

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 de Génie de l'Environnement

Mémoire

Présenté pour obtenir

LE DIPLOME DE MASTER

FILIÈRE : Génie des Procédés

Spécialité : Génie des Procédés de l'Environnement

Par

- **KAOUAM Aicha**
- **BELFAR Asma**
- **BOUDJIR Rebh**

Intitulé

*Effet de l'oxygène moléculaire sur les propriétés redox des complexes de fer à
ligands di-azométhine*

Soutenu le : 14/06/2023.

Devant le Jury composé de :

<i>Nom & Prénom</i>	<i>Grade</i>	<i>Qualité</i>	<i>Etablissement</i>
<i>M^{me}.FAID Hayet</i>	<i>MCA</i>	<i>Président</i>	<i>Univ-BBA</i>
<i>M^{me}MERZOUGUI Moufida.</i>	<i>MCB</i>	<i>Encadreur</i>	<i>Univ-BBA</i>
<i>M.BAHAH Saleh</i>	<i>MCB</i>	<i>Examineur</i>	<i>Univ-BBA</i>

Année Universitaire 2022/2023



Remerciements

Nous tenons à remercier avant tout dieu tout puissant qui nous a donné la volonté, la force et la patience pour élaborer notre travail.

*Les travaux reportés dans ce mémoire ont été effectués au laboratoire d'électrochimie, d'Ingénierie Moléculaire et de Catalyse Redox **LEIMMCR**, de la Faculté de Technologie de l'Université Ferhat Abbas de Sétif. Alors, nous remercions le professeur **OUARI Kamel** directeur du laboratoire LEIMCR, pour son accueil.*

*Nous remercions particulièrement notre encadrante "**M^{me} Moufida MERZOUGUI**" pour son aide précieuse, ses conseils constructifs et ses orientations d'efforts pour la réalisation de ce travail.*

*Nos remerciements vont à **M^{me} Faïd H.** d'avoir fait l'honneur de présider ce jury.*

*Nous remercions le **M^rBAHAH S.** d'avoir accepté l'examen de ce travail.*

Nous remercions également tous les enseignants du département de Génie de l'Environnement.

Enfin, nous remercions aussi toutes les personnes qui nous ont apporté leurs aides pour l'accomplissement de ce modeste travail.

Dédicaces

*Je dédie ce modeste travail spécialement, à mes parents pour leur patience, leur amour,
leur soutien et leurs encouragements.*

A mon frère et mon héros : Lotfi et tout mes chers frères : Younes, Zino , Oussama.

A ma moitié et mon bon exemple dans la vie, ma sœur : Rahima et ma chère sœur Nadjima .

A ceux que j'aime beaucoup, qui m'ont toujours soutenue, et étaient toujours à mes côtés,

A mes meilleures amies : Noura et Salma pour leurs encouragements et leur motivation.

*Je termine avec les personnes qui j'ai partagé tous le travail, qui ont supportées mon humeur
au moment de stress, mes chers collègues et chères amies : Aïcha et Rebh.*

ASMA...





Dédicace



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



A **mon père**, mon exemple éternel, ma source de joie et de bonheur. Je tiens à honorer l'homme que tu es, grâce à toi papa j'ai appris le sens de la responsabilité, je te remercie pour tout le soutien et l'amour que tu ma porter depuis toujours.

Mes précieuses amies **Aicha, Romaisa, Mouna, Chaima et Asma**, je vous remercie pour votre soutien et vos encouragements.

Rebh



Dédicace

J'ai l'immense plaisir de dédier ce travail à :

Mes très chers et affectueux parents qui m'encouragent et me poussent toujours vers la réussite, que DIEU les garde et les protège.

À mes chers frères et mes chères sœurs.

Mes remerciements vont également à tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin durant tout mon parcours universitaire.

Aicha...



Liste des Abréviations

H₂L: Ligand basse de Schiff .

FeL: complexes de fer.

EDTA: éthylénediaminetétraacéto.

DRX: La Diffraction des Rayons X.

TBAHFP : tétrabutylammonium de Hexafluorophosphate.

TBHP : tért-butyle-hydroperoxyde.

DMSO : diméthylsulfoxyde.

IR : infrarouge.

UV-visible : ultraviolet-visible.

CCM : Chromatographie sur Couche Mince.

DMF: Diméthyleformamide

CH₂Cl₂ : Dichloromethane.

FeCl₃ : Chlorure de fer.

MHz : Méga Hertz.

ECS : électrode de calomel saturé.

ppm : Partie par million.

δ: Déplacement chimique.

T_f : Température de fusion.

Rdt : Rendement.

EtOH : Ethanol

T_{eb} : Température d'ébullition.

ER : Electrode de référence.

ET : Electrode de travail.

EA : Electrode auxiliaire.

CV : Carbone vitreux

RMN-¹³C : Résonance magnétique nucléaire du carbone 13

RMN-¹H : Résonance magnétique nucléaire du proton

Liste des figures

Chapitre I

<i>Figure I.1</i>	<i>Structure générale d'une base de Schiff.....</i>	3
<i>Figure I.2</i>	<i>Étapes de synthèse d'une base de Schiff.....</i>	4
<i>Figure I.3</i>	<i>Exemple d'une base de Schiff monodentate.....</i>	4
<i>Figure I.4</i>	<i>Exemple d'une base de Schiff bidentate.....</i>	5
<i>Figure I.5</i>	<i>Exemple d'une base de Schiff tridentate.....</i>	5
<i>Figure I.6</i>	<i>Exemple d'une base de Schiff tétradentate.....</i>	5
<i>Figure I.7</i>	<i>Exemple d'une base de Schiff pentadentate.....</i>	5
<i>Figure I.8</i>	<i>Complexe de fer utilisé comme catalyseur dans l'oxydation du cyclohexane.....</i>	11
<i>Figure I.9</i>	<i>Structures générales des complexes de fer non symétriques.....</i>	11
<i>Figure I.10</i>	<i>Structures des complexes de fer-base de Schiff étudiés par.....</i>	12
<i>Figure I.11</i>	<i>Structures globales des complexes de fer.....</i>	12
<i>Figure I.12</i>	<i>Voltamogramme cyclique du complexe dans le DMSO contenant 0,1 M TBAHFP.....</i>	13
<i>Figure I.13</i>	<i>représentation de la structure des complexes de fer étudiés par.....</i>	13
<i>Figure I.14</i>	<i>Structures mononucléaires des complexes de fer 1 et 2.....</i>	14
<i>Figure I.15</i>	<i>Voltamogramme cycliques du complexe 1 et 2 Dans DMSO contenant 0,1 M TBAHFP.....</i>	14

CHAPITRE II

<i>Figure II.1</i>	<i>Montage à reflux utilisé dans la synthèse du ligand et du complexe de fer FeL correspondant.....</i>	20
<i>Figure II.2</i>	<i>Conductimètre.....</i>	21
<i>Figure II.3</i>	<i>Analyse par chromatographie CCM.....</i>	21
<i>Figure II.4</i>	<i>Banc Köfler 7779 utilisé pour déterminer les températures de fusion.....</i>	22
<i>Figure II.5</i>	<i>Principe de la spectrophotométrie UV-Visible.....</i>	23
<i>Figure II.6</i>	<i>Effet sur le coefficient d'absorption.....</i>	24
<i>Figure II.7</i>	<i>Bandes d'absorption dans un spectre IR.....</i>	25

Figure II.8	<i>Dispositif expérimental de l'étude électrochimique.....</i>	26
Figure.II.9	<i>Cellule électrochimique.....</i>	27
Figure.II.10	<i>Allure générale de la courbe voltampérométrique et de ses grandeurs caractéristiques.....</i>	28
Figure.II.11	<i>Différentes allures des voltampérogrammes cycliques selon la rapidité du système.....</i>	30
Figure.II.12	<i>Montage de Voltampérométrie linéaire.....</i>	31
Figure.II.13	<i>Réaction de synthèse du ligand basse de Schiff H₂L.....</i>	31
Figure II.14	<i>Réaction de synthèse du complexe de Fer.....</i>	32
Figure II.15	<i>Spectres UV-visible du ligand base de schiff et du complexe de fer dans le DMF.....</i>	34
Figure II.16	<i>Spectres IR du ligand H₂L et du complexe fer FeL.....</i>	35
Figure II.17	<i>Spectre RMN ¹H du ligand H₂L dans CDCl₃ sur un Bruker 300 MHz.....</i>	38
Figure II.18	<i>Spectre RMN ¹³C du ligand H₂L dans CDCl₃ sur un Bruker 300 MHz.....</i>	39

Chapitre III

Figure III.1	<i>Voltampérogramme cyclique du LiClO₄ (10⁻¹M) /DMF, sous N₂ à 100 mV/s.....</i>	44
Figure III.2	<i>Voltamogramme cyclique du ligand H₂L dans LiClO₄ /DMF, sous N₂ à 100 mV/s.....</i>	45
Figure III.3	<i>Voltapérogramme cyclique du complexe de fer FeL dans LiClO₄ /DMF, sous N₂ à 100 mV/s.....</i>	46
Figure III.4	<i>Voltampérogrammes cycliques du complexe de fer FeL sous N₂ à différentes vitesses de balayage.....</i>	47
Figure III.5	<i>Evolution des potentiels E_c, ΔE et E_{1/2} du complexe fer en fonction des vitesses de balayages, sous N₂.....</i>	48
Figure III.6	<i>Evolution des courants cathodiques I_c du complexe de fer FeL en fonction des vitesses de balayage, sous N₂.....</i>	48
Figure III.7.	<i>Voltampérogrammes cycliques du complexe de fer sous O₂ à différentes vitesses de balayage.....</i>	49
Figure III.8.	<i>Voltampérogrammes cycliques du complexe de fer FeL sous N₂ et sous O₂ à vitesse de balayage 100mV/s.....</i>	50
Figure III.9	<i>Evolution des potentiels E_c, ΔE et E_{1/2} du complexe fer FeL en fonction des vitesses de balayages sous O₂.....</i>	51
Figure III.10	<i>Evolution des courants cathodiques I_{pc} des complexes de fer en fonction des vitesses de balayage, sous O₂.....</i>	51
Figure III.11	<i>Voltampérogrammes linéaires de FeL dans DMF/ LiClO₄, sous N₂; v = 20.....</i>	52

	<i>mV/s ; VC (diam 3 mm) à différentes vitesses de rotation.....</i>	
FigureIII.12	<i>Evolution des courants cathodiques I_{lim} du complexe de fer en fonction des $\omega^{1/2}$, sous N_2.....</i>	52
FigureIII.13	<i>Évolution des courants limites à 1000 tr/min.....</i>	53
FigureIII.14.	<i>Voltampérogrammes linéaire de FeL dans DMF/ LiClO₄, sous O₂; v = 20 mV/s ; VC (diam 3 mm) à différentes vitesses de rotation.....</i>	53
Figure III.15.	<i>Evolution des courants cathodiques I_{lim} du complexe de fer en fonction des $\omega^{1/2}$, sous O₂.....</i>	54

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1. Résultats d'études du complexe Fe(III)(Salen)Cl	12
--	-----------

Chapitre II

<i>Tableau II.1 : Caractéristiques physico-chimiques du ligand H₂L et du complexe FeL.....</i>	32
---	-----------

<i>Tableau II.2 Bandes d'absorption en UV-Vis des ligands H₂L et du complexe de fer</i>	34
---	-----------

Tableau II.3: Tableau II.3.Principales bandes de vibration en IR des ligands H₂L et complexe de fer FeL	36
---	-----------

Chapitre III

<i>Tableau III.1. Propriétés électrochimiques du complexe de fer FeL à différentes vitesses balayage.....</i>	47
--	-----------

<i>Tableau III.2. Propriétés électrochimiques du complexe de fer FeL à différentes vitesses balayage.....</i>	49
--	-----------

Tableau III.3. Valeurs des coefficients de diffusion sous N₂ et sous O₂	54
--	-----------

Tableau III.4. Valeurs des coefficients de diffusion et des épaisseurs des couches de diffusion pour FeL sous N₂ et sous O₂	55
---	-----------

Sommaire

Sommaire

Remerciements

Dédicaces

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale 1

Chapitre I. Aperçu bibliographique

I.1. Introduction 3

I.2. Généralités sur les bases de Schiff 3

I.2.1. Définition 3

I.2.2. Synthèse des bases de Schiff 3

I.2.3. Classification des bases de Schiff 4

I.2.3.1. Bases de Schiff monodentates 4

I.2.3.2. Bases de Schiff polydentates (ou chélatants) 4

I.2.4. Rôle des ligands bases de Schiff 6

I.2.5. Applications des bases de Schiff 6

I.2.6. Propriétés spectroscopiques des bases de Schiff 7

I.2.7. Propriétés complexantes des bases de Schiff 7

I.3. Complexes de fer base de Schiff 8

I.3.1. Généralités sur le fer 8

I.3.2. Propriétés chimiques de fer 8

I.3.3. Propriétés physiques de fer 9

I.3.4. Propriétés biologiques de fer 10

I.3.5 Complexes de fer en catalyse d'oxydation 10

I.3.6. Classification des complexes de fer 11

Sommaire

I.3.6.1. Complexes de fer non symétriques	11
I.3.6.1. Complexes de fer symétriques	12
I.4. Propriétés redox et géométrie des complexes de fer base de Schiff tétradentates	14
I.5. Conclusion	15
Références bibliographiques	16

Chapitre II. Techniques expérimentales, synthèse et caractérisation

II.1. Introduction	19
II.2. Réactifs et produits utilisés	19
II.3. Matériels et méthodes	20
II.3.1. Dispositif de synthèse (montage à reflux)	20
II.3.2. Techniques physico-chimiques et spectroscopiques	21
II.3.2.1. Mesure conductivité	21
II.3.2.2. Chromatographie sur couche mince CCM	21
II.3.2.3. Température de fusion	22
II.3.2.4. Spectrophotométrie UV-Visible	22
II.3.2.5. Spectroscopie infrarouge (I.R)	24
II.3.2.6. Spectroscopie RMN	25
II.3.4. Méthodes électrochimiques	26
II.3.4.1. Cellule électrochimique	27
II.3.4.2. Voltampérométrie cyclique	27
II.3.4.3. Voltampérométrie linéaire sur électrode à disque tournant	30
II.4. Synthèse du ligand et du complexe de fer	31
II.4.1. Synthèse du ligand base de Schiff H ₂ L	31
II.4.2. Synthèse du complexe de fer FeL	31
II.5. Propriétés physico-chimiques du ligand H ₂ L et du complexe fer FeL	32
II.6. Caractérisation des composés préparés	33
II.6.1. Analyse par chromatographie sur couche mince CCM	33

Sommaire

II.6.2. Analyse spectroscopique	33
II.6.2.1. Analyse par UV-vis	33
II.6.2.1. Analyse par IR	34
II.6.2.1. Analyse par RMN	36
II.7. Conclusion	40
Références bibliographiques	41

Chapitre III. Propriétés redox et effet électrocatalytique

III.1. Introduction	43
III.2. Conditions générales	43
III.3. Étude par voltamétrie cyclique	43
III.3.1. Comportement électrochimique de l'électrolyte support	44
III.3.2. Comportement électrochimique du ligand H2L	45
III.3.3. Comportement électrochimique du complexe de fer FeL	45
III.3.3.1. Sous N2	45
a. Effet de la vitesse de balayage sur les potentiels des pics	47
b. Effet de la vitesse de balayage sur les intensités de courant	48
III.3.3.2. Sous O2	49
a. Discussion de l'interaction de Fe avec O2	49
Effet de la vitesse de balayage sur les potentiels des pics	50
Effet de la vitesse de balayage sur les intensités de courant	51
III.4. Voltampérométrie linéaire	51
III.4.1. Sous N2	52
III.4.2. Sous O2	53
III.4.3. Détermination du coefficient de diffusion	54
III.4.4. Epaisseur de la couche de diffusion	54
III.5. Conclusion	55
Références bibliographiques	57

Sommaire

Conclusion générale 58

Résumé

Introduction générale



Introduction générale

L'importance des complexes de métaux de transition de bases de Schiff a été reconnue dans le domaine de la chimie bio inorganique, de la chimie supramoléculaire, des applications biologiques ^[1]et thérapeutiques^[2]y compris antibactériennes, antifongiques, anticancéreuses, antioxydants, anti-inflammatoires, antipaludiques, antivirale et des sciences de matériaux^[3].

Les complexes de fer issues de ligands bases de Schiff fournissent des composés liés aux transporteurs naturels et synthétiques d'oxygène moléculaire ^[4], génèrent également des composés qui agissent comme prometteurs en tant que catalyseurs stéréospécifiques actifs dans les réactions de réduction, d'oxydation, d'hydrolyse et de transformation en chimie inorganique et organique.

Les bases de Schiff tétradentés avec des atomes donneurs de N_2O_2 sont bien connues pour se coordonner avec divers ions métalliques et ont suscité beaucoup d'intérêt ces dernières années^[5].

Dans ce travail, nous étudions la synthèse, la caractérisation spectroscopique et l'étude du comportement électrochimique d'un complexe de fer **FeL** issue d'un ligand base de Schiff symétrique de type N_2O_2 . Le manuscrit est décrit en trois chapitres :

Après une introduction générale, le premier chapitre présent un aperçu bibliographique sur les ligands base de Schiff, et leurs complexes de fer **FeL**.

Le deuxième chapitre est consacré, dans un premier temps, à la description des différentes méthodes et techniques expérimentales utilisées dans ce travail et à la synthèse et la caractérisation spectroscopique des composés synthétisés dans un deuxième temps.

Le troisième chapitre porte sur l'étude du comportement électrochimique, des composés préparés, sous atmosphère inerte ainsi sous oxygène moléculaire afin d'investir l'effet de ce dernier sur les propriétés redox du centre actif présentant dans la structure du complexe de fer étudié. Ce travail est clôturé par une conclusion générale.

Références bibliographiques

- [1] B. Naureen, G.A. Miana, K. Shahid, M. Asghar, S. Tanveer. A. Sarwar, *J. Mol. Struct.*, 1231(2021) 129946.
- [2] S.S. Ahmed, S.M. Rahatul Alam, *J. Coord. Chem.*, 73(2020) 3109.
- [3] W. Al Zoubi, *J. Org. Chem.* 3 (2013) 73.
- [4] K. Kar, D. Ghosh, B. Kabi, A. Chandra, *Polyhedron*, **222** (2022) 115890.
- [5] P. Ejidique. A. Ajibade, *J. Mol.*, 20 (2015) 9788.

Chapitre 1
Aperçu bibliographique



CHAPITRE I : APPROCHE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1.Introduction

Les bases de Schiff, nommé d'après Hugo Schiff en **1864** ^[1].Elles sont des ligands largement exploités en chimie médicale et en chimie de coordination, et cela revient à la simplicité de leurs préparations, la diversité de leur application par le biais de la stabilité relative de leurs complexes avec la majorité des métaux de transition.

Les ligands bases de Schiff présentent des intérêts potentiels très variées pour un grand nombre de domaines interdisciplinaires dans le domaine biologique, médicinal, pharmaceutique, catalytique, magnétique ainsi que dans le domaine industriel ^[2].

I.2.Généralités sur les bases de Schiff

I.2.1. Définition

Dans cette définition, 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 primaire et conduit une molécule comportant une fonction imine (C=N) avec l'atome d'azote lié à un groupe aryle ou alkyle ^[3].

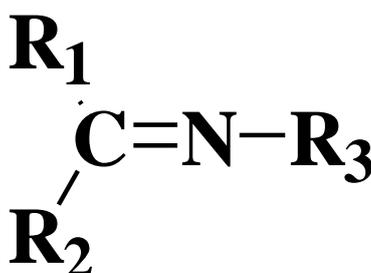


Figure I.1. Structure générale d'une base de Schiff

I.2.2.Synthèse des bases de Schiff

Les premières synthèses de ce type de composés ont été réalisées en **1864** par Hugo Schiff ^[4].

Le mécanisme réactionnel de base de Schiff est résumé en deux étape : La première c'est l'attaque nucléophile de l'atome d'azote de l'amine sur le carbone de carbonyle, qui conduit à un intermédiaire instable dont un atome de carbone est porteur de deux fonctions

électro-attractrices (la fonction alcool et la fonction amine). La deuxième étape c'est la déshydratation d'intermédiaire et la formation de fonctions $C=N$ ^[5].

