

**MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

UNIVERSITE FERHAT ABBAS SETIF-1

THESE

**Présentée à la Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés**

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Option : Génie Electrochimique

Par

Salima MESSALI Ep MAIZA

THEME

**Conception de nouveaux matériaux d'électrodes à base de motifs
électropolymérisables - Application de ces électrodes modifiées en
électrocatalyse.**

Soutenue le:17/12/2015

devant un Jury composé de:

Farid NAAMOUNE	Prof. Université Ferhat ABBAS Sétif-1	Président
Ali OURARI	Prof. Université Ferhat ABBAS Sétif-1	Rapporteur
Fatiha BENGHANEM	Prof. Université Ferhat ABBAS Sétif-1	Examineur
Touhami LANEZ	Prof. Université L. HAMMA El Oued	Examineur
Abdelhamid MOUSSER	Prof. Université Mentouri Constantine-1	Examineur
Mustapha BOUROUINA	Prof. Université A/Rahmane Mira Bejaia	Examineur
Mohammad MUBARAK	Prof. Université de Amman Jordanie	Membre Invité

Remerciements

Le travail faisant l'objet de cette thèse a été réalisé au sein du Laboratoire d'Electrochimie d'Ingénierie Moléculaire et de Catalyse Redox (LEIMCR) de la Faculté de Technologie de l'Université Ferhat ABBAS- Sétif-1, sous la direction du Professeur A. OURARI.

Ce travail de recherche a été effectué sous la direction du Professeur Ali OURARI, je tiens à lui exprimer ma profonde et respectueuse gratitude pour le soutien constant, sa disponibilité régulière. Je tiens énormément à souligner ses qualités humaines, sa serviabilité et son enthousiasme qui m'ont aidé à surmonter beaucoup de difficultés.

Que Monsieur le Professeur Farid NAAMOUNE, de l'Université F. ABBAS Sétif-1, trouve l'expression de ma profonde reconnaissance d'avoir accepté de présider ce jury.

Je désire témoigner toute ma gratitude à Monsieur Mohammad MUBARAK , Professeur à l'Université de Amman Jordanie, pour sa collaboration. C'est un plaisir pour moi qu'il ait accepté de participer au jury de ma thèse.

Je remercie vivement Madame Fatiha Benganem, Messieurs; Touhami LANAZ, Professeur à l'Université Lakhdar HAMMA El Oued, Abdelhamid MOUSSER, Professeur à l'Université Mentouri Constantine-1 et Mustapha BOUROUINA, Professeur à l'Université A/Rahmane Mira Bejaia d'avoir accepté de juger ce travail.

Je garderai un bon souvenir de l'amicale sympathie que m'ont toujours témoigné, tout au long de ce travail, mes collègues, avec lesquels l'échange constant des idées a été des plus fructueux. Je ne saurais oublier de manifester ma gratitude à l'égard de tous ceux qui m'ont, un jour, offert leurs services.

Un immense merci à mon époux pour sa patience, son soutien et tout particulièrement à mes adorables enfants Yasser, Maroua et Abdelkader Ihab ainsi que mes sœurs: Nadjet, Wassila, Amel, Lamia et mon frère Abdellatif.

J'ai enfin une tendre pensée pour ma mère pour m'avoir soutenue pendant l'accomplissement de ce travail par son grand amour.

Liste d'abréviations

AB	Anhydride benzoïque
AN	Acétonitrile
Ar	Aromatique
ATD	Analyse Thermique Différentielle.
ATG	Analyse Thermogravimétrique.
CCM	Chromatographie sur Couche Mince
CHN	Analyse élémentaire
DMF	N,N-diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DSC	calorimétrie différentielle à balayage
$E_{1/2}$	Potentiel de demi-vague
ΔE	Différence de Potentiels anodique et cathodique
E_{pa}	Potentiels de pic anodique
E_{pc}	Potentiels de pic cathodique
EA	Electrode auxiliaire
ER	Electrode de référence
ET	Electrode de travail
EDX	Spectrométrie à dispersion d'énergie
H_2L	Ligand symétrique au pont éthylène-diamine
IR	Infra-Rouge
I_{pa}	Courant de pic anodique
I_{pc}	Courant de pic cathodique
ITO	Oxyde d'indium-étain
L	Ligand
M	Métal
m/z	masse/charge en spectrométrie de masse
Me	Méthyle
MeOH	Méthanol
MEB	Microscopie électronique à balayage
MID	Méthylimédazole
R	Radical organique
R_f	Rapport frontal
RMN^1H	Résonance Magnétique Nucléaire du proton
$RMN^{13}C$	Résonance Magnétique Nucléaire du carbone
SM	Spectrométrie de masse
TBAP	Tétrabutylammonium perchlorate
TCNQ	Tetracyanoquinodimethane
UV-Vis	Ultraviolet-Visible
v	Vitesse de balayage
X	Halogénure
λ	Longueur d'onde
ρ	Rendement molaire

TABLE DES MATIERES

Introduction générale.....	1
Bibliographie.....	4

I. GENERALITES ET RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

I.1. Introduction à la chimie de coordination.....	6
I.2. Les ligands bases de Schiff	7
I.2.1. Complexe métalloporphyrines.....	7
I.2.2. Complexe métallophthalocyanine.....	8
I.3. Synthèse des complexes bases de Schiff.....	9
I.4. Classification des bases de Schiff.....	10
I.4.1. Bases de Schiff monodentate.....	10
I.4.2. Bases de Schiff bidentate	11
I.4.3. Bases de Schiff tridentate	11
I.4.4. Bases de Schiff tétradentate	12
I.5. Exemples de ligands et de complexes bases de Schiff tétradentates.....	14
I.6. Applications des complexes des métaux de transition bases de Schiff.....	23
I.6.1. Comme matériaux d'électroluminescents.....	23
I.6.2. Dans les dispositifs optiques non linéaires.....	25
I.6.3. Dans les capteurs électrochimiques.....	25
I.6.4. Dans la chimie médicinale.....	26
I.6.5. Dans la catalyse.....	27
I.6.5.1. La catalyse homogène.....	27
I.6.5.2. La catalyse hétérogène.....	27
I.7. Exemples d'applications des complexes bases de Schiff en électrocatalyse.....	28
I.7.1. La catalyse homogène.....	28
I.7.1.1. Réactions d'oxydation catalysées par le cytochrome P450.....	28
I.7.1.2. Oxydation électrocatalytique de substrats organiques en présence de l'oxygène moléculaire	31
I.7.1.3. Epoxydation catalytique du cyclooctène par des complexes de cuivre.....	34
I.7.1.4. L'évaluation électrocatalytique d'un complexe de Zinc sur la réduction de l'iodobutan.....	37
I.7.1.5. Effet électrocatalytique d'un complexe de cobalt sur la réduction du bromure de benzyle.....	38
I.7.2. La catalyse hétérogène.....	41
I.7.2.1. L'oxydation biomimétique d'hydrocarbures par les métalloporphyrines électropolymérisés.....	41
I.7.2.2. Polymérisation et complexation d'une base de Schiff.....	43

