III. 2.	Voltamogramme cyclique du ligand $H_2L^{Cl}$ ( $10^{-3}$ M) dans DMF/ $LiClO_4$ ( $10^{-1}$ M), sous azote à 100 mV/s .....	48
III. 3.	Voltamogramme cyclique du complexe $VOL^{Cl}$ ( $10^{-3}$ M) dans DMF/ $LiClO_4$ ( $10^{-1}$ M), sous azote à 100 mV/s.....	49
III. 4.	Voltamogrammes cycliques des complexes VO(IV)/VO(V) ( $10^{-3}$ ) sous azote à différentes vitesses de balayage.....	50
III. 5.	Evolution des potentiels $E_{pa}$ de et $E_{1/2}$ des complexes $VOL^{Cl}$ en fonction de la vitesse de balayage .....	51
III. 6.	Evolution du courant $I_{pe}$ du complexes $VOL^{Cl}$ en fonction de la vitesse de balayage.....	52
III. 7.	Voltamogramme cyclique du complexe $CuL^{Cl}$ ( $10^{-3}$ M) dans DMF/ $LiClO_4$ ( $10^{-1}$ M), sous azote à 100 mV/s .....	53

<b>III. 8</b>	Voltamogrammes cycliques des complexes <b>CuL<sup>Cl</sup> (10<sup>-3</sup>)</b> sous azote à différentes vitesses de balayage.....	<b>54</b>
<b>III. 9.</b>	Evolution des potentiels <b>E<sub>p</sub>a</b> de et <b>E<sub>1/2</sub></b> des complexes <b>CuL<sup>Cl</sup></b> en fonction de la vitesse de balayage.....	<b>56</b>
<b>III. 10.</b>	Evolution du courant <b>I<sub>p</sub>c</b> du complexes <b>CuL<sup>Cl</sup></b> en fonction de la vitesse de balayage.....	<b>57</b>
<b>III. 11.</b>	Processus réactif de la réaction de bromation oxydative du rouge de phénol catalysée par des complexes d'oxovanadium et de cuivre.....	<b>58</b>
<b>III. 12.</b>	Spectres électroniques du rouge de phénol et du bleu de bromophénol dans <b>H<sub>2</sub>O/DMF</b> .....	<b>59</b>
<b>III. 13.</b>	Bromation oxydante du rouge de phénol ( <b>10<sup>-4</sup> mol/L</b> ) catalysée par <b>VOL<sup>Cl</sup></b> et <b>CuL<sup>Cl</sup></b> .....	<b>61-62</b>
<b>III. 14.</b>	Effet de la concentration du catalyseur <b>CuL<sup>Cl</sup></b> sur la conversion du rouge de phénol à différentes concentrations.....	<b>63</b>
<b>III. 15.</b>	Dépendance de l'absorbance mesurée en fonction du temps pour différentes concentrations du catalyseur <b>VOL<sup>Cl</sup></b> .....	<b>64</b>
<b>III. 16.</b>	Dépendance <b>-log(dC/dt)</b> en fonction de <b>(-log(C))</b> pour différentes concentrations du catalyseur <b>CuL<sup>Cl</sup></b> et <b>VOL<sup>Cl</sup></b> dans les mêmes conditions précédentes.....	<b>64-65</b>

# Liste de Tableaux

## Chapitre I

<b>Tableau</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>I. 1.</b>	Bromation oxydante du salicylaldéhyde, dans l'eau, à température ambiante et en présence de $\text{HClO}_4$ , étudiée par l'équipe de Maurya.....	<b>11</b>
<b>I. 2.</b>	Résultats de bromation oxydante du thymol dans l'eau en présence $\text{HClO}_4$ à température ambiante.....	<b>13</b>
<b>I. 3.</b>	Données cinétiques pour les complexes $\text{CuL}^1$ , $\text{CuL}^2$ et $\text{CuL}^3$ dans $\text{DMF-H}_2\text{O}$ à $30^\circ\text{C}$ .....	<b>18</b>
<b>I. 4.</b>	Bromation oxydante de divers substrats organiques catalysée par le catalyseur de cuivre supporté sur le polystyrène.....	<b>20</b>

## Chapitre II

<b>Tableau</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>II. 2.</b>	Paramètres physico-chimiques des produits préparés.....	<b>33</b>
<b>II. 2.</b>	Principales bandes de vibration en <b>IR</b> des ligands et des complexes métalliques.....	<b>35</b>
<b>II. 3.</b>	Bandes d'absorption dans <b>UV-Vis</b> du ligand et des complexes métalliques.....	<b>36</b>

## Chapitre III

<b>Tableau</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>III. 1.</b>	Paramètres électrochimiques du complexe $\text{VOL}^{\text{Cl}}$ .....	<b>50</b>
<b>III. 2.</b>	Caractéristiques électrochimiques du complexe de cuivre $\text{CuL}^{\text{Cl}}$ différentes vitesses de balayage sous azote .....	<b>54</b>
<b>III. 3.</b>	Absorbances mesurées pour le bleu de bromophénol en fonction du temps à différentes concentrations du catalyseur $\text{CuL}^{\text{Cl}}$ .....	<b>62</b>
<b>III. 4.</b>	Données cinétiques pour les catalyseurs au d'oxovanadium et de cuivre dans la réaction de bromation du rouge de phénol.....	<b>65</b>

# Introduction générale

Les haloperoxydases de vanadium (**V-HPOs**), retrouvées chez certaines algues marines, sont des enzymes capables de catalyser efficacement l'halogénéation oxydative de composés organiques en présence d'agents oxydants tels que le peroxyde d'hydrogène (**H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**), les hydroperoxydes organiques ou l'oxygène moléculaire [1]. Cette activité remarquable repose sur un centre métallique à base de vanadium, situé au cœur du site actif enzymatique [2]. Néanmoins, malgré leur efficacité catalytique, ces enzymes naturelles présentent de nombreuses limites pour une utilisation pratique. En tant que macromolécules protéiques, elles sont sensibles aux variations environnementales (**température, pH, solvants**), peuvent être dégradées par les protéases et nécessitent des procédures de production et de purification longues, complexes et coûteuses [3].

Face à ces contraintes, les chercheurs se sont tournés vers des approches alternatives en s'inspirant de la structure et du mode d'action des métalloenzymes [4]. Grâce aux progrès des techniques spectroscopiques et structurales (**UV-Vis, IR, RMN, rayons X**), la compréhension des sites actifs enzymatiques s'est nettement améliorée [5]. Cela a permis le développement de deux stratégies majeures en catalyse : la **chimie biomimétique**, qui cherche à reproduire la structure et la fonction des enzymes naturelles, et la **chimie bio-inspirée**, qui s'inspire de leurs principes pour créer de nouveaux catalyseurs synthétiques plus robustes, parfois de structures différentes mais offrant des performances catalytiques comparables, voire supérieures [6].

Dans cette optique, de nombreux complexes métalliques mimant les haloperoxydases ont été synthétisés, notamment à base d'oxovanadium (**VO**), en raison de sa similarité électronique avec le centre actif naturel [7]. Parallèlement, d'autres métaux de transition comme le cuivre (**II**) ont également suscité un vif intérêt. Le cuivre, bien connu pour son rôle central dans de nombreuses enzymes oxydatives (comme les oxydases ou les laccases), possède des propriétés redox intéressantes qui en font un candidat de choix pour développer de nouveaux catalyseurs performants [8].

Ce travail de recherche s'inscrit dans ce contexte et vise à concevoir, synthétiser et étudier deux nouveaux complexes métalliques à base d'oxovanadium (**VO**) et de cuivre (**II**), issus d'un nouveau ligand base de Schiff tétradentates non symétriques de type **N2O2**.

Ce ligand est choisit pour sa capacité à se coordonner aux centres métalliques et à stabiliser leur environnement électronique, tout en conférant au complexe une bonne stabilité chimique et thermique.

L'objectif principal de ce mémoire est double :

- Étudier la synthèse et la caractérisation de ces deux complexes métalliques.
- Évaluer leurs comportements électrochimiques et leurs activités catalytiques dans la réaction de bromation oxydative, une transformation chimique d'intérêt en chimie organique fine.

Ces études permettront de comparer les propriétés de ces deux systèmes métalliques dans un même environnement ligand, de mieux cerner leur potentiel en catalyse de bromation oxydative et de contribuer à la conception de nouveaux catalyseurs bio-inspirés plus performants.

Ce mémoire est structuré en trois chapitres :

- Le premier chapitre est dédié à une revue bibliographique sur les bases de Schiff, en particulier leurs complexes avec l'oxovanadium et le cuivre. Cette partie explore leurs classifications, leurs propriétés chimiques, ainsi que leurs applications en catalyse, notamment dans les réactions de bromation de composés organiques.
- Le deuxième chapitre traite la synthèse d'un nouveau ligand base de Schiff tétradentate non symétrique, suivi de la préparation des complexes de cuivre et d'oxovanadium correspondants. Ces composés ont été caractérisés à l'aide de diverses techniques spectroscopiques (**IR, UV-Vis, RMN <sup>1</sup>H, RMN <sup>13</sup>C et RMN-<sup>13</sup>C Dept 135**) afin de confirmer les structures proposés.
- Le troisième chapitre présente l'étude du comportement électrochimique du ligand et des complexes correspondants par voltamétrie cyclique, dans le but de déterminer leurs propriétés redox. En dernier lieu, les complexes préparés ont été testés comme catalyseurs dans la bromation oxydative du rouge de phénol en présence du peroxyde d'hydrogène.

Le travail se termine par une conclusion générale résumant les principaux résultats obtenus.

## Références Bibliographiques

- [1] A. Butler, J.N. Carter-Franklin, *Curr. Opin. Chem. Biol.*, **8** (2004) 214.  
<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2004/np/b302337k> .
- [2] J. Winter, H. Vilter, J. Boudrant, J.L. de La Fuente, R. Wever, *Dalton Trans.*, **3** (2003) 392.  
[https://www.jbc.org/article/S0021-9258\(19\)81189-4/fulltext](https://www.jbc.org/article/S0021-9258(19)81189-4/fulltext) .
- [3] R. Wever, M.A. van der Horst, *Coord Chem. Rev.*, **257** (2013) 579.  
<https://doi.org/10.1039/C3DT50525A> .
- [4] L. Dubois, S. Morandi, M. Robert, *Catal. Today*, **159** (2011) 43.  
[https://rd.springer.com/chapter/10.1007/978-94-007-0913-3\\_5](https://rd.springer.com/chapter/10.1007/978-94-007-0913-3_5) .
- [5] J. Sundermeyer, *Coord. Chem Rev.*, **245** (2004) 73.  
<https://www.sciencedirect.com/journal/coordination-chemistry-reviews/vol/245/issue/1-2> .
- [6] K. Ray, F.F. Pfaff, B. Wang, W. Nam, *Chem. Rev.*, **114** (2014) 3659.  
<https://doi.org/10.1021/ja507807v> .
- [7] K.C. Gupta, A.K. Sutar, *Coord. Chem. Rev.*, **252** (2008) 1420.  
[https://link.springer.com/chapter/10.1007/3-540-62874-6\\_10](https://link.springer.com/chapter/10.1007/3-540-62874-6_10) .
- [8] E.I. Solomon, U.M. Sundaram, T.E. Machonkin, *Chem. Rev.*, **96** (1996) 2563.  
<https://doi.org/10.1021/cr950046o> .

# **Chapitre I. Revue bibliographique**

# I. Revue bibliographique

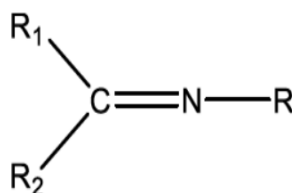
## I.1. Introduction

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 à attirer 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 [1]**.

## I.2. Généralités : ligand et complexes base de Schiff

### 1.2.1. Ligands base de Schiff

Une base 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*

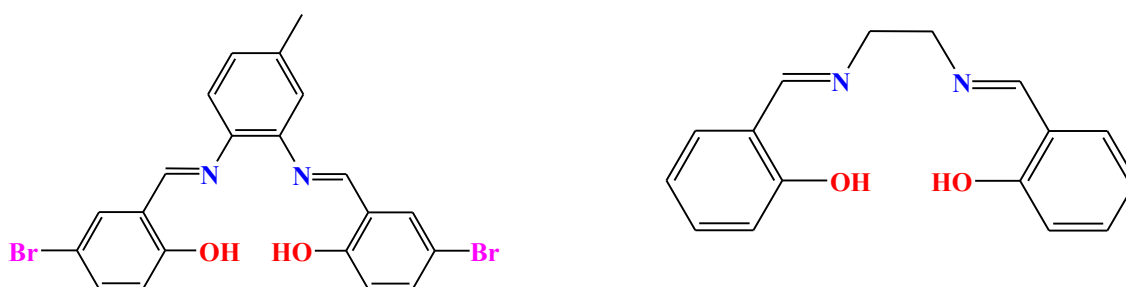
Les bases de Schiff agissent comme des ligands, se coordonnant aux ions de métaux de transition via leurs atomes donneurs (souvent l'azote de la fonction imine et d'autres atomes présents dans la molécule, comme l'oxygène ou le soufre). Ces ligands peuvent être mono-, bi-, tri-, tétra- ou polydentates, en fonction du nombre de sites de coordination qu'ils possèdent.

### 1.2.2. Complexes base de Schiff tétradentates

Les complexes de base de Schiff tétradentates sont des composés de coordination où un ion de métal de transition est complexé par un ligand base de Schiff possédant quatre sites de

coordination. Ces ligands se lient au métal central via quatre atomes donneurs, qui peuvent être une combinaison d'atomes d'azote et d'oxygène ( $N_2O_2$ , par exemple), ou d'autres types d'atomes donneurs.

Un exemple courant de ligand base de Schiff tétradentate est celui dérivé de la condensation de deux molécules de salicyaldéhyde ou de ses dérivés avec une diamine telle que l'éthylènediamine ou l'o-phénylènediamine et leurs dérivés [2-3], comme il est montré par la *Figure I.2*.



*Figure I.2. Bases de Schiff tétradentates [2-3].*

### 1.2.3. Caractérisation des complexes de métaux de transition base de Schiff

Ces complexes sont caractérisés par diverses techniques spectroscopiques et analytiques [4-7], telles que :

- Spectroscopie infrarouge (**IR**) pour identifier les groupes fonctionnels et le mode de coordination du ligand.
- Spectroscopie **UV-Visible** pour étudier les transitions électroniques et la géométrie des complexes.
- Résonance Magnétique Nucléaire (**RMN**) pour déterminer la structure du ligand et du complexe.
- Spectrométrie de masse (**MS**) pour déterminer la masse moléculaire.
- Diffraction des rayons **X** sur monocristal pour déterminer la structure tridimensionnelle du complexe.
- Voltamétrie cyclique pour étudier les propriétés électrochimiques.

### I.3. Application des complexes bases de Schiff en catalyse

Les complexes de bases de Schiff continuent de susciter un intérêt considérable en chimie, en catalyse et en biologie [3-6], comme en témoigne la littérature scientifique récente. Leurs propriétés structurales et électroniques facilement modulables, via le choix de l'amine, du carbonyle et du métal, leur confèrent une polyvalence unique pour diverses applications de pointe.

Le potentiel catalytique des complexes de bases de Schiff est un axe majeur de recherche, avec un accent sur la durabilité et la sélectivité :

#### 1.3.1. Catalyse asymétrique

L'un des domaines les plus actifs est la catalyse asymétrique, où les complexes chiraux de bases de Schiff permettent la synthèse de molécules énantiopures essentielles à l'industrie pharmaceutique et agrochimique. Des complexes de métaux de transition (Cu, Zn, Ni, Co, etc.) avec des bases de Schiff chirales sont activement explorés pour des réactions comme l'hydrogénation asymétrique, l'époxydation, et l'addition de Michael [8-9].

#### 1.3.2. Électrocatalyse

Des complexes de bases de Schiff à base de fer et de manganèse sont utilisés comme électro-catalyseurs plus efficaces et sélectifs dans des réactions importantes pour la conversion d'une variété de substrats organiques, telles que l'époxydation électrocatalytique du cyclohexène [10].

#### 1.3.3. Catalyse biomimétique

La catalyse biomimétique vise à reproduire, dans des systèmes synthétiques, l'efficacité, la sélectivité et la spécificité des enzymes naturelles. Les complexes de bases de Schiff jouent un rôle intéressant dans ce domaine en raison de leurs capacités uniques à mimer les sites actifs de nombreuses métalloprotéines et enzymes, où un ion métallique est coordonné par des atomes donneurs (souvent N, O, S) dans un environnement bien défini [11].

## I.4. Halogénéation Biomimétique Inspirées par Enzymes Dépendantes du Vanadium

Les composés organohalogénés jouent un rôle crucial en chimie organique et sont présents dans de nombreuses molécules bioactives, matériaux organiques et produits agrochimiques. L'insertion d'un atome d'halogène dans les composés organiques se fait généralement par des techniques traditionnelles d'halogénéation électrophile utilisant le **Br<sub>2</sub>**, **I<sub>2</sub>** et **Cl<sub>2</sub>**, surtout dans le cadre de la production à grande échelle. Ce processus produit inévitablement des résidus non souhaitables et préjudiciables pour l'écosystème (tels que le **HBr** issu de **Br<sub>2</sub>**) [12].

Au sein de la nature, de nombreuses substances organiques renferment des atomes d'halogène, ce qui joue fréquemment un rôle déterminant dans les caractéristiques biologiques des antibiotiques, des médicaments ou des molécules de signalisation halogénés [13]. Les composés naturels halogénés sont surtout chlorés ou bromés, alors que les substances iodées et fluorées demeurent plutôt peu courantes. La plus grande partie des composés halogénés d'origine biologique a été extraite d'organismes marins, notamment les macro-algues marines. Celles-ci semblent avoir un rôle primordial dans la transmission de l'iode et du brome à travers le milieu marin côtier [14-16].

### 1.4.1. Halopéroxydases à vanadate V-HPOs

Parmi les enzymes halogénantes, les *halopéroxydases* **HPOs** utilisent le peroxyde d'hydrogène pour l'halogénéation électrophile, par l'oxydation des halogénures selon la réaction suivante [17- 23].



Avec : **X<sup>-</sup>** représente un ion halogénure et peut être **Cl<sup>-</sup>**, **Br<sup>-</sup>** ou **I<sup>-</sup>**.

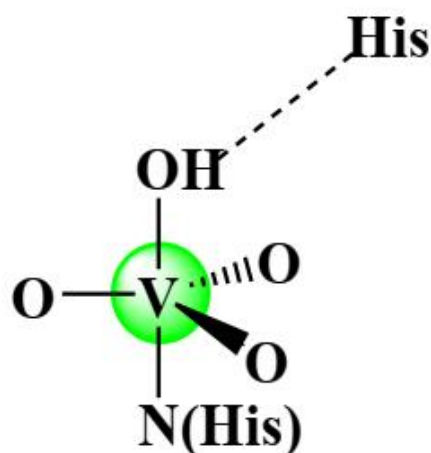
Les halopéroxydases à vanadate **V-HPOs** représente une classe importante des halopéroxydases, elles ont été principalement identifiées chez les algues marines et certains champignons terrestres. Elles catalysent l'oxydation des halogénures via un transfert diélectronique [24]. Les **V-HPOs** sont catégorisés selon l'halogène le plus électronégatif qu'elles sont capables d'oxyder : les chloropéroxydases (**CIPOs**) ont la capacité d'oxyder les

ions  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  et  $\text{I}^-$  ; les bromopéroxydases (**BrPOs**) sont aptes à oxyder les ions  $\text{I}^-$  et  $\text{Br}^-$  ; alors que les iodopéroxydases (**IPOs**) se spécialisent dans l'oxydation des ions  $\text{I}^-$  [25].

La première peroxydase qui dépend du vanadium, nommée spécifiquement **V-BrPO**, a été extraite en 1984 à partir d'*Ascophyllum nodosum* (**An-VHPO**) par Vilter [26-27] et Wever [28], chacun de leur côté. Plusieurs activités **V-HPOs** ont été identifiées par la suite chez diverses algues vertes, rouges et brunes, alors que certaines activités strictes de **V-IPOs** ont essentiellement été observées chez des laminaires [29-30].

#### I.4.2. Structure du site actif

Qu'il s'agisse d'algues brunes, d'algues rouges ou de champignons, les **V-HPOs** montrent une grande similarité en termes d'acides aminés au niveau de leur centre actif et partagent des traits structurels identiques. Le site actif des **V-HPOs** est composé d'un atome de vanadium qui adopte une géométrie trigonal-bipyramidal  $\text{NO}_4$ , lié par covalence à trois atomes d'oxygène dans le plan équatorial, ainsi qu'à l'histidine et un groupement hydroxyde en position axiale [31]. **Figure I.3.**



*Figure I.3. Structure du site actif des V-HPOs.*

#### I.5. Modèles fonctionnels pour l'halogénéation biomimétique

L'halogénéation enzymatique maintient son potentiel en tant que méthode efficace et écologique, cependant, elle n'est pas encore largement commercialisée du fait de la stabilité opérationnelle limitée des enzymes halopéroxydases qui comportent certains défauts : un coût

élevé, une gamme de substrats restreinte et des conditions d'opération spécifiques [32]. En outre, l'idée d'élaborer des complexes d'oxovanadium dotés d'une sphère de coordination mixte d'atomes donneurs d'oxygène et d'azote peut être envisagée comme une représentation structurale des halopéroxydases dépendantes du vanadate [32].

L'approche biomimétique d'halogénéation inspirée par la nature fournit en théorie une réponse potentielle à ces contraintes, représentant ainsi une option alternative plus respectueuse de l'environnement [12]. Dans le but de mieux saisir le fonctionnement de l'interaction entre le centre métallique et les molécules biogéniques, de grands efforts ont été consacrés à la conception de nouveaux complexes synthétiques stables de vanadium et de métaux de transition, issus de ligands adéquats [33-38]. L'utilisation des complexes de type base de Schiff dans ce genre de réaction [39-41] peut offrir une maîtrise fine des phases de réaction, ouvrant par conséquent la porte à des utilisations novatrices dans la synthèse de composés organiques et la production de produits chimiques.

### 1.5.1. Modèles d'halopéroxydases à base d'oxovanadium

Pour approfondir notre compréhension du processus catalytique du **V-BrPO**, identifier la fonction du vanadium et analyser le lien entre structure et activité catalytique, il est indispensable de produire des complexes de vanadium bio-inspirés intégrant des sites donneurs d'oxygène et d'azote en tant que modèles opérationnels pour le **V-HPO**. Dans la chimie de coordination du vanadium, une gamme variée de ligands plus stables, actifs et sélectifs qui offrent des systèmes modèles fonctionnels pour le **V-HPO**, y compris les ligands base de Schiff, a été soigneusement élaborée [33-41] et utilisée dans l'halogénéation de différents substrats organiques tels que : Le salicylaldehyde, le thymol et le rouge de phénol. Dans la partie suivante, nous rapportons des travaux récents, de la littérature, concernant l'utilisation d'une variété de complexes d'oxovanadium dans la catalyse d'halogénéation des différents substrats organiques.

#### 1.5.1.1. Halogénéation du salicylaldehydes

Depuis le début des années 2000, un certain nombre de complexes de vanadium ont été élaborés et employés en tant que catalyseurs pour reproduire le site actif de l'enzyme **V-HPO**. Des recherches initiales pour évaluer l'efficacité de ces catalyseurs ont été effectuées en employant le salicylaldehyde comme substrat représentatif. Par exemple, Maurya et son équipe

ont documenté la création d'une gamme de complexes d'oxovanadium provenant de divers ligands [42-48], comme illustré en Figure I.4.