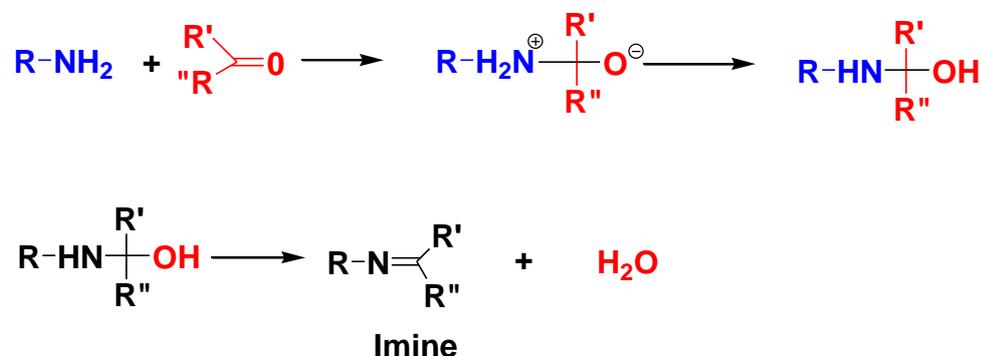


Figure I.2 : Étapes de synthèse d'une base de Schiff.

I.2.3. Classification des bases de Schiff

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

I.2.3.1. Base de Schiff monodentate

Des ligands qui possèdent un seul de fixation à l'atome métallique ; ils cèdent au métal centrale un doublet non liant avec création d'une liaison, exemples : amine (NH_3) aqua (H_2O), carbonyle (CO), ligand soufrés (RSH , RS^-) ^[6].

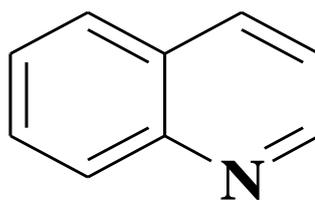


Figure I.3. Exemple d'une base de Schiff monodentate

I.2.3.2. Base de Schiff polydentes (ou chélatants)

Des ligands qui possèdent plusieurs sites de fixation à l'atome métallique ; Ils peuvent donner naissance à un chélate, un complexe ou le ligand forme un cycle qui comprend l'atome métallique, exemples : éthylènediaminetétraacéto (EDTA, hexadentate),

Base de Schiff bidentate : Ces les ligands peuvent former deux liaisons avec le centre métallique. ^[7] Ils présentent dans leurs structures deux sites de coordinations.

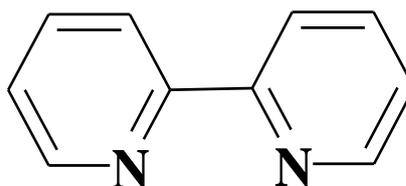


Figure I.4. Exemple d'une base de Schiff bidentate

Base de Schiff tridentate : forme trois liaisons avec le centre métallique).

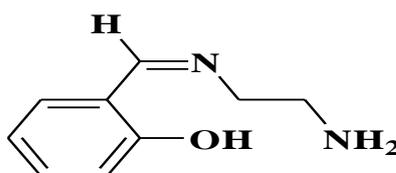


Figure I.5. Exemple d'une base de Schiff tridentate

Base de Schiff tétradentate : les ligands tétradentates sont les plus étudiés dans la littérature, ils peuvent former quatre liaisons avec le centre métallique.

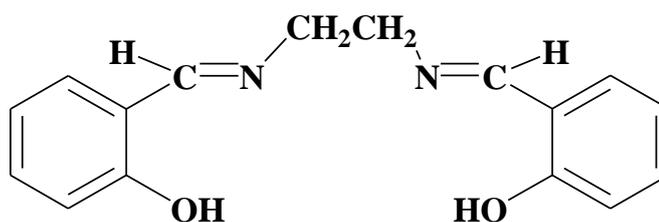


Figure I.6. Exemple d'une base de Schiff tétradentate

Base de Schiff polydentate : les ligands tétradentates plusieurs sites de coordination, ils peuvent être penta, hexa, hepta, ..., etc dentâtes.

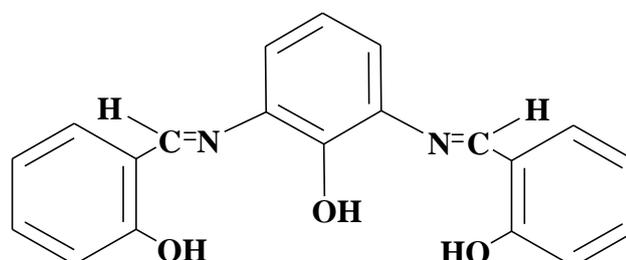


Figure I.7. Exemple d'une base de Schiff pentadentate^[8]

I.2.4. Rôle des ligands bases de Schiff

Les ligands base de Schiff peuvent des rôles très importants dans différents domaines, ils peuvent :

- Maintenir le métal sous une forme soluble.
- Stabiliser l'élément de transition au sein d'un complexe en évitant la précipitation du métal.
- Influencer la sélectivité de réaction, l'interprétation de cette influence des ligands sur la réaction catalytique fait appel à plusieurs concepts :
 - Pouvoir σ -donneur- π -accepteur
 - Pouvoir π accepteur
 - Effet trans, effet inductif, effet stérique
 - Densité électronique sur le métal.^[9]

I.2.5. Application des bases de Schiff

Le champ d'application des bases de Schiff est extrêmement vaste et touche l'ensemble des aspects de la vie de tous les jours à savoir, la chimie, l'industrie pharmaceutique, la médecine ainsi que la biologie. Ces applications ne sont pas limitées à l'échelle de laboratoire, mais elles ont été extrapolées à l'échelle industrielle.

En biologie, de nombreux travaux récemment réalisés sur les bases de Schiff ont mis en exergue pour ces systèmes, d'excellentes propriétés antifongiques, antibactériennes, antipaludiques, antiprolifératives, anti-inflammatoires, anticancéreuse, cytotoxique, antivirales et antipyrétiques^[10, 11]. Il convient de noter que la chélation des métaux peut améliorer d'une façon intensive le comportement bioactif des ligands bases de Schiff.

Dans le domaine de la synthèse chimique, elles sont souvent employées comme intermédiaires réactionnels et leurs complexes métalliques comme catalyseurs dans plusieurs types de réactions telles que les réactions d'oxydation, de réduction et d'hydrolyse^[12].

Dans la chimie analytique, les bases de Schiff servent à travers les titrages et précipitations, à séparer certains ions métalliques présents dans un mélange^[13].

Dans l'inhibition de la corrosion, ces systèmes ont fait l'objet de nombreuses études et acquièrent actuellement une importance primordiale, tant sur le plan de la recherche que sur le plan industriel.

Dans le domaine de la technologie pharmacologie, les bases de Schiff agissant comme agents antibactériens, antifongiques, antitumeurs, en effet les bases de Schiff dérivées d'acides aminés et de leurs complexes ^[14].

I.2.6. Propriétés spectroscopiques des bases de Schiff

Les bases de Schiff sont facilement caractérisées par infrarouge, par la fréquence de vibration du groupe azométhine (C=N) comprise entre **1600 –1680 cm⁻¹** selon la nature des différents substituons sur les atomes du carbone et d'azote.

Cette propriété fait de la spectroscopie infrarouge une technique de choix pour l'identification de ce groupement.

La coordination avec les ions métalliques conduit souvent à un léger déplacement de la bande C=N allant de **10 à 15 cm⁻¹** vers les basses fréquences par rapport à l'état libre.

La fréquence de vibration du groupe (C-O) est aussi importante dans la caractérisation des bases de Schiff contenant un atome d'oxygène. A l'état libre du ligand cette bande se situe dans l'intervalle **1235-1350 cm⁻¹**.

Elle pourrait également subir un faible déplacement suite à une réaction de complexation. La fréquence d'élongation du groupement phénolique (O-H) présente dans les bases de Schiff dérivées des salicylaldéhyde, apparait souvent aux alentours de **3400 cm⁻¹**.

L'UV-visible des composés contenant un chromophore non-conjugué sont caractérisés par des spectres de transition de type **n-π *** dans l'intervalle **235 –400 nm**. ^[15]

La RMN du proton **H¹** est aussi un moyen puissant pour l'élucidation des caractéristiques structurales des bases de Schiff en solution ^[16].

I.2.7. Propriétés complexantes des bases de Schiff

Les propriétés complexantes des bases de Schiff sont intimement liées à leurs structures, leur stabilité ainsi qu'à leur caractère basique ou acide. De nombreux travaux et ouvrages ont illustré le pouvoir complexant des bases de Schiff vis-à-vis de toutes sortes de cations métalliques, aussi bien en solution qu'à l'état solide. Il est à noter que la valence de l'ion métallique fixe le nombre de sites de coordination nécessaires pour former un complexe stable. Ce nombre est en général supérieur à la valence normale du cation métallique ^[17]. Les premières synthèses des complexes ont été tout d'abord issu des bases de Schiff bidentées de type aniline salicylidène, avec différents ions métalliques tels que le nickel(II), cuivre(II), fer(III)... L'ensemble de ces études ont mis en relief un certain nombre de résultats

concernant le mode de coordination de ces systèmes ainsi que leurs géométries^[18]. Au cours des dernières années, le développement de cette chimie de coordination s'est orienté vers la synthèse et la caractérisation de ce type de complexes.

I.3. Complexes de fer base de Schiff

I.3.1. Généralité sur le fer

Le fer est l'élément chimique de symbole **Fe**. L'isotope le plus abondant a une masse atomique (**A= 56**), son numéro atomique (**Z=26**) et sa configuration électronique : **[Ar] 3d⁶, 4s²**. C'est un métal très ductile qui se trouve toujours dans la nature sous forme de composé chimique ou d'alliage dans les météorites.

Il joue un rôle majeur en tant qu'oligoélément. Les degrés d'oxydation du fer varient de **+1** à **+8**, mais les plus courants sont le fer (**II**) et le fer (**III**). Le fer (**III**) qui possède une énergie d'ionisation égale à **30,64eV** est plus stable que le fer (**II**) d'énergie d'ionisation égale à **16,18 eV**.

I.3.2. Propriétés chimiques du fer

Le fer est le quatrième élément, le plus abondant dans la croûte terrestre, parmi les métaux (fer, zinc, cuivre, manganèse, cobalt, nickel, tungstène et molybdène), de numéro atomique **26** ayant une relevance biologique^[19]. C'est le plus important des métaux dans le métabolisme cellulaire. Cette prédominance peut être expliquée par la grande réactivité chimique de cet élément dans les systèmes biologiques, incorporé dans les protéines.

Le fer joue principalement le rôle de biocatalyseur ou de donneur d'électrons^[20]. Les propriétés d'oxydo-réduction du fer lui permettent d'exister sous différents degrés d'oxydation ; **Fe²⁺** (ferreux) et **Fe³⁺** (ferrique), respectivement comme donneur et accepteur d'électrons^[21]. En dépit de son abondance, sa biodisponibilité est relativement faible dans les conditions d'aérobiose. En effet, en présence d'oxygène, à **pH** neutre, les ions ferreux sont rapidement oxydés en ions ferriques, qui précipitent sous forme d'oxy-hydroxydes polymériques insolubles^[22]. La solubilité de cet hydroxyde ferrique est relativement basse, la biodisponibilité du fer est donc limitée par la haute insolubilité du **Fe³⁺** à **pH** physiologique^[23]. Les ions ferriques forment souvent des complexes octaédriques avec une panoplie de ligands^[24]. En conditions physiologiques, le fer existe dans un des deux états redox facilement convertible, sa forme réduite ferreuse ou sa forme oxydée ferrique.

Le fort potentiel redox du couple $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ ($E^\circ = +0,77 \text{ V/ESH}$) est une propriété qui explique pourquoi le fer est le co-facteur le plus fréquemment incorporé dans des complexes protéiques pour catalyser des réactions d'oxydo-réduction (transferts d'électrons, hydroxylations...). Une autre caractéristique importante du fer est sa forte affinité pour l'oxygène, ce qui lui permet de jouer un rôle physiologique important pour véhiculer de l'oxygène dans les tissus (fixation de l'oxygène par l'hémoglobine chez les animaux) et le rend très réactif avec beaucoup de molécules organiques (protéines et acides nucléiques) ^[25].

1.3.3. Propriétés physiques du fer

C'est un métal qui, en fonction de la température, présente un évident polymorphisme métallique, L'allotropie distingue :

Dans les conditions normales de température et de pression, c'est-à-dire aux basses températures ou « à basse température », un solide cristallin de structure cubique centré (fer α , structure appelée ferrite dans l'acier). Le fer α est fortement ferromagnétique : les moments magnétiques des atomes s'alignent sous l'influence d'un champ magnétique extérieur et conservent leur nouvelle orientation après la disparition de ce champ. Sa température de curie est de **770 °C**. Sa capacité calorifique est de **0,5 KJ-Kg⁻¹. °C**. À température ambiante, il a une dureté entre **4** et **5** sur l'échelle de Mohs, sa par un chaleur de sublimation atomique équivalent à **99,6Kcal/atome-gramme** à température ambiante (**298K**).

Le β bêta est une structure cubique face centrée obtenue au-dessus du point de curie, vers **770 °C** ou **1 042K**. le ferromagnétisme du fer α disparaît sans réarrangement atomique ; Dès les hautes températures à pression ambiante, à partir de **912 °C**, le fer α devient un fer cubique à face centrées (fer γ , structure appelée ou austénite dans l'acier), la transformation implique une variation d'énergie interne d'environ **0,22 Kcal /atome-gramme** à **1 184 K**. Le fer γ est paramagnétique ;

Au-delà de **1 394 °C** ou **1 665 K**, il redevient un minéral de maille cubique centré (fer δ) ; cette transformation implique une variation d'énergie interne d'environ **0,27 kcal/atome-gramme** ;

La transformation en fer ϵ (structure hexagonale compacte) se produit à température ambiante à **130 kilo bars**

Le corps pur fond à **1 538 °C** avec une chaleur latente de fusion qui est de l'ordre de **3,7 kcal / atome-gramme**. L'ébullition du fer, caractérisée par une chaleur latente

d'ébullition de l'ordre de **84,18kcal /atome-gramme** apparait vers **2 860 °C**, en pratique pour un corps simple plus ou moins impur entre **2 750 °C** et **3 000 °C**.^[26]

I.3.4. Propriétés biologiques du fer

Le fer est indispensable pratiquement pour tous les organismes vivants (sauf les bactéries lactiques qui utilisent le cobalt et le manganèse)^[27]. En outre, le fer est un constituant essentiel des enzymes, crucial pour de nombreux processus biologiques tels que la photosynthèse, la respiration, le transfert d'électrons, le transport, le métabolisme de l'oxygène, la régulation génétique et la biosynthèse d'acides nucléiques (Braun, **1997** ; Andrews et al, **2003**)^[28]. Il intervient aussi dans les réactions biochimiques de la vie cellulaire. Il est utilisé pour transporter l'oxygène dans les globules rouges^[29].

I.3.5. Complexes de fer en catalyse d'oxydation

Les complexes fer(III) base de Schiff, dérivés de l'aldéhyde salicylique et des polyamines, sont connus pour leurs propriétés catalytiques. Le fer est le métal le plus abondant présent sur les sites actifs d'un grand nombre de métalloenzymes. La synthèse, la conception et la caractérisation de complexes de fer bases de Schiff jouent un rôle important dans la chimie de coordination du fait de leur importance en tant que structure mimant le fer contenu dans les enzymes comme catalyseur d'oxydation. Certains complexes de fer(III) mononucléaires ont été préparés pour explorer leur activité de di-oxygénase.

En particulier, les oxygénases de fer non-hémique sont devenues des cibles attrayantes pour lesquelles d'importants efforts de recherche, vers la synthèse d'analogues à petites molécules de leurs sites actifs, sont fournis. Le fer joue un rôle unique dans les systèmes biologiques, les enzymes contenant du fer sont d'une importance cruciale dans les réactions de transfert d'électrons et dans l'activation et le transport de petites molécules, tels que l'oxygène moléculaire

Dans le but de reproduire l'activité catalytique des enzymes, Salomao et coll^[30] en **2007** ont synthétisés un complexe de fer bases de Schiff tétradentate symétrique de type **NNOO**, préparé à partir d'une base de Schiff et du chlorure de fer hexa hydraté dans l'éthanol au reflux pendant **2 h**, la structure générale du complexe est représentée ci-dessous :

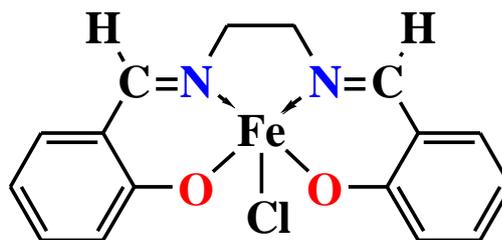


Figure I.8. Complexe de fer utilisé comme catalyseur dans l'oxydation du cyclohexane [30].

L'activité catalytique du complexe a été étudiée dans la réaction d'oxydation du cyclohexane en présence du tert-butyle-hydro peroxyde dans l'acétonitrile pour deux temps de réaction, pendant **2 h** et **24 h**, les résultats obtenus sont montrés comme suivant :

Tableau I.1. Résultats d'études du complexe **Fe(III)(Salen)Cl**

Catalyseur	Temps (h)	Cyclohexanol (%)	Cyclohexanone (%)
Fe(III)(Salen)Cl	2	4,2	6,0
Fe(III)(Salen)Cl	24	5,4	4,8

I.3.6. Classification des complexes de fer

I.3.6.1. Complexes de fer non symétriques

En **2013**, Nagajothi et coll^[31]. ont synthétisé trois complexes de fer(III) dérivés de ligands base de Schiff, obtenu par condensation de l'o-phénylènediamine, l'aldéhyde salicylique et l'isatine /2-hydroxy naphthaldéhyde / acétylacétone dans le méthanol à **70 °C**. La structure générale des trois complexes est représentée dans la figure **I.10**.

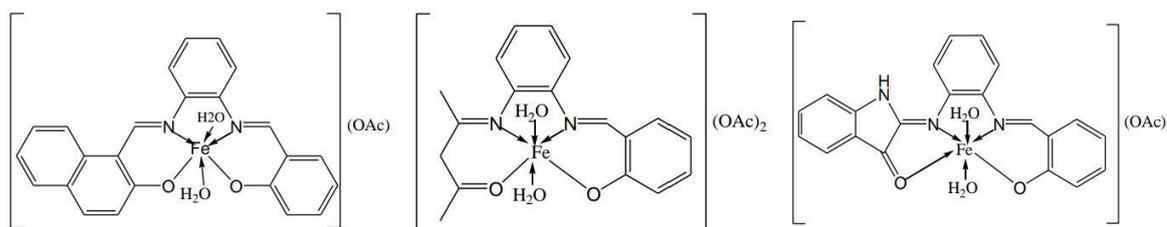


Figure I.9. Structures générales des complexes de fer non symétriques [31].

Les complexes étudiés ont été testés contre les bactéries *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* et des champignons, ces derniers confirment qu'ils sont de bons agents antibactériens et antifongiques.

I.4.2. Complexes de fer symétriques

Des nouveaux complexes base de Schiff de fer, préparés à partir de trois ligands ($L_1 = N, N'$ -bis (2-hydroxy-1-naphtaldéhyde)-1, 2-phénylène-diamine ; $L_2 = N, N'$ -bis (salicylidène)-1,2-phénylène-diamine ; $L_3 = N, N'$ -bis (5-Cl-salicylidène)-1,2-phénylène-diamine) ont été initiés par Nabei et coll^[32]. La diffraction **RX** pour ces derniers a révélé une structure dinucléaire pour le complexe FeL_1 et mononucléaire pour les deux autres complexes. La **figure I.11**. suivante illustre les structures des monocristaux étudiées par **DRX**.

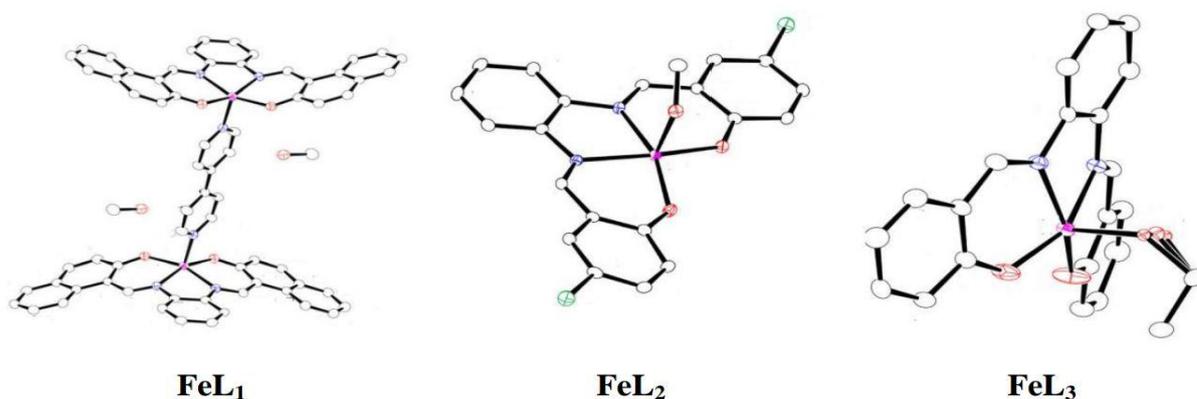


Figure I.10. Structures des complexes de fer-base de Schiff étudiés par [33]

Deux ligands bases de Schiff ont été préparés par la condensation de la 2-hydroxy-1-naphtaldéhyde avec l'*o*-phénylène-diamine ou l'éthylène-diamine dans un rapport molaire de **2:1** dans le méthanol par Bhattacharjee et coll^[33]. avec des rendements de **78** et **73** % respectivement. Les auteurs ont procédé à la métallation des bases de Schiff par les sels de fer avec des rendements molaires de l'ordre de **67** et **62** %. La structure globale des deux complexes est donnée dans la figure **I.12**ci-après.