I.7.2.3. Oxydation électrocatalytique du méthanol sur une électrode de carbone vitreux modifiée par un film conducteur.....	47
I.7.2.4. L'électroréduction de CO ₂ sur un film de poly-[CuL ₂].....	48
I.8. Conclusion.....	51
Bibliographie.....	52
II. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION SPECTROSCOPIQUE DES COMPLEXES SYMÉTRIQUES BASE DE SCHIFF	
II.1. Mesures physico-chimiques.....	58
II.1.1. Chromatographie sur couche mince.....	58
II.1.2. Température de fusion.....	59
II.1.3. Spectroscopie d'absorption UV-VIS.....	59
II.1.4. Spectroscopie infrarouge.....	60
II.1.5. Résonance magnétique nucléaire.....	61
II.1.4. Microanalyse.....	61
II.1.7. Spectrométrie de masse.....	62
II.1.8. Caractérisation thermique.....	62
II.2. Synthèse des ligands.....	63
II.2.1. Réactifs et solvants utilisés.....	63
II.2.2. Synthèse du ligand N,NBis-[5(N,N méthylphényl-aminométhyl)méthylsalicyli dyne]-1,2-diaminoéthane (H ₂ L).....	63
II.3. Synthèse des complexes bases de Schiff de Cu(II), Co(II) et Mn(III) issus du ligand H ₂ L.....	60
II.3.1. Synthèse du complexe de cuivre.....	65
II.3.1. Synthèse du complexe de cobalt.....	66
II.3.4. Synthèse des complexes de manganèse.....	66
II.4. Caractérisations et identification des structures.....	67
II.4.1. Spectrométrie de masse SM.....	68
II.4.1.1. Complexe de cuivre.....	68
II.4.1.2. Complexe de cobalt.....	70
II.4.1.3. Complexe de manganèse.....	72
II.4.2. Analyse par IR.....	74
II.4.3. Analyse par UV-Vis.....	77
II.4.4. Analyse élémentaire.....	80
II.4.5. Analyse par ¹ H-RMN.....	81
II.4.6. Analyse par RMN ¹³ C.....	82
II.4.7. Analyse thermique.....	83
II.5. Conclusion.....	86
Bibliographie.....	87

III.COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUES DES COMPLEXES SYMETRIQUES BASES DE SCHIFF

III.1. Introduction.....	90
III.2. Principe de la voltampérométrie cyclique.....	90
III.3. Description des conditions opératoires.....	91
III.3.1. Dispositifs expérimentaux.....	91
III.3.2. Conditions opératoires générales.....	92
III.4. Comportement électrochimique du ligand H ₂ L.....	92
III.5. Comportement électrochimique des complexes métal-base de Schiff....	93
III.5.1. Complexes de cuivre-base de Schiff.....	94
1) Effet de la vitesse de balayage sur les potentiels des pics.....	96
2) Effet de la vitesse de balayage sur les intensités de courant.....	96
1) Evolution des potentiels.....	98
2) Evolution des courants.....	99
III.5.2. Complexes cobalt-base de Schiff.....	100
1) Effet de la vitesse de balayage sur les potentiels des pics.....	102
2) Effet de la vitesse de balayage sur les intensités de courant.....	103
1) Effet de la vitesse de balayage sur les potentiels des pics.....	104
2) Effet de la vitesse de balayage sur les intensités de courant.....	105
III.5.3. Complexes manganèse-base de Schiff.....	106
1) Effet de la vitesse de balayage sur les potentiels des pics.....	108
2) Effet de la vitesse de balayage sur les intensités de courant.....	108
III.5.3.2 Effet du Tetracyanoquinodimethane (TCNQ) sur le complexe de Mn(III)Cl-L.....	109
1) Evolution des potentiels.....	111
2) Evolution des courants.....	112
III.7. Conclusion.....	113
Références bibliographie.....	114

IV. ÉLECTROPOLYMERISATION DES COMPLEXES BASE DE SCHIFF ET LEURS APPLICATIONS EN ELECTROCATALYSE

IV.1. Introduction.....	115
IV.2. Modification des électrodes.....	115
IV. 2. 1. Définition générale	115
IV. 2. 2. Historique.....	116
IV. 2. 3. Dépôt des films par voie chimique	116

IV.2. 4. Dépôt des films par voie électrochimique.....	117
IV.2. 5. Microscopie électronique à balayage couplée à la microanalyse (MEB/EDX).....	117
IV. 3. Préparation des électrodes modifiées à partir des complexes base de Schiff tétradentates de Cu(II)-L, Co(II)-L, et Mn(III)Cl-L	118
IV.3.1. Complexe Cu(II)-L.....	119
IV.3. 1.1. Electrodeposition sur une électrode de carbone vitreux	119
IV.3.1.2. Electrodeposition sur une électrode de l'ITO.....	122
IV.3.1.3. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB/EDX).....	123
IV.3.2. complexe de Co(II)-L	125
IV.3. 2.1. Electrodeposition sur une électrode de carbone vitreux.....	125
IV.3.2.2. Electrodeposition sur une électrode de l'ITO.....	128
IV. 3. 2.3. Analyse par microscopie électronique à balayage(MEB).....	129
IV.3.3 complexe de Mn(III)Cl-L.....	130
IV.3.3.1. Electrodeposition sur une électrode de carbone vitreux.....	130
IV.4. Applications des complexes de base de Schiff en électrocatalyse.....	134
IV.4.1. Complxe de Cu(II)-L	134
• Réduction du bromo-acetate d'ethyl (BrAEt) en hétérogène.....	134
IV.4.2. Complexe de Co(II)-L.....	135
IV.4.2.1. Réduction des halogénures d'alkyles	135
• Réduction du bromocyclopentane en homogène.....	135
• Réduction du bromocyclopentane en hétérogène.....	136
• Réduction de 2,3-dibromo-3-phenyl propanoate d'ethyl (DiBrPPE) en homogèn..	137
• Réduction du bromo-acetate d'ethyl (BrAEt) en homogène	138
• Réduction du 1-iododécane en homogène.....	139
IV.4.2.2. Réduction de O ₂ et de H ₂ O ₂	140
• Comportement électrochimique de Co (II) -L en présence de l'oxygène.....	140
• Comportement électrochimique de Co (II) -L en présence du peroxyde d'hydrogène	141
IV.4.3. Complexe Mn(III)Cl-L.....	142
IV.5. Conclusion.....	143
Références bibliographique.....	145
Conclusion générale et perspectives.....	147

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

D'énormes efforts ont été fournis au cours de ces dernières années pour préparer de nouvelles bases de Schiff (imines) similaires dans leurs structures aux porphyrines. Ces bases de Schiff ont joué un rôle important dans le développement de la chimie de coordination [1].

Il existe donc actuellement un intérêt considérable dans la chimie de coordination des ligands bases de Schiff tétradentes et de leurs complexes métalliques en raison de leurs propriétés chimiques et physiques attirantes [2].

Ces complexes de métaux de transition se sont révélés être un excellent catalyseur en raison de leur large gamme d'applications dans de nombreux domaines scientifiques tels que la catalyse [3] ou électrocatalyse [4] en activant de nombreuses petites molécules comme le dioxyde de carbone [5] ou l'oxygène moléculaire [6], utiles aussi comme antibactérien [7], agents anticancéreux [8,9], comme médicaments efficaces dans l'arène de la pharmacologie [10], d'excellents précurseurs pour le processus électrocatalytiques [11-14], et comme capteurs chimiques [15].