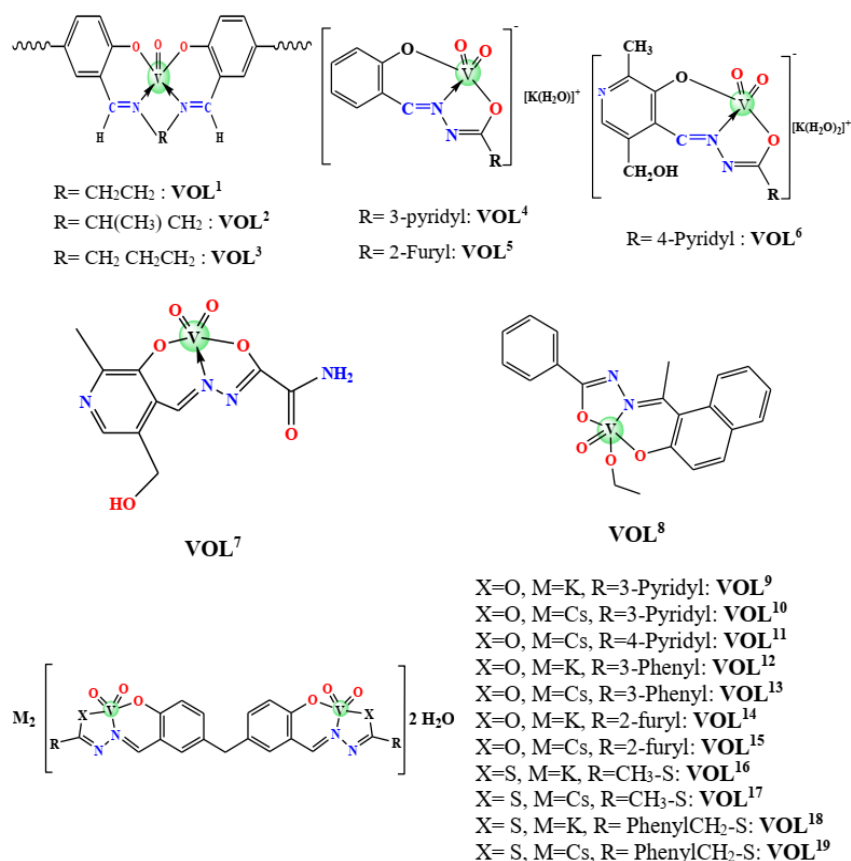


Figure I.4. Structures des catalyseurs d'oxovanadium utilisés pour la bromation oxydante étudiés par Mauria et al. [42-48].

Ces complexes ont montré de bons résultats dans la bromation oxydante du salicylaldéhyde en produisant le 5-bromosalicylaldéhyde (**5-bromoS**), et le 3,5-dibromosalicylaldéhyde (**3,5-dibromoS**) en fonction des conditions de réaction, Figure I.5.

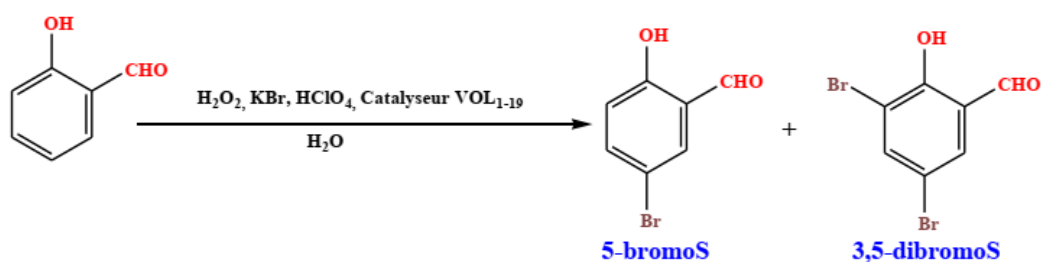


Figure I.5. Bromation oxydante du salicylaldéhyde étudiée par l'équipe de Maurya [42-48].

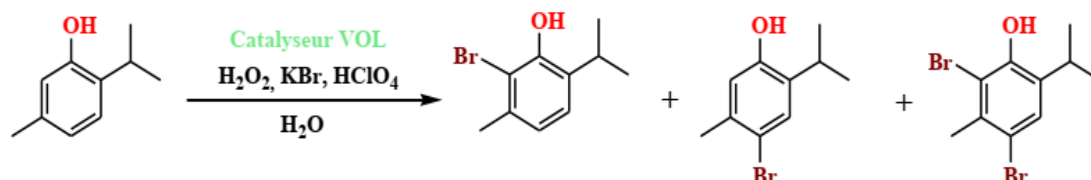
Le **Tableau I.1** ci-après présente les divers résultats de ces recherches, où les auteurs ont démontré que malgré la nécessité de **pH** très acide, les réactions se font dans des conditions douces, sans réactifs toxiques. Effectivement, l'eau a servi de solvant, le **H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>** a été employé comme principal agent oxydant et le **KBr** a agi en tant que source de bromure, le tout à température ambiante.

**Tableau I.1.** Bromation oxydante du salicyaldéhyde, dans l'eau, à température ambiante et en présence de **HClO<sub>4</sub>**, étudiée par l'équipe de Maurya [42-48].

Catalyseur	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	KBr	Temps h	Conv. %	sélect. %			TOF	Réf.
					5-bromoS	3, 5-dibromoS	Autres		
VOL <sup>1</sup>	5	2	2	89	31	55	14	32	[42]
VOL <sup>2</sup>	5	2	2	86	25	67	8	32	[42]
VOL <sup>3</sup>	5	2	2	92	28	65	7	34	[42]
VOL <sup>4</sup> / VOL <sup>5</sup>	7.5	2.	4	51	85.8	9	5.2	5	[43]
VOL <sup>6</sup>	7.5	2	4	40	86.6	8.8	4.3	/	[44]
VOL <sup>8</sup>	2	3	3	99	74	5	21	1375	[48]
VOL <sup>9</sup>	2	2.5	7	87.2	78.1	19.8	2.1	120	[45]
VOL <sup>9</sup>	4	2.5	7	93.1	50.4	41.3	8.3	128	[45]
VOL <sup>10</sup>	2	2.5	7	86.8	76.3	19.1	4.6	119	[45]
VOL <sup>10</sup>	4	2.5	7	91.8	57.3	39.2	3.5	126	[45]
VOL <sup>11</sup>	2	2.5	7	89.4	71.5	26.3	2.1	122	[45]
VOL <sup>11</sup>	6	2.5	7	94.5	12.9	64.9	22.2	129	[45]
VOL <sup>12</sup>	2	2.5	7	86.1	77.6	20.6	1.8	90	[46]
VOL <sup>12</sup>	4	2.5	7	91.7	52.6	42.3	5.1	96	[46]
VOL <sup>13</sup>	2	2.5	7	82.4	78.3	20.4	1.3	108	[46]
VOL <sup>13</sup>	6	2.5	7	95.7	11.6	64.5	23.9	126	[46]
VOL <sup>14</sup>	2	2.5	7	84.6	72.4	25.3	2.3	86	[46]
VOL <sup>14</sup>	4	2.5	7	89.7	51.6	42.3	6.1	91	[46]

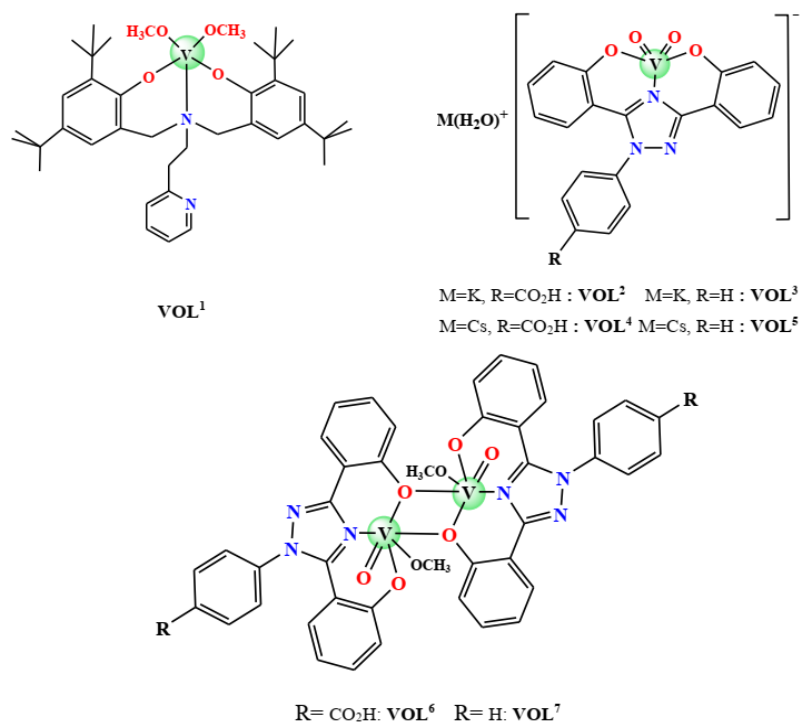
### 1.5.1.2. Halogénéation du thymol

Dernièrement, de nombreux groupes de recherche ont commencé à se concentrer sur la bromation du thymol, un composé naturel de type terpène, comme illustré par la **Figure I.6**. Effectivement, des recherches en biologie ont démontré que les dérivés bromés du thymol possèdent une action antibactérienne et antifongique très prononcée, dépassant même celle du thymol [49-50].



**Figure I.6.** Bromation oxydante catalysée du thymol.

Dans ce contexte, Maurya et al. [51, 54] ont rapporté la synthèse d'une série de complexes de vanadium et leur application dans la bromation oxydante du thymol, les structures de ces complexes catalyseurs sont montrées dans la **Figure I.7**



**Figure I.7.** Structures générales des complexes de vanadium utilisés dans la catalyse de bromation du thymol [51-54].

Comme l'indiquent certains résultats de ces recherches, compilés dans le **Tableau I.2**, les complexes de vanadium examinés se sont avérés être des catalyseurs extrêmement performants pour la bromation de ce substrat, le thymol, dans des conditions douces. Notamment, toutes les réactions se sont déroulées en milieu aqueux (avec des **pH** très faibles), en présence de **H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**, de **KBr** et d'une quantité catalytique des complexes produits. Les réactions ont eu lieu avec des conversions du substrat très élevées (**94-99%**) en **2** à **3** heures, et elles ont habituellement démontré une sélectivité pour la production du produit dibromé lorsqu'elles étaient effectuées avec deux équivalents de **KBr**.

**Tableau I.2.** Résultats de bromation oxydante du thymol dans l'eau en présence **HClO<sub>4</sub>** à température ambiante [51-54].

Catalyseur	% de conversion	% de sélectivité			Ref.
		Ortho	Para	Dibromo	
<b>VOL<sup>1</sup></b>	67	7	93	-	[51]
<b>VOL<sup>1*</sup></b>	99	5	37	57	[51]
<b>VOL<sup>2</sup></b>	97	11	19	68	[53]
<b>VOL<sup>3</sup></b>	96	14	21	60	[53]
<b>VOL<sup>4</sup></b>	99	8	14	75	[53]
<b>VOL<sup>5</sup></b>	98	9	16	72	[53]
<b>VOL<sup>6</sup></b>	95	16	18	65	[53]
<b>VOL<sup>7</sup></b>	94	13	16	72	[53]

Conditions : Solvant **H<sub>2</sub>O**, Oxydant (**2éq.de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**), source de bromure (**2éq. KBr**), temps de réaction (**2h**). Avec **VOL<sup>1\*</sup>** Oxydant (**1éq.de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**).

### 1.5.1.3. Halogénéation du rouge de phénol

Le rouge de phénol est un substrat organique souvent employé dans les recherches cinétiques, du fait de ses caractéristiques de changement de couleur lors de certaines réactions chimiques. Les études de cinétique cherchent à établir la rapidité des réactions chimiques et à identifier les processus réactionnels en observant le changement des concentrations des substances réactives et des produits au fil du temps. Une des réactions classiques employées

dans les études cinétiques avec le rouge de phénol est la bromation du rouge de phénol. Dans ce genre de réaction, le brome  $\text{Br}^-$  interagit avec le rouge de phénol, et l'on peut observer cette réaction par la variation de couleur, car le rouge de phénol bromé présente un spectre d'absorption spécifique. En observant l'évolution de l'absorbance avec le temps, on est en mesure d'évaluer la rapidité de la réaction, qui est influencée par les concentrations des substances réactives, la température et les conditions de l'expérience. Cette technique est particulièrement commode pour identifier l'ordre de la réaction et par conséquent, la constante de vitesse de réaction [32, 37-38].

En 2017, Balakrishnan et son équipe [40] ont conçu deux complexes d'oxovanadium,  $\text{VOL}^1$  et  $\text{VOL}^2$ , dérivés des ligands de Schiff de type salen. Leur objectif était de les mettre en œuvre en tant que catalyseurs dans la réaction de bromation oxydante du rouge de phénol, en utilisant le  $\text{H}_2\text{O}_2$  comme réactif. Ces complexes sont obtenus sous forme de monocristaux. La Figure I.8 ci-dessous illustre la structure générale de ces complexes d'oxovanadium :

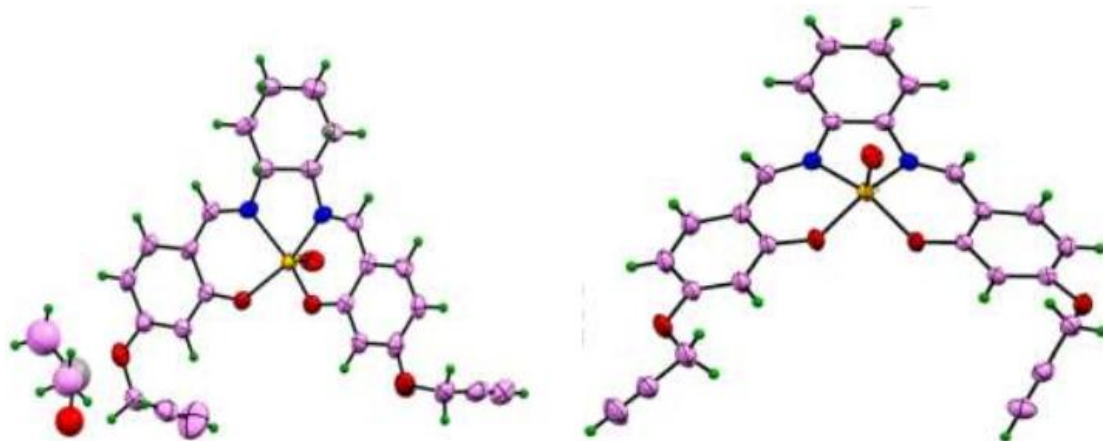
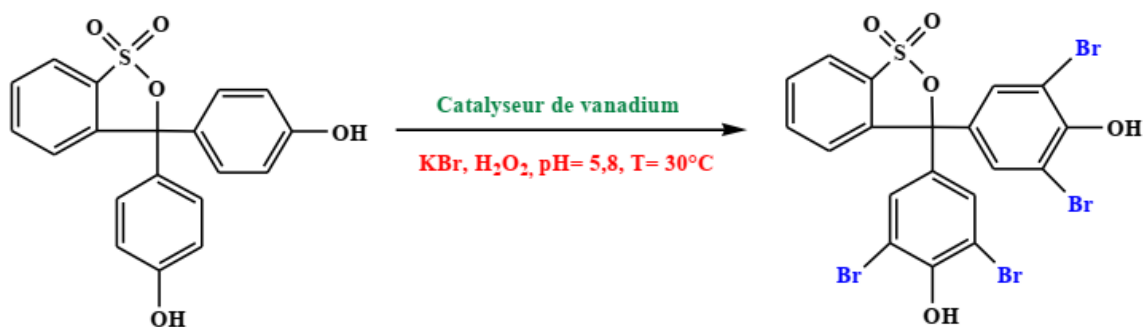


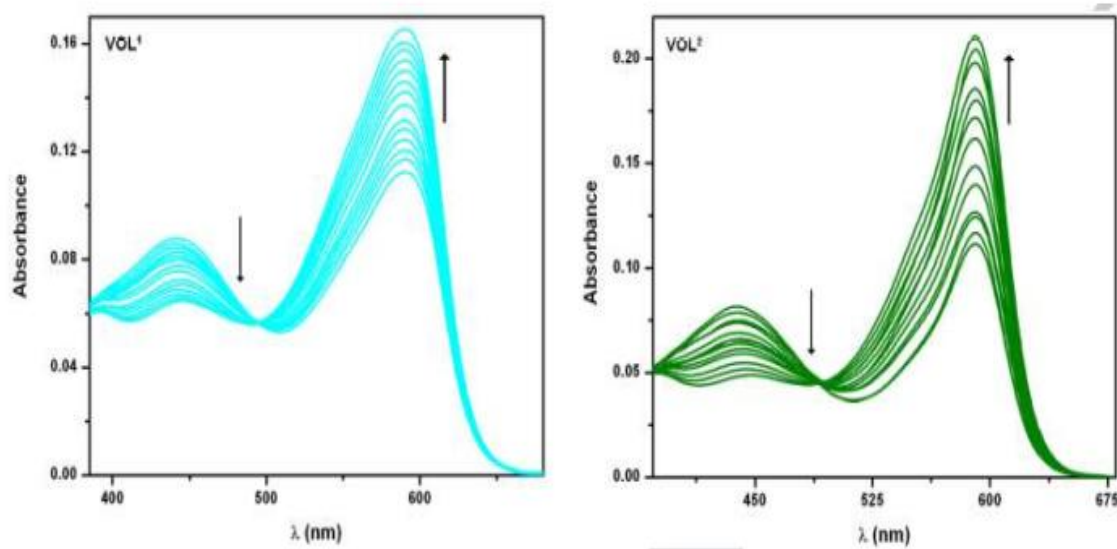
Figure I. 8. Représentation *ORTEP* des complexes d'oxovanadium,  $\text{VOL}^1$  et  $\text{VOL}^2$  [40].

L'utilisation de ces complexes d'oxovanadium comme catalyseurs a permis de réaliser la réaction de bromation oxydante du rouge de phénol en bleu de bromophénol, comme l'indique la Figure I.9. La réaction s'est déroulée à une température de  $30^\circ\text{C}$ , en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et de  $\text{KBr}$ . Une solution d'acétonitrile  $\text{CH}_3\text{CN}$  de catalyseur a reçu l'ajout de peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$ , suivi par l'incorporation du bromure de potassium  $\text{KBr}$ .



**Figure I.9.** Processus réactif de la réaction de bromation oxydante du rouge de phénol catalysée par les complexes d'oxovanadium  $VOL^1$  et  $VOL^2$ .

La spectroscopie d'absorption UV-Vis, illustrée par la **Figure I.10**, a été utilisée pour suivre l'activité catalytique du complexe en observant l'augmentation de l'absorbance à **592 nm** liée à la création du bleu de bromophénol provenant de la bromation oxydante du rouge de phénol observé à **443 nm**.

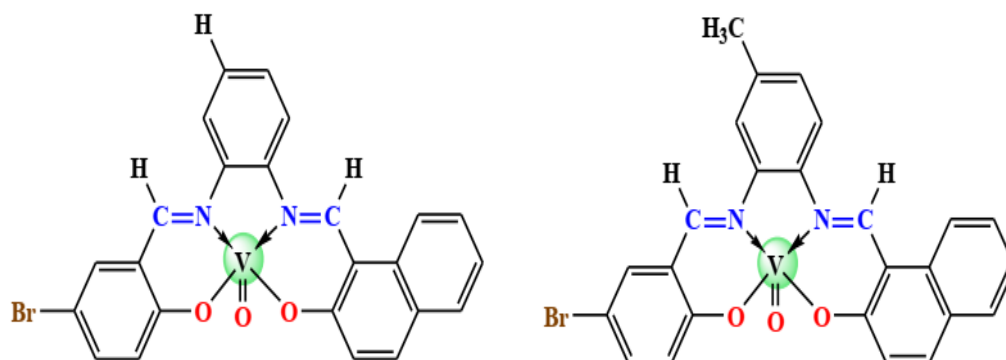


**Figure I. 10.** Données spectrales de la bromation oxydante du rouge de phénol catalysée par les complexes d'oxovanadium  $VOL^1$  et  $VOL^2$  préparés par Balakrishnan [40].

Cette méthode de bromation oxydante indique que ces complexes peuvent être envisagés comme un modèle actif fonctionnel des **V-HPOs**.

Dans le contexte de l'élaboration de nouveaux catalyseurs de bromation à base d'oxovanadium, une équipe de notre laboratoire a récemment publié deux systèmes biomimétiques en employant des complexes élaborés à partir des ligands tétradentates non

symétriques de type base de Schiff, dont les structures générales sont dépeintes à la **Figure 1.11 [41]**. Ces systèmes catalytiques sont par la suite évalués dans le cadre de la bromation oxydante du rouge de phénol. Ils se sont révélés efficaces pour transformer le rouge de phénol en son produit bromé en seulement **30** minutes, en présence du **KBr** et du peroxyde d'hydrogène.



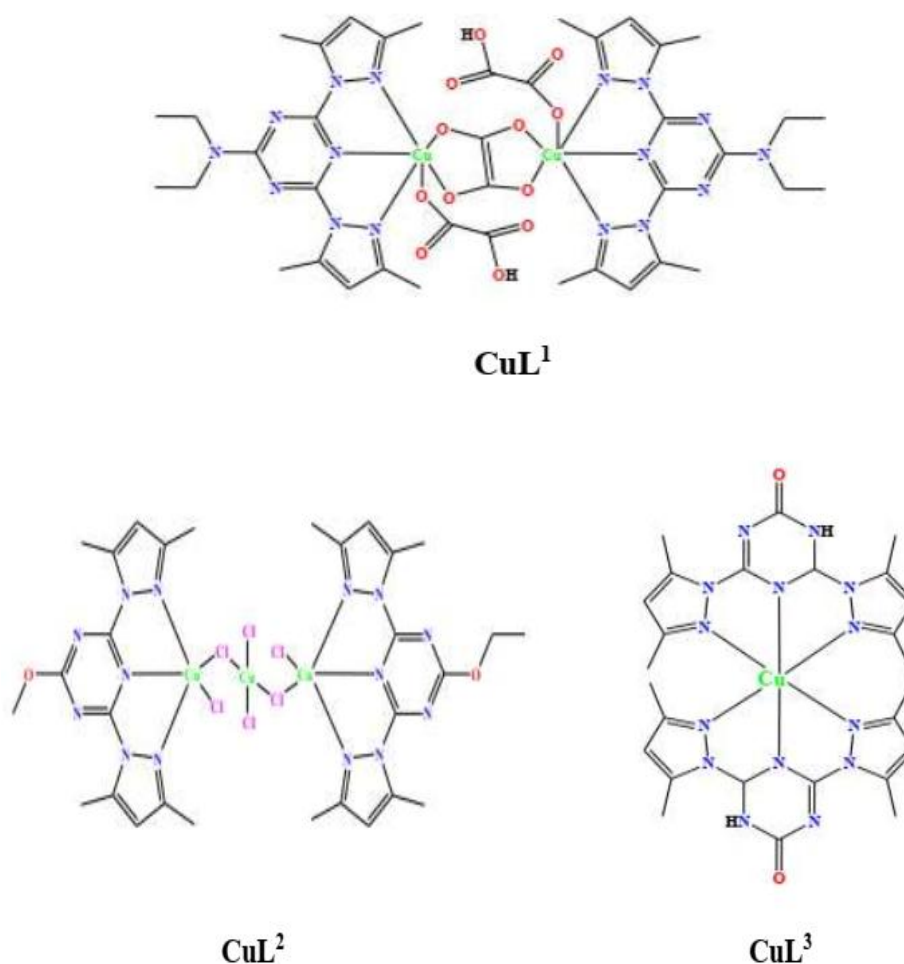
*Figure 1.11. Structures générales des complexes d'oxovanadium utilisés dans la catalyse de bromation du rouge de phénol [41].*

### I.5.2. Modèles d'halopéroxydases à base de cuivre

Il semble que les catalyseurs contenant du vanadium soient les plus généralement utilisés pour la bromation oxydante de multiples substrats organiques. Toutefois, même si les systèmes catalytiques à base de cuivre sont particulièrement performants pour cette réaction dans des conditions douces, les modèles d'halopéroxydases basés sur le cuivre sont peu documentés [32, 55] et devraient être plus largement étudiés.

#### 1.5.2.1. Halogénéation du rouge de phénol

Pour imiter l'activité bromopéroxydase des enzymes **V-HPOs**, Feng et son équipe ont élaboré une gamme de complexes cuivre-pyrazolyl dont les structures générales sont illustrées dans la **Figure 1.12, [32]**. Ces complexes ont démontré leur activité dans la bromation du rouge de phénol, en tant que substrat examiné sous son dérivé tétrabromé, le bleu de bromophénol, en présence de **KBr** et **H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>** dans un mélange **H<sub>2</sub>O : DMF à 30 °C**.