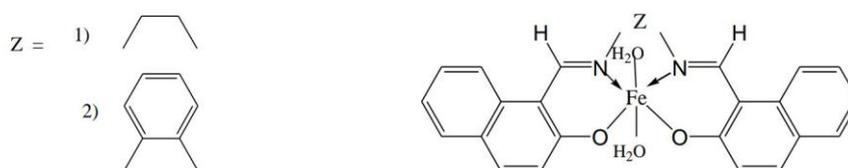


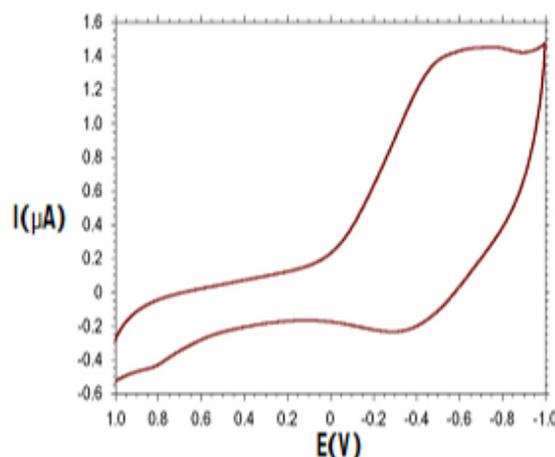
Figure I.11. Structures globales des complexes de fer.

Le comportement électrochimique des complexes (**1** et **2**) ont été suivis par voltamètre cyclique dans une solution d'acétonitrile contenant **0,1 M** de tétrabutylammonium perchlorate

(TBAP) comme électrolyte support à une vitesse de balayage de 100 mVs^{-1} . Les ligands n'ont pas montré aucune réponse dans la plage balayée.

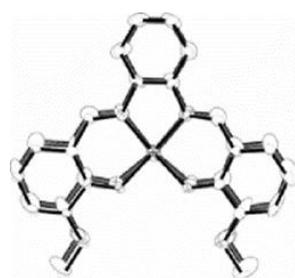
Par contre, les complexes présentaient une réponse quasi-réversible correspondant couple rédox Fe(III)/Fe(II) avec un potentiel de demi-vague dans le coté cathodique. Un voltamogramme représentatif du composé 2 est représenté sur la Figure I.13 suivante :

Figure I.12. Voltamogramme Cyclique du complexe dans le DMSO contenant 0,1 M TBAHFP

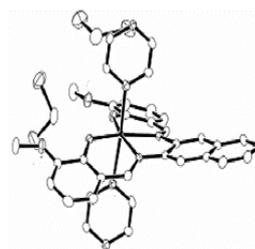


D'autres complexes de fer(II) bases de Schiff FeL^1 et FeL^2 ont été conçus aussi par Nabei et coll [34]. La synthèse des ligands correspondants a été initiée en mélangeant avec un rapport molaire de **1:2** l'o-phénylènediamine avec o-vanilline dans le méthanol pour aboutir au ligand H_2L^1 . Dans le cas du ligand H_2L^2 , les auteurs ont fait réagir le 2,3-diaminonaphtalène avec l'o-vanilline.

En réagissant dans une solution de CH_2Cl_2 contenant $\text{H}_2\text{L}^1 / \text{H}_2\text{L}^2$ et la pyrazine avec une solution méthanolique contenant $\text{Fe}(\text{BF}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. La solution est maintenue au repos pendant deux semaines à 5°C . Les complexes ainsi obtenus sont des cristaux de couleur brique foncée ont été formés. Les deux complexes sont insolubles dans les solvants usuels, les auteurs ont avancé qu'ils pouvaient être des structures polymériques. Les structures des deux complexes sont données dans la figure I.14 suivante.



FeL^1



FeL^2

Figure I.13.représentation de la structure des complexes de fer étudiés par [34].

Deux composés de formule brute $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}(\text{H}_2\text{O})(\text{MeOH})](\text{ClO}_4)$ (1) et $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}(\text{H}_2\text{O})^2](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$ (2) étaient préparés et caractérisés par les techniques spectrales usuelles par Majumder et coll^[35]. . Leurs structures spatiales sont analysées par **DRX**, figure **I.15**. Ce sont des structures mononucléaires de géométrie octaédrique comportant l'ion métallique dans la sphère N_2O_2 . Les structures des complexes sont représentées ci-après :

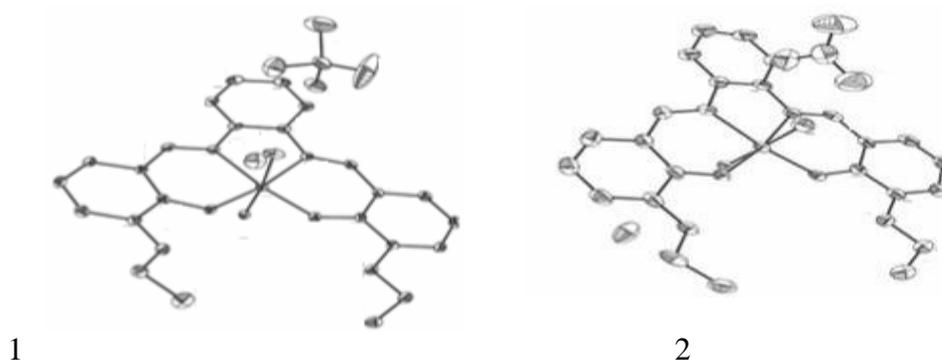
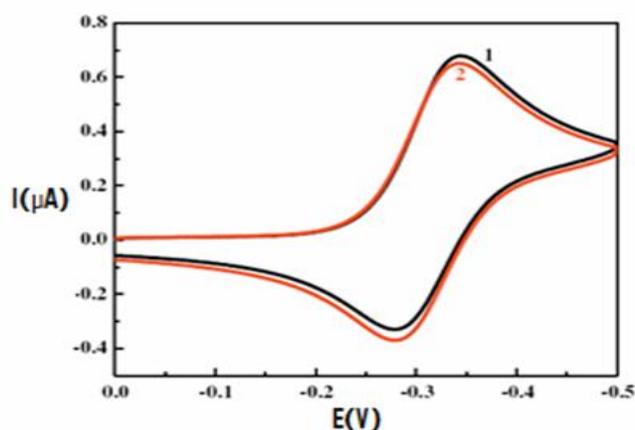


Figure I.14. Structures mononucléaires des complexes de fer **1** et **2**

L'étude par Voltampérométrie cyclique des deux composés révèle que les complexes **1** et **2** précédents subissent un processus de réduction réversible au même endroit du site actif $\text{Fe}(\text{II})/\text{Fe}(\text{III})$ à $E_{1/2} = -312 \text{ mV}$ (1) et -311 mV (2) pour les deux contre-ions NO_3^- et ClO_4^- .

Figure I.15. Voltamogramme
Cycliques du complexe **1** et **2**
Dans DMSO contenant 0,1 M
TBAHFP.



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

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

L'ion Fer adopte généralement des degrés redox allant de **+I** à **+IV** au sein des complexes salen dans la gamme usuelle de potentiels (**-2200 +1600 mV/ECS**). Dans ce type de complexes métalliques, les études menées par voltampérométrie cyclique ont montré que le couple redox observé au côté négatif aux environ de **-300 mV** est attribué à l'oxydation de **Fe(II)→Fe(III)** ou le centre métallique fer occupe le plus souvent une géométrie octaédrique ^[35]. La **figure I.16** précédente représente la structure générale d'un complexe de fer à ligand salen préparé par le groupe de S. Majumder, ou le centre métallique adopte une géométrie octaédral, l'étude des propriétés redox de ce complexe montre un couple redox réversible à un potentiel de demi-vague **-312 mV**

D'autres études des propriétés redox réalisées sur des complexes de fer issus des ligands bases de Schiff tétradentate ont montré des couples redox quasi-réversibles observés au côté négatif et sont souvent dû au passage de **Fe III→FeII**. Le complexe de Fer préparé et étudié par l'équipe de Bhattacharjee ^[36] est un exemple montrant la présence de ce couple. L'étude des propriétés redox de ce complexe montre un couple redox réversible à un potentiel de demi-vague **-0.583 mV**.

1.5. Conclusion

Ce rappel bibliographique illustre bien l'historique des bases de Schiff et le rôle de tels ligands en montre aussi l'importance et l'utilisation de cette classe de ligands dans les différents domaines de vie, ainsi l'élaboration de matériaux ayant des propriétés différentes telles que les complexes métalliques et notamment de fer, connu par ces propriétés biologiques importantes.

Nous nous sommes statuer de présenter aussi les propriétés physiques et chimiques des complexes de fer issus des ligands base de Schiff, principalement dans les réactions d'oxydation de substrats organiques.

A la lumière de cet aperçu bibliographique, nous avons décidé de préparer un ligand base de Schiff et son complexe de fer correspondant afin d'étudier les propriétés électrochimiques de ce complexe et son interaction avec l'oxygène moléculaire dans le but d'établir ces propriétés électrocatalytiques.

Références bibliographiques

- [1] IUPAC, Compendium of Chemical Terminology (1997).
- [2] K.Lakhdar ; Acylation d'une amine primaire en vue de l'obtention d'un précurseur de base de Schiff, Mémoire de fin d'études (2011), Université de Ouargla.
- [3] Mokhnache K., Karbab A. Et Charef N. : Shift bases .J. Mar .Chim .Heterocycl ; 19(4) : 16-22. (2020).
- [4] A.Strecker, Justus Liebigs Annalen der Chemie Ueber die künstliche Bildung der Milchsäure und einen neuen, dem Glycocoll homologen Körper; Annalen Der Chemie Und Pharmacie, 75, (1850) 27–45.
- [5] F. Sebti, Synthèse, Caractérisation et activités biologiques d'un ligand chélateur des ions métalliques, thèses de doctorat université Ferhat Abbas Setif-1, 2018.
- [6] A. Bettelheim, B.A. White, S.A. Raybuck et R.W. Murray, Inorg. Chem, 26 (1987)1009-1017.
- [7] DJ. Agoun Mémoire de magister. Synthèse et caractérisation de complexe electropolymerisable par oxydation anodique- application aux électrodes modifiées. Université de Sétif 2007-2008.
- [8] P. Arnaud, consde chimie organique, 15^{ème} edition dunod,(1990).
- [9] J.M.Brégeault ; catalyse homogène par les complexes des métaux de transition ; Ed. masson, paris(1992).
- [10] A. Prakash, D. Adhikari, Int. J. Chem. Tech. Res. 3 (2011) 1891.
- [11] P. Przybylski, A. Huczynski, K. Pyta, B. Brzezinski, F. Bartl, Biological properties of Schiff bases and azo derivatives of phenols, Current Organic Chemistry. 13 (2009) 124-148.
- [12] K. Nakajima, M. Kojima, K. Toriumi, K. Saito, J. Fujita, Bull. Chem. Soc. Japan. 62 (1989) 760.
- [13] M. Orlandi, B. Rindone, G. Molteni, P. Rummakko, G. Brunow, Tetrahedron. 57 (2001) 371.
- [14] K. Mokhnache, A. Karbab, N. Charef, J. Mar. Chim. Heterocycl, 19(2020) 16-22.

- [15] BhaHacharya R., Chaudhuri M.S.R., Rigi L., Bocelli G. Et Mukhopadhyay G: Polyhedron, 22 (2003) 617.
- [16] Lakhdar. K, Mémoire de fin d'études, Université de Ouargla. (2011).
- [27] Alekshun M. N. Et Levy S. B. (2007) : Mécanismes moléculaires de la multirésistance antibactérienne, US National Library of Medicine National Institutes of Health, Cell.128(6), 50-1037.
- [18] Zhang, Wei, et al. J. Am. Chem. Soc. 112-7 (1990) 2801.
- [19] A. L Crumbliss, G. Winkelmne; Handbook of Microbial Iron Celates.Press New York, (1991).
- [20] S.M. Carter, F.H. Clews; J. Phys.Chem, 125 (1984) 1880.
- [21] G. Plazanet, M. Lamache; Electrochem. Acta, 26 (1981) 45.
- [22] A. M. Albrecht-Gary, A.L. Crumbliss, A. Sigel, H. Sigel; Marcel Dekkar, 35 (1998) 239.
- [23] Z. Cunlin, Y. Huiqionq, T. Nshiumi, H.Qin, C. Conggui. Food Research International, 62 (2014) 637.
- [24] A.E Martell, W.F. Anderson, D.G. Badman. Elsevier, New York, 190 (1981) 67-104.
- [25] G. Cairo, F. Bernuzzi, S. Recalcati. Genes Nutr, 1 (2006) 25- 39.
- [26] <https://www.universalis.fr/encyclopedie/fer-l-element-mettallique/>(18/05/2023).
- [27] P. H. Raven, R. F. Evert, S. E. Eichhorn S.E. Biologie végétale. Edition De Boeck, Bruxelles, (2000).
- [28] R. Crichton, Iron metabolism, Chichester, West Sussex, Wiley (2016).
- [29] M. Paoli, G. Dodson, R. C. Liddington, A. J. Wilkinson. J. Mol. Bio,1 271 (1997) 161.
- [30] G. Salomao, M. Olsen, V. Drago, C. Fernandes, L. Cardozo Filho, O. A. C. Antunes; J. catal. Commun. 8 (2007) 69.
- [31] A. Nagajothi, A. Kiruthika, S. Chitra, K. Parameswari, Res. J. Chem. Sci., 3 (2013) 35.

[32] A. Nabei, T. K. Sowa, T. Shimizu, T. Okubo, M. Maekawa, M. Munakata, *Polyhedron*, 28 (2009) 1734.

[33] C.R. Bhattacharjee, P. Goswami, P. Mondal, *Inorg. Chim. Acta*, 387 (2012) 86.

[34] A. Nabei, T.K. Sowa, T. Okubo, M. Maekawa, M. Munakata, *Inorg. Chim. Acta*, 361 (2008) 3489.

[35] S. Majumder, S. Dutta, L. M. Carrella, E. Rentschler, S. Mohanta, *J. Mol. Struct.*, 1006 (2011) 216.

[36] C. R. Bhattacharjee, P. Goswami, P. Mondal, *Inorg. Chim. Acta*, 387 (2012) 86.

Chapitre II
Techniques expérimentales, synthèse et
Caractérisation



Chapitre II : Matériels et techniques

II.1. Introduction

La synthèse d'un produit chimique nécessite son identification. Pour cela, on utilise les techniques de caractérisation appelées techniques d'analyse spectrales : ultraviolet visible (**UV-vis**), infrarouge (**IR**) et résonance magnétique nucléaire (**RMN**).

Cependant un produit impur ne peut pas être analysé, car les résultats d'analyses n'ont aucun sens du moment qu'ils ne pourraient pas être exploités. Pour éviter cette anomalie, il faut être sûr de la pureté du produit à analyser et pour obtenir cet objectif on doit faire appel aux méthodes chromatographiques, telle que la chromatographie sur couche mince (**CCM**), qui permettent de confirmer la pureté du produit synthétisé.

Dans ce chapitre nous présentons les techniques d'études qui nous permettront d'identifier et de caractériser nos produits synthétisés à savoir :

- La chromatographie sur couche mince ;
- La résonance magnétique nucléaire (**RMN^{1H}**, **RMN^{13C}**)
- La spectroscopie (**UV-vis**) (excitation électronique)
- La spectroscopie (**IR**) (déformation des liaisons) ;
- Méthodes électrochimiques.

II.2. Réactifs et produits utilisés

Les réactifs chimiques et solvants utilisés pour la préparation du ligand base de Schiff et du complexe de fer sont donnés ci-après :

- | | |
|---|---|
| ▪ Méthanol (MeOH) | ▪ Éthylène diamine |
| ▪ Ether Diéthylique | ▪ 2-hydroxy 1-naphthaldéhyde |
| ▪ Diméthyleformamide (DMF) | ▪ Chlorure de fer (FeCl₃) |
| ▪ Dichlorométhane (CH₂Cl₂) | |

II. 3. Matériels et méthodes

Diverses méthodes physico-chimiques ont été employées pour caractériser la structure du ligand base de Schiff et son complexe de fer préparés en utilisant un montage à reflux conventionnel. Un bref rappel de ces méthodes est donné ci-après.

II.3.1. Dispositif de synthèse (Montage à reflux)

Le mélange réactionnel a été chauffé jusqu'au point d'ébullition sans perte de matière (température constante 65°C). Les vapeurs du produit de réaction se condensent alors sur les parois plus froides du refroidisseur d'eau et retombent lentement dans le milieu réactionnel.

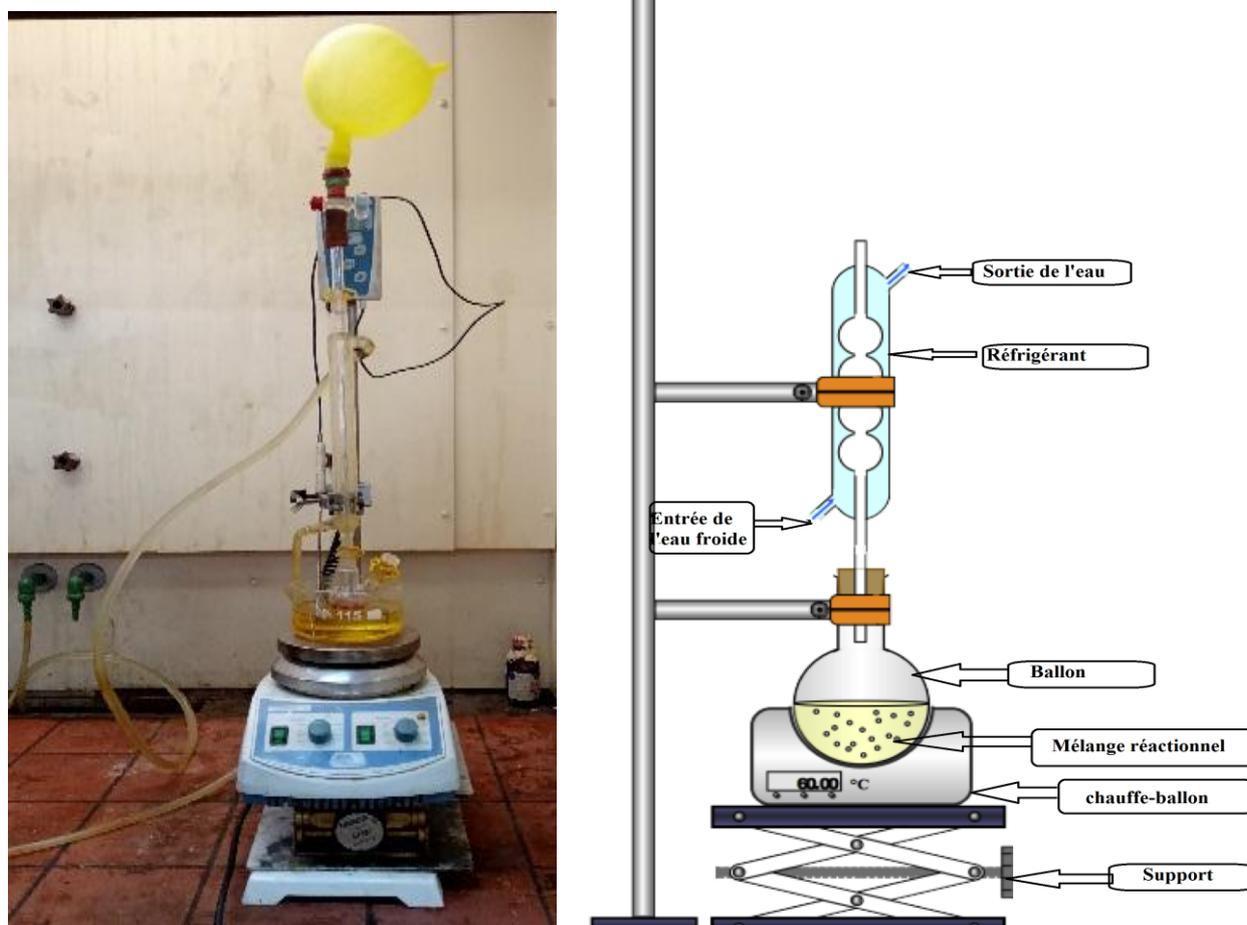


Figure II.1. Montage à reflux utilisé dans la synthèse du ligand et du complexe de fer FeL correspondant.