Les bases de Schiff symétriques, en particulier des espèces tétradentes comme salen avec quatre hétéroatomes donateurs, ont été largement étudiés dans la littérature [16], en raison de leur capacité à stabiliser de nombreux différents métaux dans divers états d'oxydation.

En particulier, la chimie de coordination des complexes base de Schiff de cuivre, cobalt et de manganèse ont fait l'objet de recherches approfondies au cours des dernières décennies [17].

L'oxydation et la réduction électrocatalytique de substrats organiques par des complexes de métaux de transition est actuellement un domaine d'intérêt, des systèmes homogènes à base de composés porphyriniques et phtalocyanines ont été largement rapportés [18,19].

En outre, les complexes base de Schiff des métaux de transition sont efficaces pour donner des électrodes modifiées [20-26] et l'électropolymérisation pour une entité rédox active soit un métal coordonné au ligand, est un moyen efficace pour modifier la surface d'une électrode.

En conséquence, les complexes de métal de base de Schiff pourraient être utilisés, conjointement avec des monomères tels que l'aniline, le pyrrole, le thiophène et, pour

former, par oxydation anodique, des électrodes revêtues de polymère, avec des centres métalliques électroactifs pour une variété d'applications dans les domaines de la catalyse et l'électrocatalyse. En variante, il est possible d'utiliser un complexe métallique de base de Schiff symétrique, structurellement modifiée avec des groupements aniline comme sur la périphérie du ligand, qui peuvent être électropolymérisés comme un film conducteur sur la surface d'une électrode; cette stratégie a été employée par Horwitz et Murray [4] pour préparer des films à partir de complexes de nickel modifié salen-aniline (II), de cobalt (II) et de manganèse (II). Cette dernière approche, où les complexes métalliques portant des groupements électropolymérisables telles que l'aniline et le pyrrole sont utilisés pour la préparation des électrodes modifiées, est maintenant activement poursuivi dans notre laboratoire.

Dans le cadre de cet effort de recherche nous décrivons dans ce travail, la caractérisation et comportement électrochimique de nouveaux complexes de base -Schiff portant un groupement aniline. Un aperçu des réactions impliquées dans la synthèse de ces nouveaux complexes est présenté dans le schéma 1 :

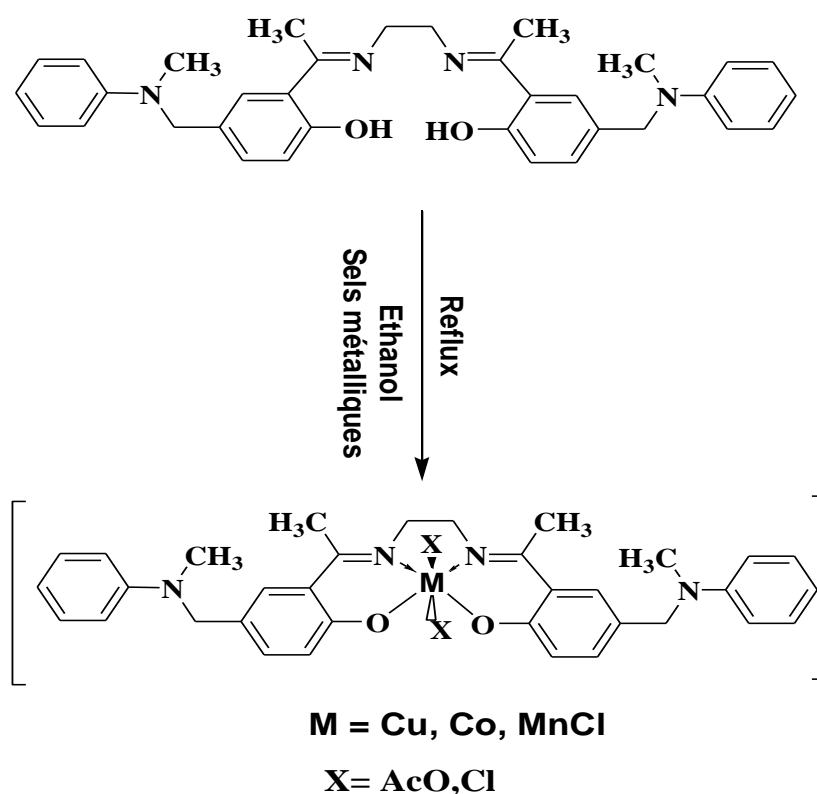


Schéma 1. Réaction de la base de Schiff avec les sels dans l'éthanol pour donner les complexes M-L.

La possibilité de former des complexes dans lesquels un ligand est associé à un métal de transition suscite l'espoir d'obtenir des propriétés nouvelles. Cependant, la différence de comportement chimique entre le ligand et les métaux de transition des séries d fait que la synthèse de ces composés représente toujours, pour le chimiste, un véritable défi.

Ainsi, il nous paraît utile de souligner le fait que la stratégie à adopter lors de la mise en œuvre d'une telle recherche devra s'appuyer principalement sur la structure du ligand, la nature du métal à utiliser, son degré d'oxydation ainsi que les applications que nous voulons lui donner ultérieurement donc cette étude présente une grande diversité, selon le but de l'étude à réaliser.

Ce travail de thèse s'inscrit aussi dans la recherche et la préparation des systèmes actifs pour la catalyse électrochimique qui reste depuis le début du 21^{ème} siècle un défi sans cesse relevé.

Le présent manuscrit s'articule autour de quatre chapitres.

Le premier chapitre, présente un rappel bibliographique sur la préparation des bases de Schiff. Ainsi, une mise au point non exhaustive sur les complexes bases de Schiff symétriques est décrite, suivie par des travaux récents concernant la synthèse et l'identification des complexes base de Schiff symétriques et leurs applications dans le domaine de la catalyse et de l'électro-catalyse.

Les modes opératoires de la synthèse réalisée ainsi que les caractérisations physico-chimiques et l'identification structurale de nouveaux complexes mononucléaires obtenus avec un ligand de type $N_2O_2(NNOO)$ tétradentate symétrique sont regroupés dans le deuxième chapitre de ce manuscrit.

Dans un troisième chapitre, nous nous exposerons les résultats de l'étude du comportement électrochimique des complexes pour la détermination de leurs caractéristiques électrochimiques.