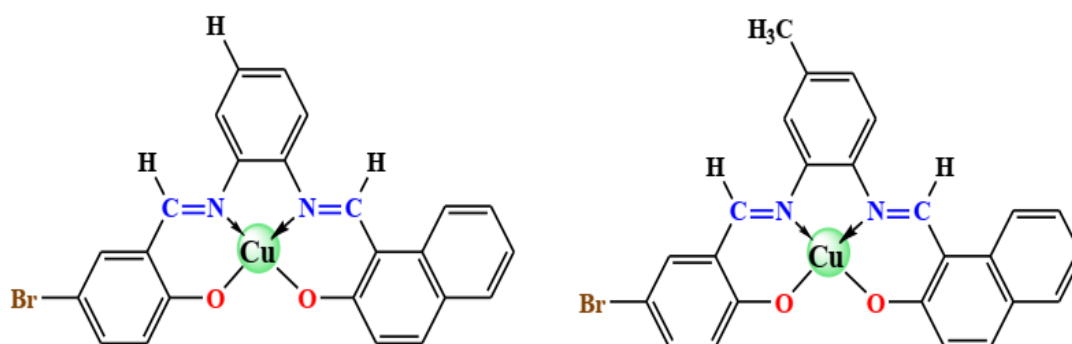
**Figure I.12.** Structures générales des complexes de cuivre-pyrazolyl préparés par Feng [32]

Le **Tableau I.3** synthétise les informations cinétiques liées aux complexes **CuL<sup>1</sup>**, **CuL<sup>2</sup>** et **CuL<sup>3</sup>** dans le cadre de cette réaction catalytique. On note clairement que la séquence des activités catalytiques des trois complexes est proche de l'unité. L'ordre des constantes de vitesse est **CuL<sup>2</sup> > CuL<sup>1</sup> > CuL<sup>3</sup>**. Les chercheurs ont noté que le complexe **CuL<sup>2</sup>** a affiché une vitesse de réaction de  **$k=5.64 \times 10^3 \text{ (mol/L)}^{-2}\text{s}^{-1}$** , se révélant être le catalyseur le plus efficace pour la bromation oxydante du rouge de phénol. Comme nous l'observons, les ligands présentent une structure comparable dans les trois complexes, bien qu'ils aient des coordinations distinctes qui donnent lieu à différentes espèces intermédiaires, affectant ainsi l'activité catalytique. Les complexes **CuL<sup>1</sup>** et **CuL<sup>3</sup>** ont du mal à créer un intermédiaire de transition qui assure la fonction catalytique en raison de l'encombrement stérique autour du métal, contrairement au complexe **CuL<sup>2</sup>**.

**Tableau I.3.** Données cinétiques pour les complexes  $\text{CuL}^1$ ,  $\text{CuL}^2$  et  $\text{CuL}^3$  dans  $\text{DMF-H}_2\text{O}$  à 30 °C.

Complexe	Pente	b	K (molL <sup>-1</sup> ) <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>
$\text{CuL}^1$	1.08	1.20	1.56 * 10 <sup>3</sup>
$\text{CuL}^2$	1.09	0.646	5.64 * 10 <sup>3</sup>
$\text{CuL}^3$	1.08	1.31	1.20 * 10 <sup>3</sup>

La bromation oxydante du rouge de phénol a également été réalisée en utilisant d'autres catalyseurs à base de cuivre, à ligand non symétrique basé sur des complexes de type base de Schiff que notre équipe préparé notre équipe du laboratoire, **Figure I.13**. La réaction catalytique a été effectuée en solution aqueuse de  $\text{DMF/H}_2\text{O}$  à température ambiante [41].



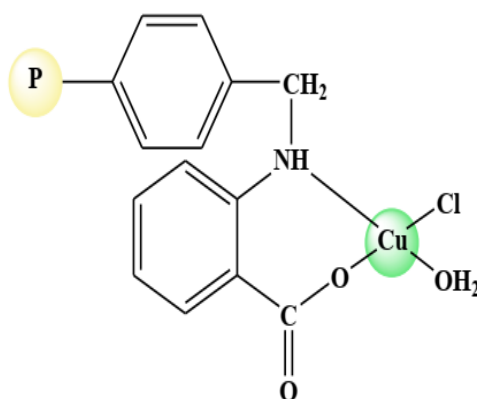
**Figure I.13.** Structures générales des complexes de cuivre utilisés dans la catalyse de bromation du rouge de phénol [41]

On peut également envisager ces systèmes comme des modèles fonctionnels potentiels pour les bromopéroxydases. Les chercheurs ont démontré que ces catalyseurs biomimétiques à base de cuivre sont plus performants que leurs analogues à base d'oxovanadium qu'ils ont eux-mêmes préparés [41].

#### I.5.2.2. Halogénéation des différents substrats organiques

Bien que les catalyseurs homogènes aient une longue histoire d'utilisation dans la bromation des substrats organiques, ils soulèvent des défis concernant leur séparation et leur réutilisation après la réaction. Néanmoins, il est possible de récupérer et de réutiliser ces catalyseurs en les rendant hétérogènes par leur supportage sur un matériau insoluble [56].

On a élaboré des systèmes catalytiques contenant du cuivre pour examiner l'activité halopéroxydase en phase hétérogène. En guise d'exemple, l'équipe d'Islam a récemment documenté l'intervention d'un catalyseur à base de cuivre supporté sur du polystyrène, comme le montre la **Figure I.14**, dans le cadre de la bromation oxydante d'une vaste sélection de composés aromatiques tels que : le résorcinol, l'anisole, le benzène, le phénol et l'aniline ainsi que leurs dérivés, réalisée dans des conditions douces [57]. Les conversions et les sélectivités sont établies par le biais de la chromatographie en phase gazeuse.



**Figure I.14.** Structure du catalyseur de cuivre supporté sur le polystyrène utilisé dans la bromation oxydante des substrats organiques [57].

Les chercheurs ont révélé que, lorsqu'ils utilisent du **KBr** comme source de brome, le catalyseur à base de cuivre supporté sur le polystyrène facilite la conversion sélective des substrats organiques en composés mono-bromés, comme l'indique le **Tableau I.4**. Ce catalyseur présente une activité remarquable, une sélectivité élevée, et il peut être réutilisé plus de cinq fois sans perdre notablement en performance.

**Tableau I.4.** Bromation oxydante de divers substrats organiques catalysée par le catalyseur de cuivre supporté sur le polystyrène [57].

Substrat	% Conv.	Temps (h)	% Sélect.
Salicylaldéhyde	95	3	5-bromo-2-hydroxy-benzaldéhyde 100
Phénol	96	2.5	4-Bromophénol 100
Résorcinol	95	2.5	4--bromo-1,3dihydroxy-benzène 100
4-méthylphénol	93	2.5	2-bromo-4-méthylphénol 100
4-nitrophénol	80	6	2-bromo-4-nitrophénol 100
4-aminophénol	76	3	2-bromo-4-aminophénol 100
Anisol	93	3	4-bromoanisol 100
4-méthylanisol	90	3	2-bromo-4-méthylanisol 100
Aniline	96	2.5	4-bromoaniline 83, 2-bromoaniline 10
4-nitroaniline	88	3	2-bromo-4-nitroaniline 100
4-méthylaniline	93	3	2-bromo-4-méthylaniline 85
4-chloroaniline	86	3	2-bromo-4-chloroaniline
Benzène	10	6	Bromobenzène 100

**Conditions opératoires :** Substrat **2 mmol**, **KBr 2.2 mmol**, acide acétique **5 mL**, **H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30)% 2.2 mmol**, Catalyseur **50 mg**, Température ambiante.

## I.6. Conclusion

L'industrie considère l'accès aux organohalogénés comme un enjeu crucial, étant donné qu'ils constituent des intermédiaires indispensables dans la synthèse organique.

Plusieurs catalyseurs, en particulier ceux à base d'oxovanadium, facilitent l'halogénéation des substrats organiques. Ces catalyseurs, inspirés des halopéroxydases, exploitent des métaux de transition et des ligands comme les bases de Schiff pour réaliser efficacement l'halogénéation d'une vaste gamme de substrats organiques.

Dans une recherche précédemment menée, notre équipe a souligné le potentiel catalytique des complexes d'oxovanadium et de cuivre dérivé des bases de Schiff issues du 5-bromosalicylaldéhyde, du 2-hydroxy-1-naphthaldéhyde et des diamines aromatiques pour la

catalyse de la bromation oxydante du rouge phénol. Pour améliorer l'efficacité catalytique, nous avons substitué le 5-bromosalicylaldéhyde par un substituant plus imposant, le 2-hydroxy-1-naphthaldéhyde, dans les ligands de Schiff. Cela nous a permis de mesurer son influence sur les propriétés catalytiques des complexes analysés.

### I.7. Références du chapitre I

- [1] H. Schiff, Schiff Base Reaction. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, **131** (1864), 118-119. <https://doi.org/10.1002/jlac.18641310113>.
- [2] P. Pfeiffer, E. Breith, E. Lubbe, T. Tsumaki. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, **503** (1933) 84. <https://doi.org/10.1002/jlac.19335030106>.
- [3] S. Dekar, M. Merzougui, J. Weiss, K. Ouari, *J. Mol. Struct.* **1261** (2022) 132888. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.132888>.
- [4] S. Bendia, W. Benabid, R. Bourzami, K. Ouari, *J. Mol. Struct.* **1281** (2023) 135131. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.135131>.
- [5] W. Benabid, K. Ouari, S. Bendia, R. Bourzami, M. Ait Ali, *J. Mol. Struct.* **1203**, (2020) 127313. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.127313>.
- [6] H-A Guadouri, M. Merzougui, D. Hannachi, M. Ait Ali, K. Ouari, *J. Mol. Struct.* **1242** (2021) 130809. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130809>.
- [7] M. Merzougui, K. Ouari, *Desal. Water Treat.*, **83** (2017) 306. [doi:10.5004/dwt.2017.21013](https://doi.org/10.5004/dwt.2017.21013).
- [8] W. Zhang, J. L. Loebach, S. R. Wilson, E. N. Jacobsen, *Am. J. Chem. Soc.*, **112**(7) (1990) 2801. [DOI: 10.1021/ja00163a052](https://doi.org/10.1021/ja00163a052).
- [9] X. Hu, Z. Zheng, Y. Yang, P. Liu, *Chem. Rev.* **119**(10) (2019) 5786. [DOI: 10.1021/acs.chemrev.9b00074](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00074).
- [10] S. Bendia, R. Bourzami, J. Weiss, K. Ouari, *Polyhedron* **202** (2021) 11506. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2021.115206>.
- [11] S. Kumar, A. Arora, V. K. Maikhuri, A. Chaudhary, R. Kumar, V. S. Parmar, B. K. Singh, D. Mathur, *RSC Adv.*, **14** (2024) 17102. [https://DOI : 10.1039/D4RA00590B](https://doi.org/10.1039/D4RA00590B).
- [12] Z. Chen, *Coord. Chem. Rev.* **457** (2022) 214404. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214404>.
- [13] D.G. Fujimori, C.T. Walsh, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **11** (5) (2007) 553.

<https://doi.org/10.1016/j.cbpa.2007.09.002>

[14] A. Crispini, M. Crucianelli, A.D. Giuseppe, *Appl. Catal.* **378** (2010) 211.

<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.02.019>

[15] C. Wikete, P. Wu, G. Zampella, L.D. Gioia, G. Licini, D. Rehder, *Inorg. Chem.* **46** (2007)

196. <https://doi.org/10.1021/ic061453>

[16] Y. Shechter, I. Goldwasser, M. Mironchik, M. Fridkin, D. Gefel, *Coord. Chem. Rev.* **237**

(2003)3. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(02\)00322-3](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(02)00322-3).

[17] A. Butler, *Coord. Chem. Rev.* **187** (1999) 17; [https://doi.org/10.1016/S0010-](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(99)00033-8)

[8545\(99\)00033-8](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(99)00033-8).

[18] G.R. Nosrati, K.N. Houk, *Biochem.* **51** (2012) 7321; [10.1021/bi3008438](https://doi.org/10.1021/bi3008438).

[19] M. Sandy, J.N. Carter-Franklin, J.D. Martin, A. Butler, *Chem. Commun.* **47** (2011) 12086.

[10.1039/c1cc14902j](https://doi.org/10.1039/c1cc14902j).

[20] F. Natalio, R. André, A.F. Hartog, B. Stoll, K.P. Jochun, R. Wever, W. Tremel, *Nat.*

*Nanotech.* **7** (2012) 530; [10.1038/nnano.2012.600](https://doi.org/10.1038/nnano.2012.600).

[21] G.E.M. Winter, A. Butler, *Biochem.* **35** (1996) 11805; <https://doi.org/10.1021/bi960682i>

[22] Y.H. Xing, K. Aoki, F.Y. Bai, Y.H. Zhang, B.L. Zhang, *J. Chem. Crystallogr.* **38** (2008)

327; DOI: [10.1007/s10870-008-9310-7](https://doi.org/10.1007/s10870-008-9310-7).

[23] N. Teshima, M. Kuno, M. Ueda, H. Ueda, S. Ohno, T. Sakai, *Talanta* **79** (2009) 517. DOI:

[10.1016/j.talanta.2009.04.018](https://doi.org/10.1016/j.talanta.2009.04.018).

[24] A. Butler, *Curr Opin Chem Biol.*, **2** (1998) 279. DOI: [10.1016/S1367-5931\(98\)80058-6](https://doi.org/10.1016/S1367-5931(98)80058-6).

[25] C. Leblanc, H. Vilter, J.-B. Fournier, L. Delage, P. Potin, E. Rebuffet, G. Michel, P.-L.

Solari, Mc. Feiters, M. Czjzek, *Coord. Chem. Rev.*, **301-302** (2015) 134. DOI:

[10.1016/j.ccr.2015.03.013](https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.03.013).

[26] H. Vilter, *Le Jol, Bot. Mar.* **26** (1983) 451.

[27] H. Vilter, *Le Jol, Bot. Mar.* **26** (1983) 429.

[28] R. Wever, H. Plat, E. de Boer, *Biochim. Biophys. Acta*, **830 (2)** (1985) 181. DOI:

[10.1016/0167-4838\(85\)90013-1](https://doi.org/10.1016/0167-4838(85)90013-1).

- [29] M. Almeida, S. Filipe, M. Humanes, M.F. Maia, R. Melo, N. Severino, J.A.da Silva, J.J. Frausto da Silva, R. Wever: *Phytochem.*, **57** (2001) 633. [DOI: 10.1016/S0031-9422\(01\)00155-7](https://doi.org/10.1016/S0031-9422(01)00155-7).
- [30] C. Colin, C. Leblanc, E. Wagner, L. Delage, E. Leize-Wagner, A. Van Dorsselaer, B. Kloareg, P. Potin. *J Biol Chem.*, **278** (2003) 23545. [DOI: 10.1074/jbc.M302302200](https://doi.org/10.1074/jbc.M302302200).
- [31] U. Saha, T.K. Si, P.K. Nandi, K.K. Mukherjea, *Inorg. Chem. Commun.* **38** (2013) 43. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2013.09.032>
- [32] X.D. Feng, R. Zhang, X.Y. Wang, X.X. Zhang, J.X. Wang, Y.H. Xing, L.X. Sun, *Polyhedron*, **90** (2015)69. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2015.02.021>
- [33] C.R. Cornman, J. Kampf, M.S. Lah, V.L. Pecoraro, *Inorg. Chem.* **31** (1992) 2035. <https://doi.org/10.1021/ic00036a003>
- [34] N. Pooransingh, E. Pomerantseva, M. Ebel, S. Jantzen, D. Rehder, T. Polenova, *Inorg. Chem.***42**(4) (2003)1256. <https://doi.org/10.1021/ic026048>
- [35] V. Conte, B. Floris, P. Galloni, A. Silvagni, *Adv. Syn. Catal.* **347** (2005) 1341. <https://doi.org/10.1002/adsc.200505017>
- [36] M.R. Maurya, U. Kumar, P. Manikandan, *Dalton Trans.* **2006** (2006) 3561. <https://doi.org/10.1039/B602601A>
- [37] Y. Xing, Y. Zhang, Z. Sun, L. Ye, Y. Xu, M. Ge, B. Zhang, S. Niu, *J. Inorg. Biochem.* **101** (1) (2007)36. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2006.07.010>
- [38] X.D. Feng, X.X. Zhang, Z.N. Wang, J. Song, Y.H. Xing, F.Y. Bai, *N. J. Chem.* **40** (2016) 1222. <https://doi.org/10.1039/C5NJ02372A>
- [39] U. Saha, K. Mukherjea, *RSC Adv.* **5** (2015) 94462. <https://doi.org/10.1039/C5RA15964H>.
- [40] C. Balakrishnan, M. A. Neelakantan, *Inorg. Chim. Acta* **469** (2018) 503. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2017.09.050>
- [41] D. Boucherabine, M. Merzougui, D. Hannachi, M. Melchiorre, G. Pinto, K. Ouari, *J. Mol. Struct.* **1291** (2023) 136053. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.136053>.
- [42] M.R. Maurya, A. Kumar, P. Manikandan, S. Chand, *Appl. Catal. A: Gen.* **277** (2004) 45. [DOI: 10.1016/j.apcata.2004.09.006](https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.09.006).

- [43] M.R. Maurya, S. Agarwal, C. Bader, M. Ebel, D. Rehder, *Dalton Trans.* **2005-3** (2005) 537. DOI: [10.1039/B414214C](https://doi.org/10.1039/B414214C).
- [44] M.R. Maurya, S. Agarwal, C. Bader, D. Rehder, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005-1** (2005) 147. DOI: [10.1002/ejic.200400588](https://doi.org/10.1002/ejic.200400588).
- [45] M.R. Maurya, A.A. Khan, A. Azam, A. Kumar, S. Ranjan, N. Mondal, J.C. Pessoa, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009-35** (2009) 5377. DOI: [10.1002/ejic.200900742](https://doi.org/10.1002/ejic.200900742).
- [46] M.R. Maurya, A.A. Khan, A. Azam, S. Ranjan, N. Mondal, A. Kumar, F. Avecilla, J. C. Pessoa, *Dalton Trans.* **39** (2010) 1345. DOI: [10.1039/B917300A](https://doi.org/10.1039/B917300A).
- [47] M.R. Maurya, C. Haldar, A.A. Khan, A. Azam, A. Salahuddin, A. Kumar, J. Costa Pessoa, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012-15** (2012) 2560. DOI: [10.1002/ejic.201200012](https://doi.org/10.1002/ejic.201200012).
- [48] S.P. Dash, A.K. Panda, S. Dhaka, S. Pasayat, A. Biswas, M.R. Maurya, P.K. Majhi, A. Crochet, R. Dinda, *Dalton Trans.* **45** (2016) 18292. DOI: [10.1039/C6DT02934D](https://doi.org/10.1039/C6DT02934D).
- [49] P. Galloni, V. Conte, F. Sabuzi, L. Migliore, M.C. Thaller, G. Matteucci, *PCT Int. Appl.* (2018), 100. [WO2018/046584 A1](https://doi.org/10.1002/wo.2018046584).
- [50] S. Pezzola, F. Sabuzi, V. Conte, F. Scafarto, F. Valentini, L.A. Poggi, P. Galloni, Enhancing CBRNE Safety & Security: Proceedings of the SICCC 2017 Conference (2018) 87. [10.1007/978-3-319-91791-7\\_11](https://doi.org/10.1007/978-3-319-91791-7_11).
- [51] M.R. Maurya, B. Uprety, F. Avecilla, P. Adão, J. Costa Pessoa *Dalton Trans.* **44** (2015) 17736. DOI: [10.1039/C5DT02511F](https://doi.org/10.1039/C5DT02511F)
- [52] M.R. Maurya, S. Dhaka, F. Avecilla, *Polyhedron* **96** (2015) 79. DOI: [10.1016/j.poly.2015.05.001](https://doi.org/10.1016/j.poly.2015.05.001).
- [53] M.R. Maurya, B. Sarkar, F. Avecilla, S. Tariq, A. Azam, I. Correia, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016-9** (2016) 1430. DOI: [10.1002/ejic.201501336](https://doi.org/10.1002/ejic.201501336).
- [54] M.R. Maurya, L. Rana, F. Avecilla, *Inorg. Chim. Acta* **440** (2016) 172. DOI: [10.1016/j.ica.2015.11.002](https://doi.org/10.1016/j.ica.2015.11.002).
- [55] J.-X. Wang, X. Wang, Y.-N. Hou, X.-D. Feng, L.-X. Sun, Z. Shi, C. Wang, Y.-H. Xing, *J. Coord. Chem.* **68** (2015) 1544. DOI: [10.1080/00958972.2015.1021469](https://doi.org/10.1080/00958972.2015.1021469).

[56] N. Narender, K.V.V. Krishna Mohan, R. Vinod Reddy, P. Srinivasu, S.J. Kulkarni, K.V. Raghavan, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **192** (2003) 73. [DOI: 10.1016/S1381-1169\(02\)00131-0](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(02)00131-0).

[57] S. M. Islam, A.S Roy, P. Mondal, K. Tuhina, M. Mobarak, J. Mondal, *Tetrahedron Letters*, **53** (2012) 127. [DOI: 10.1016/j.tetlet.2011.10.138](https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2011.10.138).

**Chapitre II. Synthèse  
et Structure des complexes  
de métaux de transition**

## II. Synthèse et Structure des complexes de métaux de transition

### II.1. Introduction

Les complexes de métaux de transition jouent un rôle central en chimie de coordination grâce à leur large variété structurale et fonctionnelle, notamment ceux liés à des ligands de type base de Schiff, qui sont connus pour leurs multiples usages. Ces ligands sont provenant de la condensation d'aldéhydes ou de cétones avec des amines primaires [1-2]. Ces derniers détiennent un ou plusieurs doublets d'électrons non liants sur les atomes d'azote, ce qui leur confère une grande capacité à agir comme des nucléophiles. Cela permet une coordination facilitée avec les métaux de transition, qui jouent le rôle de centres métalliques accepteurs possédant une faible densité électronique [1-2]. L'étude des caractéristiques fonctionnelles et structurales des complexes métalliques portant des ligands de type base de Schiff représente un secteur en plein essor. Effectivement, ce sont les interactions entre le métal et le ligand, ainsi que les effets stériques et électroniques qui déterminent la réactivité chimique et les applications en matière de chimie verte, de biologie et de matériaux [3-4].

Ce chapitre traite de la conception et du design de nouveaux complexes métalliques d'oxovanadium et de cuivre tétradentates provenant d'un ligand non symétrique base de Schiff. Il se penche par la suite sur l'examen des caractéristiques physico-chimiques et la caractérisation spectrale des produits obtenus à l'aide de méthodes courantes : température de fusion, Chromatographie sur Couche Mince **CCM**, la conductivité, Spectroscopie Ultraviolet-Visible **UV-Vis**, Spectroscopie **IR** et Résonance Magnétique Nucléaire (**RMN**), Ce travail vise également à établir des corrélations entre les propriétés structurales et la réactivité chimique. L'objectif est non seulement d'approfondir la compréhension des interactions entre le métal et le ligand, mais également d'Élaborer des stratégies pour la conception de complexes présentant des caractéristiques spécifiques, appropriées à des utilisations particulières.

## II.2. Réactifs et produits

Tous les produits chimiques réactifs et solvants utilisés dans la synthèse du ligand base de Schiff et des complexes d'oxovanadium et cuivre proviennent de **Sigma-Aldrich**. Ces produits sont utilisés sans avoir été préalablement purifiés. Voici les suivants :

- 4-chloro-1,2-diamino benzène
- Acétyl-acétonate d'oxovanadium (**VO(acac)<sub>2</sub>**)
- Acétate de cuivre **Cu(OAC) · H<sub>2</sub>O**.
- 2-hydroxy-1-naphthaldéhyde
- Méthanol (**MeOH**)
- Ethanol (**EtOH**)
- Ether Diéthylique
- Diméthyleformamide (**DMF**)
- Diméthylsulfoxyde (**DMSO**)
- Dichlorométhane (**CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>**)

## II.3. Techniques de caractérisation et d'identification

Diverses méthodes de caractérisation structurale et spectroscopique ont été mises en œuvre sur le ligand base de Schiff ainsi que sur les complexes d'oxovanadium et de cuivre associé, afin de confirmer les structures proposées des composés élaborés.

### II.3.1. Point de fusion

Le **Banc Kofler** est un appareil de mesure qui permet d'évaluer le point de fusion d'un composé. Il s'agit d'une plaque chauffante présentant un gradient de température allant de **40 à 270 °C**, sur laquelle on déplace un échantillon. La détermination du point de fusion est une donnée physique essentielle pour une substance.