II.3.2. Techniques physico-chimiques et spectroscopiques

II.3.2.1. Mesure conductivité

Les mesures de conductivité ont été effectuées à l'aide d'un conductimètre du type **CDM-210**. La concentration du ligand et du complexe dissous dans le **DMF** est prise égale à 10^{-3} M.



Figure II.2. Conductimètre

II.3.2.2. Chromatographie sur couche mince CCM

LA chromatographie sur couches minces **CCM**, a été effectuée sur des plaques en aluminium recouvertes de gel de silice : **Silice Merck 60 F254 (0.2 mm d'épaisseur)**.

- **La phase stationnaire** est l'adsorbant type alumine ou gel de silice. Il est fixé sur des plaques de différentes natures (verre ; aluminium).

- **La phase mobile (l'éluant)** est un mélange de solvants dont la composition fixe la polarité. Cette phase progresse le long de la phase stationnaire.

Après la déposition de l'échantillon sur la phase stationnaire, les substances migrent à une vitesse qui dépend de leur nature et de celle du solvant.

Les différents produits ne sont, en général pas immédiatement visibles, il faut les révéler par une **lampe UV ($\lambda = 254$ nm)**.

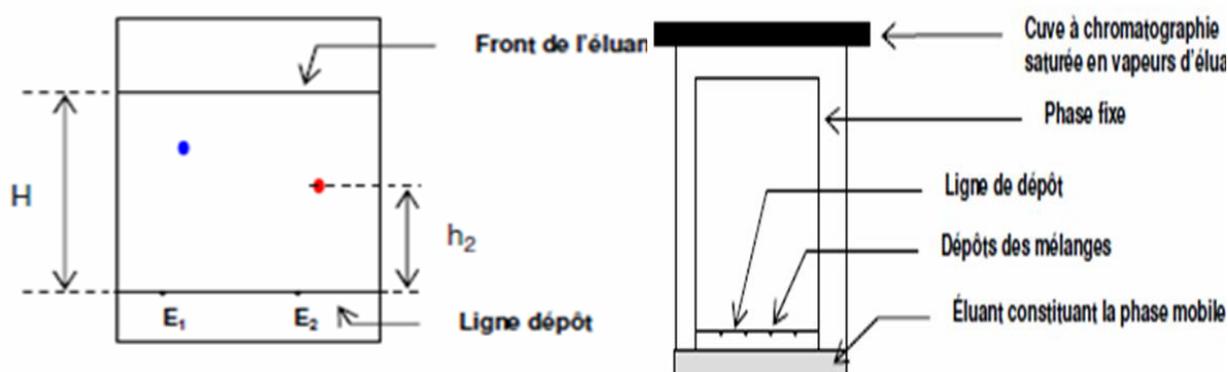


Figure II. 3. Analyse par chromatographie CCM

II.3.2.3. Température de fusion

Les températures de fusion sont déterminées à l'aide d'un **banc Köfler 7779**, qui est constitué d'une plaque alliage métallique recouvert d'un acier anticorrosion. L'alimentation électrique permet le chauffage d'une des extrémités à environ **260°C**.

On place une petite quantité de la substance sur le banc. On fait la déplacée le long de l'appareil à l'aide d'un curseur



Figure II.4. Banc Köfler 7779 utilisé pour déterminer les températures de fusion.

II.3.2.4. Spectrophotométrie UV-Visible

Les spectres **UV-visible** ont été tracés sur un spectrophotomètre **Shimadzu model UV-1800** dans le domaine **200–800 nm**, sur des solutions de concentrations d'environ **10⁻⁴ M** à température ambiante, dans une cellule en quartz de **1cm** d'épaisseur.

La spectrophotométrie ultra-violette et visible est à la fois une méthode d'analyse qualitative et quantitative. Elle est essentiellement fondée sur le phénomène d'absorption d'énergie lumineuse par une substance donnée [1].

Les spectres **UV-visible** provenant des excitations électroniques sont obtenus à partir des composés qui contiennent des liaisons multiples et conjuguées. Ils correspondent à des spectres d'absorption ou d'émission [2].

Lorsqu'une molécule est irradiée par la lumière visible ou ultraviolette, elle peut subir une transition électronique au cours de laquelle un électron excité passe de l'orbitale qu'il occupe à l'état fondamental à une orbitale de plus haute énergie, grâce au quantum énergétique absorbé. La fréquence de la radiation absorbée correspond à la différence énergétique $\Delta E = h\nu = hc / \lambda$ entre les deux orbitales concernées [3].

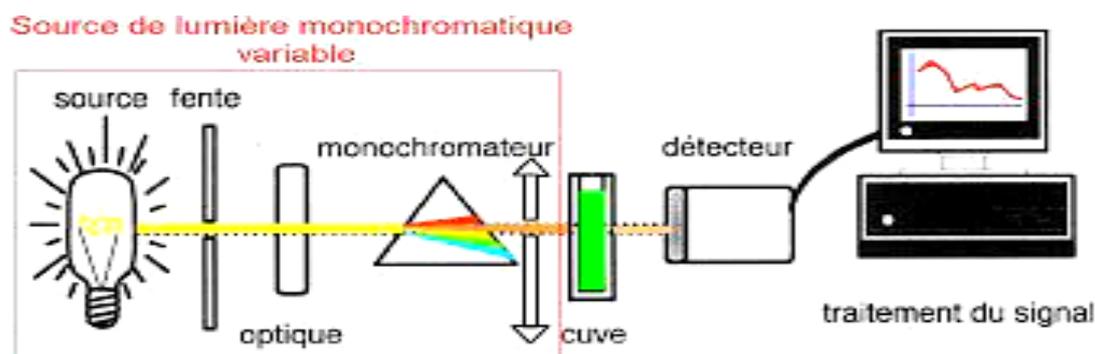


Figure II.5. Principe de la spectrophotométrie UV-Visible.

Les transitions électroniques apparaissant dans une molécule organique peuvent être classées en faisant appel au type d'électrons intervenant dans ces transitions [4]. Les absorptions caractéristiques correspondant à ces diverses transitions nous serviront de base de discussion pour les spectres ultraviolets.

Transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$: Elle apparaît dans le lointain UV car le saut d'un électron d'une OM liante σ dans une OM anti liante σ^* demande beaucoup d'énergie.

Transition $n \rightarrow \sigma^*$: Le saut d'un électron d'un doublet n des atomes O, N, S, Cl. dans une OM σ^* conduit à une transition d'intensité moyenne qui se situe vers **180 nm** pour les alcools, vers **190 nm** pour les éthers ou les dérivés halogénés et vers **220 nm** pour les amines.

Transition $n \rightarrow \pi^*$: Cette transition peu intense résulte du passage d'un électron d'une OM non liante de type n à une OM anti liante π^* . On la rencontre pour les molécules comportant un hétéroatome porteur de doublets électroniques libres et appartenant à un système insaturé. La plus connue est celle qui correspond à la bande carbonyle

Transition $\pi \rightarrow \pi^*$: Les composés qui possèdent une double liaison éthylénique isolée conduisent à une forte bande d'absorption vers **270 nm**, dont la position dépend de la présence de substituant hétéro-atomiques.

Transition $d \rightarrow d$: Comparatif des transitions les plus souvent rencontrées dans les composés organiques simples. De nombreux sels inorganiques, comportant des électrons engagés dans des orbitales moléculaires d , conduisent à des transitions de faible absorptivité situées dans le domaine visible, responsables de colorations [5].

Effet des substituant sur l'absorption

Groupement chromophore : groupement insaturé covalent responsable de l'absorption (C=C, C=O, C=N, N=N...)

Groupement auxochrome : groupement saturé lié à un chromophore modifie longueur d'onde et intensité de l'absorption maximale Ex. : **OH, NH₂, Cl...**

- **Effet bathochrome** : déplacement des bandes d'absorption vers les grandes longueurs d'onde.
- **Effet hypsochrome** : déplacement des bandes d'absorption vers les courtes longueurs d'onde.
- **Effet hyperchrome** : augmentation de l'intensité d'absorption.
- **Effet hypochrome** : diminution de l'intensité d'absorption [6].

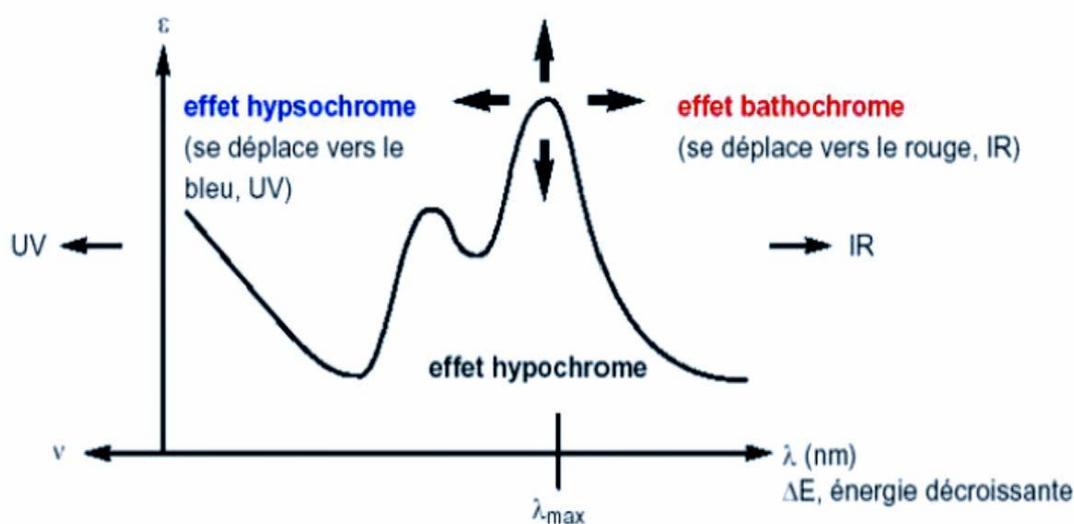


Figure II.6. Effet sur le coefficient d'absorption

II.3.2.5. Spectroscopie infrarouge (I.R)

L'infrarouge est le domaine classique des molécules organiques donnant des informations sur les groupements fonctionnels présents dans une molécule. Les modes de vibration d'un groupement chimique dépendent fortement du reste de la molécule, chaque molécule produit un spectre d'absorption qui lui est caractéristique [7].

Sous l'effet d'un rayonnement électronique infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie et vibrent selon les mouvements de différents types (vibrations d'élongation ou de déformation).

Le domaine infrarouge, dans lequel se trouvent les énergies de vibration des liaisons moléculaires, est divisé en trois zones [8].

Proche infrarouge : ($\nu = 4000$ à 12500 cm^{-1})

Moyen infrarouge : ($\nu = 400$ à 4000 cm^{-1})

Lointain infrarouge : ($\nu = 10$ à 400cm^{-1})

L'absorption de l'infrarouge s'observe pour des complexes métalliques liés par covalence qui sont généralement actifs dans la région infrarouge de grande longueur d'ondes. Beaucoup d'informations utiles concernant ces complexes ont été réalisées [9].

Présentation interprétation de spectre infrarouge :

Le spectre infrarouge de la **figure II.7** montre les absorptions aux différents groupes chimiques.

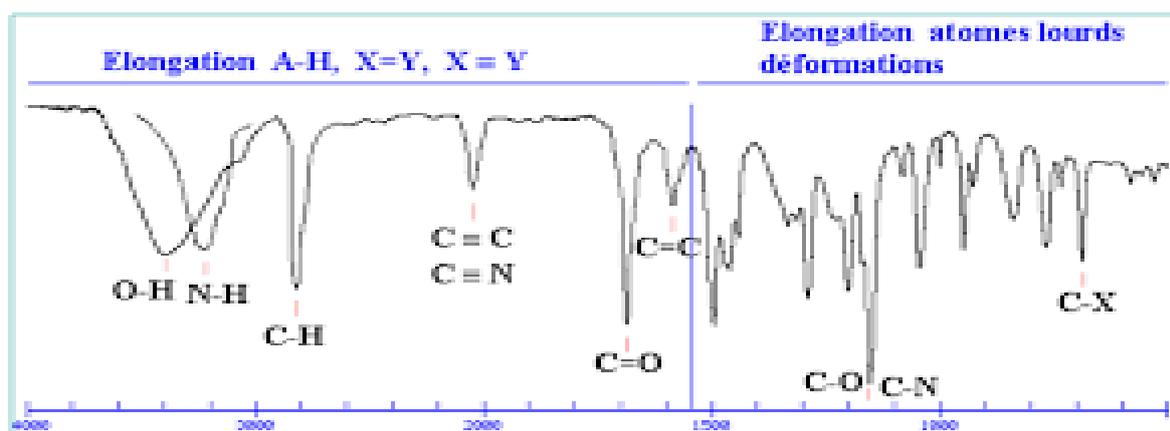


Figure II.7. Bandes d'absorption dans un spectre IR.

La section de gauche ($>1500\text{ cm}^{-1}$) comporte la plupart des bandes qui sont caractéristiques de groupes fonctionnels. La présence ou l'absence de bandes pour les liens $\text{C}=\text{O}$, $\text{O}-\text{H}$, NH , $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}-\text{N}$ et NO_2 est généralement évidente et procure de l'information structurelle importante. Il est aussi souvent inutile d'analyser de façon très détaillée les absorptions CH vers 3000 cm^{-1} puisque presque tous les composés organiques ont des absorptions dans cette région[10].

Entre 1500 et 400 cm^{-1} : cette zone est plus complexe ; elle est appelée empreinte digitale de la molécule. Elle est caractéristique de la molécule, mais il est en général difficile d'attribuer les pics observés à des groupes d'atomes précis [11].

II.3.2.6. Spectroscopie RMN

La **RMN** (résonance magnétique nucléaire) est une technique qui permet d'établir la structure des composés organiques.

Elle est basée sur les propriétés magnétiques de certains noyaux atomiques. En effet, elle est utilisée pour les éléments comportant des nombres de nucléons impairs comme les hydrogènes ^1H , les carbones ^{13}C , les azotes ^{15}N etc.

L'absorption de l'énergie par le proton se traduit par un signal de résonance. Le déplacement chimique exprimé en ppm détermine l'environnement du proton. Chaque zone de déplacement chimique correspond à un type de proton bien précis.

La spectroscopie **RMN** du proton permet de caractériser les complexes métalliques diamagnétiques. Le fer, de configuration **[Ar] 3d⁶**, possède un électron célibataire dans l'orbitale **3d**. Possède un électron célibataire dans l'orbitale **3d**. Le complexe de fer étudié est donc paramagnétique, ce qui rend son caractérisation par **RMN** difficile. En effet, les spectres de **RMN ¹H** des molécules paramagnétiques se traduisent généralement par des déplacements chimiques variant sur une grande plage de valeurs **-100 à 100 ppm** contre **0 et 10 ppm** pour les molécules diamagnétiques ordinaires **[12]**. Par conséquent, d'autres techniques ont été utilisées pour caractériser le complexe. Malheureusement, faute de matériel, nous ne pouvons pas les caractériser

Les intensités relatives aux signaux sont proportionnelles au nombre de noyaux. Elles donnent des renseignements structuraux sur l'enchaînement des groupements dans la molécule.

II.3.4. Méthodes électrochimiques

L'étude électrochimique a été menée sur un potentiostat **PGZ 301**, piloté par un micro-ordinateur muni d'un logiciel **Volta master 04**. En utilisant le montage à trois électrodes présenté sur la **Figure.II.8**.



Figure II.8. Dispositif expérimental de l'étude électrochimique

II.3.4.1. Cellule électrochimique

La cellule électrochimique utilisée en analyse est constituée d'un réservoir adapté au volume de solution à analyser et pouvant contenir les 3 électrodes [13].

La cellule utilisée est en verre **PYREX**, d'une capacité de **5 ml**, volume suffisant pour que la concentration en espèce électro active reste constante pendant la manipulation. Cette dernière est munie d'une double paroi et d'un couvercle à **5 orifices** pour faire passer les trois électrodes et le tube de dégazage.

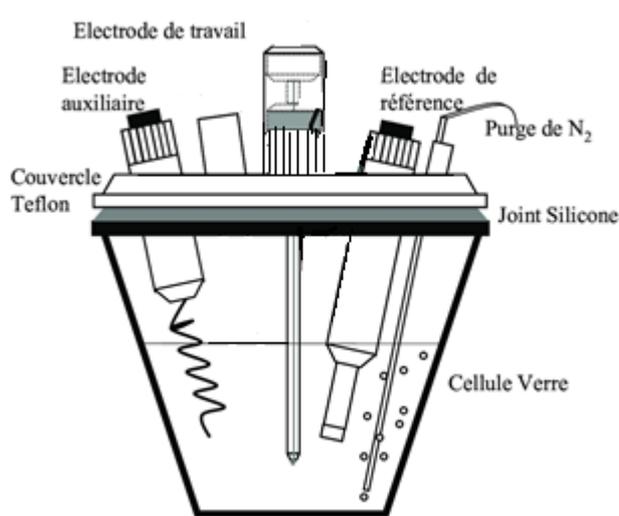


Figure II.9. Cellule électrochimique

La cellule est munie de trois électrodes :

- **L'électrode de travail (ET)** est une électrode de carbone vitreux de **3 mm** de diamètre. Elle est polie avant chaque utilisation, lavée à l'acétone et ensuite à l'eau distillée et essuyée.
- **L'électrode auxiliaire (EA)** est constituée d'un fil de platine, dans le but d'assurer le passage du courant à travers la cellule électrochimique
- **électrode de référence (ER)** électrode de calomel saturé (**ECS**) électrode dont le potentiel reste pratiquement constant dans les conditions de mesure électrochimique et qui sert de référence pour déterminer le potentiel d'une autre électrode.

II.3.4.2. Voltampérométrie cyclique

La Voltampérométrie cyclique est une méthode électrochimique d'analyse par laquelle on applique à l'électrode de travail un potentiel qui varie linéairement avec le temps, par rapport à une électrode de référence. Le potentiel est donné par la relation suivante :

$$E = E_i \pm Vt$$

Où :

E_i : potentiel initial (Volt), V : vitesse de balayage (V/s) et t : temps (s)

Cette méthode permet d'analyser et de caractériser les espèces électro actives, de préciser le degré de réversibilité du processus électrochimique, en appliquant un Signal triangulaire à une électrode immobile dans une solution non agitée. La théorie générale de la Voltampérométrie cyclique a été développée par Randles et Sevik pour le processus électrochimique rapide et par Delhay pour les systèmes lents. Matsuda et Ayabe ont ensuite étendu la théorie aux systèmes 'semi-rapides'. Par la suite Nicholson et Shain ainsi que Saviani ont étudié théoriquement le cas des réactions de transfert de charge couplées avec des réactions chimiques.

Le principe général de la Voltampérométrie est l'obtention d'une réponse (courant) du système étudié à l'excitation (potentiel) responsable de la production de la réaction électrochimique désirée. Cette opération est réalisée en effectuant en fonction du temps, un balayage de potentiel. En plus, dans cette méthode, la diffusion est le seul mode de transport mis en jeu pour les substances électroactive, la migration est toujours assurée par un électrolyte support. On enregistre l'intensité du courant en fonction de la tension.

L'allure générale de la courbe voltampérométrique $I=f(E)$ (voltampérogrammes) ainsi que ces principales grandeurs sont représentées sur la **figure II.10**.

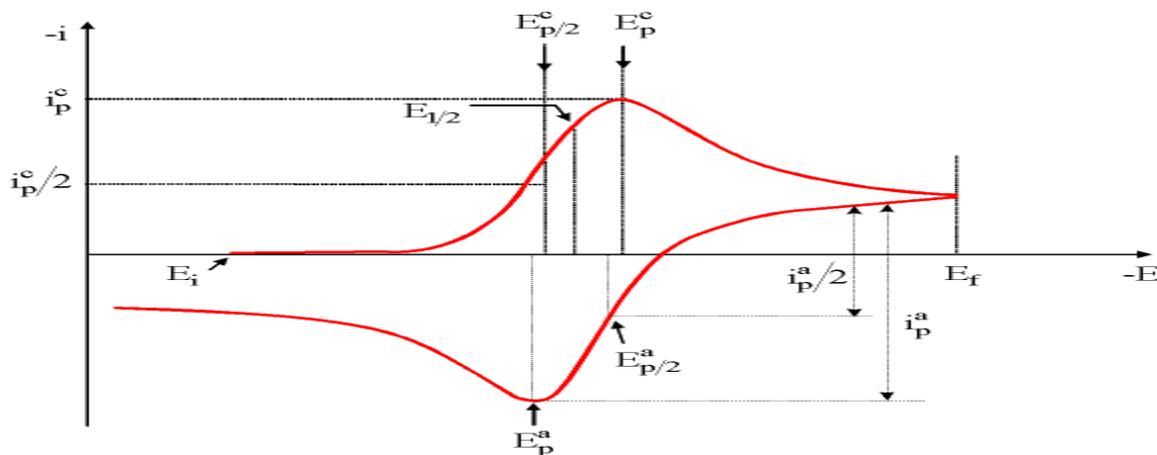


Figure.II.10. Allure générale de la courbe voltampérométrique et de ses grandeurs Caractéristiques.