Enfin, le quatrième chapitre est consacré à l'élaboration des électrodes de carbone vitreux modifiées par l'électropolymérisation des complexes base de Schiff tétradentates de cuivre, de cobalt et de manganèse ainsi que leurs applications dans les réactions d'électrocatalyse comme l'électroréduction des halogénures d'alkyls dans un milieu organique

Bibliographie

- [1] K.C. Gupta, A.K. Sutar, C.-C. Lin, *Coord. Chem. Rev.* 253 (2009) 1926
- [2] A.M.A. Alaghaz, B.A. El-Sayed, A.A. El-Henawy, R.A.A. Ammar, *J. Mol. Struct.* 1035 (2013) 83.
- [3] A. Gennaro, A.A. Isse, F. Maran, *J. Electroanal. Chem.* 507 (2001) 124.
- [4] C.P. Horwitz, R.W. Murray, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 160 (1988) 389.
- [5] C.E. Dahm, D.G. Peters, *J. Electroanal. Chem.* 406 (1996) 119.
- [6] K.S. Alleman, D.G. Peters, *J. Electroanal. Chem.* 460 (1999) 207.
- [7] A. Maiti, A.K. Guha, S. Ghosh, *J. Inorg. Biochem.* 33 (1988) 57.
- [8] M. Mohan, A. Agarawal, N.K. Jha, *J. Inorg. Biochem.* 34 (1988) 41.
- [9] M. Das, S.E. Livingstone, *Inorg. Chim. Acta* 19 (1976) 5.
- [10] S. Kumar, D.N. Dhar, P.N. Saxena, *J. Sci. Ind. Res.* 68 (2009) 181
- [11] Q.-H. Xia, H.-Q. Ge, C.-P. Ye, Z.-M. Liu, K.-X. Su, *Chem. Rev.* 105 (2005) G. Cauquis, S. Cosnier, A. Deronzier, B. Galland, D. Limosin, J.-C. Moutet, D. Deprez, J.-P. Pulicani, *J. Electroanal. Chem.* 352 (1993) 181
- [12] C.P. Horwitz, S.E. Creager, R.W. Murray, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 1006.
- [13] P. Guo, K.-Y. Wong, *Electrochem. Commun.* 1 (1999) 559.
- [14] K.S. Alleman, M.J. Samide, D.G. Peters, M.S. Mubarak, in: J.O'M. Bockris, E.M. Froment, Z. Galus, Y. Ito, S. Trasatti, T.J. VanderNoot (Eds.), *Current Electrochemistry*, vol. 6, Research Trends, Trivandrum, India, 1998, p. 1.
- [15] M.R. Ganjali, M. Emami, M. Rezapour, M. Shamsipur, B. Maddah, M. Niasari, M. Hosseini, Z. Taleboui, *Anal. Chim. Acta* 495 (2003) 51.
- [16] C.-M. Che, J.-S. Huang, *Coord. Chem. Rev.* 242 (2003) 97.
- [17] C. Ji, D.G. Peters, J.A. Karty, J.P. Reilly, M.S. Mubarak, *J. Electroanal. Chem.* 516 (2001) 50.
- [18] J.C. Moutet, A. Ourari, *Electrochimica Acta*, **42** (1997) 2525–2531
- [19] D.M. Boghaei, E. Askarizadeh, A. Bezaatpour, *Spectrochim. Acta Part A, Mol. Biomol. Spectrosc.* 69 (2008) 624.
- [20] K.S. Alleman, M.J. Samide, D.G. Peters, M.S. Mubarak, in: J.O'M. Bockris, E.J. Cairns, M. Froment, Z. Galus, Y. Ito, S. Trasatti, T.J. VanderNoot (Eds.), *Current Topics in Electrochemistry*, vol. 6, Research Trends, Trivandrum, India, 1998, p. 1.
- [21] C.E. Dahm, D.G. Peters, *Anal. Chem.* 66 (1994) 3117.

- [22] C.E. Dahm, D.G. Peters, J. Electroanal. Chem. 406 (1996) 119.
- [23] C.E. Dahm, D.G. Peters, J. Simonet, J. Electroanal. Chem. 410 (1996) 163.
- [24]] M. Vilas-Boas, C. Freire, B. de Castro, A.R. Hillman, J. Phys. Chem. B 102 (1998) 8533.
- [25] J. Tabárek, E. Jähne, P. Rapta, D. Ferse, H.-J. Adler, L. Dunsch, Russ. J. Electrochem. 42 (2006) 1169.
- [26] M. Revenga-Parra, T. García, E. Lorenzo, F. Pariente, Sens. Actuators B: Chem. 130 (2008) 730.

CHAPITRE I

GENERALITES ET RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

I.1. Introduction à la chimie de coordination

En chimie, on définit un complexe comme un édifice polyatomique constitué d'un ou de plusieurs cations (le plus souvent métalliques) entouré(s) d'un ou de plusieurs ligands (mot d'origine latine dérivant du verbe «ligare» signifiant «lier» en français; le terme ligand est utilisé pour décrire des molécules ou des ions qui délocalisent une partie de leur densité électronique sur le cation), formant ainsi des liaisons chimiques cation-ligand. Cette définition a été donnée pour la première fois par le chimiste A. Werner en 1893 [1].

Au fil du temps, les chercheurs ont élaboré des complexes qui servent de matières premières pour la synthèse de matériaux utilisés dans différents domaines, à savoir: médical, pharmaceutique, chimique, matériaux, militaire...etc. Par exemple, la recherche portant sur la synthèse de complexes pouvant imiter la fonction de l'hémoglobine et de la myoglobine dans le transport d'oxygène a été pendant de nombreuses années infructueuses, puis, la découverte de la fixation réversible du dioxygène [2] a été obtenue dans le complexe de cobalt [Co(salen)] (salen²⁻=N,N' bis(salicylidène)éthylènediamine).

Ce complexe a ensuite été utilisé dans les sous-marins comme producteur d'oxygène dans les conditions habituelles dans les grandes profondeurs (haute pression et basse température). Le processus étant réversible, lorsque le sous-marin remonte à la surface de l'eau, le complexe de Co^{II} exposé à l'air absorbe à nouveau de l'oxygène.

Notre vie quotidienne est ainsi entourée de matériaux moléculaires familiers qu'ils soient d'origine naturelle ou synthétique. Ainsi en médecine, pour induire une vasodilatation des artérioles périphériques et des veinules, le complexe Na₂[Fe(CN)₅NO]·2H₂O [3] est utilisé.

Dans la chimiothérapie, les complexes de Ru^{III}, Vo^V, Pt^{IV}, et de Rh^{III} entourés par le ligand diimine sont largement utilisés [4]. Aujourd'hui, les composés de coordination jouent également un rôle important pour la synthèse de nouveaux matériaux poreux.

Le premier exemple de composé de coordination présentant des propriétés d'inclusion date de 1897, lorsque K. Hofman découvre le composé [Ni(CN)₄(NH₃)₂]·2(C₆H₆) [5]. Hofman a observé une inclusion des molécules au sein du réseau bidimensionnel et surtout une sélectivité de taille pour la molécule «invitée».

Depuis, de nombreux composés d'«inclusion» piégeant des molécules dans leur structure ont été structuralement caractérisés et étudiés [6].

Une autre classe de composés qui joue un rôle assez important dans la chimie de coordination est la famille du bleu de Prusse. Il est important de noter que le premier composé, le bleu de Prusse, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ a été découvert en 1704 par H. Diesbach [7], qui doit son appellation à sa vive couleur bleue.

Ces composés ont fait l'objet de nombreuses études [8] pour élucider leur structure mais aussi leurs propriétés magnétiques et optiques et leurs capacités d'adsorption de CO_2 et SO_2 [9]. Tous ces exemples illustrent que les complexes et les matériaux de coordination au sens général présentent des applications intéressantes qu'ils soient moléculaires ou impliqués dans des réseaux.

La flexibilité de la chimie de coordination [10] permet de créer de nouvelles molécules et de nouveaux édifices moléculaires en variant de manière de plus en plus subtile les structures, les configurations électroniques et les propriétés.