### II.3.2. Conductivité molaire

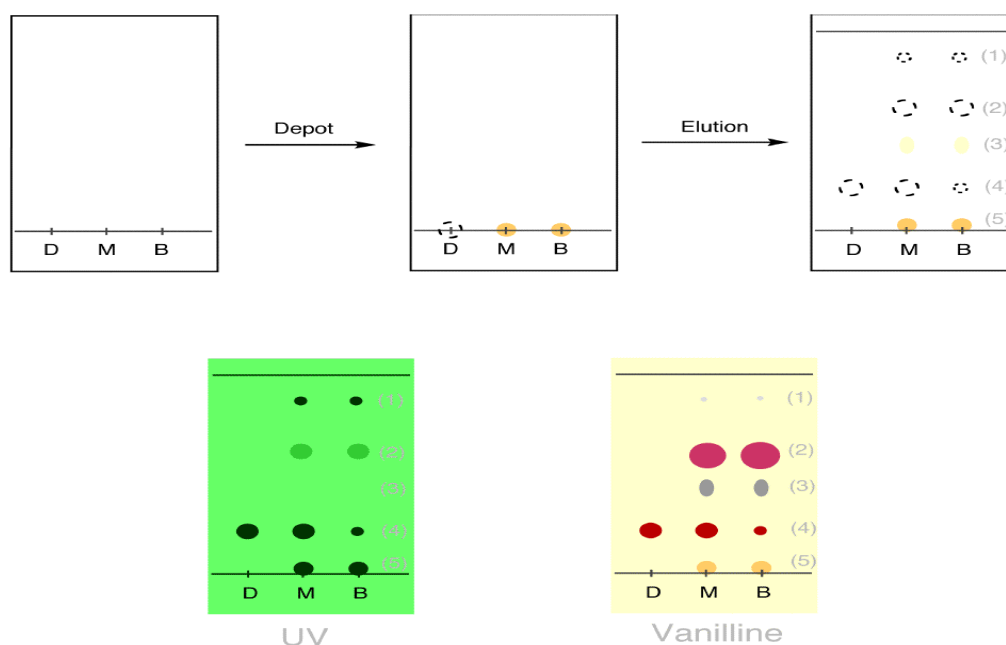
La conductimétrie est une méthode qui permet d'évaluer les caractéristiques de conductivité d'une substance en solution. La conductivité est la capacité d'une solution à conduire un courant électrique. Elle est inversement proportionnelle à la résistivité. Le **CDM-**

**210** mesure cette capacité en appliquant une tension alternative entre deux électrodes plongées dans l'échantillon. Le courant qui traverse la solution est alors mesuré, et le conductimètre le convertit en valeur de conductivité, généralement exprimée en Siemens par centimètre **S/cm**.

### III.3.3. Chromatographie sur couche mince

La chromatographie sur couche mince, aussi appelée **CCM**, est une méthode de chromatographie planaire [5] où la phase mobile se présente sous forme liquide. C'est une méthode sensible, peu coûteuse, susceptible d'être automatisée et aujourd'hui essentielle, en tenant compte de sa capacité à réaliser plusieurs séparations simultanément. L'équipement actuel permet de contrôler les trois phases cruciales : la déposition de l'échantillon, la migration sur la plaque et l'évaluation de la concentration.

On débute l'analyse en plaçant une petite quantité de l'échantillon dilué, près du bord inférieur de la surface, sous la forme d'une tache ayant un diamètre variant entre **1 et 3 mm**. Cette déposition est effectuée à l'aide d'un capillaire. La plaque ainsi mise en place est placée dans une cuve chromatographique avec un couvercle, dont le fond contient une petite quantité de la phase mobile utilisée comme éluant, **Figure II.1**. L'emplacement de l'échantillon doit être positionné au-dessus du niveau d'immersion [5].



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

### II.3.4. Ultraviolet

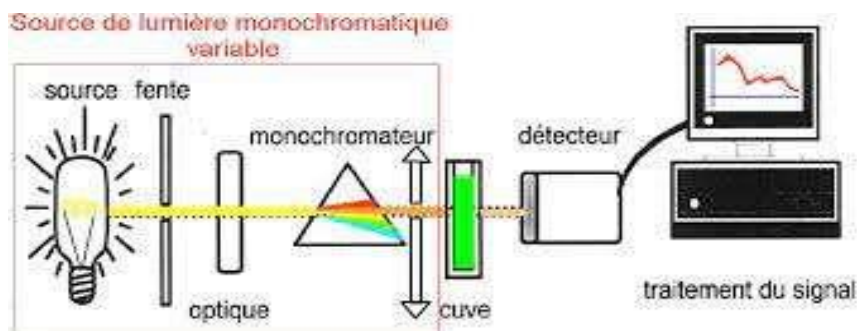
L'absorption de la lumière par les matériaux dans le spectre allant du proche ultraviolet au très proche infrarouge, soit entre **180** et **1100 nm**, a fait l'objet de nombreuses études fondamentales. On appelle cette portion du spectre l'« **UV/Visible** », car elle comprend les radiations que l'œil humain est capable de percevoir. En général, elle fournit peu d'informations structurées, mais en contrepartie, elle possède de nombreuses applications dans l'analyse quantitative. Ce spectre est segmenté en trois zones de longueurs d'onde, à savoir l'ultraviolet proche (**185-400 nm**), la zone visible (**400-700 nm**) et l'infrarouge très proche (**700-1 100 nm**) [5].

La spectrophotométrie est une technique qui permet de déterminer l'absorbance d'une substance chimique spécifique en solution. Selon la loi de **Beer-Lambert**, plus une espèce est concentrée, plus elle capte la lumière, dans des limites de proportionnalité.  $A_{\lambda} = \epsilon_{\lambda} l C$ . Ou **A** et  $\epsilon$  représentent respectivement l'absorbance et le coefficient d'absorption molaire (en  $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ ) de la solution pour une longueur d'onde spécifique, **l** indique la largeur de la cuve en centimètres, tandis que **C** dénote la concentration de l'espèce qui absorbe, exprimée en molaire. [5].

#### 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.



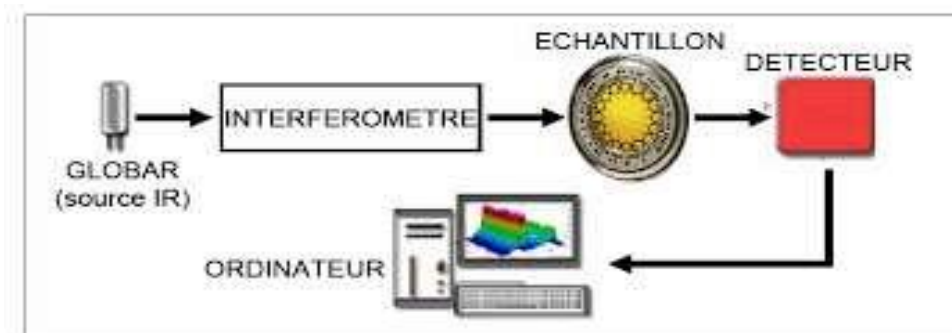
*Figure II. 2. Principe de spectrophotométrie UV-Visible.*

### II.3.5. Infrarouge

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 [5].

#### II.3.5.1. Appareillage

Nous avons utilisé un spectromètre **IRTF** sa gamme spectrale s'étend de **4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$** . 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 Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est une méthode indispensable dans le secteur de la recherche en chimie organique due à sa capacité d'établir la structure, au niveau atomique, d'un composé organique. Cette méthode présente l'avantage de permettre la caractérisation de ces molécules dans des conditions se rapprochant du milieu réactionnel ou de conditions physiologiques.

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

### II.4.1. Ligand base de Schiff $H_2L^{Cl}$

Dans ce travail de recherche, nous avons préparé un nouveau ligand de Schiff,  $H_2L^{Cl}$ , en réalisant la condensation d'une amine primaire 4-chloro-1,2-diamino benzène avec un aldéhyde 2-hydroxy-1-naphthaldéhyde selon les procédures de la littérature [6-7]. Cette réaction engendre la création d'un double lien imine, ce qui donne au ligand  $H_2L^{Cl}$  une structure tétradente lui permettant de coordonner efficacement des métaux de transition. Nous avons suivi le processus de la réaction illustré dans la Figure II.4 ci-dessous pour la préparation du ligand.

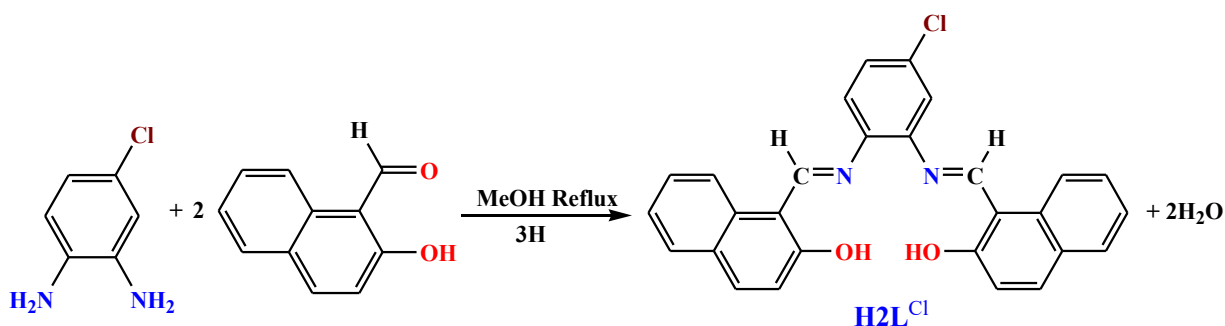


Figure II.4. Procédure de synthèse du ligand base de Schiff  $H_2L^{Cl}$

Dans un ballon de 25 mL, on mélange 1 mmol (0.172g) d'aldéhyde 2-hydroxy-1-naphthaldéhyde dans 5 mL de MeOH avec 0.5 mmol (0,071 g) de 4-chloro-1,2-diamino benzène dissoute également dans 5 mL du même solvant. Le mélange est remué par reflux pendant trois heures sous atmosphère d'azote. À l'issue de la réaction, on observe un précipité orange qui est ensuite filtré. Le brut obtenu est lavé trois fois avec du MeOH ( $3 \times 5 \text{ cm}^3$ ), puis avec de l'éther diéthylique pour éliminer les amines non réactives. Ensuite le filtrat est séché à

l'air libre pendant une nuit. Par la suite, on contrôle la pureté du ligand en ayant recours à une chromatographie sur couche mince (CCM) avec du dichlorométhane comme éluant.

#### II.4.2. Synthèse des complexes métalliques

Une série de complexes de métaux de transition à base d'oxovanadium et de cuivre  $ML^{Cl}$  peut être préparée en utilisant le ligand  $H_2L^{Cl}$ .

L'élaboration des complexes commence par la dissolution de **1 mmol (0,172 g)** d'aldéhyde **2-hydroxy-1-naphthaldéhyde** dans **5 mL** de méthanol dans un ballon Bicol de **25 mL** muni d'un réfrigérant. On ajoute alors **0,5 mmol (0,071 g)** de l'amine appropriée, soit **4-chloro-1,2-diamino benzène** dissoute dans **5 mL** du même solvant. Le mélange est par la suite porté à ébullition durant trois heures tout en étant agité et sous une atmosphère d'azote. Puis **0,5 mmol** du sel métallique, l'Acétylacétonate d'oxovanadium ( $VO(acac)_2$ ) (**0.132g**), ou de l'acétate de cuivre (avec une masse de **0.0995 g**), tous dissous dans **5 mL** de méthanol, sont progressivement ajoutés à la solution goutte à goutte. Les mélanges réactionnels sont conservés sous agitation magnétique et reflux pendant une heure. Les précipités qui se sont formés sont recueillis par filtration, puis rincés trois fois avec du **méthanol** et de l'**éther diéthylique**. On contrôle la pureté des complexes obtenus en ayant recours à une chromatographie sur couche mince (CCM) avec du dichlorométhane comme éluant. **La Figure.II.5** ci-dessous illustre la procédure de préparation des complexes de cuivre et d'oxovanadium.

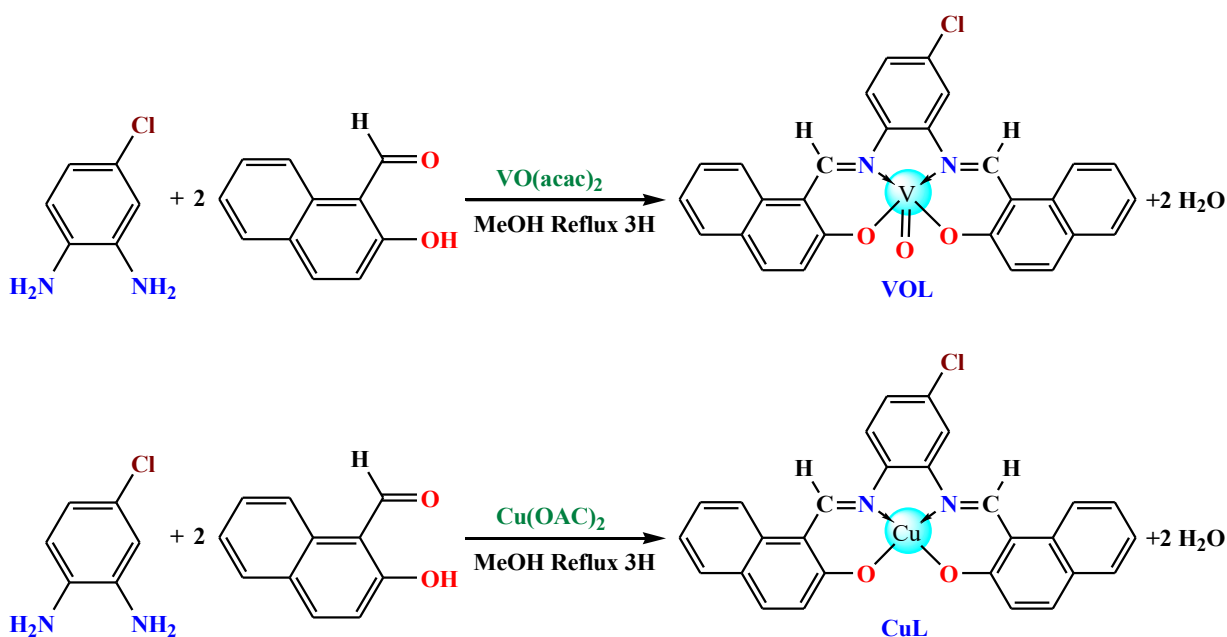


Figure II.5. Procédure de Synthèse des complexes métalliques

## II.5. Paramètres physico-chimiques

Le Tableau II.1 recense les caractéristiques physiques et chimiques du ligand et des complexes métalliques préparés

Tableau II. 1. Paramètres physico-chimiques des produits préparés

Composés	Couleur	Formule brute	M (g/mol)	$\rho$ (%)	$\Lambda$ ( $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ )	T <sub>f</sub> °C	R <sub>f</sub> (%)
H <sub>2</sub> L <sup>Cl</sup>	Orange	C <sub>28</sub> H <sub>19</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cl	450.92	74	10.04	250	54
VOL <sup>Cl</sup>	Jaune	C <sub>28</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ClV	515.8	85	4.40	>270	43
CuL <sup>Cl</sup>	Rouge brique	C <sub>28</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ClCu	512.45	94	5.87	>270	39

L'écart de couleur entre les complexes et le ligand met sans doute en évidence la coordination du ligand avec les centres métalliques du vanadium et du cuivre. Les rendements des synthèses sont excellent et se situent entre **74-94**. Les températures de fusion, déterminées à l'aide d'un appareil 'bankKoffler 7779', excèdent les **270°C** pour les complexes métalliques, ce qui confère une stabilité à ces composés. La mesure de la conductivité molaire de divers composés est menée à l'aide d'un conductimètre : **MeterLab CDM-210**, dans le **DMF** à température ambiante. Les valeurs varient entre **4** et **10  $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$** , ce qui confirme que ces composés ne sont pas électrolytiques [6-7].

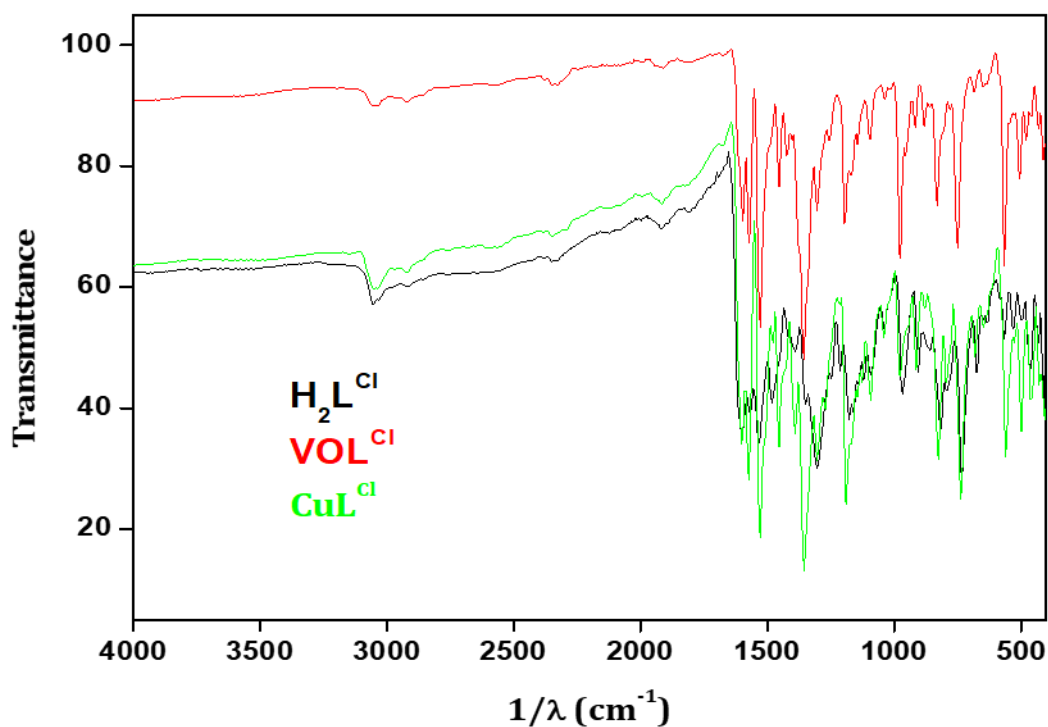
La différence de rendement entre les complexes de cuivre (**94 %**) et d'oxovanadium (**85 %**) peut être attribuée, en partie, à la forte affinité de coordination du **Cu (II)** avec les ligands tétradentates **N2O2-**, favorisant la formation d'un complexe stable à haut rendement. De plus, le complexe de cuivre est probablement plus stable en solution dans les conditions de synthèse, ce qui limite les pertes lors de la purification.

## II.6. Identification de la structure des composés obtenus

Une fois que les composés préparés ont été purifiés et séchés, il était crucial d'effectuer une caractérisation spectroscopique pour déterminer les structures proposées en utilisant les techniques spectrales usuelles comme : la spectroscopie d'absorption (**UV- Vis**), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (**IR-TF**) et la résonance magnétique nucléaire du proton et du carbone **13**.

### II.6.1. Analyse vibrationnelle par spectroscopie infrarouge

Les produits synthétisés ont fait l'objet d'une analyse par spectroscopie infrarouge. Les spectres **IR** ont été capturés grâce à un spectromètre **Shimadzu FTIR IRAffinity-1**, sur une plage de fréquence de **4000 à 400 cm<sup>-1</sup>**, en recourant à des pastilles de **KBr**. **La Figure II.6** illustre le spectre **IR** du ligand **H<sub>2</sub>L<sup>Cl</sup>** et des deux complexes **VOL<sup>Cl</sup>** et **CuL<sup>Cl</sup>** dans le **KBr**. Le **Tableau II.2** reporte les principales bandes de vibration des différents chromophores présents dans les structures.



**Figure II.6.** Spectres infrarouges du ligand  $H_2L^{Cl}$  et des complexes de  $VOL^{Cl}$ ,  $CuL^{Cl}$  dans le  $KBr$ .

L'examen du spectre infrarouge du ligand  $HL^{Cl}$  la présence de multiples liaisons distinctives. On attribue une bande marquée approximativement à  $1600\text{ cm}^{-1}$  à la vibration de la liaison  $C=N$  (imine) [8-9], ce qui confirme la réaction de synthèse du ligand via condensation entre les groupements amine et l'aldéhyde. Plusieurs bandes situées entre  $1450$  et  $1550\text{ cm}^{-1}$  sont associées aux vibrations des liaisons  $C=C$  [6-7], des cycles aromatiques, ce qui est cohérent avec l'existence des noyaux benzénique et naphthalénique dans la structure. Tandis que La bande située autour de  $1302\text{ cm}^{-1}$  est liée aux vibrations  $C-O$  [10], alors que celles qui se trouvent aux alentours de  $3049\text{ cm}^{-1}$  signalent la présence de liaisons  $C-H$  aromatiques ( $H-C_{sp^2}$ ) [7].

Le spectre IR du complexe  $VOL^{Cl}$  montre plusieurs changements distinctifs par rapport au ligand libre. L'azote semble s'impliquer dans la coordination, comme le montre le léger décalage de la bande d'élongation du groupement imine ( $C=N$ ), qui demeure perceptible aux alentours de  $1596\text{ cm}^{-1}$  [11]. Un pic marqué et distinctif autour de  $976\text{ cm}^{-1}$  est attribué à la vibration du groupement oxo ( $V=O$ ) [11,12], caractéristique des complexes oxovanadium. Les

pics associés aux cycles aromatiques (C=C et C-H) demeurent constants, ce qui indique que les noyaux aromatiques ne sont pas directement impliqués dans la coordination [13]. En ce qui concerne la bande observée dans à  $1353 \text{ cm}^{-1}$ , elle est attribuée à la vibration des liaisons C-O [11,14], ce qui indique un déplacement hypsochromique du complexe par rapport au ligand à cause de la coordination via les atomes d'oxygènes des groupements hydroxyles sur les noyaux naphthéniques.

Le complexe  $\text{CuL}^{\text{Cl}}$  présente aussi des modifications spectrales dans l'infrarouge, distinctes du ligand libre, ce qui indique la formation du complexe. La position légèrement décalée de la bande du groupement imine (C=N) [11], perceptible autour de  $1590 \text{ cm}^{-1}$ , indique la participation de l'azote à la coordination. De nouvelles bandes se manifestent entre  $684$  et  $814 \text{ cm}^{-1}$ , sont associées aux vibrations des liaisons Cu-O et Cu-N, typiques de la création d'un complexe tétradentates [15,16].

**Tableau II.2.** Principales bandes de vibration en IR des ligands et des complexes métalliques.

Vibrations	$\text{H}_2\text{L}^{\text{Cl}} (\text{cm}^{-1})$	$\text{VOL}^{\text{Cl}} (\text{cm}^{-1})$	$\text{CuL}^{\text{Cl}} (\text{cm}^{-1})$
C=N	1600	1596	1590
C=C	1450-1550	1450-1550	1450-1550
C-H <sub>sp<sup>2</sup></sub>	3045	3054	3054
C-O	1302	1353	1350
V=O	-	976	-
M-N	-	-	814
M-O	-	-	684

### II.6.2. Analyse par spectrophotométrie UV-Vis

L'ensemble des composés synthétisés a été caractérisé grâce à la spectrophotométrie d'absorption UV-Vis. Un spectrophotomètre Shimadzu UV-1800 a été utilisé pour enregistrer les spectres électroniques. Les analyses ont été effectuées sur des solutions à une concentration de  $10^{-4}$  à  $2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  à température ambiante. Cette analyse est menée dans des compartiments

en quartz d'une épaisseur de **1 cm**, et les informations ont été enregistrées sur une gamme de longueurs d'onde allant de **200 à 800 nm**.

la **Figure II.7**. illustre les spectres électroniques, du ligand  $\text{H}_2\text{L}^{\text{Cl}}$  des complexes  $\text{VOL}^{\text{Cl}}$  et  $\text{CuL}^{\text{Cl}}$  dans le solvant **DMF**. Les valeurs des maxima d'absorption caractéristiques et des coefficients d'extinction molaires associés au ligand et aux complexes métalliques correspondants sont répertoriées dans le **Tableau II.3**.

L'analyse du spectre électronique du ligand  $\text{H}_2\text{L}^{\text{Cl}}$  montre des bandes d'absorption intense à **322** et **374**, qui sont attribués aux transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  des noyaux aromatiques et des chromophores azométhine, **[3, 17-19]**. On observe aussi, deux bandes d'absorptions moins intenses que les premières localisées à **451** et **476 nm**. Ces bandes sont dues aux transitions  $n \rightarrow \pi^*$  des chromophores azométhines ( $\text{C}=\text{N}$ ) **[3, 17-19]**.

**Tableau II.3.** Bandes d'absorption dans *UV-Vis* du ligand et des complexes métalliques.

Composé	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)/ $\epsilon(\text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$
$\text{H}_2\text{L}^{\text{Cl}}$	322 / $31.5 \cdot 10^6$ , 374 / $37 \cdot 10^6$ , 451 / $21.5 \cdot 10^6$ , 476 / $18.5 \cdot 10^6$
$\text{VOL}^{\text{Cl}}$	277 / $52.5 \cdot 10^6$ , 351 / $22 \cdot 10^6$ , 426 / $34 \cdot 10^6$
$\text{CuL}^{\text{Cl}}$	330 / $32.5 \cdot 10^6$ , 347 / $31 \cdot 10^6$ , 428 / $58.5 \cdot 10^6$

Les spectres **UV-Vis** des complexes métalliques montrent des différences significatives, Par rapport à celui du ligand correspondant en raison de la coordination qui modifie leurs propriétés électroniques.