Avec :

- E_i : Potentiel initial
- E_{pa} : Potentiel de pic anodique
- E_{pc} : Potentiel de pic cathodique
- $E_{1/2}$: Potentiel de demi-vague

- I_{pa} : Courant de pic anodique
- I_{pc} : Courant de pic cathodique
- P_c : Potentiel de pic cathodique
- ΔE : Différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc}

A partir des grandeurs expérimentales I_P et E_P mesurées à différentes vitesses de balayage, les tracés des courbes d'analyses $I_P = (v^{1/2})$ et $E_P = (\log V)$ peuvent nous informer sur la nature de l'étape limitant dans un processus électrochimique ainsi que sur la cinétique du transfert de charge. Nous rappellerons simplement les courbes donnant les courants en régime de diffusion pure dans les trois cas qu'il est possible de rencontrer suivant les conditions opératoires que nous adopterons : système rapide, lent et quasi-rapide (**Figure II.11.**)

Système rapide : Dans le cas d'un système rapide Ox/Red, la loi simplifiée de Nernst suffit à expliquer les différents phénomènes.

$$j = -n F c_{ox}^{sol} (\pi D_{ox})^{\frac{1}{2}} \left(\frac{n F}{R T} \vartheta \right)^{\frac{1}{2}} x(\sigma t) \quad (1)$$

La densité de courant j sera exprimée en A/cm² si D est exprimé en cm²/s, v en V/s et la concentration c en mol/cm³, à 25°C, $\chi(\sigma.t)$ est une fonction de E , D est exprimé en cm²/s.

Système lent : Dans le cas d'un système lent, au lieu de la relation de Nernst, pour prendre en compte les vitesses réactionnelles à la surface des électrodes, on utilise la relation de Butler-Volmer et si le système est vraiment lent, on peut prendre l'approximation de Tafel. , après intégration nous obtenons l'équation suivante :

$$j = -n F c_{ox}^{sol} (\pi D_{ox})^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\alpha n F}{R T} \vartheta \right)^{\frac{1}{2}} x\left(\frac{\alpha n F}{R T} \sigma t\right) \quad (2)$$

Système quasi-rapide : Dans le cas d'un système quasi-rapide, il est nécessaire de prendre en compte la relation inverse et donc de prendre en compte la relation de Butler-Volmer complète. Les développements théoriques ont été développés par plusieurs auteurs[14.15]. Rappelons que le courant est donné par la relation

$$j = -n F c_{ox}^{sol} D_{ox}^{\frac{1}{2}} \left(\frac{n F}{R T} \vartheta \right)^{\frac{1}{2}} \psi(E) \quad (3)$$

Où ψ est une fonction tabulée pour différentes valeurs de $(E - E_{1/2})$.

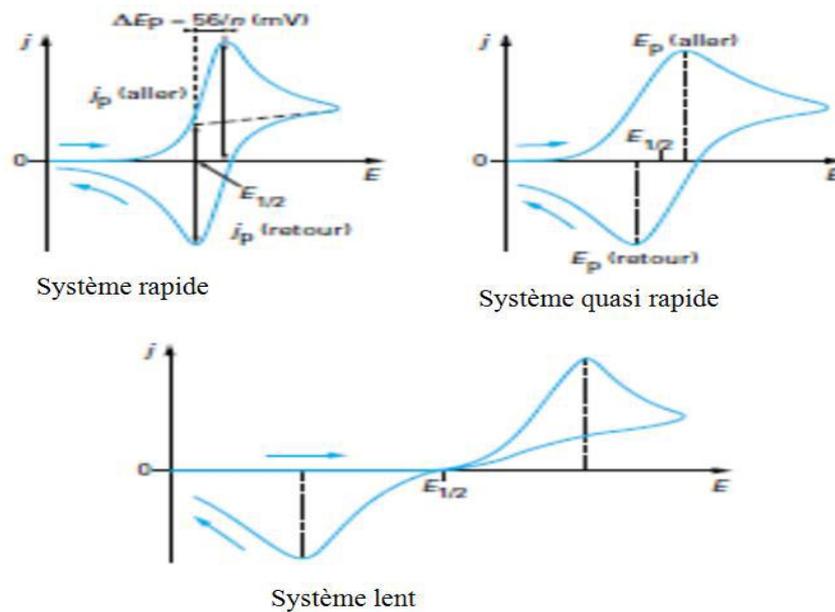


Figure.II.11. Différentes allures des voltampérogrammes cycliques selon la rapidité du système

II.3.4.3. Voltampérométrie linéaire sur électrode à disque tournant

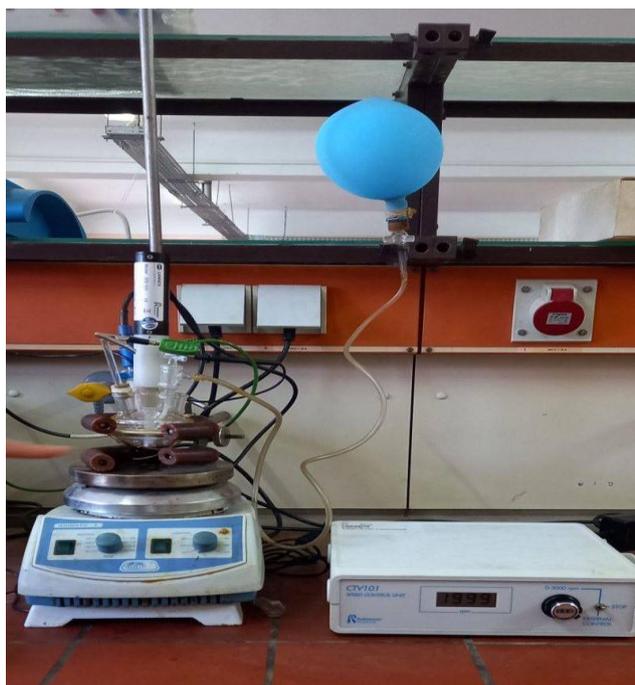
En électrochimie, on est amené parfois à utiliser une électrode de travail en mouvement dans la solution à analyser. Le principe global de cette méthode est de mesurer l'intensité du courant lorsqu'un balayage linéaire de potentiel à faible vitesse est imposé à l'électrode de travail (**figure II.12.**). La solution au voisinage de l'électrode est agitée grâce à la mise en rotation de la tige à l'extrémité de laquelle se trouve l'électrode de travail. Par ce mode d'agitation le profil de vitesse du fluide se trouvant à proximité de l'électrode est parfaitement déterminé. Le courant obtenu tend vers une valeur maximale, I_{lim} , courant limite de diffusion, et l'expression de ce celui-ci, est donnée par l'équation de Levich [16].

$$I_{lim} = 0,620 n F D^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} C \quad (3)$$

Avec

- n = Nombre d'électrons échangés,
- A = Aire de l'électrode en cm^2 ,
- D = Coefficient de diffusion de l'espèce électroactive en cm^2/s ,
- ω = Vitesse de rotation de l'électrode en rad/s ,
- ν = Coefficient de viscosité cinématique du milieu en cm^2/s ($8,51 \cdot 10^{-3}$ stocks pour le DMF à 25°C),
- C = Concentration molaire de l'espèce électroactive en solution (mol/cm^3).

Figure.II.12. Montage de Voltampérométrie linéaire



II.4. Synthèse du ligand et du complexe de fer

II.4.1. Synthèse du ligand base de Schiff H₂L

Dans un ballon bicol on ajoute une solution contenant **1mmol (67.56 µl)** de éthylène diamine dissout dans **5mL de MeOH** à **2mmol (0.344g)** 2-hydroxy 1-naphthaldéhyde dissout dans le même solvant goutte à goutte. Le mélange est maintenu à reflux et sous agitation pendant trois heures et sous atmosphère d'azote, la réaction est contrôlée par CCM.

Après **3h**, on récupère par filtration un précipité de couleur jaune qu'on lave **3** fois avec le **MeOH** puis à l'éther diéthylique en raison de dissoudre l'amine qui ne réagit pas. La brute obtenue est ensuite séché dans un dessiccateur pendant une nuit. Le produit obtenu est recristallisé dans l'éthanol, pour donner un solide sous forme d'une poudre.

Le schéma réactionnel de la synthèse du ligand basse de Schiff H₂L est donné ci-après :

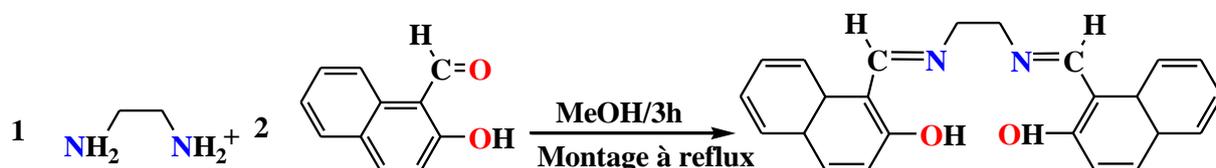


Figure.II.13. Réaction de synthèse du ligand basse de Schiff H₂L

II.4.2. Synthèse du complexe de fer FeL

Dans les mêmes conditions que précédemment, à **1mmole (67.56µl)** de éthylène diamine dissout dans **5mL** de méthanol est ajoutée **2mmoles (0.344g)** 2-hydroxy 1-

naphthaldéhyde, dissout dans **5ml**de méthanol goutte à goutte. Le mélange est maintenu à reflux et sous agitation pendant **3h**, à **T=65 C°** et sous atmosphère d'azote. Après trois heures nous ajoutons **1mmole (0.162g)** de chlorure de fer **FeCl₃**, le mélange est agité au reflux pendant **1h**

Le précipité obtenu est de couleur noir, il est récupéré par filtration, lavé trois fois avec méthanol et à l'éther di-éthylique et puis séché dans un dessiccateur pendant une nuit. La pureté du complexe de fer est contrôlée par **CCM** en utilisant **CH₂Cl₂/MeOH** comme éluant.

Le schéma réactionnel de la synthèse du complexe de fer-base de Schiff est donné par la figure **II.14** ci-après :

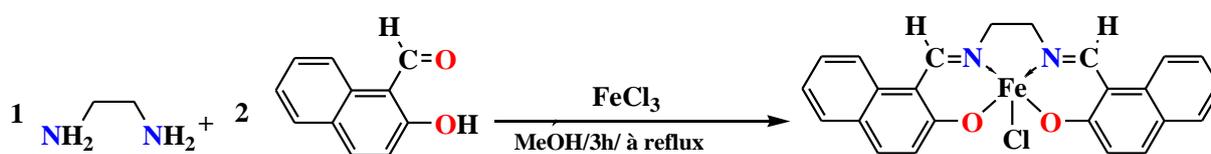


Figure.II.14.Réaction de synthèse du complexe de Fer

II.5. Propriétés physico-chimiques du ligand H₂L et du complexe fer FeL

Les caractéristiques physico-chimiques du ligand et du complexe de fer correspondant sont rassemblées dans le tableau suivant :

Tableau II.1 : Caractéristiques physico-chimiques du ligand H₂L et du complexe FeL.

Composé	Couleur	Formule brute	M (g/mol)	ρ (%)	T _f (°C)	Conductivité Λ (μs.cm ² .mol ⁻¹)
H₂L	Jaune	C ₂₄ H ₂₀ N ₂ O ₂	368.72	92	175°C	2.72
FeL	Noir	C ₂₄ H ₁₈ N ₂ O ₂ FeCl	457.72	76	>260°C	10.30

Nous remarquons que la couleur du complexe est différente de celle du ligand correspondant, ce qui consolide, dans un premier temps, la coordination du ligand avec le centre métallique fer. Les rendements des synthèses du ligand et du complexe sont remarquables, ils sont supérieurs à **76 %**. Les valeurs de conductivité molaire varient entre **2** et **11 μs.cm².mol⁻¹**. La température de fusion mesurée pour le complexe de fer préparé supérieure à **260 °C**, ce qui lui confère une certaine stabilité.

I.6. Caractérisation des composés préparés

Après séchage et afin d'identifier les structures des composés préparés, ces derniers sont subit aux analyses spectroscopiques par **UV-vis**, **IR** et **RMN** du proton afin de confirmer les structures proposés des produits et à la chromatographie sur couche mince **CCM** dans le but de contrôler la pureté.

II.6.1. Analyse par chromatographie sur couche mince CCM

La pureté du ligand et du complexe de fer synthétisés a été contrôlée par **CCM** en utilisant le mélange **CH₂Cl₂ /MeOH (9.5/0.5 mL : v/v)** comme éluant. Les produits dissouts dans **DMF/CH₂Cl₂** sont déposés sur une plaque **CCM** de hauteur de **6.5 cm**. Après migration des taches, la plaque **CCM** est retirée de la cuve chromatographique, séchée à l'air libre est ensuite révélée en utilisant une **lampe UV**. Cette analyse réalisée par **CCM** nous a montré la pureté des composés préparés.

II.6.2. Analyse spectroscopique

II.6.2.1. Analyse par UV-vis

Les spectres électroniques du ligand et du complexe de fer ont été enregistrés dans des solutions de **10⁻⁴ M** de chaque composé en milieu **DMF** dans le domaine **200-800 nm** à température ambiante, **figures II.15**, Les valeurs des longueurs d'onde et des absorbances des composé étudiés sont regroupées dans le **tableau II.2**.

Le spectre électronique du ligand montre quatre bandes d'absorption. Les bandes observées à **307** et **362 nm** sont attribuées aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ des noyaux de naphthalène [17]. La bande d'absorption localisée à **403 nm** correspond aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ des groupements azométhine. La dernière bande apparaissant à **425 nm** est dû aux transitions $n \rightarrow \pi^*$ de la conjugaison entre le doublet libre et l'orbitale **p** de l'atome d'azote des chromophores azométhine [18].

Le spectre d'absorption **UV-Vis** du complexe de fer mesuré dans les mêmes conditions que précédemment, présente une allure différente. Un épaulement et de nouvelle bande sont apparait. La bande d'absorption localisée à **362 nm** sur le spectre du ligand est disparu dans le cas du complexe de fer avec l'apparition d'un nouvel épaulement entre **320** et **400 nm** qui sont associée au phénomène transfert de charge entre le ligand et le métal [19].

Les bandes de faible énergie centrées **506 nm** sont attribuées aux transitions **d → d**. Ces deux dernières bandes d'absorption corroborent de manière significative à la formation de liaisons de coordination entre le métal et le ligand pour le complexe. Cette coordination induit une importante délocalisation électronique par conjugaison à travers les différents systèmes d'hybridation **sp²** constituant la molécule de complexe.

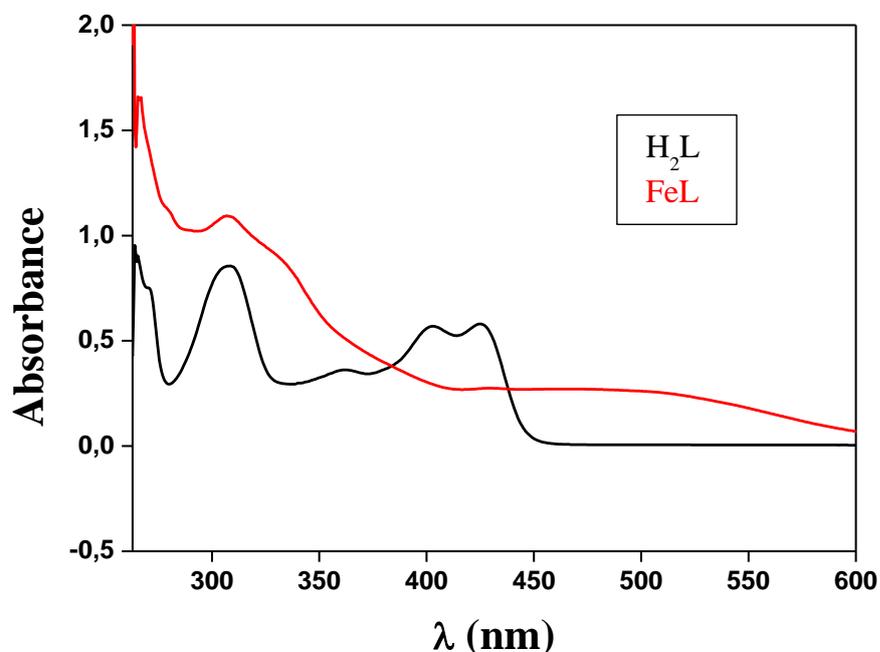


Figure II.15. Spectres UV-visible du ligand base de schiff et du complexe de fer dans le DMF

Tableau II.2 Bandes d'absorption en UV-Vis des ligands **H₂L** et du complexe de fer

Composé	ϵ	λ (nm)	Transitions
H₂L	8500	308.34	$\pi \rightarrow \pi^*$
	6300	362.5	$\pi \rightarrow \pi^*$
	5700	403.32	$\pi \rightarrow \pi^*$
	5800	425.19	$n \rightarrow \pi^*$
FeL	16600	320 - 400	Transfert de charge TCLM
	11000	506	$d \rightarrow d$

II.6.2.1. Analyse par IR

Les spectres infrarouges du ligand présentent une large bande intense à **3450 cm⁻¹** attribuée à la vibration d'élongation des groupements hydroxyles **O—H** [20]. Pour le spectre du complexe de fer, les bandes observées dans la région **3446 cm⁻¹** et sont liées à la présence d'une eau superficielle absorbée par ces derniers.

Quant à la fine bande à **1638 cm⁻¹**, elle est attribuée à l'élongation des liaisons **C=N**, cette bande de vibration justifie bien la réaction de condensation entre l'aldéhyde et l'amine.

Dans le cas du complexe de fer, où les métaux de transition forment des chélates à six membres par coordination avec les deux hétéroatomes de type tétradentate N_2O_2 , la fonction imine ($C=N$) subi un déplacement bathochrome, par rapport au ligand base de Schiff de, dû à la coordination du doublet d'électrons libres de l'atome d'azote à l'ion fer. Cette coordination est confirmée également par la présence de nouvelle bande $Fe-N$ à de 480 cm^{-1} [21].

La bande située à $1350-1319\text{ cm}^{-1}$ correspond à la vibration du groupement $C-O$ des deux naphtholates. Un déplacement bathochrome des bandes de vibration de valence de $C-O$ ($1290-1295\text{ cm}^{-1}$) du complexe par rapport aux ligands est aussi observé. Ceci est attribuable à l'apport en électrons à la liaison $C-O$ à partir de centre métallique ($C-O-Fe$) [22]. Ceci confirme la présence de liaisons covalentes entre le centre fer et l'ion naphtholate à 560 cm^{-1} [21].

Les bandes à 1542 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations des liaisons $C=C$ des noyaux aromatiques du naphthalène.

Les bandes moyennes, observées dans les spectres électromagnétiques du ligand H_2L et de son complexe de fer, dans la région 2960 et 2850 cm^{-1} correspondent aux modes d'élongation symétriques et asymétriques des liaisons C -Haliphatiques du pont éthylène. Les bandes moyennes dans le domaine $3070-3020\text{ cm}^{-1}$, sont caractéristiques des groupements C -Haromatique qui dérive de la 2-hydroxy-1-naphthaldéhyde.

La figure II.16. Montre les Spectres IR du ligand H_2L et du complexe fer FeL

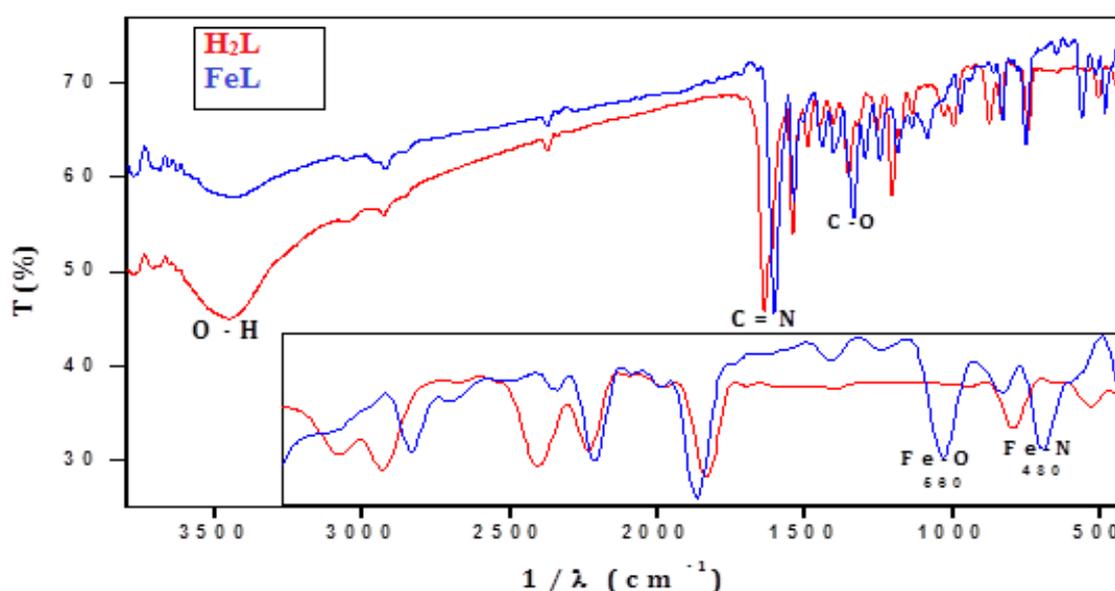


Figure II. 16. Spectres IR du ligand H_2L et du complexe fer FeL

Les principales bandes de vibration des différents chromophores sont donnés dans le tableau **II.3**.