Les synthèses sont guidées par les besoins en nouveaux matériaux de structure ou en nouveaux matériaux fonctionnels. Plusieurs domaines de recherche ont émergé en sciences moléculaires, comme par exemple la conception de nouveaux aimants moléculaires [11], de systèmes efficaces pour le stockage d'information et de dispositifs électroniques aux dimensions nanométriques [12,13].

I.2. Les ligands bases de Schiff

Avant d'aborder les bases de Schiff, un aperçu bibliographique sur des complexes de modèles d'enzymes de nature porphyriniques et phtalocyanines sera brièvement décrit.

- Complexes métalloporphyrines.
- Complexes métallophtalocyanines.

I.2.1. Complexes métalloporphyrines.

Les porphyrines constituent une classe remarquable de composés que l'on peut considérer comme dérivant de la soudure de quatre unités pyrroliques par quatre ponts méthine.

La caractéristique la plus frappante des porphyrines réside dans leur aptitude à former chélates avec de nombreux ions métalliques. Le métal étant maintenu solidement entre les quatre atomes d'azote du système qui est plan.

Ci-dessous nous représentons trois exemples illustrant la structure de la porphyrine la plus simple (porphine) (Figure I.1.).

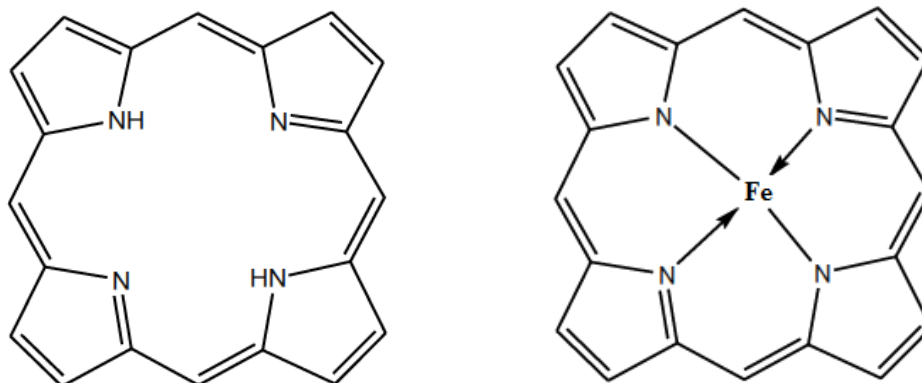


Figure I.1. Structure de la porphine (unité de la porphyrine) et son complexe ferreux

I.2.2. Complexes métallophthalocyanines

Les phthalocyanines sont des structures très proches de celle des porphyrines. Elles sont constituées de quatre unités isoindoles liées par un atome d'azote, elles ont une géométrie planes, tétradentates, totalement conjuguées et complexent les métaux de transition sous forme dianionique. La figure I.2 illustre les structures d'une phthalocyanine.

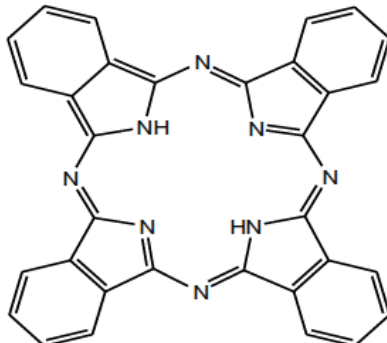


Figure I.2. Structure de la phthalocyanine.

Dans notre laboratoire, nous avons focalisé notre travail sur les ligands bases de Schiff qui ont joué un rôle important dans le développement de la chimie de coordination. Leurs complexes de métaux de transition ont été aussi largement étudiés en raison de leurs propriétés chimiques et physiques intéressantes et leur large gamme d'applications dans de nombreux domaines scientifiques.

Ces types de complexes ont été explorés vigoureusement ces dernières années, et leurs études ont fait l'objet de nombreux et différents sujets de recherches. Beaucoup

d'entre eux sont focalisés sur l'activité catalytique des complexes base de Schiff dans un grand nombre de réactions de catalyse homogène et hétérogène.

Il est difficile de rassembler dans ce paragraphe les qualités des complexes de métaux de transitions base de Schiff, qui englobe des sujets très larges et diversifiés comprenant de vastes zones de composés organométalliques et de divers aspects de chimie bio-inorganique.

Par conséquent, cette partie est limitée à une brève discussion sur les ligands bases de Schiff, leurs complexes métalliques et leurs applications catalytiques.

I.3. Synthèse des ligands bases de Schiff

Les bases de Schiff portent réellement le nom de leur inventeur Hugo Schiff [14] en 1864 qui fut le premier chimiste à synthétiser ce type de composés. Ils sont obtenus par la condensation d'une amine primaire avec un aldéhyde ou une cétone.

Cette condensation conduit à un produit renfermant la fonction imine caractérisant la base de Schiff comme le montre le schéma réactionnel suivant :

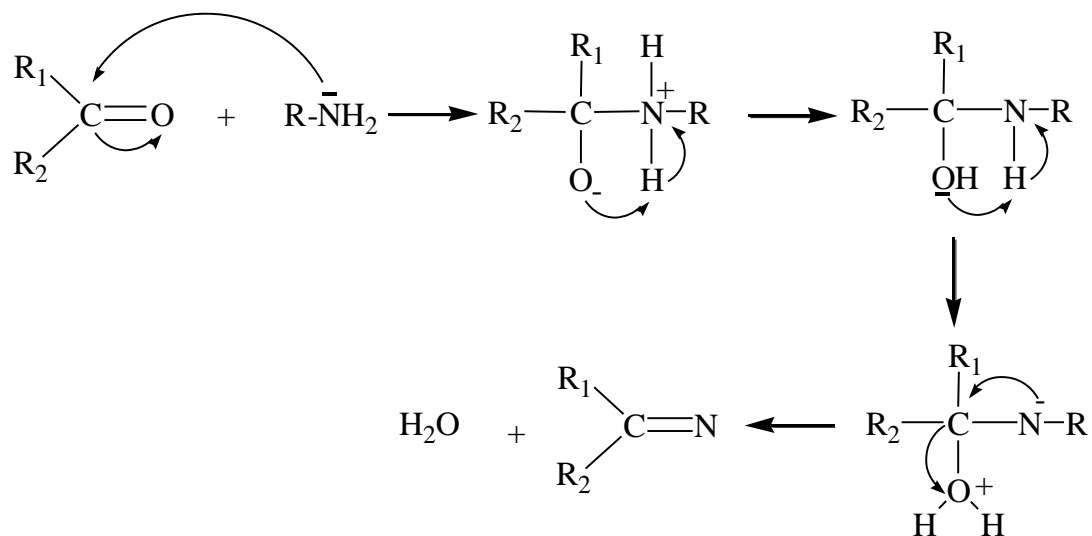


Schéma I.1. Mécanisme réactionnel des bases de Schiff [15].

La présence d'un agent de déshydratation favorise la formation de la base de Schiff. Bien que les solides de bases de Schiff soient stables, ils peuvent subir une dégradation dans les étapes de purification. La purification chromatographique des bases de Schiff sur gel de silice n'est pas toujours recommandée car elles subissent une hydrolyse.