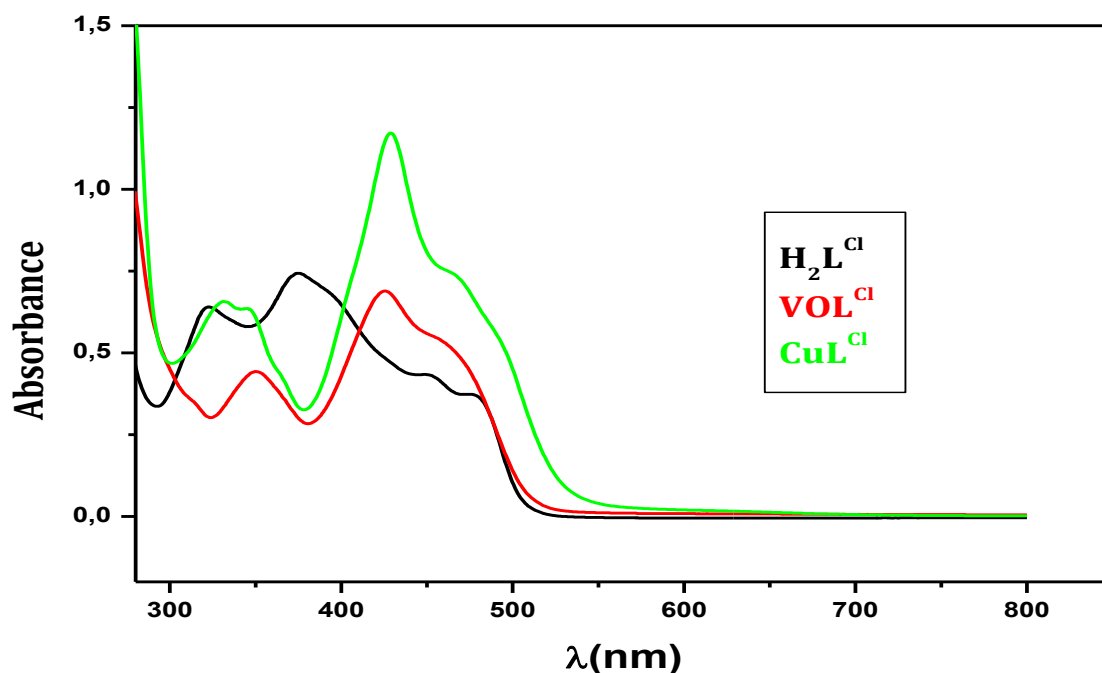


Figure. II.7. Spectres UV-Visible du ligand et des complexes métalliques dans le DMF.

L'examen du spectre **UV-Visible** du ligand  $\text{H}_2\text{L}^{\text{Cl}}$  et de ses complexes métalliques indique des changements significatifs après la formation de complexes. On note un décalage **bathochrome** des bandes d'absorption où la longueur d'onde est inférieure à **400 nm**, et un déplacement hypsochrome avec des longueurs d'ondes supérieures à **400 nm**. Ce déplacement vers les longueurs d'onde plus courtes indique une perturbation du système conjugué provoquée par la coordination avec le métal. Toutefois, dans les complexes métalliques, l'existence des ions **VO(IV)** et **Cu(II)** ouvre la voie à des transferts de charge métal-ligand (**TCLM**) [6, 17], particulièrement entre les orbitales **d** du métal et les orbitales  $\pi^*$  du ligand. Cela pourrait expliquer certains changements dans les déplacements spectraux ou variations d'intensité. Ces observations attestent d'une interaction électronique entre le ligand et le centre métallique.

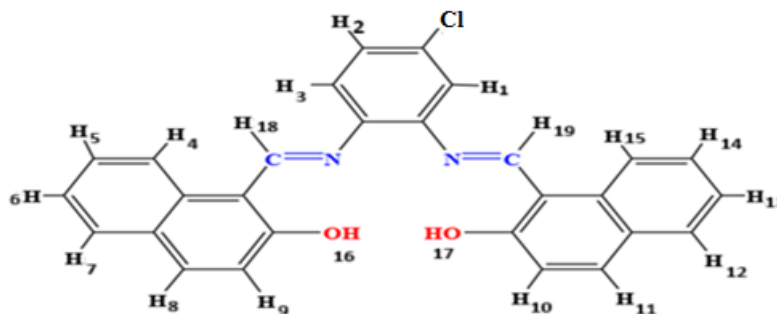
L'analyse par **UV-Vis** fournit des informations sur le mode de coordination, mais reste une technique fonctionnelle. Pour compléter ces résultats, l'analyse par Résonance Magnétique Nucléaire (**RMN**) est utilisée.

### II.6.3. Caractérisation structurale des ligands par RMN

La **RMN** est employée pour la caractérisation des ligands bases de Schiff qui sont diamagnétiques. Toutefois, les complexes d'oxovanadium et de cuivre analysés sont

paramagnétiques à cause d'un électron solitaire dans l'orbitale **3d**, ce qui empêche leur caractérisation par **RMN**. En effet, les molécules paramagnétiques affichent des déplacements chimiques sur une large gamme de valeurs dans les spectres **RMN  $^1\text{H}$** , à l'opposé des molécules diamagnétiques classiques. Puisque les complexes examinés sont paramagnétiques, ils affichent aussi ces caractéristiques. Il est donc nécessaire d'utiliser d'autres méthodes pour caractériser ces complexes.

Les spectres **RMN  $^1\text{H}$**  et  **$^{13}\text{C}$**  du ligand  **$\text{H}_2\text{L}^{\text{Cl}}$**  ont été obtenus en utilisant un spectromètre **Bruker Avance de 500 MHz**. Le  **$\text{CDCl}_3$**  a démontré être le solvant deutéré le plus adéquat pour notre ligand. En outre, les signaux du résidu de solvant non deutéré se manifestent à des déplacements suffisamment distants de ceux de notre échantillon, ce qui facilite leur identification. Les déplacements chimiques sont indiqués en parties par million (**ppm**). La **Figure II.8** ci-dessous illustre la structure générale du ligand  **$\text{H}_2\text{L}^{\text{Cl}}$** , avec l'attribution des protons numérotée.



**Figure II. 8.** Structure proposée avec numérotation des protons du ligand  **$\text{H}_2\text{L}^{\text{Cl}}$**

La **Figure II.9** représente le spectre **RMN  $^1\text{H}$**  du ligand  **$\text{H}_2\text{L}^{\text{Cl}}$**  dans le  **$\text{CDCl}_3$**  lequel est tracé dans une plage de **15 ppm**.

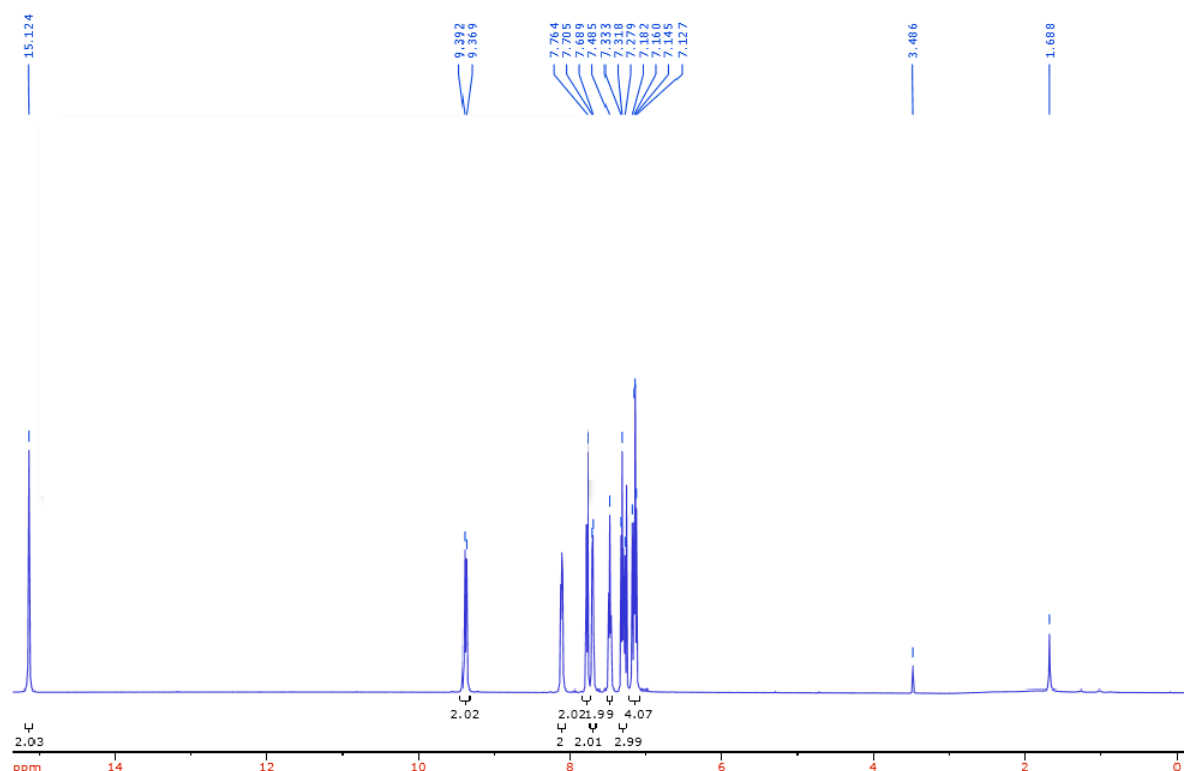
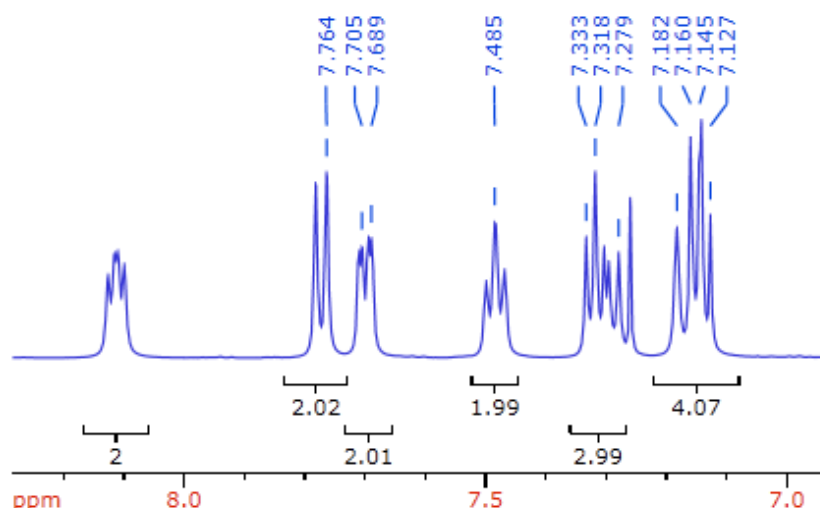


Figure II.9. Spectre  $RMN^1H$  (500MHz) de  $H_2L^{Cl}$  dans le  $CDCl_3$ .

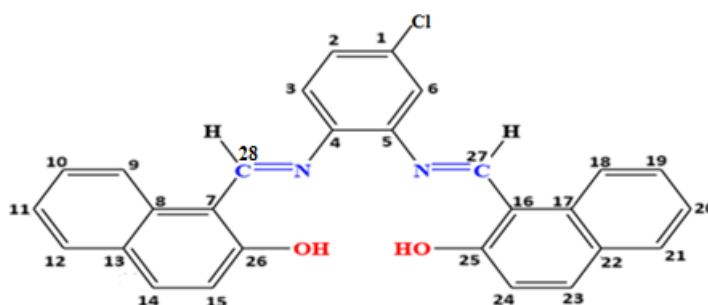
Premièrement, nous observons une parfaite concordance avec le nombre de protons prévu pour la structure, ce qui suggère une pureté élevée du ligand. Il est à noter que la résonance du solvant protoné résiduel se manifeste environ à **7.26 ppm**, tandis que celle de l'eau apparaît à **3.48 ppm [19]**.

Les protons des groupements imines **H–C=N (H18–H19)** apparaissent sous forme de doublet à **9.37 et 9.39 ppm [18]**. Par ailleurs, les protons des groupements hydroxyle **O–H** présents dans les demi-unités de naphthalène (**H16 – H17**) sont détectés en tant que singulet à **15.12 ppm [21]**. Notamment, ces protons présentent un déblindage marqué, attribuable à la formation de liaisons hydrogène intramoléculaires. Les protons aromatiques (**H1 – H15**) du ligand résonnent comme un complexe massif, produisant des signaux allant de **7.0 à 8.2 ppm [13]**. Cette partie du spectre est zoomer afin de bien voir les courbes intégrales, **Figure II.10**.



**Figure II.10.** Elargissement de la région aromatique (7-8.2 ppm) du spectre  $^1\text{H}$  RMN du ligand  $\text{H}_2\text{L}^{\text{Cl}}$ .

La **Figure II.11** représente la structure globale du ligand  $\text{H}_2\text{L}^{\text{Cl}}$  avec numérotation des carbones.



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

Le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  du ligand  $\text{H}_2\text{L}^{\text{Cl}}$  est représenté dans la **Figure II.12**. Les signaux pics correspondant aux carbones aromatiques  $\text{sp}^2$  (C1-C24) se situent entre 109 et 140 ppm. Les signaux des carbones des groupements hydroxyles (C25 et C26) présentent un déblindage significatif, se manifestant à 168.76 et à 169.66 ppm [21]. De plus, les signaux des carbones aromatiques fonctionnels portant des groupes imines (C27-C28) apparaissent à 155.46 et à 155.54 ppm [20-21].

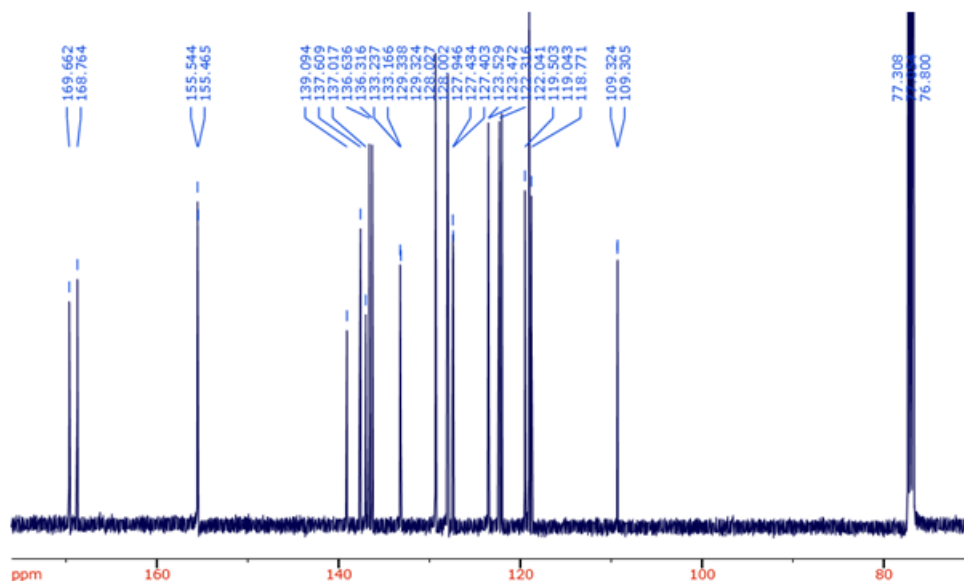


Figure II.12. Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  (500MHz) de  $\text{H}_2\text{L}^{\text{Cl}}$  dans  $\text{CDCl}_3$ .

L'analyse RMN  $^{13}\text{C}$  DEPT-135 permet de détecter les différentes sortes de carbones en mettant en évidence les signaux  $\text{CH}$  et  $\text{CH}_3$ , inversant ceux des  $\text{CH}_2$ , et éliminant les résonances des carbones quaternaires. La Figure II.13 montre un spectre RMN  $^{13}\text{C}$  DEPT-135 du ligand  $\text{H}_2\text{L}^{\text{Cl}}$ , soulignant l'élimination des résonances des carbones quaternaires [21].

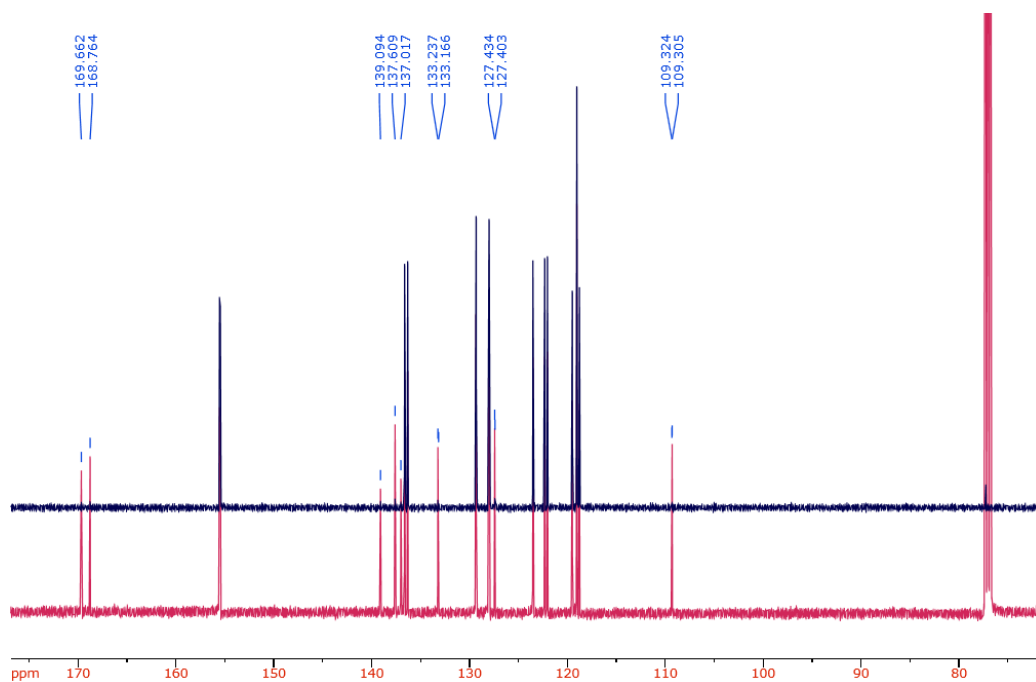


Figure II. 13. Superposition des spectres RMN  $^{13}\text{C}$  et DEPT-135 du ligand  $\text{H}_2\text{L}^{\text{Cl}}$ .

## II.7. Conclusion

Durant ce chapitre, nous avons élaboré un nouveau ligand base de Schiff tétradentate non symétrique ainsi que des complexes d'oxovanadium et de cuivre correspondants, avec des excellents rendements.

La structure des composés préparés a été identifiée et caractérisée par les méthodes spectrales usuelles telles que l'UV-Vis, l'IR et la RMN  $^1\text{H}$ , du  $^{13}\text{C}$  et la DEPT-135. Les résultats obtenus montrent une bonne conformité avec les structures proposées. Suite à la détermination des structures suggérées pour le ligand base de Schiff et ses complexes métalliques, nous avons entrepris d'examiner les caractéristiques redox des divers composés et l'efficacité catalytique des complexes dans le processus de bromation oxydante du rouge de phénol en tant que substrat, avec le peroxyde d'hydrogène agissant comme agent oxydant. Le chapitre suivant sera consacré à cette étude.

## II.8. Références bibliographiques

- [1] P. Pfeiffer, E. Breith, E. Lübke, T. Tsumaki, *Liebigs Ann. Chem.*, **503** (1933) 84 <https://doi.org/10.1002/jlac.19335030106>.
- [2] P. Srinivasan, P. Michaud, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, **108** (1986) 2309 <https://doi.org/10.1021/ja00269a029>.
- [3] A.M. Ajlouni, Z.A. Taha, W. Momani, A.K. Hijazi, M. Ebqa' ai, *Inorg. Chim. Acta*, **388** (2012) 120 <https://doi.org/10.1016/j.ica.2012.03.029>.
- [4] W. Benabid, K. Ouari, S. Bendia, R. Bourzami, M. Ait-Ali, *J. Mol. Struct.*, **2860** (2019) 127313 <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.127313>.
- [5] Kaya, E. Bora, A. Aydin, *Prog. Org. Coat.*, **77** (2014) 463.
- [6] M. Merzougui, K. Ouari, *Desalination and water treatment*, **83** (2017) 306 <https://doi.org/10.5004/dwt.2017.21013>.
- [7] S. Dekar, M. Merzougui, J. Weiss, K. Ouari, *J. Mol. Struct.* **1261** (2022) 132888. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.132888>.
- [8] J. Cisterna, V. Artigas, M. Fuentealba, P. Hamon, C. Manzur, V. Dorcet, J-R. Hamon, D. Carrillo, *Inorg. Chim. Acta*, **462** (2017) 266 <https://doi.org/10.1016/j.ica.2017.04.001>.

- [9] M. Lashanizadegan, E. Parvizi, *Synth. React. Inorg. Metal-Organ., Nano-Metal Chem*, **45** (2015) 1154.
- [10] C. R. Bhattacharjee, P. Goswami, P. Mondal, *Inorg. Chim. Acta*, **387** (2012) 86.  
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2011.12.056> .
- [11] S. Bendia, W. Benabid, R. Bourzami, K. Ouari, Spectroscopic characterization of a mononuclear oxovanadium (IV) Schiff base complex. Oxidation catalysis applications and antibacterial activities, *J. Mol. Struct.* **1281** (2023) 135131, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.135131> .
- [12] M. Merzougui, K. Ouari, Transition metal bis iminium complexes: synthesis, characterization, and electrochemistry. Homogeneous epoxidation of cyclohexene with  $H_2O_2$  using the oxovanadium complex as catalyst, *Desalin. Water Treat.* **83** (2017) 306, <https://doi.org/10.5004/dwt.2017.21013> .
- [13] S. Bendia, W. Benabid, R. Bourzami, K. Ouari, *J. Mol. Struct.*, **1281** (2023) 135131  
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.135131>
- [14] M. Merzougui, K. Ouari, J. Weiss, Ultrasound assisted synthesis, characterization and electrochemical study of a tetradentate oxovanadium diazomethine complex, *J. Mol. Struct.* **1120** (2016) 239, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.05.046> .
- [15] W. Benabid, K. Ouari, S. Bendia, R. Bourzami, M. Ait Ali, Crystal structure, spectroscopic studies, DFT calculations, cyclic voltammetry and biological activity of a copper (II) Schiff base complex, *J. Mol. Struct.* **1203** (2020), 127313, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.127313>
- [16] D. Çakmak, S. Çakran, S. Yaçınkaya, C. Demetgül, Synthesis of salen-type Schiff base metal complexes, electropolymerization on graphite electrode surface and investigation of electrocatalytic effects, *J. Electroanal. Chem.* **808** (2018) 65, <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.11.058>
- [17] V.T. Kasumov, F. Koksar, M. Aslanoglu, Y. Yerli, *Spectrochim. Acta Part A* **77** (2010) 630.  
<https://doi.org/10.1016/j.saa.2010.06.040>
- [18] G. R. Fulmer, A.J.M. Miller, N. H. Sherden, H.E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J.E. Bercaw, K.I. Goldberg, *Organomet.*, **29** (2010) 2176. <https://doi.org/10.1021/om100106e>
- [19] D. Boucherabine, M. Merzougui, D. Hannachi, M. Melchiorre, G. Pinto, K. Ouari, *J. Mol. Struct.* **1291** (2023) 136053. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.136053>
- [20] C. S, enol, Z. Hayvali, H. Dal, T. Hökelek, *J. Mol. Struct.* **997** (2011) 53  
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2011.04.037>
- [21] K. Ouari, S. Bendia, J. Weiss, C. Bailly, *Spectrochim. Acta Part A*, **135** (2015) 624.  
<https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.07.034>

**Chapitre III. Investigation  
électrochimique  
et potentiel catalytique**

## III. Investigation électrochimique et potentiel catalytique

### III.1. Introduction

L'électrochimie est un domaine consacré à l'étude des réactions qui impliquent le transfert d'électrons. Elle permet de produire des espèces oxydées ou réduites sans faire appel à des agents externes oxydants ou réducteurs. L'électrochimie a représenté une révolution chimique considérable au **XIXe** siècle, marquant le début de l'ère moderne de la chimie. Au cours de cette période, elle a facilité la mise en place de procédés industriels par électrolyse. La majeure partie des progrès théoriques ont eu lieu dans la deuxième moitié du siècle, notamment avec l'émergence de la théorie de la cinétique électrochimique au commencement du **XXe** siècle.

Cette théorie a donné lieu à de nombreuses études, qui ont abouti à notre compréhension actuelle des processus électrochimiques. L'électrochimie étudie les relations entre la chimie et l'électricité, se focalisant sur les réactions impliquant un ou plusieurs électrons, notamment les réactions d'oxydoréduction dans des milieux aqueux ou organiques.

Ce chapitre se focalise sur l'étude du comportement électrochimique via la voltampérométrie cyclique des divers composés élaborés en milieu organique, en employant une électrode de carbone vitreux en tant qu'électrode de travail.