Tableau II.3. Principales bandes de vibration en **IR** des ligands **H₂L** et complexe de fer **FeL**

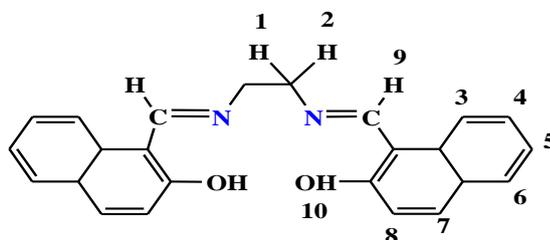
Composé	ν (cm ⁻¹)					
	ν O—H	ν C=N	ν C=C	ν C—O	Fe—O	Fe—N
H₂L	3450	1638	1542	1350-1319	-	-
FeL	3446	1606	1541	1335-1295	560	480

II.6.2.1. Analyse par RMN

Les spectres **RMN** du proton ¹H et du ¹³C et ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Bruker Avance **300 MHz**, à **297 K** dans le solvant chloroforme deutéré, **CDCl₃**, **figure II.16** ; **figure II.17**. Les déplacements chimiques sont donnés en **ppm** en se rapportant au tétraméthylsilane (**TMS**).

Le complexe de fer est de configuration **[Ar] 4 s² 3d⁶**, il est donc paramagnétique, ce qui les rend difficile à caractériser par **RMN**.

La structure du ligand **H₂L** avec numérotation des protons est donnée par le schéma ci-après :



Le spectre **RMN** ¹H du ligand, **H₂L** à température ambiante, montre un signal à **3.79 ppm**, ce dernier correspond aux deux protons méthylène du pont **H1** et **H2** [23]. Les hydrogènes des groupements imines **H—C=N** (**H9**) du ligand sont chimiquement équivalents et apparaissent sous forme de singulet à **8.87 ppm**[24].

Tous les protons aromatiques, (**H3-H8**) résonnent sous forme de massif complexe entre **6.90** et **8 ppm** [25]. La courbe intégrale de **Figure II.17** sont en accord avec le nombre de protons dans la structure du ligand, ce qui confirme bien-entendu la structure proposée de ce composé.

L'hydrogène du groupement hydroxyle **O—H** des demi-unités de naphthalène (**H10**) apparaît sous la forme d'un singulet à **14.72**. Ces protons à caractère acide sont fortement déblindés, ce fort déblindage s'explique par la formation de liaisons hydrogène intramoléculaires [26].

Dans le spectre **RMN ¹³C** (**Figure II.18**) du ligand, les atomes de carbone **sp³** sont blindés. Les signaux de ces carbones apparaissent à **51.88 ppm**.

Les signaux des carbones aromatiques **sp²** du naphthalène apparaissent entre **107 et 138 ppm** [27].

En outre, le spectre **RMN ¹³C** montre que les carbones des deux groupements hydroxyles, qui sont chimiquement équivalents, sont fortement déblindés et apparaissent à **159.3 ppm**. Les carbones fonctionnels aromatiques renfermant les groupements imines se présentent sous forme d'un singulet à **173.1 ppm** [27].

Les courbes intégrales sont en accord avec le nombre de carbone dans la structure proposée.

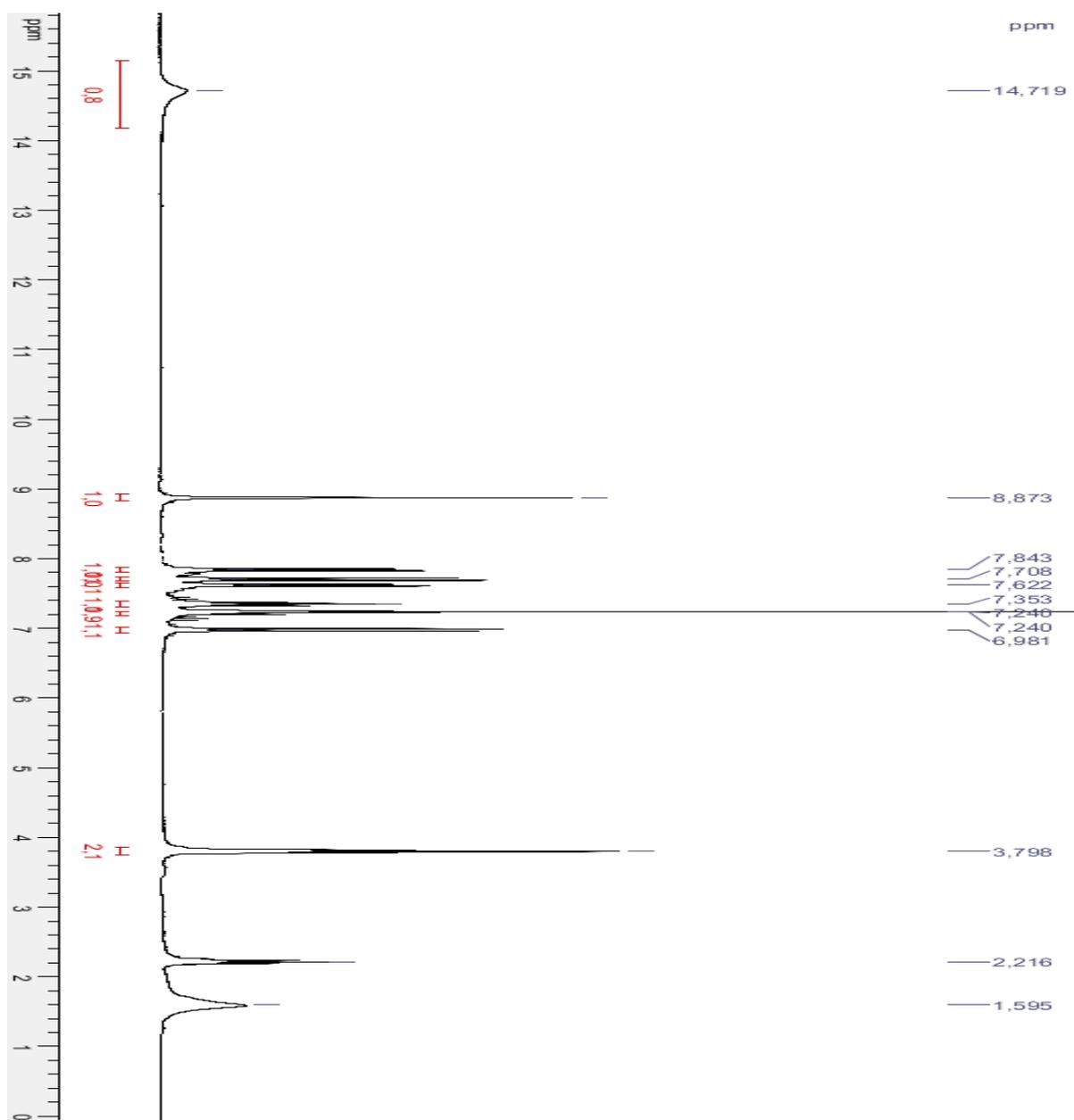


Figure II.17. Spectre RMN^1H du ligand H_2L dans CDCl_3 sur un Bruker 300 MHz.

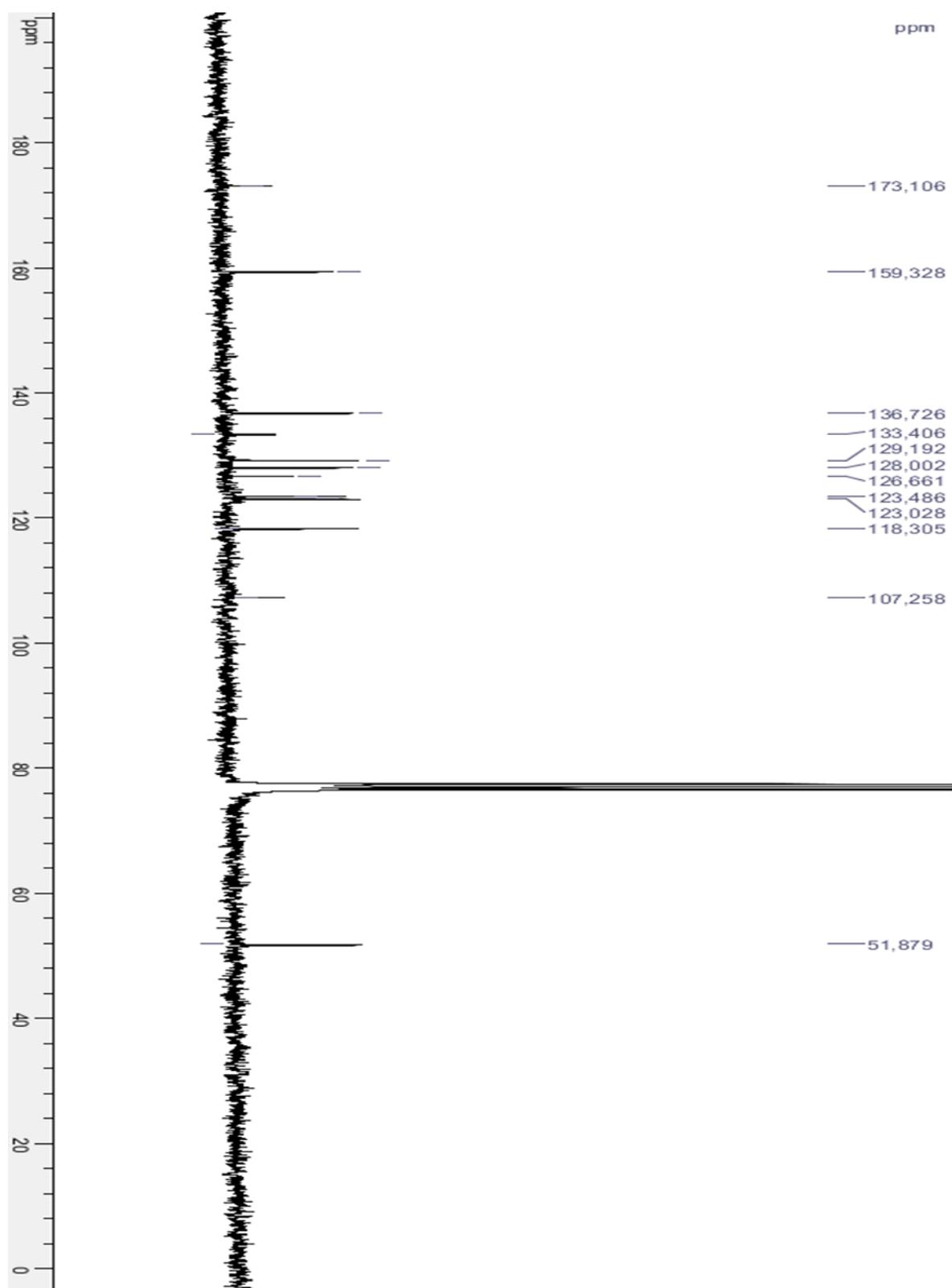


Figure II.18. Spectre RMN^{13}C du ligand H_2L dans CDCl_3 sur un Bruker 300 MHz.

II.7. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons développés la synthèse de ligand base de Schiff tétradenté symétriques et du complexe de fer correspondant. Le rendement de la réaction est très bon, variant entre **76 %** et **92%**.

Les structures proposées des composés préparés ont été identifiées par différentes méthodes spectroscopiques (**UV-Vis**, **IR** et **RMN¹H RMN ¹³C**).

L'étude électrochimie présentée dans le chapitre suivant, vient compléter l'analyse structurale de complexe de fer étudié.

Références bibliographiques

- [1] C. Herman ; Chimie organique, Edition Dunode, Paris, (1997).
- [2] V.. Kasumov, *Spectrochimic Acta*,67 (2001)451-460.
- [3] A. J. Bard et L. R. Faulkner ; *Electrochimie : méthodes et applications*, Ed Masson, Paris (1983).
- [4] LalDhar Singh Yadav, *Organic Spectroscopy*, Springer Science & Business Media, 2013.
- [5] Francis Rouessac, Annick Rouessac, *ANALYSE CHIMIQUE*, 6 éditions, Dunod, Paris, 2004.
- [6] B. K. Sharma, *Instrumental Methods of Chemical Analysis*, Krishna Prakashan Media, 2000.
- [7] *Encyclopaedia Universalis, Chimieanalytique* (2004).
- [8] W.O.George, and P.S. McIntyre, *Infrared spectroscopy*; John Wiley & Sons Inc, 1987.
- [9] S.Westholler; *Chimieanalytique*, D. Boeck University, (1999).
- [10] S. Flügge, *Light and Matter II*, Springer, 2013.
- [11] C. Brian Smith, *Infrared Spectral Interpretation: A Systematic Approach*, CRC Press, 1998.
- [12] R. Cousin, D. Coucrot, E.Abi-Aad, S. Capelle, J. P. Amoureux, M. Dourdin, M. Guelton, A. Aboukais, *Colloids Surface A*, **158** (1999) 43-49.
- [13] J.L. Burgot, *Méthods électrochimiques d'analyse*, ed tec&doc, Paris, France, 2012.
- [14]W.H .REINMUTH. "Nernst-controlled currents in hanging –drop polarography ", *J.Am.chem.soc*,79 (1957) 6358.
- [15]H.MATSUDA, Y, AYABE, Zurtheorie der handles-Sevcikishen"Kathodenstrahl-plarographie", *Zeit-Eleectrochem*, 59 (1955) 494.
- [16] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, Second ed., Wiley, New York, 2001.
- [17] Z.A. Taha, A.M. Ajlouni, W.A. Momani, *J. Lumin.*, 132 (2012) 2832-2841.
- [18] A.M. Ajlouni, Z.A. Taha, W.A. Momani, A. K. Hijazi, M. Ebqa'ai, *Inorg. Chim. Acta*, 388 (2012) 120-126.
- [19] M. Merzougui, K.Ouari, *Des. Wat. Treat.*, 83 (2017) 306-313.
- [20]M. Sarigul, P. Deveci, M. Kose, U. Arslan, H. T. Dagi, M. Kurtoglu, *J. Mol. Struct*, **1096** (2015) 64-73.
- [21] C. R. Bhattacharjee, P. Goswami, P. Mondal, *Inorg. Chim. Acta*, **387** (2012) 86–92.
- [22] S. A. Patil, S. N. Unki, A. D. Kulkarni, V. H. Naik, P. S. Badami, *J. Mol. Struct.*,**985** (2011) 330-338.
- [23] K. Naresh Kumar, R. Ramesh, *Polyhedron*, **24** (2005) 1885–1892.

- [24] J.M. Sibanyoni, G.B. Bagihalli, S.F. Mapolie, *J. Organomet. Chem.*, **700** (2012) 93-102.
- [25] G. Grivani, S. Delkhosh, K. Fejfarová, M. Dušek, A.D. Khalaji, *Inorg. Chem. Commun.*, **27** (2013) 82–87.
- [26] A.M. Ajlouni, Z.A. Taha, W. Momani, A.K. Hijazi, M. Ebqa'ai, *Inorg. Chim. Acta*, **388** (2012) 120–126.
- [27] Y-K. Choi, W-S. Kim, K. Chung, M-W Chung, H-P. Nam, *Microchem. J.*, **65** (2000) 3-15.

Chapitre III
Propriétés redox et effet
Electrocatalytique



Chapitre III. Propriétés redox et effet électrocatalytique

III.1. Introduction

L'électrochimie est une méthode adéquate pour étudier des réactions comportant des transferts d'électrons car elle permet d'obtenir les espèces oxydées ou réduites sans ajout d'agent oxydant ou réducteur.

L'étude électrochimique de nos composés a été menée par deux méthodes, d'une part, par la Voltampérométrie cyclique à variation linéaire de tension. C'est une méthode transitoire dans laquelle on applique à l'électrode de travail un potentiel décrit par une fonction triangulaire et symétrique du temps. Cette méthode permet notamment d'apprécier le degré de réversibilité des systèmes redox étudiés, de déterminer dans certains cas le mécanisme à l'électrode, notamment lorsque des réactions chimiques sont associées au transfert d'électrons. D'autre part, par le voltamètre linéaire sur électrode à disque tournant qui consiste à enregistrer les courbes courant-tension en modes galvanostatique ou potentiostatique avec une vitesse de balayage constante en courant ou en potentiel.

Dans ce chapitre, on va étudier le comportement électrochimique du complexe de fer **FeL** par voltamètres cyclique et linéaire, sous atmosphère inerte (**N₂**), on discutera ainsi la réactivité de ce complexe vis-à-vis de l'oxygène moléculaire.

III.2. Conditions générales

Les mesures électrochimiques ont été effectuées sous azote. La solution à étudier est dégazée pendant au moins **15** minutes à l'azote. Pendant la durée de l'expérience, un léger courant d'azote est maintenu à la surface de la solution pour empêcher l'entrée d'air.

Les solutions d'études étaient préparées par dissolution du ligand **H₂L** et du complexe de fer **FeL** dans un volume de **5 mL** de **DMF**. La concentration en sel de conductibilité est égale à **10⁻¹ M**. La concentration des solutions étude était **10⁻³ M**. La vitesse de balayage était constante et égale **100 mV/s**. Le domaine d'électroactive du milieu est compris entre **+1600 mV** et **-2200 mV**.

III.3. Étude par voltamétrie cyclique

L'étude électrochimique de l'électrolyte support, du ligand de basse de Schiff **H₂L** et du complexe de fer **FeL** sous atmosphère **N₂**. Les propriétés redox du complexe de fer sont également étudiées sous oxygène moléculaire.

III.3.1. Comportement électrochimique de l'électrolyte support

Parmi les sels d'ammonium quaternaire très solubles dans les solvants organiques, les perchlorates sont ceux dont le domaine électro actif est le plus large dans le domaine cathodique. Le perchlorate de lithium (**LiClO₄**) a été choisi comme sel conducteur dans ce travail en raison de sa conductivité plus élevée.

Nous avons enregistré le voltampérogramme cyclique de l'électrolyte support (**LiClO₄**) entre **-2000** à **+1600mV**. Aucune réaction électrochimique n'a été observée. Le voltamogramme suivant représente la variation du potentiel en fonction du courant, de l'électrolyte support (**LiClO₄**) dans **DMF** sur l'électrode de carbone vitreux (**CV**).

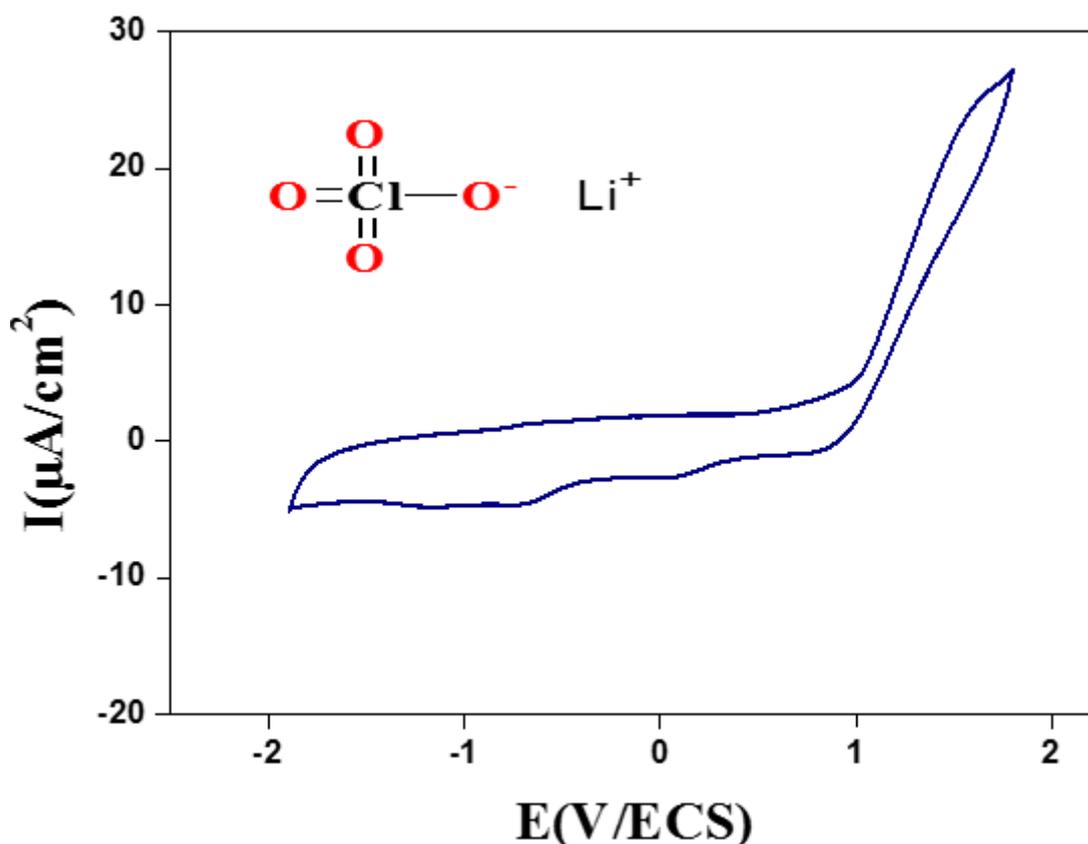


Figure III.1. Voltampérogramme cyclique du LiClO_4 (10^{-1}M) /DMF, sous N_2 à 100 mV/s .