La caractéristique structurale commune de ces composés est le groupe azométhine avec une formule générale $\text{CHR} = \text{N-R}'$, où R et R' sont des groupes alkyle, cycloalkyle, aryle ou des groupes hétérocycliques qui peuvent être diversement substitués.

La présence d'un doublet libre d'électrons dans une orbitale hybridé sp^2 de l'atome d'azote du groupement azométhine est d'une importance chimique considérable et présente une excellente aptitude à la chélation, en particulier lorsqu'il est utilisé en combinaison avec un ou plusieurs atomes donneurs proches du groupement azométhine.

En plus, la facilité de leur préparation ainsi que leur flexibilité, tout cela montre l'importance que représentent les ligands baes de Schiff en chimie de coordination.

I.4. Classification des bases de Schiff

On peut classer les ligands bases de Schiff selon plusieurs structures: mono, bi, tri, tétra, penta, hexa, heptadentate et polydentate comme suit:

I.4.1. Base de Schiff monodentate

C'est une molécule qui possède un seul site de fixation à l'atome métallique, elle cède au métal central un doublet non liant avec création d'une liaison. Cette base est illustrée par l'exemple qui suit à savoir la réaction de la méthylamine avec le benzaldéhyde suivie par une déshydratation (Schéma. I.2.):

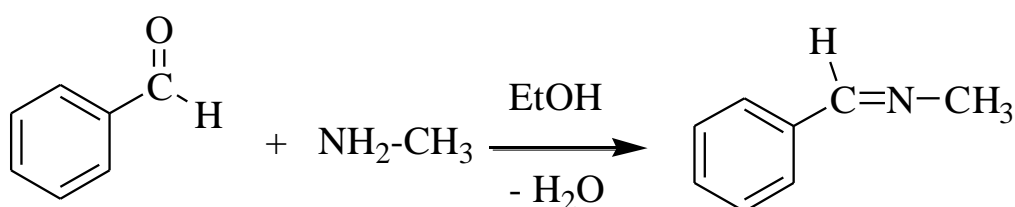


Schéma. I.2. Réaction d'une base de Schiff monodentate.

Signalons que dans ce type de ligands, la présence d'un seul atome d'azote comme donneur d'électron ne peut stabiliser le complexe [16] bien que Kuzmina et coll. [17] aient pu former, avec le ligand illustré dans le schéma I.2, un complexe de palladium stabilisé par l'interaction de la liaison intramoléculaire entre le palladium et l'hydrogène.

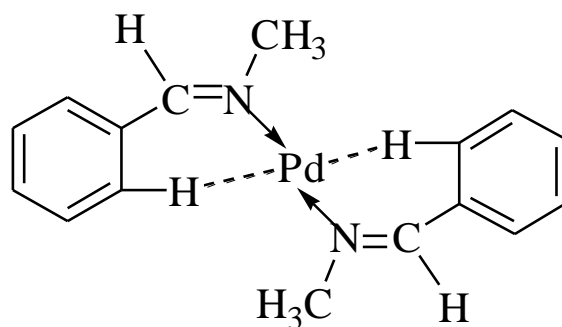


Figure. I.3. Complexe de Pd à base de Schiff monodentate.

I.4.2. Base de Schiff bidentate

Ce genre de base de Schiff peut exister sous forme de plusieurs types. Les bidentates peuvent être O,O ou bien N,N [18] comme il peuvent avoir des sites donneurs N,O [19] tels que les composés suivants :

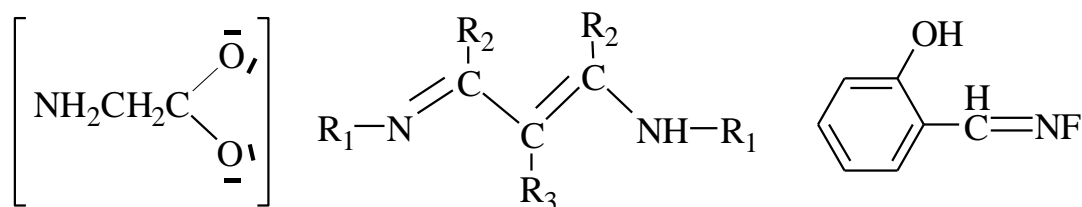


Figure. I.4. Quelques exemples de bases de Schiff bidentates.

I.4.3. Base de Schiff tridentate

L'utilisation des ligands tridentates dans la chimie de coordination fournit un moyen facile pour stabiliser les métaux de transition et les éléments donneurs profitent de l'effet chélate [20] en plus les ligands tridentates qui ont un site (ONO) donneur réagissent avec les métaux de transition pour donner des structures stables [21] (Figure. I.5.).

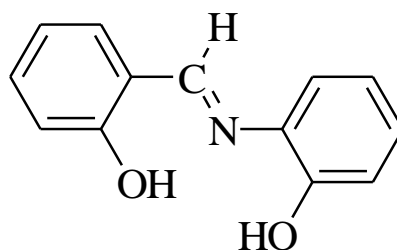


Figure. I.5. Base de Schiff tridentate (ONO donneurs) [22].

I.4.4. Base de Schiff tétradentate

Quant à l'aldéhyde dérivé d'un salicylique et l'amine dérivée d'une diamine, la condensation produite est une base de Schiff N_2O_2 . On appelle ces ligands Salen, ils sont très semblables aux porphyrines mais plus facile à préparer, contrairement à ce dernier.

Bien que le salen soit un terme qui a été utilisé uniquement pour décrire les bases de Schiff tétradentate dérivés de l'aldéhyde salicylique et éthylènediamine, le terme de type Salen est maintenant utilisé dans la littérature pour décrire la classe de NNOO ligand tétradentate de bis-base de Schiff.

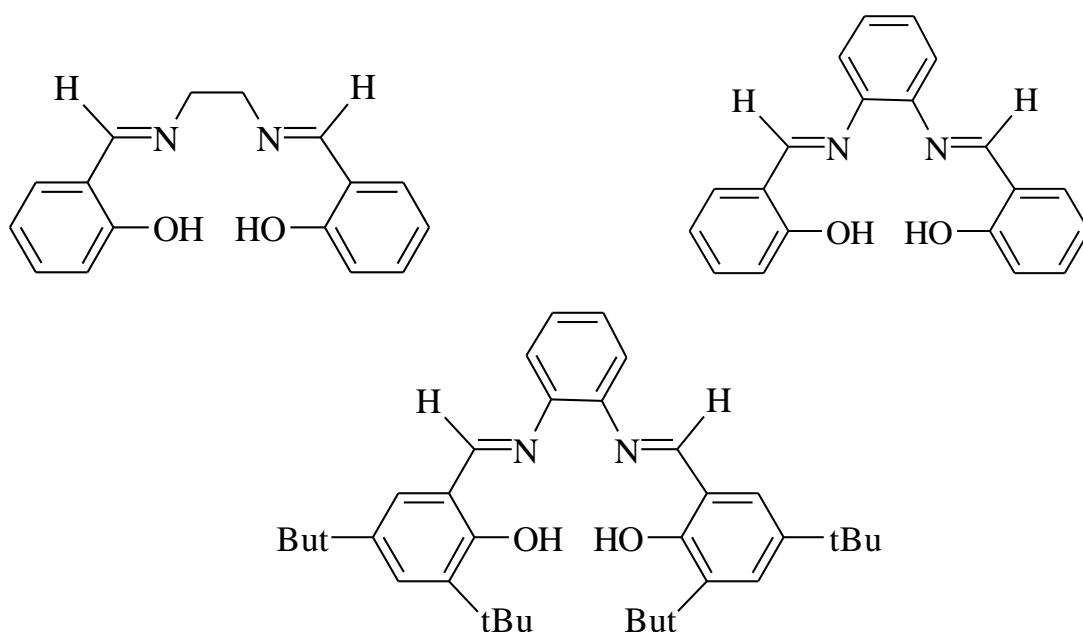


Figure. I.6: Les composés N_2O_2 base de Schiff [23].