### III.2. Conditions opératoires

#### III.2.1. Matériel d'Expérimentation

L'équipement électrochimique employé pour l'analyse par voltammétrie cyclique sur une électrode en carbone vitreux (**CV**) inclut un potentiostat **PGZ 301**, relié à un ordinateur équipé du logiciel **Voltmaster 4**. Pour l'enregistrement des courbes voltampérométriques, on utilise un système traditionnel comportant une cellule à trois électrodes.

- Une électrode de carbone vitreux, d'un diamètre de **3 mm**, est utilisée comme électrode de travail (**ET**).
- Les potentiels sont mesurés par rapport à l'électrode de référence (**ER**) au calomel saturé en **KCl (ECS)**.
- L'électrode auxiliaire (**EA**) est composée d'un fil de platine plongé dans la solution.

### III.2.2. Conditions opératoires générales

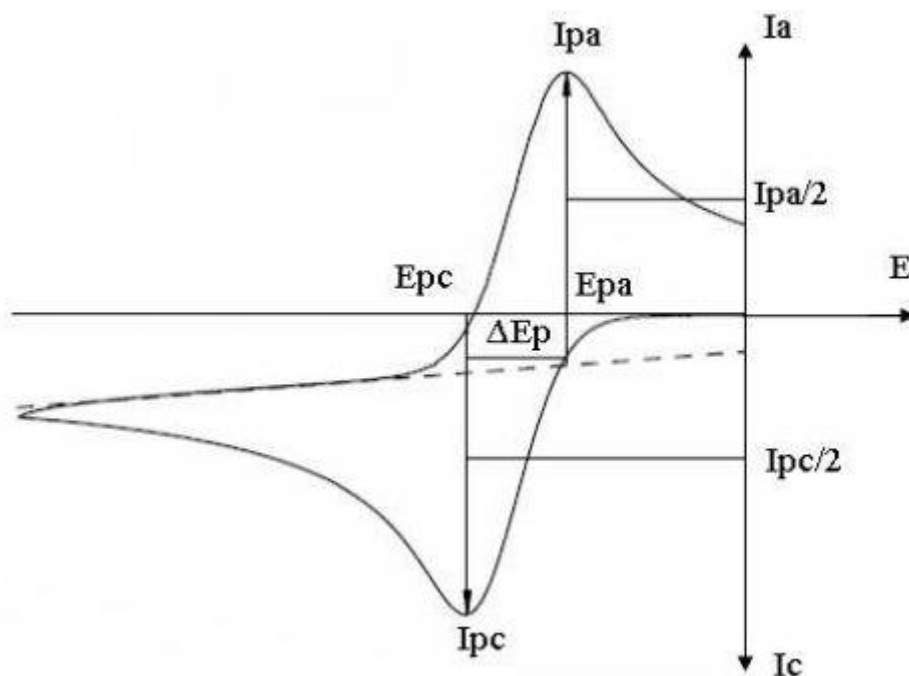
Les mesures électrochimiques ont été effectuées à température ambiante en utilisant un solvant organique, le diméthylformamide (**DMF**). Avant l'analyse, le produit a été dégazé pendant 15 minutes en étant exposé à un flux d'azote. Pour éviter toute contamination aérienne pendant l'expérience, un mince courant d'azote a sans interruption été orienté vers la surface de la solution.

Les solutions d'étude ont été préparées en mettant en solution le ligand ou les complexes d'oxovanadium et de cuivre dans **5 mL** de **DMF**, tout en maintenant une concentration stable de **10<sup>-3</sup> M** pour les espèces électroactives. Par ailleurs, dans l'ensemble de nos essais, la concentration du sel support, perchlorate de lithium **LiClO<sub>4</sub>**, était fixée à **10<sup>-1</sup> M**. Le champ d'électroactivité du milieu couvre une plage de **-2200 mV** à **+1600 mV** et englobe des valeurs à la fois très négatives, où se produisent des réactions de réduction, et des valeurs positives, où ont lieu des réactions d'oxydation. Cela facilite l'examen des caractéristiques redox des complexes base de Schiff.

### III.2.3. Voltamétrie cyclique

La voltamétrie cyclique est une technique d'analyse couramment utilisée pour l'étude des espèces électroactives. Sa valeur vient de sa capacité à fournir rapidement des informations sur la thermodynamique des processus redox, la cinétique des réactions hétérogènes d'échange d'électrons, les réactions chimiques couplées et les processus d'adsorption.

Cette méthode électrochimique facilite l'appréciation du potentiel redox des entités électroactives et l'évaluation de l'influence du milieu sur les mécanismes redox dans un système spécifique. En outre, elle est fréquemment employée pour décrire de nouveaux systèmes et examiner des réactions complexes. Cette procédure consiste à effectuer un balayage triangulaire de potentiel jusqu'à atteindre une limite supérieure (balayage vers l'avant), suivi d'une inversion du balayage tout en maintenant la même vitesse jusqu'à toucher une limite inférieure de potentiel (balayage vers l'arrière), comme démontré dans la **Figure III.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
- **$\Delta E_p$**  : Différence de potentiel entre  $E_{pa}$  et  $E_{pc}$

### III.3. Investigation électrochimique par voltampérométrie cyclique

L'enregistrement du voltampérogramme cyclique du ligand  $H_2L^{Cl}$  a été réalisé entre -2200 et +1600 mV, **Figure III.2**

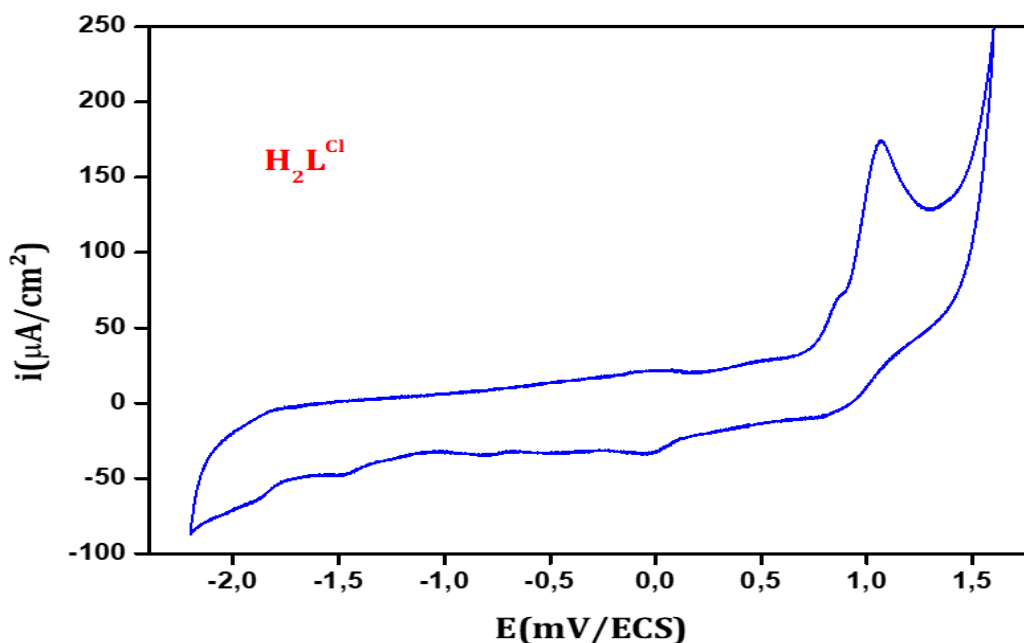


Figure III.2. Voltammogramme cyclique du ligand  $H_2L^{Cl}$  ( $10^{-3} M$ ) dans  $DMF/LiClO_4$  ( $10^{-1} M$ ), sous azote à  $100 mV/s$ .

Lors de la première phase de balayage, on note la présence de deux pics anodiques à  $+1020$  et  $+1380 mV$  par rapport à l'ECS, qui correspondent à des processus d'oxydation irréversibles. Ces derniers sont probablement associés à l'oxydation des groupements hydroxyles du ligand  $H_2L^{Cl}$  [1]. Au cours du balayage inverse, une vague cathodique irréversible, localisée à  $-1660 mV$  par rapport à ECS est observée, elle est attribuée à la réduction des groupements imines ( $C=N$ ) [2].

### III.3.2. Comportement des complexes métalliques

#### III.3.2.1. Complexe d'oxovanadium $VOL^{Cl}$

Au cours des dernières décennies, on a beaucoup développé les complexes tétradentates de Schiff contenant un noyau oxovanadium (IV). On sait que l'analyse électrochimique de ces complexes se focalise sur le métal. Toutefois, ces composés affichent généralement des couples redox associés à la réduction de l'oxovanadium (V) en oxovanadium (IV), fréquemment détectés par voltampérométrie cyclique. Ce processus est crucial pour saisir leur réactivité et leur comportement dans des contextes biologiques ou catalytiques.

En ce qui concerne le complexe  $VOL^{Cl}$ : le voltammogramme cyclique enregistré dans la plage de  $-2200$  à  $+1600 mV/ECS$  est illustré par la Figure III.3, en montrant un

comportement électrochimique distinctif marqué par trois pics anodiques d'oxydation. On identifie principalement deux vagues d'oxydation distinctes, localisées à  $E_{pa1} = -1104 \text{ mV}$  et à  $E_{pa2} = +582 \text{ mV}$ . La première vague est quasi-réversible, elle est due à l'oxydation du couple  $\text{VO(III)/VO(IV)}$  [3], en ce qui concerne la deuxième vague, elle est réversible et est attribuée à l'oxydation  $\text{VO(IV)/VO(V)}$  [4]. La troisième vague se situe à  $E_{pa} = 1130 \text{ mV}$  et résulte de l'oxydation des fonctions hydroxyles dans le ligand tétradentate.

Lors du balayage retour, on observe trois pics de réduction  $E_{pc1} = 513$ ,  $E_{pc2} = -1206$  et  $E_{pc3} = -1,733 \text{ V/ECS}$ . Les deux premiers pics sont dus à la réduction de  $\text{VO(V)/VO(IV)}$  et du  $\text{VO(IV)/VI(III)}$ , respectivement. Alors que le dernier pic irréversible est attribué à la réduction des fonctions imines ( $\text{C=N}$ ) [5].

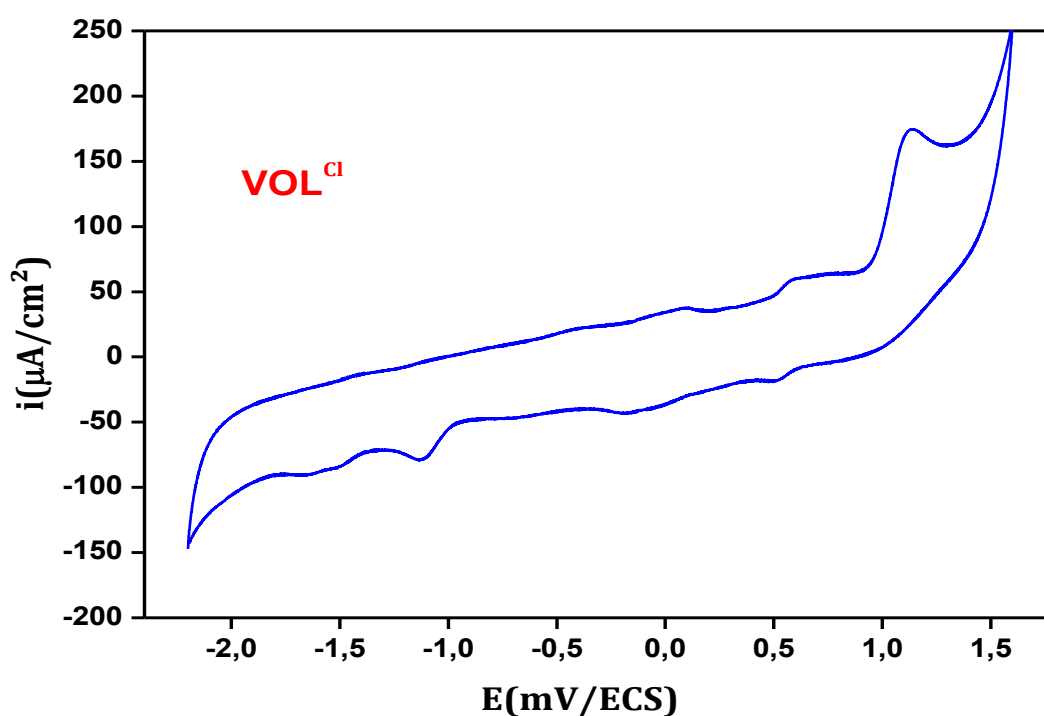
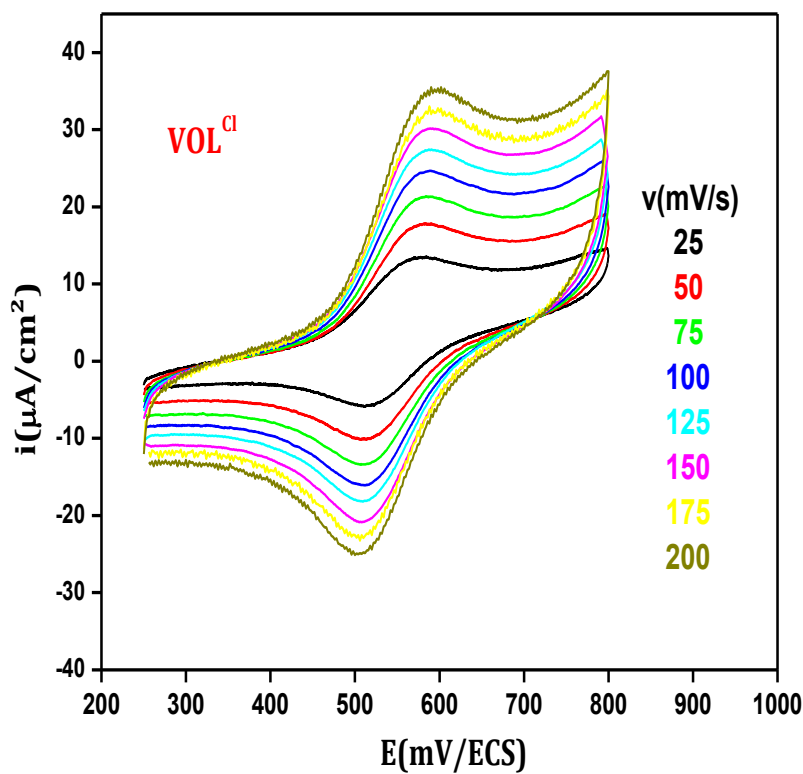


Figure III.3. Voltamogramme cyclique du complexe  $\text{VOL}^{\text{Cl}}$  ( $10^{-3} \text{ M}$ ) dans  $\text{DMF/LiClO}_4$  ( $10^{-1} \text{ M}$ ), sous azote à  $100 \text{ mV/s}$ .

Après avoir cerné le système redox du centre métallique  $\text{VO(IV)/VO(V)}$  pour le complexe  $\text{VOL}^{\text{Cl}}$  entre  $200$  et  $1000 \text{ mV}$ , nous avons déterminé le potentiel de demi-vague  $E_{1/2} = 547 \text{ mV/ECS}$ , ainsi la différence de potentiel anodique à cathodique  $\Delta E = 69 \text{ mV}$ . Ces valeurs traduisent un comportement électrochimique quasi-réversible. L'évolution des potentiels et des courants anodiques et cathodiques en fonction des vitesses de balayage a

ensuite été étudiée, notamment entre **200** et **1000 mV**, sous une atmosphère inerte de diazote, avec des vitesses de balayage variant de **25** à **200 mV/s**. **Figure III.4**.



**Figure III.4.** Voltammogrammes cycliques du complexe  $VOL^{Cl}$  ( $10^{-3}$ ) sous azote à différentes vitesses de balayage.

#### a) Paramètres électrochimiques du complexe $VOL^{Cl}$

La différence de potentiel de pic anodique et cathodique  $|\Delta E_p|$  est de **76 mV** à la vitesse de **100 mV/ECS**, cette valeur est peu 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** [9]. Le **Tableau III.1** rassemble les différentes caractéristiques électrochimiques du complexe d'oxovanadium.

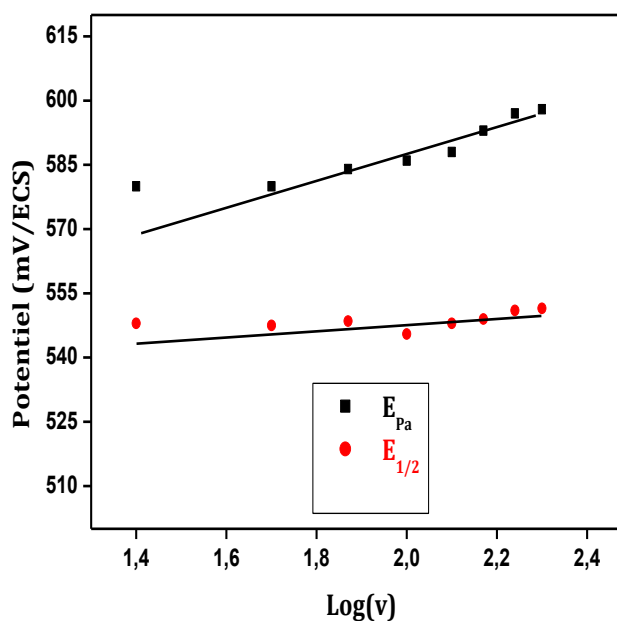
Tableau III. 1 : Paramètres électrochimiques du complexe  $VOL^{Cl}$ 

$v$ (mV/s)	$E_{pa}$ mV/ECS	$E_{pc}$ mV/ECS	$\Delta E$ mV/ECS	$E_{1/2}$ mV/ECS	$I_a$ mA/cm <sup>2</sup>	$I_c$ mA/cm <sup>2</sup>	$I_c/I_a$
25	580	516	64	548	11	4	0.36
50	580	515	65	547.5	14	6	0.43
75	584	513	71	548.5	16	8	0.5
100	586	510	76	545.5	18	10	0.55
125	588	508	80	548	20	12	0.6
150	593	505	88	549	22	14	0.63
175	597	505	92	551	24	16	0.67
200	598	505	93	551.5	26	18	0.69

### b) Effet de la vitesse de balayage sur le potentiel

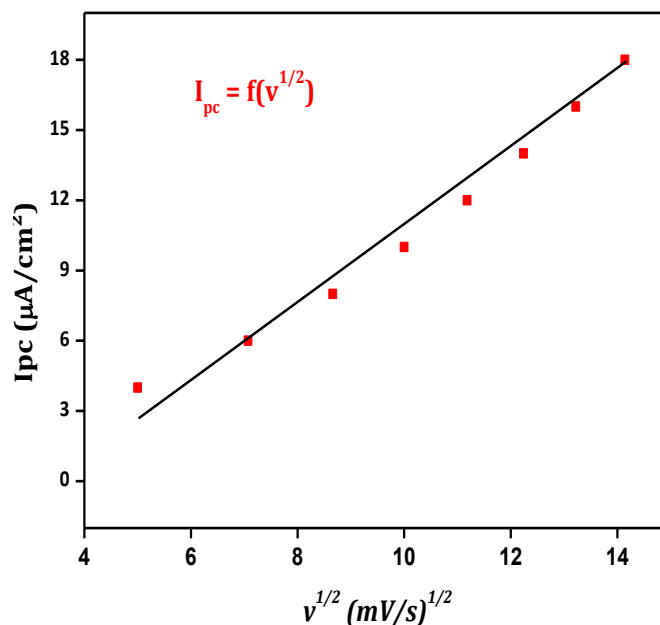
Dans le complexe  $VOL^{Cl}$ , le centre métallique du vanadium offre un couple redox avec un potentiel de demi-vague  $E_{1/2} = 547\text{mV/ECS}$ . Ce potentiel varie légèrement avec la variation de la vitesse de balayage, **Figure III.5**. Il est également observé que la variation des potentiels de pic à pic  $|\Delta E| = |E_{pc} - E_{pa}|$  évolue légèrement à mesure que la vitesse de balayage s'accroît, passant de **25 à 200 mV/s**. Cela mène le système à se rapprocher d'un couple redox quasi-réversible [7].

**Figure III.5.** Evolution des potentiels  $E_{pa}$  et  $E_{1/2}$  du complexe  $VOL^{Cl}$  en fonction de la vitesse de balayage



### c) Effet de la vitesse de balayage sur les intensités des courants

Le courant de pic cathodique présente une croissance linéaire en fonction de la racine carrée des vitesses de balayage. Le rapport des courants cathodique et anodique ( $I_{pc}/I_{pa}$ ) subit une montée de 0,36 à 0,69. Ces observations indiquent que les réactions électrochimiques au niveau de l'interface électrode-électrolyte sont contrôlées par la diffusion des espèces électroactives [8-9]. Comme il est illustré dans la **Figure III.6** ci-dessous.



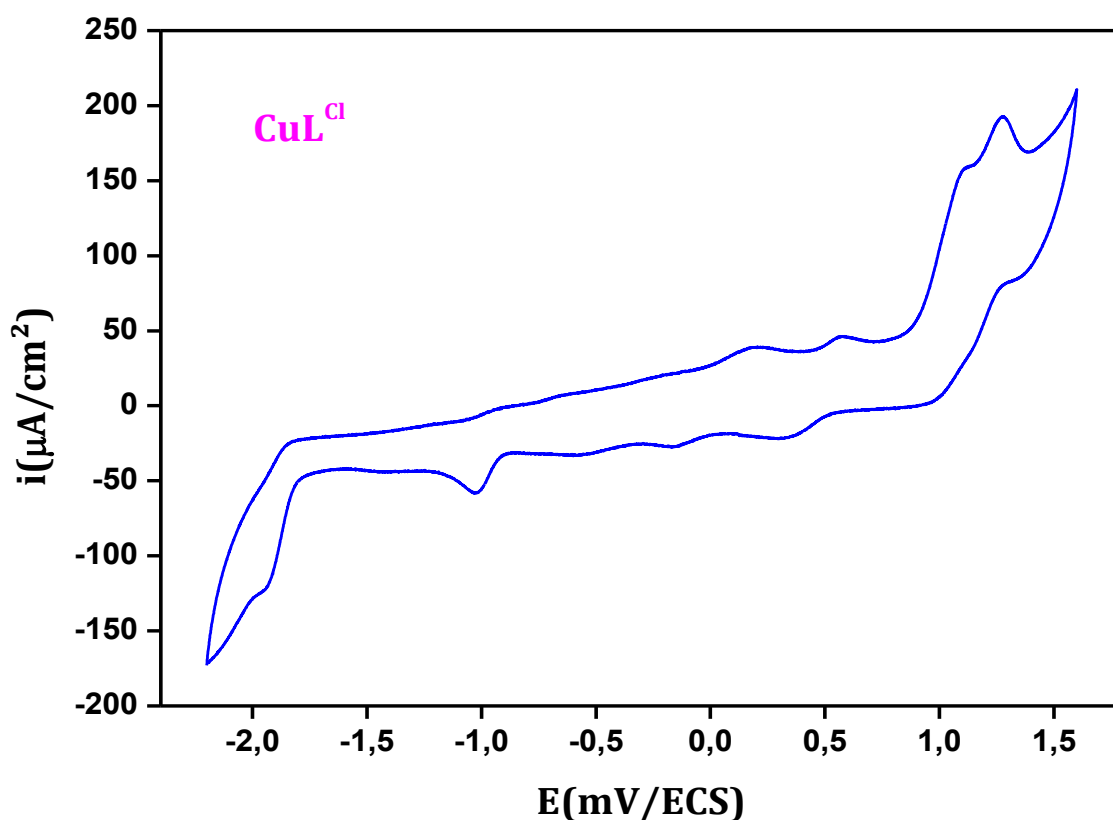
**Figure III.6.** Evolution du courant  $I_{pc}$  du complexe  $VOL^{Cl}$  en fonction de la vitesse de balayage.

#### III.3.2.2. Complexe de cuivre $CuL^{Cl}$

Les complexes de cuivre à base de Schiff sont notables pour leurs propriétés redox exceptionnelles, dues à l'association des attributs du cuivre et des ligands de genre base de Schiff. Ces ligands, en raison de leurs atomes donneurs comme l'azote et l'oxygène, permettent une stabilisation efficace des deux états d'oxydation majeurs du cuivre, soit **Cu(I)** et **Cu(II)**.