III.3.2. Comportement électrochimique du ligand H_2L

L'enregistrement du voltampérogramme de ligand H_2L a été réalisé entre +1600 à -2200 mV. La figure III.2, ci-dessous, illustre le comportement électrochimique de ce composé.

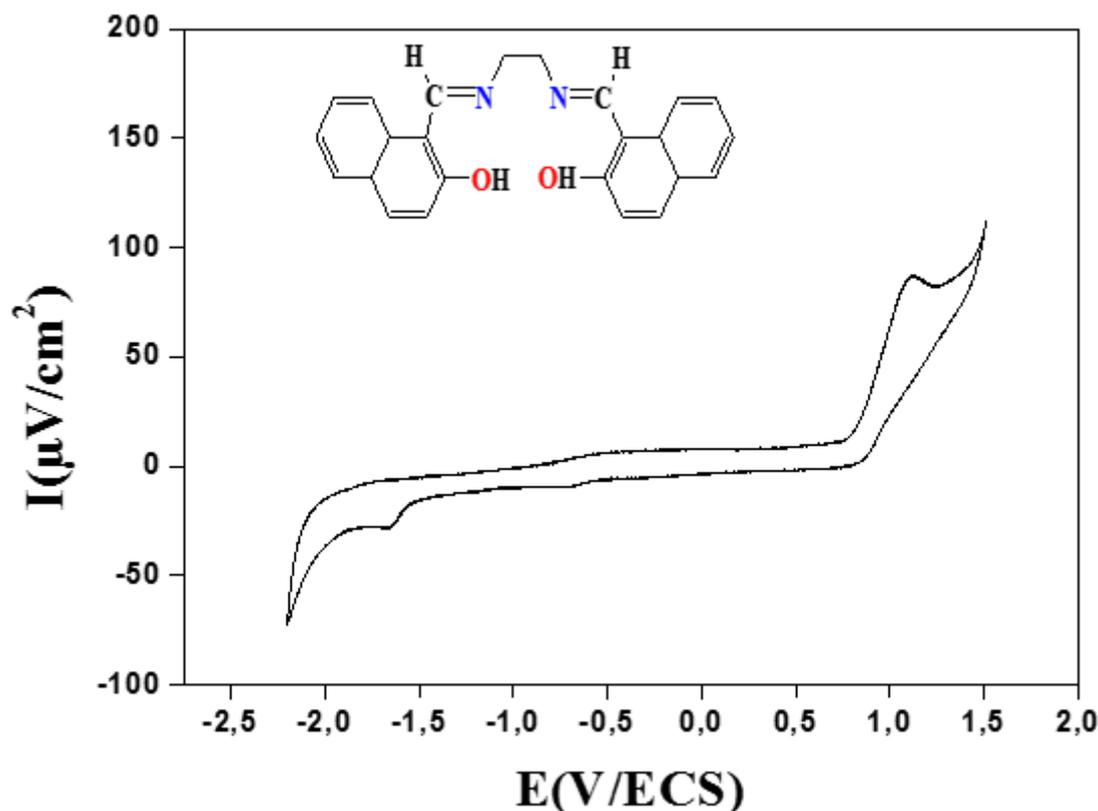


Figure III.2. Voltamogramme cyclique du ligand H_2L dans $LiClO_4/DMF$, sous N_2 à 100 mV/s.

Selon le voltampérogramme du ligand H_2L , on observe, au cours du balayage allé, une vague cathodique est observée à $E_c = -1.648$ V/ECS. Elle est due à la réduction des groupements imines [1]. Quant au balayage retour, la vague anodique localisée à $E_a = 1.114$ V/ECS est attribuée à l'oxydation des groupements hydroxyles [2].

III.3.3. Comportement électrochimique du complexe de fer FeL

III.3.3.1. Sous N_2

L'enregistrement du voltampérogrammes de FeL a été réalisé entre +1600 à -2200 mV. La figure III.3, ci-dessous, illustre le comportement électrochimique de ce composé.

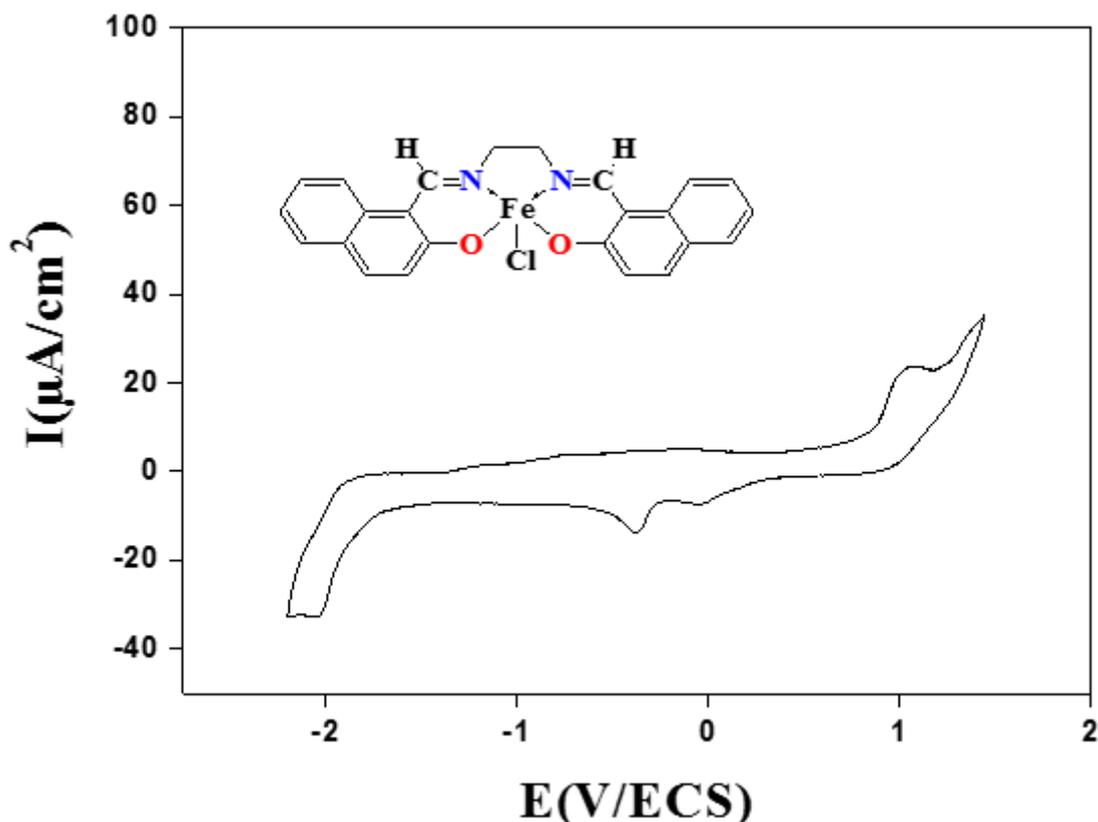


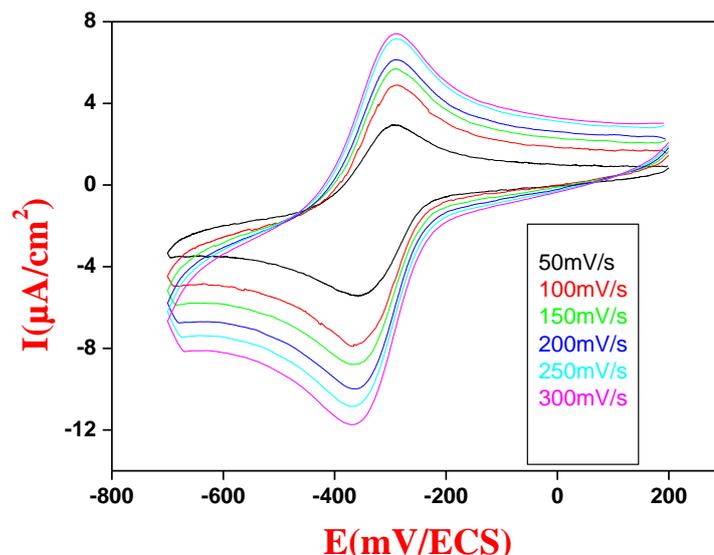
Figure III.3. Voltampérogramme cyclique du complexe de fer **FeL** dans $\text{LiClO}_4/\text{DMF}$, sous N_2 à 100 mV/s .

Selon le voltampérogrammes du complexe de fer **FeL**. Au balayage aller du côté cathodique, on note deux vagues de réduction se produisant à $E_{c1} = -2.039 \text{ V/ECS}$ et, $E_{c2} = -0.357 \text{ V/ECS}$. La première vague la réduction des groupements imines[1]. La deuxième vague correspond à la réduction des espèces Fe^{+3} en Fe^{+2} . Au balayage retour, nous avons observé successivement deux vagues de oxydation à $E_{a1} = 1.081 \text{ mV/ECS}$ et $E_{a2} = -0.294$. La première vague est attribuable à l'oxydation des groupements hydroxyles [2]. La deuxième vague correspond à l'oxydation de Fe^{+2} en Fe^{+3} [3].

Après complexation, on observe un déplacement des pics oxydation de groupements hydroxyles(OH) et de réduction groupements imines(C=N) de complexe **FeL** par rapport le ligand **H₂L** à cause de la coordination.

Après avoir cerné le système redox du centre **Fe** à $E_{1/2} = -326 \text{ mV}$ [4], nous avons étudié le comportement redox des espèces électroactives entre +200 et -700 mV/ECS en fonction de la vitesse de balayage de 50 à 300 mV/s , **Figure III.4**.

Figure III.4. Voltampérogrammes cycliques du complexe de fer **FeL** sous N_2 à différentes vitesses de balayage.



Les paramètres électrochimiques à différentes vitesses de balayage sont regroupés dans le tableau **Tableau III.1**.

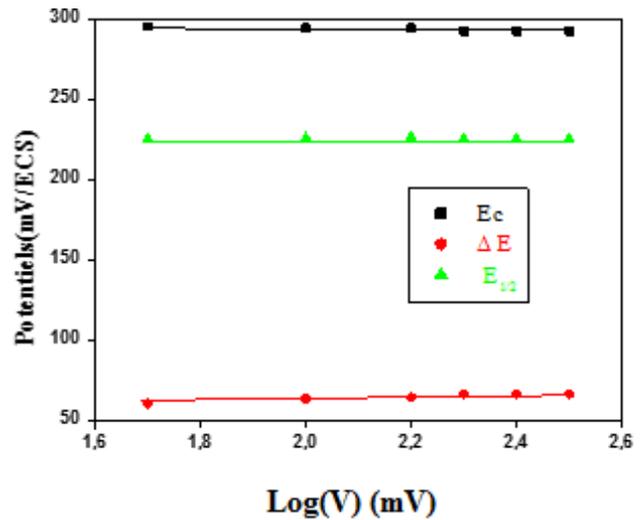
Tableau III.1. Propriétés électrochimiques du complexe de fer **FeL** à différentes vitesses balayage

V	V^{1/2} (mV/s) ^{1/2}	-E_a (mV/ECS)	-E_c (mV/ECS)	 ΔE (mV/ECS)	E_{1/2} (mV/ECS)	-I_a (µA/cm ²)	-I_c (µA/cm ²)	I_a/I_c
50	7.07	295	355	60	-325	3.8	5.4	0.7
100	10	294	357	63	-325.5	5.65	7.2	0.75
150	12.25	294	358	64	-326	5.9	8.5	0.7
200	14.14	292	358	66	-325	6.3	9.8	0.64
250	15.81	292	358	66	-325	6.6	10.6	0.62
300	17.82	292	358	66	-325	7.6	11.8	0.64

a. Effet de la vitesse de balayage sur les potentiels des pics

Le centre métallique fournit une couple redox ayant un potentiel demi-vague $E_{1/2} = -326$ mV/ECS. Ce potentiel est constant en fonction de la vitesse de balayage. On note également que la différence de potentiel crête à crête $|\Delta E| = |E_c - E_a|$ il augmente légèrement avec l'augmentation de la vitesse de balayage, faisant converger le couple vers le régime redox quasi-réversible [5].

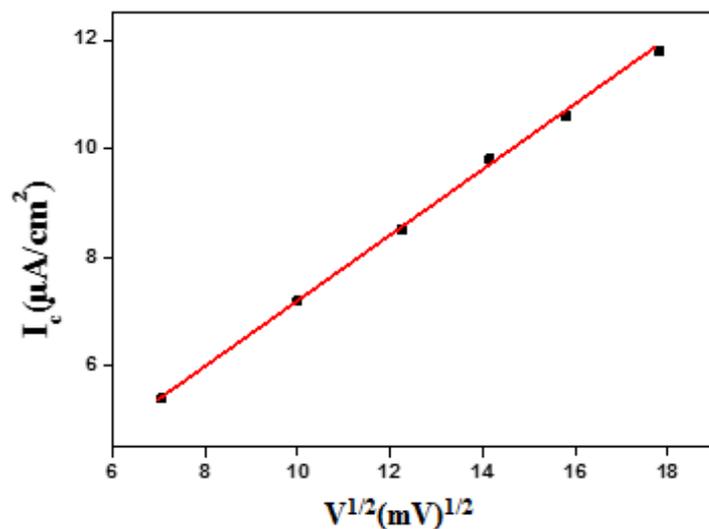
Figure III.5. Evolution des potentiels E_c , ΔE et $E_{1/2}$ du complexe fer en fonction des vitesses de balayages, sous N_2 .



b. Effet de la vitesse de balayage sur les intensités de courant

Le courant du pic cathodique évolue de façon linéaire en fonction des racines carrées des vitesses de balayages, montrant un régime diffusionnel, comme le représente la **figure III.6** ci-dessous.

Figure III.6. Evolution des courants cathodiques I_c du complexe de fer FeL en fonction des vitesses de balayage, sous N_2

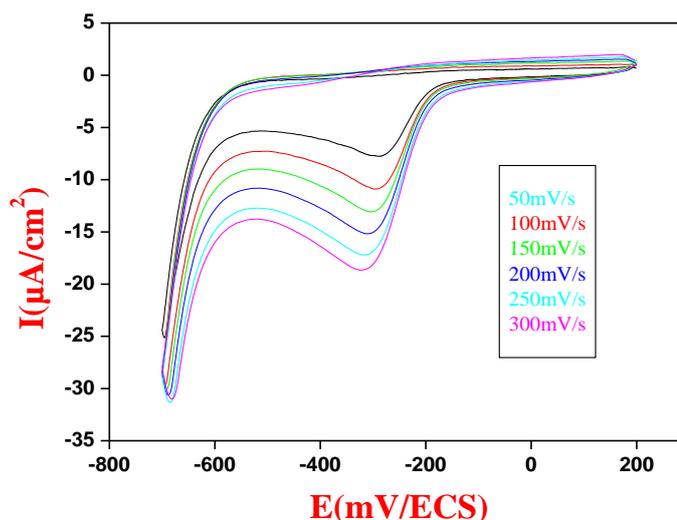


III.3.3.2. Sous O_2

L'enregistrement du voltampérogramme du complexe FeL représenté dans la **figure III.7** montre, un couple redox bien définie, Fe^{+2}/Fe^{+3} , à $E_{1/2} = -249$ mV/ECS [6].

Sur le voltamogramme, on remarque que le courant de pic d'oxydation I_a diminue alors que celui du courant de pic de réduction I_c augmente

Figure III.7. Voltampérogrammes cycliques du complexe de fer sous O_2 à différentes vitesses de balayage.



Les valeurs des paramètres électrochimiques du couple redox Fe^{+2}/Fe^{+3} sont enregistrées en fonction de la vitesse de balayage dans le domaine de potentiel entre +200 et -700 mV/ECS. Elles sont rassemblées dans le **tableau.III.2** suivant :

Tableau III.2. Propriétés électrochimiques du complexe de fer FeL à différentes vitesses balayage

V	$V^{1/2}$ (mV/s) ^{1/2}	$-E_a$ (mV/ECS)	$-E_c$ (mV/ECS)	$ \Delta E $ (mV/ECS)	$E_{1/2}$ (mV/ECS)	$-I_a$ ($\mu A/cm^2$)	$-I_c$ ($\mu A/cm^2$)	I_a/I_c
50	7.07	172	289	117	230.5	0.5	7.2	0.07
100	10	175	295	122	234	0.7	10	0.07
150	12.25	175	303	128	239	0.8	11.76	0.07
200	14.14	177	310	133	243.5	0.93	13.86	0.07
250	15.81	179	316	137	247.5	0.96	15.35	0.06
300	17.82	179	319	140	249	1.03	17	0.06

a. Discussion de l'interaction de Fe avec O_2

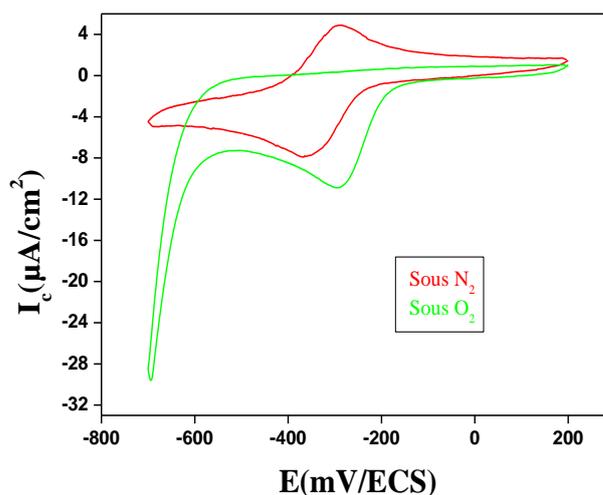
Sur le voltammogramme de la **figure III. 8**, on observe une exaltation du pic de courant de réduction. Ceci explique la formation de l'espèce superoxo au sein de la solution comme le montre l'équation suivante :



L'ion superoxo (O—O^\cdot) est d'une grande importance en tant qu'espèce radicalaire impliquée dans divers systèmes chimiques et biologiques.

Leurs propriétés sont mises à profit dans la défense de l'hôte, où ils servent d'agents microbicides et parasitocides, et dans la signalisation biologique, où leur libération en petites quantités entraîne des modifications à médiation redox des fonctions des enzymes et d'autres protéines [7].

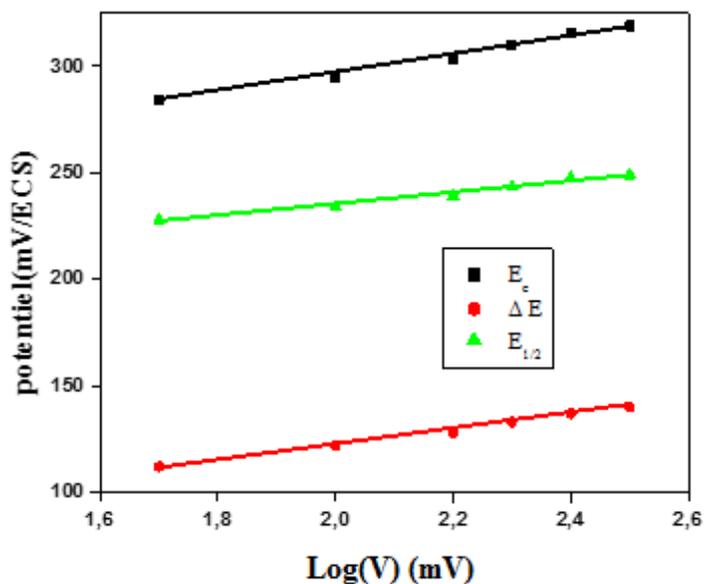
Figure III.8. Voltampérogrammes cycliques du complexe de fer FeL sous N_2 et sous O_2 à vitesse de balayage 100mV/s



b. Effet de la vitesse de balayage sur les potentiels des pics

Le centre métallique fournit une couple redox ayant un potentiel demi-vague $E_{1/2} = -249\text{ mV/ECS}$. Ce potentiel est constant en fonction de la vitesse de balayage. On note également que la différence de potentiel crête à crête $|\Delta E| = |E_c - E_a|$ augmente avec l'augmentation de la vitesse de balayage elle varie entre **117 et 140 mV**, faisant converger le couple vers le régime redox irréversible.