Ces ligands tétradentates sont en général des molécules organiques possédant des atomes donneurs d'électrons au sens de Lewis qu'ils peuvent être OONN, OOON, ONNN, et NNNN.

Les polydentates disposent d'une ou plusieurs sphères de coordination pouvant loger un ou plusieurs cations métalliques. C'est ainsi qu'on peut dire qu'ils sont mono ou polynucléaires.

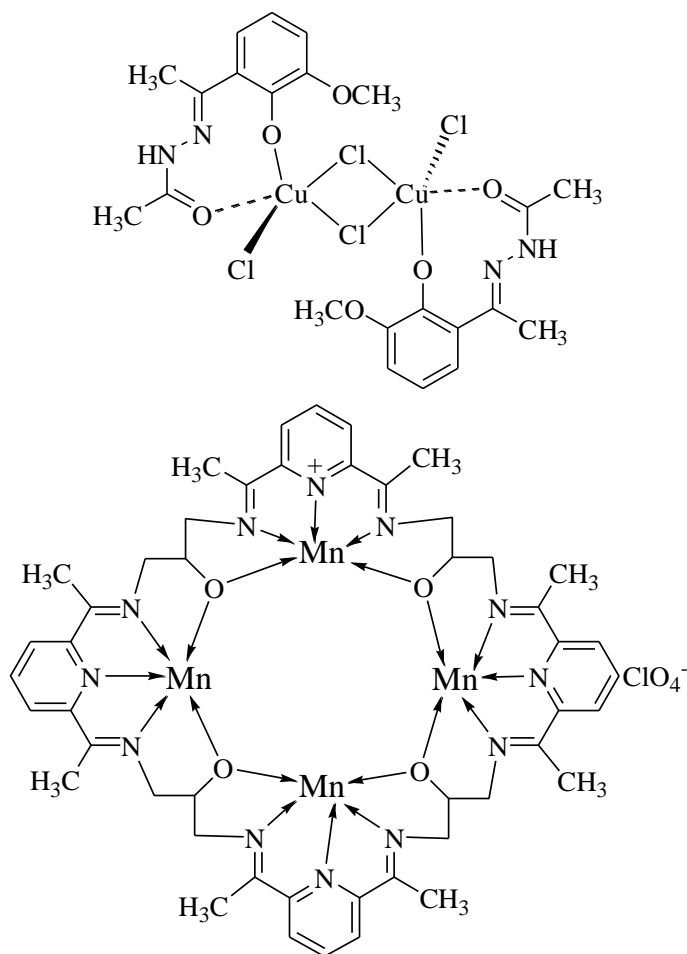


Figure. I.7. Exemples de complexes bases de Schiff binucléaires et polynucléaires[24,25].

Les macrocycles base de Schiff ont été aussi connus par Borisova et coll. qui ont montré par la suite de larges applications dans la chimie supramoléculaire [26]. Les bases de Schiff forment facilement des complexes stables avec la plupart des ions des métaux de transition avec différents états d'oxydation.

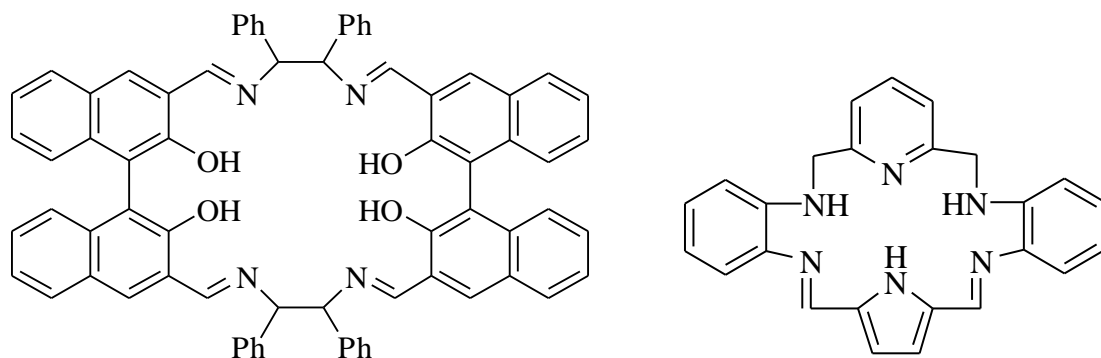


Figure. I.8. Les composés de macrocycles base de Schiff.

I.5. Exemples de ligands et de complexes bases de Schiff tétradentates

Les complexes bases de Schiff tétradentates de structure symétrique sont les plus étudiés et la grande partie des contributions de la littérature sont focalisées essentiellement sur ces composés.

Un grand nombre de bases de Schiff symétriques tétradentates dérivés du 2-hydroxyacétophénone ou du salicylaldehyde sont utilisés comme catalyseurs dans beaucoup de processus chimiques [27,28], ou bien comme modèle pour une meilleure compréhension des systèmes biologiques [29,30].

Cependant, les complexes bases de Schiff tétradentates non symétriques se présentent comme une série de complexes originaux offrant une très grande versatilité structurale ouvrant ainsi un large champ de recherche dans ce domaine.

A cet effet, il nous paraît important de noter la possibilité de réguler des effets électroniques sur le centre métallique du complexe synthétisé afin de pouvoir moduler ses propriétés physicochimiques.

À notre connaissance, ce n'est qu'en 1931, une étude de synthèse systématique de complexes symétriques bases de Schiff de métaux de transition, a été entreprise par P. Feiffer et coll. [31]. Les premiers complexes de cette famille furent obtenus selon le schéma réaction suivant:

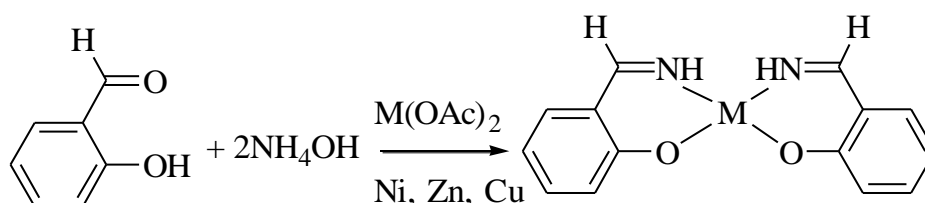


Schéma I.3. Synthèse du complexe base de Schiff symétrique entrepris par P. Feiffer et coll.

Ensuite, les premiers complexes symétriques de ligands tétradentates avec un pont éthyldène, usuellement appelé salen, ont été obtenus par P. Feiffer [31] et par Tsumaki [32].