Le voltammogramme cyclique du complexe  $CuL^{Cl}$ , est tracé à **100 mV/s** dans la gamme de **-2200 à +1600 mV** par rapport à l'ECS. La **Figure III.7**, met en évidence plusieurs processus d'oxydoréduction. On observe cinq vagues anodiques, la première vague est observée à  $E_{pa1} = 990 \text{ mV}$ . Elle est dû à l'oxydation de **Cu(I)** en **Cu(II)** [10]. Les trois vagues qui suivent entre **300 et 1100 mV** pourraient être liées à l'oxydation des positions ortho et para des noyaux aromatiques du ligand, tandis que la quatrième vague se produit à  $E_{pa5} = +1400 \text{ mV}$  est

vraisemblablement associée à une oxydation des groupements hydroxyles du ligand. Dans le balayage cathodique, on observe la réduction des groupements ortho et para des noyaux aromatiques du ligand par la présence de vagues à  $E_{pc1} = + 240 \text{ mV}$ ,  $E_{pc2} = - 220 \text{ mV}$ . En plus, la vague apparaît dans les alentours de  $E_{pc3} = - 1090 \text{ mV}$  est due à la réduction de  $\text{Cu(II)/Cu(I)}$ . La dernière vague se manifestant à  $E_{pc4} = -1900 \text{ mV}$  est due à la réduction des groupements imines ( $\text{C=N}$ ). Ces résultats reflètent la complexation ligand-centre métallique.



*Figure III. 7. Voltamogramme cyclique du complexe  $\text{CuL}^{\text{Cl}}$  ( $10^{-3} \text{ M}$ ) dans  $\text{DMF/ LiClO}_4$  ( $10^{-1} \text{ M}$ ), sous azote à  $100 \text{ mV/s}$*

Après avoir cerné le système redox du centre métallique  $\text{Cu(II)/Cu(I)}$  pour le complexe  $\text{CuL}^{\text{Cl}}$  entre  $-1300$  et  $-700 \text{ mV}$ , nous avons eu une estimation d'un potentiel de demi-vague  $E_{1/2} = -1010 \text{ mV/ECS}$ , avec une différence de potentiel  $\Delta E = 81 \text{ mV}$  à  $100 \text{ mV/s}$ , ce qui fait converger le système redox du réversible à quasi-réversible. L'évolution des potentiels et des courants anodiques et cathodiques en fonction des vitesses de balayage a ensuite été étudiée, notamment entre  $-1300$  et  $-700 \text{ mV}$ , sous une atmosphère inerte de diazote, avec des vitesses de balayage variant de  $25$  à  $200 \text{ mV/s}$ . **Figure III.8.**

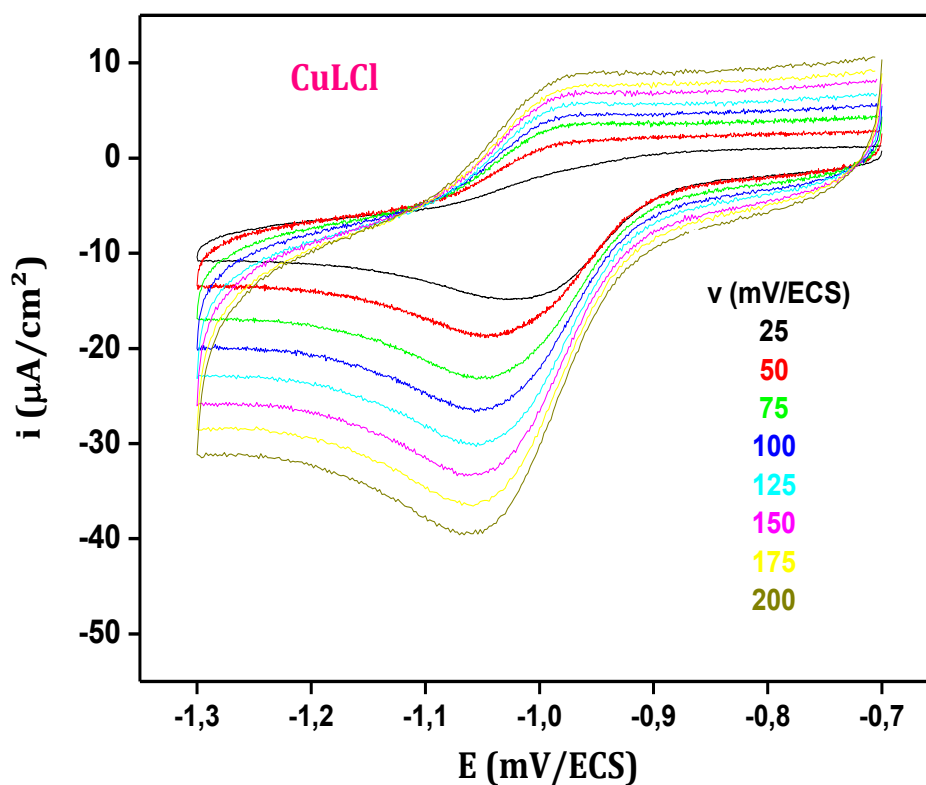


Figure III.8. Voltammogrammes cycliques du complexe  $\text{CuLCl}(10^{-3}\text{M})$  sous azote à différentes vitesses de balayage.

#### a) Paramètres électrochimiques du complexe $\text{CuLCl}$

La différence de potentiel de pic anodique et cathodique  $|\Delta E_p|$  est égale à l'environ de **81 mV** à la vitesse de **100 mV/ECS**, cette valeur est un peu élevée par rapport 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]**. Le **Tableau III.2**. Suivant rassemble les différentes caractéristiques électrochimiques des complexes de fer étudiés à différentes vitesses de balayage.

**Tableau III.2.** Caractéristiques électrochimiques du complexe de cuivre  $\text{CuL}^{\text{Cl}}$  différentes vitesses de balayage sous azote.

V (mV/s)	$E_{\text{pa}}$ mV/ECS	$E_{\text{pc}}$ mV/ECS	$\Delta E$ mV/ECS	$E_{1/2}$ mV/ECS	$I_{\text{a}}$ mA/cm <sup>2</sup>	$I_{\text{c}}$ mA/cm <sup>2</sup>	$I_{\text{a}}/I_{\text{c}}$
25	-975	-1041	66	-1008	3.5	8	0.43
50	-975	-1044	69	-1009	5	13	0.38
75	-972	-1048	76	-1010	6	16	0.37
100	-970	-1051	81	-1010	7	17	0.41
125	-968	-1051	83	-1009	7	20	0.35
150	-966	-1055	85	-1008	8	22	0.36
175	-966	-1055	88	-1008	9	23	0.39
200	-966	-1055	93	-1008	10	25	0.4

#### b) Effet de la vitesse de balayage sur le potentiel

Dans le complexe  $\text{CuL}^{\text{Cl}}$ , le centre métallique du cuivre présente un couple redox avec un potentiel de demi-vague  $E_{1/2} = -1010$  mV/ECS. Ce potentiel demeure presque stable par rapport à l'augmentation de la vitesse du balayage, comme le montre la **Figure III.9**. On remarque aussi que l'évolution des différences de potentiel entre les pics  $|\Delta E| = |E_{\text{pc}} - E_{\text{pa}}|$  augmente avec l'augmentation de la vitesse de balayage, passant de **25** à **200** mV/s. Cela conduit le système à tendre vers un couple redox quasi-réversible [10].

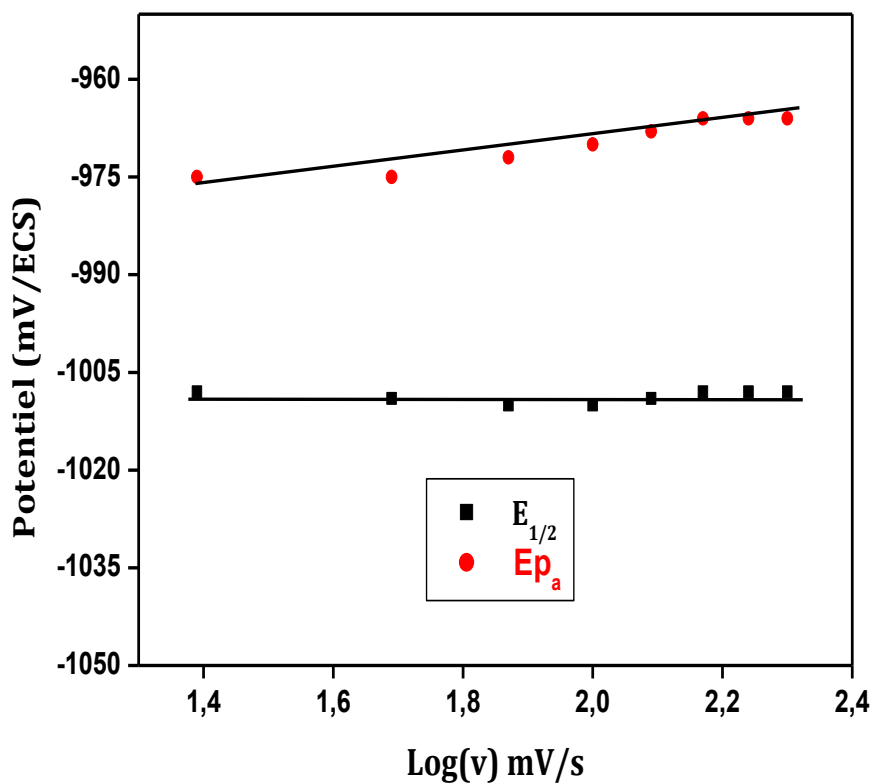
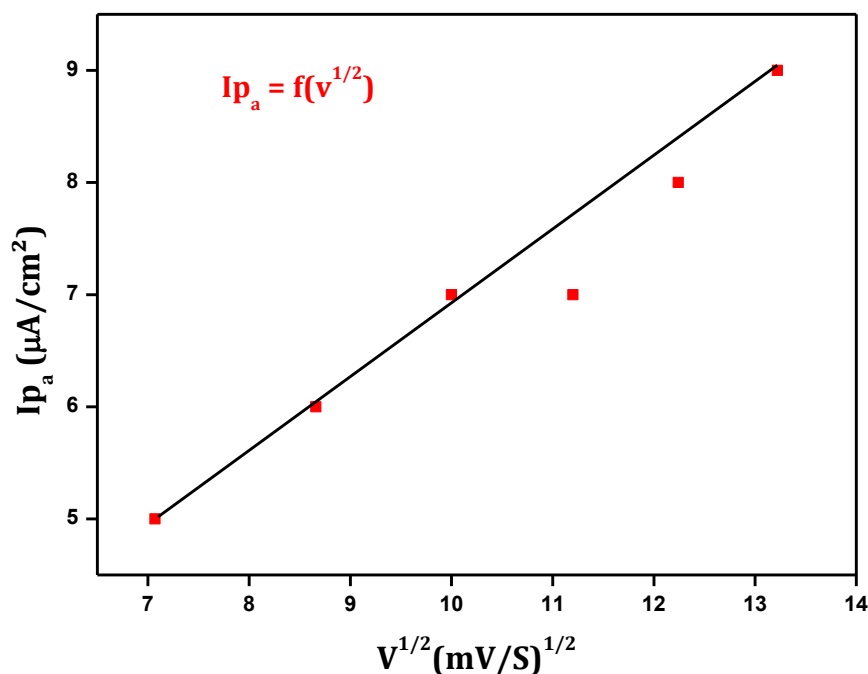


Figure III.9. Evolution des potentiels  $E_{p_a}$  et  $E_{1/2}$  des complexes  $CuL^{Cl}$  en fonction de la vitesse de balayage

### c) Effet de la vitesse de balayage sur les intensités des courants

Le courant de pic cathodique présente une croissance linéaire en fonction de la racine carrée des vitesses de balayage. Le rapport des courants d'anode et de cathode ( $I_{pa}/I_{pc}$ ) est aux environs de **0.4**. Ces observations indiquent que les réactions électrochimiques au niveau de l'interface électrode-électrolyte sont contrôlées par la diffusion des espèces électroactives. Comme illustré dans la **Figure III.10** ci-dessous.

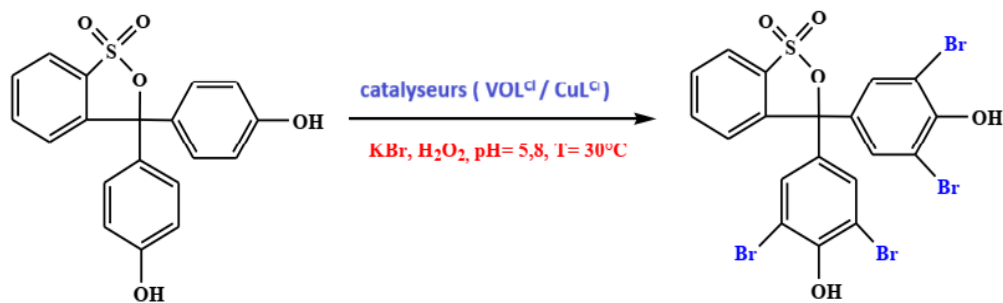


**Figure III.10.** Evolution du courant  $I_{p_c}$  du complexe  $\text{CuL}^{\text{Cl}}$  en fonction de la vitesse de balayage.

#### III.4. Performances catalytiques des complexes $\text{VOL}^{\text{Cl}}$ et $\text{CuL}^{\text{Cl}}$

Les algues marines contiennent des haloperoxydases de vanadium (**V-HPOs**), ces enzymes ont la capacité d'accélérer l'halogénéation oxydative des composés organiques en présence du peroxyde d'hydrogène, d'hydropéroxydes organiques ou d'oxygène moléculaire. Les enzymes naturelles, étant des protéines, ont des inconvénients majeurs comme leur dénaturation facile face aux variations environnementales, leur digestion par les protéases et le processus de préparation et purification qui est à la fois long et coûteux [7, 11].

Ainsi, de nombreux efforts ont été investis dans l'élaboration de nouveaux catalyseurs bioninspirés à base d'oxovanadium et de cuivre, qui sont stables, performants et respectueux de l'environnement. Par conséquent, l'étude de la conversion de substrats organiques en produits bromés appropriés, catalysée par les complexes de vanadium et de cuivre, constitue un secteur de recherche dynamique. Dans ce cadre, nous analysons la performance de nos complexes dans le processus de bromation oxydative du rouge de phénol comme étant un substrat organique. Cette réaction produit du bromophénol bleu, comme illustré par la **Figure III.11**.



*Figure III.11. Processus réactionnel de la bromation oxydante du rouge de phénol catalysée par des complexes d'oxovanadium et de cuivre*

### III.4.1. Choix des conditions expérimentales

Les conditions expérimentales employées sont celles élaborées par plusieurs auteurs [7,11]. Selon des recherches menées dans le domaine de la catalyse de bromation oxydante du rouge de phénol dans divers milieux, le mélange **DMF/H<sub>2</sub>O (2/23 : v/v)** a été choisis. Cette réaction a également été examinée dans des conditions physiologiques, en réglant le **pH** des systèmes analysés à **5,8** en présence du peroxyde d'hydrogène, **H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%**. Ce dernier est l'agent oxydant le plus captivant grâce à son abondance en oxygène actif, son coût raisonnable et son impact environnemental réduit. On peut citer deux motifs majeurs liés aux préoccupations écologiques concernant l'usage du peroxyde d'hydrogène. D'une part, le seul sous-produit issu de l'oxydation est **H<sub>2</sub>O**. En outre, aucune trace de bromure ne peut être créée lors de ces procédures d'oxydation. C'est pour cette raison que le peroxyde d'hydrogène **H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>** a été choisis comme agent oxydant « **propre** ».

### III.4.2. Étude préliminaire

Avant d'entamer les performances des catalyseurs **VOL<sup>Cl</sup>** et **CuL<sup>Cl</sup>**, nous avons examiné la faisabilité de la réaction sans l'intervention des catalyseurs. Un **test témoin** a été réalisé avec **30%** de peroxyde d'hydrogène pendant une heure **sans catalyseur**, mais aucune amélioration significative n'a été observée. De même, la réaction a été menée en présence des catalyseurs mais **sans oxydant** (dans des conditions aérobies), et aucun résultat notable n'a été obtenu.

Forts des résultats de la littérature, nous avons décidé d'entreprendre ce travail en optant pour les conditions opératoires suivantes :

- ❖ Solvant : mélange de de **2 ml** de **DMF** et de **23 ml** d'eau distillée **H<sub>2</sub>O**.
- ❖ Catalyseurs : **(VOL<sup>Cl</sup>) / (CuL<sup>Cl</sup>) = 1 μmol/L**.

- ❖ Oxydant chimique : **1 mol/L** d'eau oxygénée **H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 30%**.
- ❖ Rouge de phénol comme substrat : **10<sup>-4</sup> mol/L**.
- ❖ KBr : **0,4 mol/L**.
- ❖ Durée de la réaction : **1h** sous agitation à l'air libre.
- ❖ Température : **30 °C**.

### III.4.3. Solutions d'étude

#### III.4.3.1. Rouge de phénol

La concentration du rouge de phénol dans la réaction étudiée est de **10<sup>-4</sup> mol/L**, pour avoir cette concentration dans le mélange réactionnel, on prépare d'abord une solution mère du rouge de phénol à **10<sup>-3</sup> mol/L** et on effectue ensuite une dilution à **10 fois**. Pour cela, une masse du rouge de phénol de **0,0018 g** est dissoute dans **10 mL** d'un mélange de **H<sub>2</sub>O/DMF**. Une solution du rouge de phénol de couleur jaune et de concentration **10<sup>-4</sup> mol/L** est analysée par spectrophotométrie **UV-Vis**. Sur le spectre électronique on observe que ce substrat organique absorbe dans le visible à **443 nm**. De même on a préparé aussi une solution du bleu de bromophénol à concentration de **10<sup>-4</sup> mol/L** afin de repérer la bande d'absorption de ce composé sur le spectre électronique. Ce composé absorbe dans le visible à la longueur d'onde de **592 nm**

Figure III.12.

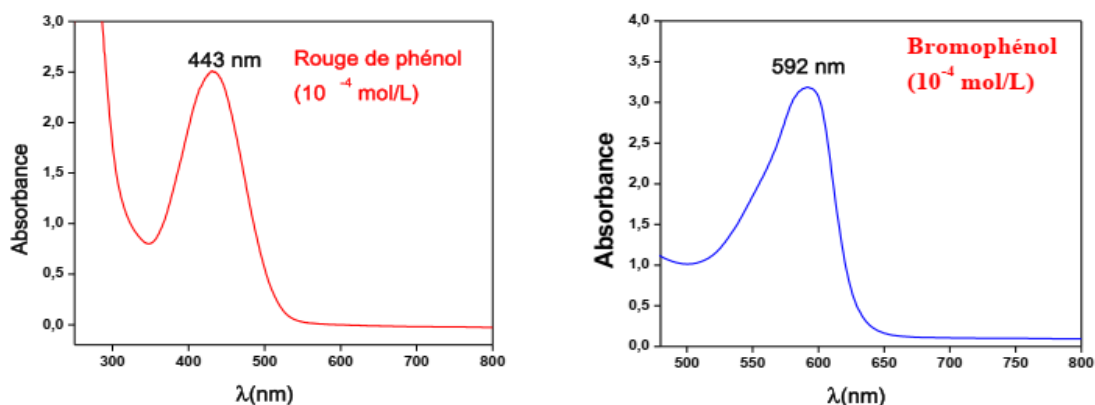


Figure III. 12. Spectres électroniques du rouge de phénol et du bleu de bromophénol dans **H<sub>2</sub>O/DMF**

### III.4.3.2. KBr

Le réactif, d'une concentration finale de **0,4 mol/L**, sera introduit directement sous forme de poudre dans le mélange réactionnel. Pour préparer une solution de **10 mL** à cette concentration, **0,476 g** du réactif sont nécessaires.

### III.4.3.3. Peroxyde d'hydrogène H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%

Quant à la concentration de l'oxydant, elle est de **1 mol/L**. on prend **1,02 µL** de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de la solution mère à **30%**, et on la verse directement dans le mélange réactionnel.

### III.4.3.4. Catalyseurs CuL<sup>Cl</sup> et VOL<sup>Cl</sup>

Différentes concentrations des catalyseurs seront préparées pour mener l'étude cinétique de la réaction de bromation oxydante du rouge de phénol. Pour cela on prépare une solution mère à **10<sup>-3</sup> mol/L** des catalyseurs de cuivre et d'oxovanadium séparément par dissolution de **0,0026 g** du complexe CuL<sup>Cl</sup> et/ou de VOL<sup>Cl</sup> dans **5 mL** de DMF, et on réalise ensuite des dilutions selon la concentration voulue **1, 2, 3 et 4 µmol/L**.

## III.4.4. Bromation oxydante du rouge de phénol par les catalyseurs VOL<sup>Cl</sup> et CuL<sup>Cl</sup>

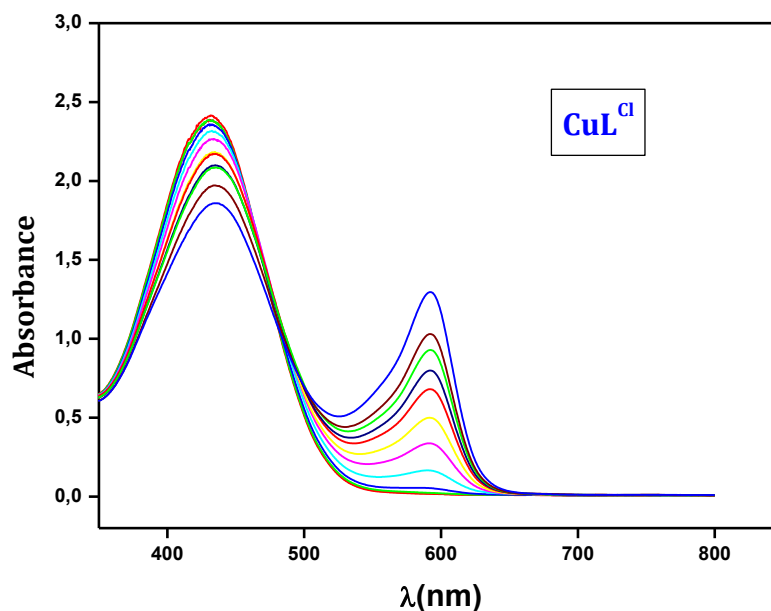
Dans une éprouvette de **10 mL**, on a mélangé **2 mL** d'un mélange H<sub>2</sub>O/DMF avec **1 mL** de solution de rouge de phénol, **1,02 mL** de peroxyde d'hydrogène (**30%**), **10 µL** de solution du catalyseur VOL<sup>Cl</sup> ou CuL<sup>Cl</sup> et **0,476 g** de KBr. On a stabilisé la concentration en ions H<sup>+</sup> en utilisant une solution tampon NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> à un pH de **5,8**. Ensuite, le volume total a été réglé à **10 mL**.

Les solutions de couleur jaune sont ensuite mises dans des béchers où elles sont maintenues sous agitation magnétique à une température contrôlée de **30°C**. Le passage du rouge de phénol au bleu de bromophénol suite à une bromation oxydante est observé par l'utilisation de la spectrophotométrie UV-Vis, en surveillant l'augmentation de l'absorbance à **593 nm**. Les variations spectrales ont été notées toutes les **5 minutes**, et les spectres électroniques enregistrés sont illustrés par la **Figure III.13**.

L'addition d'un catalyseur à base d'oxovanadium VOL<sup>Cl</sup> ou de cuivre CuL<sup>Cl</sup> dans le mélange réactionnel contenant du bromure, en présence d'un tampon phosphate et du rouge de phénol pour piéger le brome oxydé, entraîne une modification colorimétrique de la solution

allant du jaune au bleu. Selon la **Figure III.13**, nous constatons une baisse de l'absorbance du pic à **433 nm**, indiquant une disparition du rouge de phénol, combinée à une montée de l'absorbance à **592 nm**, spécifique du bleu de bromophénol produit en présence des catalyseurs considérés pendant une heure de réaction. La constatation de ces variations d'absorbance au fil du temps permet d'estimer l'efficacité des catalyseurs. Des mesures effectuées régulièrement montrent que le rouge de phénol s'estompe petit à petit, alors que le bleu de bromophénol s'accroît, ce qui signale nettement le bon progrès de la réaction de bromation oxydante.

Il est important de souligner que cette réaction est achevée après **8 heures** dans des conditions douces [12]. Ceci démontre non seulement la fiabilité du système de catalyse employé, mais aussi l'opportunité d'affiner les conditions de réaction afin d'obtenir des rendements importants tout en réduisant les durées de réaction. Ces résultats mettent en évidence le rôle crucial des catalyseurs d'oxovanadium et de cuivre dans les réactions de bromation.