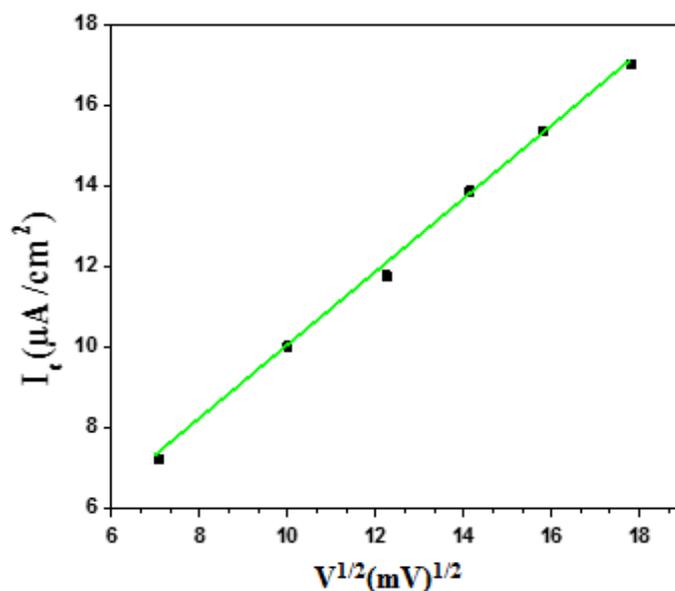
Figure III.9. Evolution des potentiels E_c , ΔE et $E_{1/2}$ du complexe fer FeL en fonction des vitesses de balayages sous O_2 .



b. Effet de la vitesse de balayage sur les intensités de courant

Le courant du pic cathodique évolue de façon linéaire en fonction des vitesses de balayages montrant un régime diffusionnel (Figure III.10).

Figure III.10. Evolution des courants cathodiques I_{pc} des complexes de fer en fonction des vitesses de balayage, sous O_2



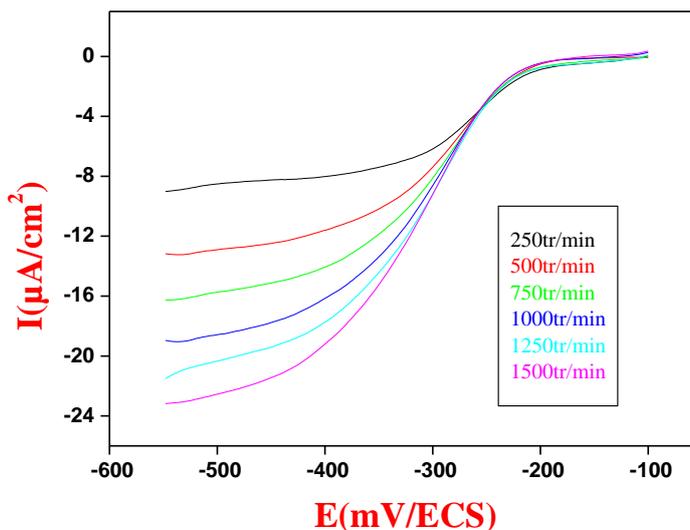
III.4. voltampérométrie linéaire

Un disque tournant est installé dans l'électrode de travail et la vitesse de rotation comprises entre **250** et **1500 tr/min**, est modifiée par le radiomètre. La vitesse de balayage est fixée **20 mV/s**. De meme, nous avons réalisé cette étude sous les deux différentes atmosphères (**N₂** et **O₂**)

III.4.1. Sous N_2

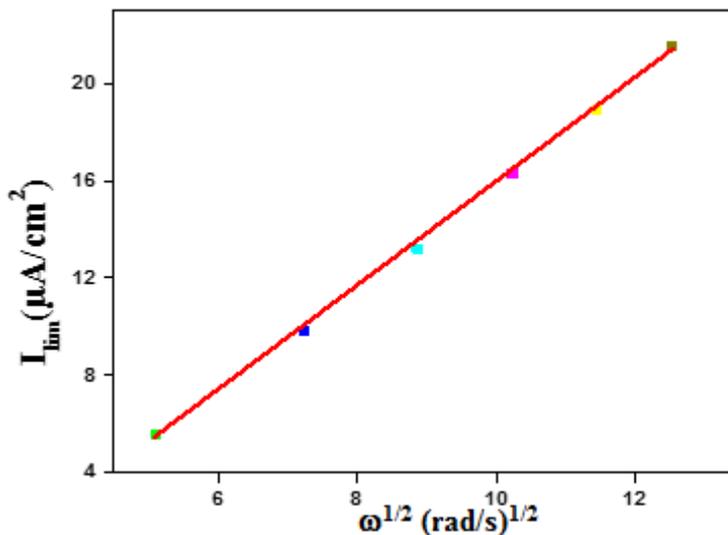
Dans la même cellule et dans les mêmes conditions opératoires que précédemment, nous avons tracé les courbes du courant anodique en fonction du potentiel en utilisant une électrode à disque tournant. La vitesse de balayage est fixée 20mV/s , les vitesses de rotation de l'électrode sont comprises entre 250 et 1500 tr/min . La solution est barbotée à l'azote pendant 15 minutes. La **figure III.11**. Ci-après, montre l'évolution du courant cathodique du complexe de fer en fonction du potentiel.

Figure III.11. Voltampérogrammes linéaires de FeL dans $DMF/LiClO_4$, sous N_2 ; $v = 20\text{ mV/s}$; VC (diam 3 mm) à différentes vitesses de rotation.



A partir de ces voltampérogrammes, nous avons tiré tracé le courant limite en fonction des racine carrées des vitesses de rotation (Figure III.12), ce qui montre une évolution linéaire en confirmant le caractère diffusionnel du système [8].

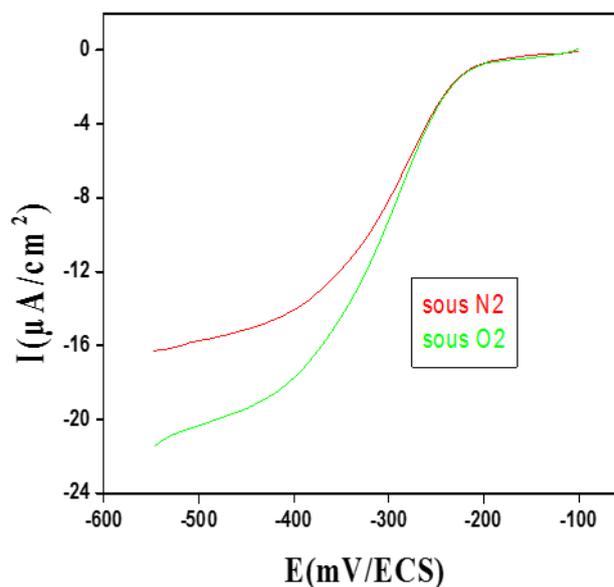
Figure III.12. Evolution des courants cathodiques I_{lim} du complexe de fer en fonction des $\omega^{1/2}$, sous N_2



III.4.2. Sous O₂

La **figure III.13**, illustre les voltammogrammes linéaires sur électrode à disque tournant, en présence de N₂ et O₂, à 1000 tr/ min avec une vitesse de balayage fixée à 20 mV/s.

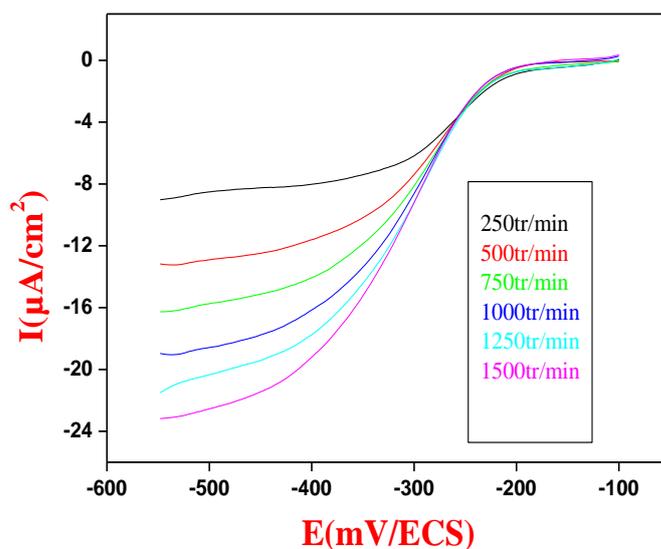
Figure III.13. Évolution des courants limites à 1000 tr/min.



Le barbotage par l'oxygène moléculaire conduit à l'exaltation du pic cathodique du voltammogramme par rapport à celui enregistré sous azote.

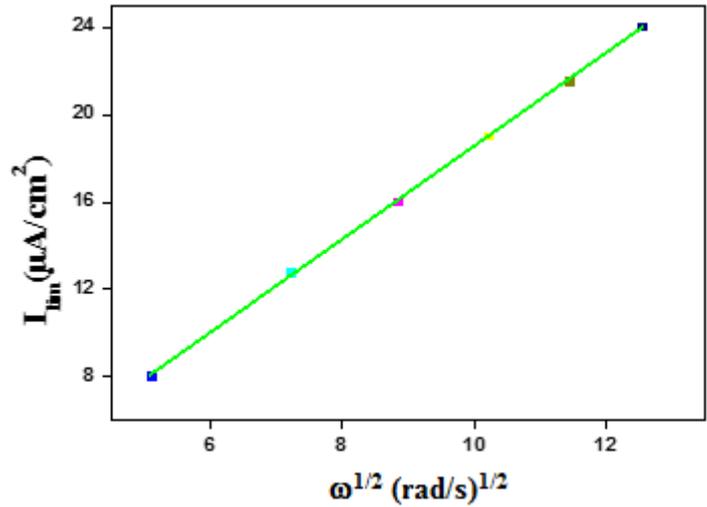
La **figure III.14**, illustre les voltammogrammes sur électrode à disque tournant, en présence de O₂, en fonction des vitesses de rotation allant de 250 à 1500 tr/ min.

Figure III.14. Voltampérogrammes linéaire de FeL dans DMF/ LiClO₄, sous O₂; $v = 20$ mV/s ; VC (diam 3 mm) à différentes vitesses de rotation.



A partir de ces voltammogrammes, nous avons tracés les courants limites en fonction des racines carrées des vitesses de rotation allant de **250 à 1500 tr/ min**. Le complexe de fer étudié montre une évolution linéaire signifiant un système purement diffusionnel [8].

Figure III.15. Evolution des courants cathodiques I_{lim} du complexe de fer en fonction des $\omega^{1/2}$, sous O_2



III.4.3. Détermination du coefficient de diffusion

La valeur du coefficient de diffusion peut être calculée par la relation de Levich donnée ci-après, les valeurs du courant limite et des coefficients de diffusion sont données dans le tableau III.3. :

$$D = \left(I_{lim} / 0.62 n F \omega^{1/2} A \gamma^{-1/6} C \right)^{3/2}$$

Tableau III.3. Valeurs des coefficients de diffusion sous N_2 et sous O_2 .

	Rot (tr/min)	250	500	750	1000	1250	1500
Sous N_2	I_{lim} (μA/cm ²)	6.92	11.15	14	16.5	18.89	21.15
	$D \cdot 10^{-7}$ (cm ² /s)	1.76	2.14	2.22	2.29	2.37	2.45
Sous O_2	I_{lim} (μA/cm ²)	8	12.33	15.5	18.3	20.7	23
	$D \cdot 10^{-7}$ (cm ² /s)	2.19	2.42	2.59	2.68	2.72	2.78

III.4.4. Epaisseur de la couche de diffusion

Le transport de matière est plus rapide et indépendant du temps. De plus, l'épaisseur de la couche de diffusion δ peut être contrôlée, elle est directement proportionnelle à l'inverse de la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode ($\omega^{-1/2}$) selon l'équation IV.2 suivante [9] :

$$\delta = 1.62 \gamma^{1/6} D^{1/3} \omega^{-1/2}$$

Où

- D : Le coefficient de diffusion de l'oxydant, exprimé en cm^2/s
- ω : La vitesse de rotation du disque de l'électrode
- ν : La viscosité cinématique en cm^2/s , 'La viscosité cinématique est le rapport de la viscosité dynamique sur la densité, pour le DMF ($\nu=8,51.10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s} = 8.51*10^{-3} \text{ stocks}$).

Les valeurs d'épaisseurs de coefficients de diffusion calculées sont montrées dans le tableau III.4. suivant :

Tableau III.4. Valeurs des coefficients de diffusion et des épaisseurs des couches de diffusion pour FeL sous N_2 et sous O_2 .

	Rot (tr/min)	250	500	750	1000	1250	1500
Sous N_2	$D*10^{-7}$ (cm^2/s)	1.76	2.14	2.22	2.29	2.37	2.45
	$\delta*10^{-4}$	7.77	5.67	4.86	4.01	3.61	3.19
Sous O_2	$D*10^{-7}$ (cm^2/s)	2.19	2.42	2.59	2.68	2.72	2.78
	$\delta*10^{-4}$	8.36	5.96	5.11	4.23	3.78	3.33

III.5. Conclusion

En conclusion de ce chapitre, après l'étude électrochimique par voltamétrie cyclique et linéaire et l'examen des courbes ainsi les données du complexe de fer FeL nous montrons la quasi-réversibilité et l'irréversibilité du couple redox du centre actif fer sous atmosphère d'azote et sous oxygène moléculaire, respectivement. D'après l'étude électrochimique en fonction de vitesses de balayage sous atmosphère azote et sous oxygène nous tirons les résultats suivants :

Déplacements du potentiel des pics d'oxydation du groupement hydroxyle et de réduction des groupements imines du complexe de fer par rapport au ligand base de Schiff à cause de la coordination du centre métallique de fer avec les sites donneurs N_2O_2 du ligand.

On a observé aussi avec l'apparition d'un nouveau couple redox à -326 mV/ECS du au passage du $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. L'augmentation de la différence de potentiel anodique et cathodique ΔE en fonction de la vitesse de balayage fait constater que les paramètres électrochimiques, E_c , E_a sont presque stables et ne sont pas affectés par les vitesses de balayages sous atmosphère d'azote, ce qui n'est pas le même comportement sous oxygène moléculaire où on n'observe pas la stabilité des paramètre E_c et E_a .

Ainsi, les rapports des courants anodique/cathodique sont différents de l'unité dans le complexe de fer ce qui dénote un comportement quasi-réversible sous azote, et irréversible en présence de oxygène moléculaire.

L'exploitation des courbes intensité-potentiel a permis par la suite de déterminer les valeurs du courant limite de diffusion et de tracer les courbes de Levich. Nos résultats expérimentaux ont montré que les variations du courant limite de diffusion (I_{lim}) en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation ($\omega^{1/2}$), donnent des droites linéaires ; ce qui montre bien le régime diffusionnel des réactions électrochimiques au niveau de l'électrode. Les coefficients de diffusion sont déterminés sur électrode à disque tournant (EDT) en présence de N_2 et de O_2 sont 10^{-7} conformément à la littérature.

Références bibliographiques

- [1] H. Temel, S. Pasa, Y.S. Ocak, I. Yilmaz, S. Demir, I. Ozdemir, *Synth. Met.*, **161** (2012) 2765–27.
- [2] I. Kaya, E. Bora, A. Aydin, *Progress in Organic Coatings*, **77** (2014) 463-472.
- [3] F. Bedioui, E.D. Boysson, J. Devynck, K.J. Balkus, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, **87** (1991) 3831–3834
- [4] M.M. Taquikkhan, N. H. Khan, R. I. Kureshy, A. B. Boricha, Z. A. Shaikh, *Inorganica chimica Acta*, **170** (1990) 213–223
- [5] A.D. Kulkarni, S. A. Patil, P.S. Badami, *Int. J. Electrochem. Sci.* **4** (2009) 717–729
- [6] A.M. Fayed, S.A. Elsayed, A.M. El-Hendawy, M.R. Mostafa, *Spectrochimica Acta A*, **129** (2014) 293–30
- [7] B.M. Babior, *Braz J Med Biol Res*, **30**(1997) 141-155.
- [8] S. Gutierrez-Granados, F. Bedioui, J. Devynck, *Electrochim. Acta*, **38** (1993) 1747-1751.
- [9] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, Second ed., Wiley, New York, 2001

Conclusion général

Dans un premier temps nous avons préparé un ligand base de Schiff et un complexe de fer selon la méthode conventionnelle. Les rendements molaires du ligand et du complexe sont excellents, atteint **92%** pour le ligand ce qui reflète un indice de pureté relativement élevé.

La caractérisation et l'identification de ces composés a été réalisée par des méthodes physico-chimiques courantes telles que la spectrophotométrie **UV-Vis** et l'**IR**. La structure du ligand est identifiée au moyen de la résonance magnétique nucléaire du proton **RMN ¹H** et du carbone 13 **RMN¹³C**. Les analyses par chromatographie sur couche mince sur gel de silice (**CCM**) témoignent de la haute pureté de nos échantillons. Les résultats des analyses spectrales sont en adéquation avec la composition des composés préparés

Les composés obtenus ont été soumis à une étude électrochimique par voltampérométrie cyclique sous atmosphère d'azote et sous l'oxygène moléculaire en vue de déterminer les différentes propriétés électrochimiques.

Le comportement rédox exploré par voltamétrie cyclique et linéaire est basé sur le centre métallique qui fournit un couple redox quasi-réversible à **-326 mV/ECS** du au passage du **Fe²⁺/Fe³⁺**. L'augmentation de la différence de potentiel anodique et cathodique **ΔE** en fonction de la vitesse de balayage fait constater que les paramètres électrochimiques, **E_c**, **E_a** sont presque stables et ne sont pas affectés par les vitesses de balayages sous atmosphère d'azote.

Les systèmes rédox étudiés montrent une quasi-réversibilité des transferts de charge pour le complexe de fer sous atmosphère d'azote, par comparaison sous oxygène moléculaire qui montre une irréversibilité.

Le tracé de l'intensité du courant en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage donne, des lignes droites, ce qui indique que les réactions électrochimiques sont contrôlées par processus de diffusion.

Les tracés des courants limites en fonction de la racine carrée des vitesses de rotation, confirment bien que les réactions électrochimiques sont contrôlées par processus de diffusion.

Les coefficients de diffusion sont déterminés sur une électrode à disque tournant sous atmosphère de N₂ et ensuite d'O₂. Ils sont calculés par la relation de Levich. Ils sont de l'ordre de 10⁻⁷ conformément à la littérature.

Résumé

Un ligand base de Schiff symétrique de type N_2O_2 et son complexe de fer correspondant ont été préparé et caractérisé par différentes méthodes spectrales telles que : IR, UV-Vis, RMN^{1H} et RMN ^{13C} pour identifier les structures moléculaires proposées. Les propriétés électrochimiques du complexe de fer ont été menées par voltamètre cyclique dans le DMF sur une électrode de carbone vitreux (CV) sous atmosphère d'azote et sous oxygène moléculaire, en fournissant un couple redox quasi-réversible à $E_{1/2} = -326 \text{ mV/ECS}$. Le coefficient de diffusion est déterminé par l'équation de Levish en utilisant la voltamétrie linéaire sur électrode à disque tournant.

ملخص

تم تحضير قاعدة شيفف متماثل من نوع N_2O_2 ومركب الحديد المقابل له وتميزت بطرق طيفية مختلفة مثل: IR و UV-Vis و 1H NMR و ^{13}C NMR لتحديد الهياكل الجزيئية المقترحة. تم تنفيذ الخواص الكهروكيميائية لمركب الحديد عن طريق قياس الفولتية الدوري في DMF على قطب كربون زجاجي (VC) تحت جو النيتروجين والأكسجين الجزيئي، مما يوفر زوجاً من الأكسدة قابل للعكس عند $E_{1/2} = -326 \text{ mV / ECS}$. يتم تحديد معامل الانتشار بواسطة معادلة ليفيش باستخدام قياس الفولتميتر الخطي على قطب قرص دوار.

Abstract

An N_2O_2 symmetrical Schiff base ligand and its corresponding iron complex were prepared and characterized by various spectral methods such as: IR, UV-Vis, 1H NMR and ^{13}C NMR to identify the proposed molecular structures. The electrochemical properties of the iron complex were carried out by cyclic voltammetry in DMF on a glassy carbon (VC) electrode under nitrogen atmosphere and molecular oxygen, providing a quasi-reversible redox couple at $E_{1/2} = -326 \text{ mV/SCE}$. The diffusion coefficient is determined by the Levish equation using linear voltammetry on a rotating disk electrode.