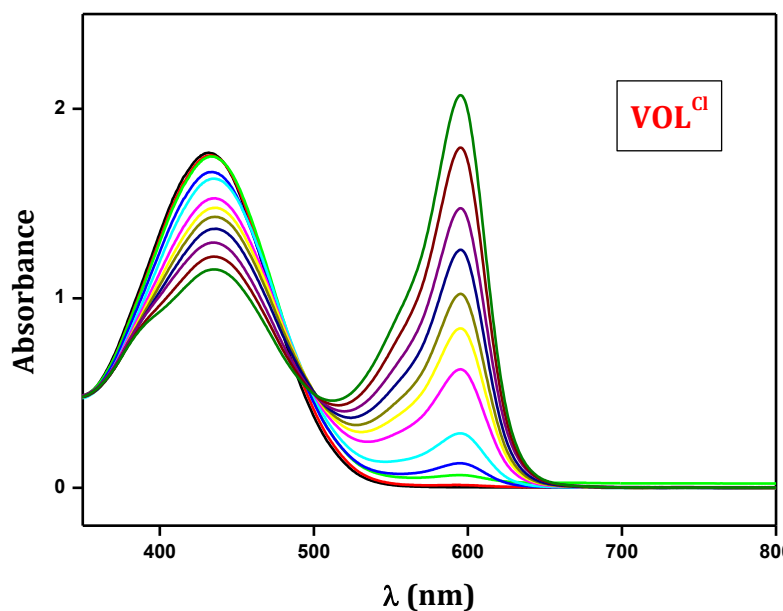
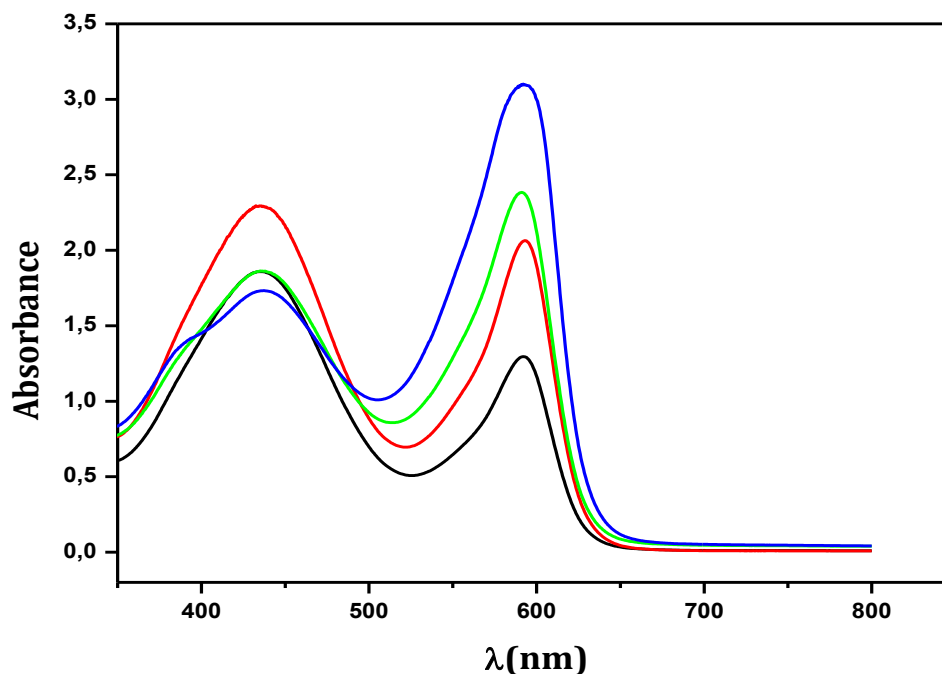


Figure III.13. Bromation oxydante du rouge de phénol ( $10^{-4}$  mol/L) catalysée par  $VOL^{Cl}$  et  $CuL^{Cl}$ .

### III.5. Étude cinétique de la bromation oxydante du rouge de phénol

Afin de réaliser l'étude cinétique de cette réaction, nous avons élaboré cinq concentrations distinctes du catalyseur  $CuL^{Cl}$ : 1, 2, 3 et 4  $\mu\text{mol/L}$ . Les solutions ont été disposées dans cinq cuvettes distinctes placées dans un bain-marie à température stable ( $30^{\circ}\text{C}$  durant 10 minutes). On a procédé à des mesures de variations spectrales toutes les dix minutes. Il est nécessaire de noter que l'augmentation de la concentration du catalyseur provoque une accélération de la transformation du rouge de phénol en bleu de bromophénol, comme l'illustre la **Figure III.14**. Concernant le complexe  $CuL^{Cl}$ . On a également constaté des résultats similaires avec le catalyseur  $VOL^{Cl}$ .

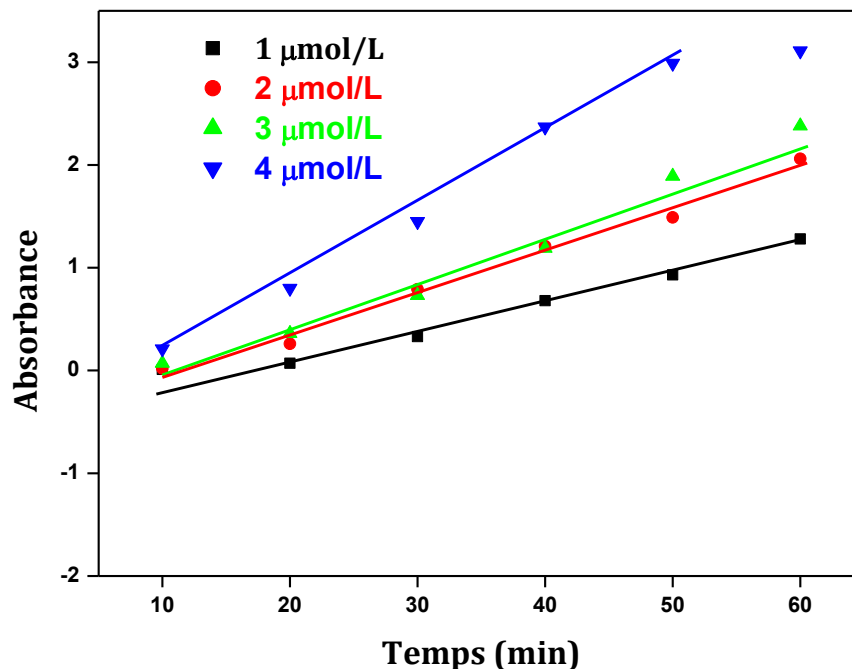


*Figure III.14. Effet de la concentration du catalyseur  $\text{CuL}^{\text{Cl}}$  sur la conversion du rouge de phénol à différentes concentrations*

Pour les différentes concentrations du catalyseur  $\text{CuL}^{\text{Cl}}$ , nous avons mesuré les absorbances du bleu de bromophénol en fonction du temps, les absorbances mesurées sont regroupés dans le **Tableau III.3** suivants. Et La **Figure III.15** illustre les résultats de ces mesures.

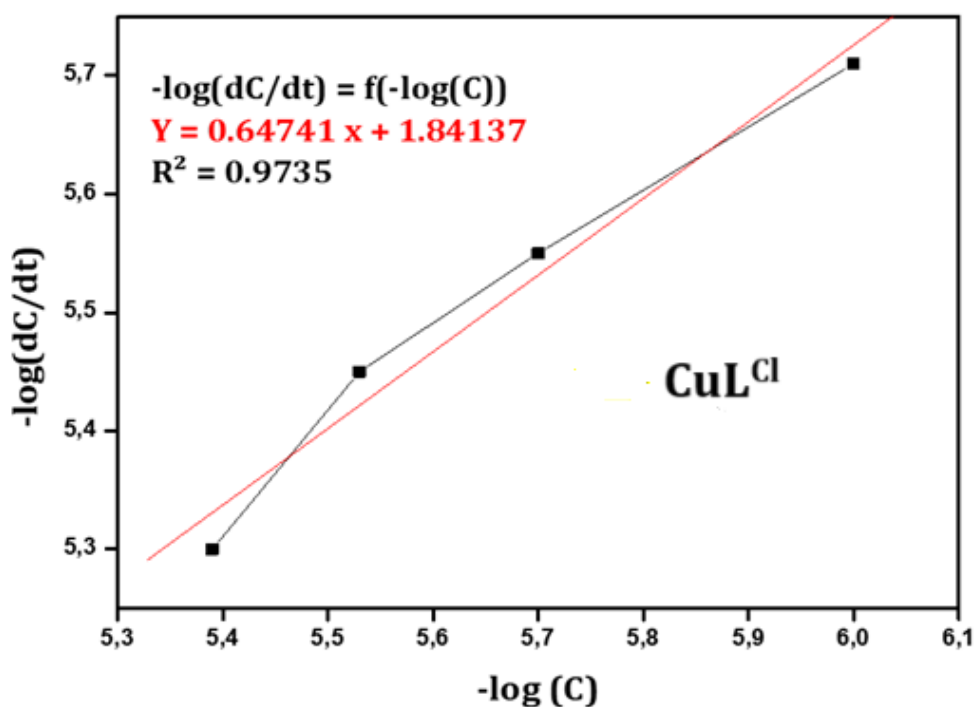
*Tableau III.3 : Absorbances mesurées pour le bleu de bromophénol en fonction du temps à différentes concentrations du catalyseur  $\text{CuL}^{\text{Cl}}$ .*

Catalyseurs	C / temps	10	20	30	40	50	60
$\text{CuL}^{\text{Cl}}$	1 $\mu\text{mol/L}$	0.01	0.07	0.33	0.68	0.93	1.28
	2 $\mu\text{mol/L}$	0.02	0.26	0.79	1.21	1.49	2.06
	3 $\mu\text{mol/L}$	0.07	0.36	0.73	1.19	1.89	2.38
	4 $\mu\text{mol/L}$	0.21	0.8	1.45	2.37	2.99	3.11
$\text{VOL}^{\text{Cl}}$	1 $\mu\text{mol/L}$	0.01	0.13	0.61	1	1.44	2.03
	2 $\mu\text{mol/L}$	0.12	0.45	0.89	1.35	1.80	2.35
	3 $\mu\text{mol/L}$	0.24	0.52	0.90	1.99	2.21	2.41
	4 $\mu\text{mol/L}$	0.08	0.26	0.51	0.87	1.32	1.83



*Figure III.15. Dépendance de l'absorbance mesurée en fonction du temps pour différentes concentrations du catalyseur  $\text{CuL}^{\text{Cl}}$*

Les courbes  $-\log(dC/dt) = f(-\log(C))$ , où C représente la concentration du catalyseur, sont dessinées et illustrées dans la **Figure III.16** suivantes, à partir des paramètres extraits des figures précédentes :



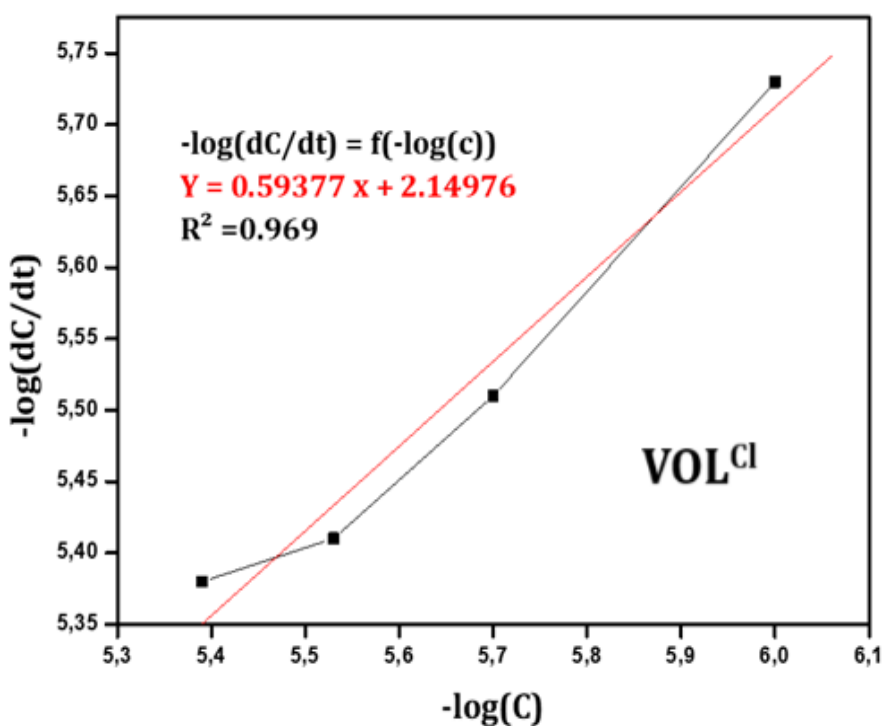


Figure III.16. Dépendance  $-\log(dC/dt)$  en fonction de  $(-\log(C))$  pour différentes concentrations du catalyseur  $CuL^{Cl}$  et  $VOL^{Cl}$  dans les mêmes conditions précédentes

### III.5.1. Évaluation de la constante de vitesse pour la réaction étudiée

La vitesse de la réaction de bromation oxydante est largement décrite dans la littérature [12], elle est donnée par l'équation (I) :

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

On déduit à partir de l'équation (I) :

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

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 :

$$-\log dC/dt = -x \log C_1 - b \quad (IV).$$

Avec :

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

**C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> et C<sub>3</sub>** : Concentrations du complexe- catalyseur ; du **KBr** et du rouge de phénol respectivement.

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

Par ailleurs, d'après à la loi de **Lambert-Beer**, l'absorbance est proportionnelle à la concentration :

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

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<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>**.

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

Lorsque nous traçons l'absorbance mesurée pour une concentration spécifique en fonction du temps, nous obtenons une courbe linéaire. Par conséquent, la vitesse de la réaction (**dA/dt**) peut être déterminée par la pente de cette ligne droite. En modifiant la concentration du complexe de cuivre dans le système réactionnel, nous pouvons obtenir une série de données **dA/dt**.

La constante de la vitesse de la réaction (**k**) peut être calculée à partir du tracé **-logdC/dt = -log C<sub>1</sub>**.

En 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 = 0.64741** est l'ordre du complexe de cuivre **CuL<sup>Cl</sup>** dans cette réaction et **b = 1.84137** est l'ordonnée à l'origine, pour le même complexe

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 [3], les concentrations **C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>** sont **0,4** et **10<sup>-4</sup> mol/L** respectivement

En se basant sur l'équation :  $\mathbf{b} = \log \mathbf{k} + \mathbf{y} \log \mathbf{C}_2 + \mathbf{z} \log \mathbf{C}_3$  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  $1.7 \cdot 10^6 \text{ (mol/L)}^{-2} \text{S}^{-1}$ .

Pour les catalyseurs  $\text{VOL}^{\text{Cl}}$  et  $\text{CuL}^{\text{Cl}}$ , qui sont générés de manière similaire, les courbes de l'étude cinétique nous permettent de déterminer les valeurs de la pente  $\mathbf{m}$ , de l'intercepte  $\mathbf{b}$  et de la constante de vitesse de réaction  $\mathbf{k}$  ont été rassemblées dans **Tableau III.4**.

**Tableau III.4.** Données cinétiques pour les catalyseurs au d'oxovanadium et de cuivre dans la réaction de bromation du rouge de phénol

Catalyseurs	a	b	k
$\text{VOL}^{\text{Cl}}$	0.59337	2.14975	$3.5 \cdot 10^6$
$\text{CuL}^{\text{Cl}}$	0.64741	1.84137	$1.7 \cdot 10^6$

Les catalyseurs de cuivre et d'oxovanadium testés sont considérés comme modèles fonctionnels des halepéroxydases à vanadate. La valeur de la constante de vitesse obtenu pour ces catalyseurs est similaire avec celle obtenue avec  $\text{Cao}$  et ces collaborateurs ( $\mathbf{k} = 4.06 \cdot 10^6 \text{ (mol/L)} \cdot \text{s}^{-1}$  [13], cette valeur est également plus élevée que celles observées avec d'autres catalyseurs à base d'oxovanadium rapporté dans la littérature [7, 11-12, 14]. Tous ces auteurs ont montré l'efficacité de modèles synthétiques d'halopéroxydases à vanadate avec des constantes de vitesse varient entre  $0.2 \text{ (mol/L)}^{-2} \text{s}^{-1}$  et  $1.3 \cdot 10^3 \text{ (mol/L)}^{-2} \text{s}^{-1}$

### III.4. Conclusion

Pour conclure ce chapitre, l'analyse des courbes électrochimiques, des complexes d'oxovanadium et de cuivre, menée à l'aide de la voltampérométrie cyclique sur une électrode en carbone vitreux, a démontré la présence de couples rédox quasi-réversibles. Cette méthode expérimentale a délivré des renseignements essentiels concernant la réactivité des complexes de bases de Schiff contenant les métaux de transition oxovanadium et cuivre.

Les variations de vitesse de balayage entraînent des fluctuations mineures dans les potentiels anodiques et cathodiques, ainsi que dans les différences de potentiel entre l'anode et la cathode. En dépit de ces variations, les mesures des courants anodiques et cathodiques demeurent différentes de l'unité pour tous les complexes analysés. Cela indique un

comportement quasi réversible, signalant une dynamique électrochimique stable malgré l'impact de la vitesse de balayage.

### III.5. Références bibliographiques

- [1] M. Sarigül, S.E. Kariper, P. Deveci, H. Atabey, D. Karakaş, M. Kurtoglu, *J. Mol. Struct.* **1149** (2017) 520. DOI : [10.1016/j.molstruc.2017.07.070](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.07.070).
- [2] R. Benramdane, F. Benghanem, A. Ourari, S. Keraghel, G. Bouet, *J. Coord. Chem.* **68** (20.15) 560. DOI : [10.1080/00958972.2014.1003761](https://doi.org/10.1080/00958972.2014.1003761).
- [3] 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. [https://doi.org/10.1016/S0164-1212\(00\)00107-2](https://doi.org/10.1016/S0164-1212(00)00107-2)
- [4] 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. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2015.01.013>
- [5] H. Temel, S. Pasa, Y.S. Ocak, I. Yilmaz, S. Demir, I. Ozdemir, *Synth. Met.*, **161** (2012) 2765. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2011.10.018>
- [7] Y. Wang, X. Lin, F. Bai, L. Sun, *J. Mol. Struct.*, **1149** (2017) 379. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.07.015>
- [8] J. Losada, I. del Peso, L. Beyer, *Inorg. Chim. Acta*, **321** (2001) 107. DOI : [10.1016/S0020-1693\(01\)00513-5](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(01)00513-5).
- [9] S. Bendia, W. Benabid, R. Bourzami, K. Ouari, *J. Mol. Struct*, **1281** (2023) 135131. DOI : [10.1016/j.molstruc.2023.135131](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.135131).
- [10] M. Puchonová, S. Matejová, V. Jorík, I. Šalitroš, E. Švorc, M. Mazúr, J. Moncol', D. Valigura, *Polyhedron*, **151** (2018) 152. DOI : [10.1016/j.poly.2018.04.050](https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.04.050)
- [11] C. Chen, Q. Sun, D.X. Ren, R. Zhang, F.Y. Bai, Y.H. Xing, Z. Shi, *Cryst Eng Comm*, **15** (2013) 5561. DOI: [10.1039/C3CE40259H](https://doi.org/10.1039/C3CE40259H).
- [12] X.D. Feng, X.X. Zhang, Z.N. Wang, J. Song, Y.H. Xing, F.Y. Bai, *N. J. Chem.* **40** (2016) 1222. <https://doi.org/10.1039/C5NJ02372A>.

- [13] R. C.R. Bottini, L. G. Fachini. G.B. Baptistella. D. Stingen. F. S. Santana, M. Briganti R. R. Ribeiro, J. F. Soares, E. L. S'a, G. G. Nunes, *Inorg. Chim Acta* **537** (2022) 120947. <https://doi.org/10.1016/j.ica>
- [14] Y-Z. Cao, H-Y. Zhao, F-Y. Bai, Y-H. Xing, D-M. Wei. S-Y. Niu, Z. Shi. *Inorg. Chim Acta* **368** (2011) 223. <https://Doi.10.1016/j.ica> .

**Conclusion générale**  
**Et perspectives**

La présente recherche a considérablement fait progresser notre compréhension des mécanismes de catalyse dans le processus de bromation oxydante du rouge de phénol. Elle a notamment permis d'éclaircir les liens structure/réactivité des complexes métalliques, en particulier ceux du vanadium et du cuivre. Ces avancées ont eu un impact significatif sur l'optimisation des procédés catalytiques dans ce domaine. Nous avons focalisé nos efforts sur la synthèse de deux complexes d'oxovanadium et de cuivre à partir d'un ligand base de Schiff tétradentate non symétriques contenant un pont Chlore. Le ligand et les complexes donnent des rendements molaires remarquables, allant jusqu'à **94%**, avec une pureté élevée.

Les composés synthétisés montrent une stabilité thermique remarquable, ayant des points de fusion qui dépassent les **270°C**. Ce caractère met en évidence la solidité du réseau moléculaire constitué par les ligands et les complexes en phase solide.

Les analyses spectroscopiques ont affirmé les structures proposées pour l'ensemble des ligands préparés. Plus précisément, **la RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C** a permis de confirmer la structure des ligands synthétisés.

L'étude du comportement redox des complexes métalliques par voltamétrie cyclique, axée sur le centre métallique, révèle que les processus redox des sites actifs sont mono-électroniques quasi-réversibles centrés à  $E_{1/2} = 547$  et  $-1010$  mV/ECS pour les complexes **VOL<sup>Cl</sup>** et **CuL<sup>Cl</sup>** respectivement. Les graphes  $I_p = f(V^{1/2})$  indiquent une relation linéaire, ce qui signifie que les processus redox des couples **VO<sup>IV</sup>/VO<sup>V</sup>** et **Cu<sup>I</sup> /Cu<sup>II</sup>** sont contrôlés par diffusion.

L'utilisation de complexes de cuivre et d'oxovanadium en tant que catalyseurs, lorsqu'ils sont en présence de **H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**, entraîne la création d'intermédiaires métal-peroxo. Ces derniers favorisent la bromation oxydative du rouge de phénol, conduisant à la production du bleu de bromophénol halogéné. Cette activité bromopéroxydase démontre que les complexes expérimentés imitent de manière efficace le mécanisme d'action des enzymes vanadium halopéroxydases V-HPOs.

## Perspectives envisagées

Comme perspectives à ce travail :

- Concevoir des ligands avec des ponts malléables afin de faciliter l'accès au site métallique et améliorer la réactivité, notamment vis-à-vis de l'oxygène moléculaire.
- Explorer la mise au point de catalyseurs hétérogènes à base de complexes de type base de Schiff.
- Étudier le potentiel des complexes comme capteurs électrochimiques sensibles et sélectifs, notamment pour la détection de polluants.
- Évaluer les activités biologiques des complexes, en particulier leurs propriétés antimicrobiennes et antifongiques.
- Investiguer les propriétés de luminescence des complexes, notamment en association avec des ions de terres rares, en vue d'applications dans les matériaux luminescents.

## Résumé

Nous avons synthétisé et caractérisé un nouveau ligand tétradentate non symétrique base de Schiff, ainsi que ses complexes d'oxovanadium et de cuivre respectifs, en utilisant diverses techniques spectrales telles que l'IR, l'UV-Vis et la RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ . L'étude des propriétés électrochimiques des composés préparés, réalisée par voltamétrie cyclique dans le DMF sur une électrode de carbone vitreux (CV) sous une atmosphère azotée, fournit des couples redox quasi-réversibles et mono-électroniques. Les complexes préparés miment l'activité catalytique des halopéroxydases à vanadates.

**Mots clés :** Bases de Schiff, Complexes, Voltamétrie cyclique, Catalyse mimétique, halopéroxydases à vanadates

## Abstract

We synthesized and characterized a new non-symmetrical tetradentate Schiff base ligand, along with its corresponding oxovanadium and copper complexes, using various spectroscopic techniques such as IR, UV-Vis, and  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR. The electrochemical properties of the prepared compounds were studied by cyclic voltammetry (CV) in DMF using a glassy carbon electrode under a nitrogen atmosphere, revealing quasi-reversible and single-electron redox couples. The synthesized complexes mimic the catalytic activity of vanadate-dependent haloperoxidases.

**Key words:** Schiff base, Complexes, Cyclic voltammetry, Biomimetic catalysis, Vanadate-dependent haloperoxidases

## ملخص

قمنا بتحضير وتوصيف مركبات جديدة من نوع قاعدة شيف رباعي السن وغير متماثلة، إلى جانب معقداتها المقابلة مع الأوكسوفاناديوم والنحاس، وذلك باستخدام تقنيات طيفية متعددة مثل الأشعة تحت الحمراء (IR)، و UV-Vis، والرنين المغناطيسي النووي للبروتون والكربون. تمت دراسة الخصائص الكهروكيميائية للمركبات المحضرة باستخدام تقنية الفولتامترية الدورية (CV) في مذيب DMF وعلى قطب من الكربون الزجاجي، تحت جو من النيتروجين، حيث أظهرت النتائج أزواج تأكسد واختزال شبه عكوسة وذات انتقال إلكتروني أحادي. تُظهر المعقدات المحضرة نشاطاً حفزياً يُحاكي نشاط إنزيمات الهالوبيروكسيداز المعتمدة على الفانادات

**الكلمات المفتاحية:** قاعدة شيف، معقدات، الفولتامترية الدورية، التحفيز البيوميمي، الهالوبيروكسيداز المعتمدة على الفانادات.