Ces synthèses ont été réalisées selon la réaction suivante:

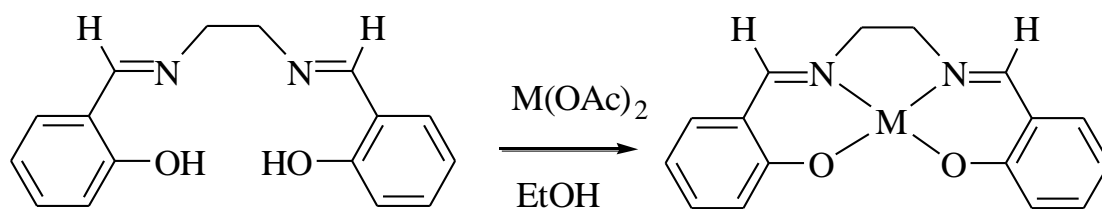


Schéma I.4. Synthèse des complexes selon P. Feiffer et Tsumaki.

Il est à noter que les structures de ces ligands restent méconnues pendant longtemps du fait qu'ils sont suscités moins d'importance comparable à leurs complexes correspondants.

Un certain nombre d'études concernant les ligands bases de Schiff symétriques a cependant été réalisé par exemple, par Diehl [33] qui a décrit la synthèse des ligands salen tétradentates:

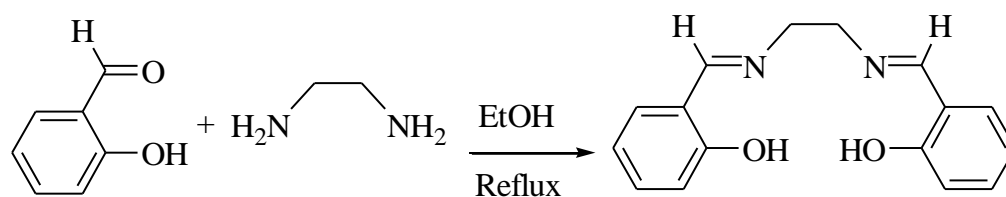


Schéma I.5. Ligand synthétisé par Diehl.

A. Abderisak et coll. [34] ont synthétisé des ligands base de Schiff symétriques N, N'-1.2-éthylène bis-salicylidèneimine [H₂ Salen] et N, N'-1.2-phenylène bis-salicylidèneimine [H₂ Salophène], leurs réductions électrochimiques dans le DMF par la voltammétrie cyclique montrent que les bases de Schiff de substitution hydroxyde se font par des réactions de protonations.

Une série de complexes de cobalt de type salen base de Schiff Co (salen) [salen: N, N'-bis (salicylidène) éthylène diamine] Co, (CH₃ salen) [N, N' bis x méthyle salicylidène) éthylène diamine] Co, (4 salen) [N, N'4-hydroxysalicylidène) éthylène diamine] a été étudié par Kaisa Lervinen et coll. [35] comme catalyseur pour l'activation de l'oxygène dans l'oxydation de benzylalcool 3.4-diméthoxy (alcool de veratryl) en milieu aqueux.

L'oxydation se produit relativement à une position benzylique. L'activité catalytique la plus élevée a été atteinte avec le complexe non substitué.

L'activité catalytique peut être augmenté avec augmentation du rapport (catalyseur/ substrat).

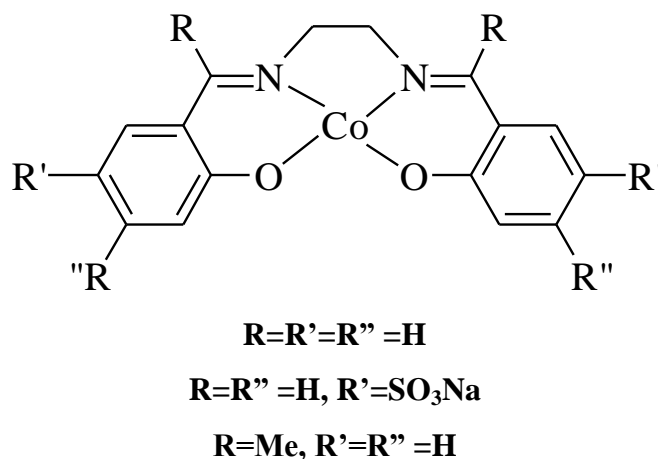


Figure I.8. Série de complexes bases de Schiff symétriques de cobalt.

La synthèse et la caractérisation de quelques nouveaux complexes avec les bases de Schiff tétradentates dérivé du bis(salicylaldehyde)éthylènediamine, H_2 salen; sont rapporté par Aurel. Pui et coll. [36]. Les complexes de Co^{II} base de Schiff préparés sont :

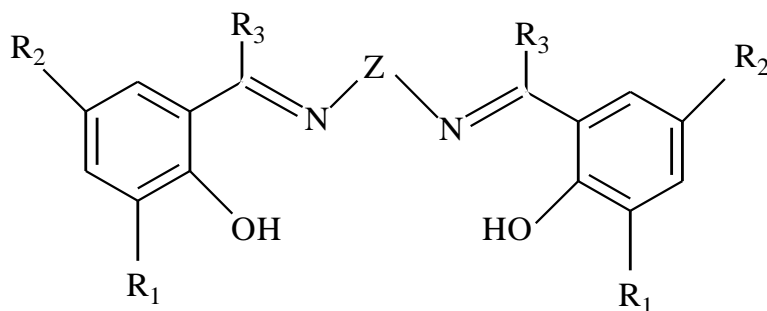
- [bis – (5-nitrosalicylaldehyde)éthylènediamine)] $Co(II)$: $CoNO_2$ salen
- [bis – (x-éthyle-3,5-salicylaldehyde) éthylène diamine)] $Co(II)$: $CoDI$, Et salen
- [bis– (x,x'-diméthyle-3-iodosalicylaldehyde) éthylène diamine)] $Co(II)$: $CoDMe,I$ salen.
- [bis – (salicylaldehydeméthylène-P,P-diphénylène)] $Co(II)$: Co sal. Me BFN.

L'activité optique de ces complexes est étudiée dans la réaction d'oxydation de 2,6-di-*t*butyl phénol [DitBuP] avec l'oxygène moléculaire.

Les substituant greffés des molécules de ligands et les chaînes hydrocarbonées entre les atomes N, N donneurs influent quelques propriétés redox et catalytique des complexes obtenues.

Ces ligands employés sont obtenus au reflux de l'aldéhyde avec la diamine correspondante. Ils sont caractérisés par analyse élémentaire, spectroscopique, UV-Vis, IR et RMN^1H [37].

La synthèse de ces complexes est réalisée au reflux d'une solution alcoolique contenant le ligand dans la forme de sel de potassium avec une solution aqueuse d'acétate de cobalt $Co(Aco)_2.nH_2O$ [38].



<u>Bases de Schiff</u>	R₁	R₂	R₃	Z
Salen	H	H	H	CH ₂ CH ₂
NO₂ salen	H	NO ₂	H	CH ₂ CH ₂
ET salen	H	H	CH ₃ CH ₂	CH ₂ CH ₂
DI, ET salen	I	I	CH ₃ CH ₂	CH ₂ CH ₂
DMe, I salen	I	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CH ₂
Sal mbfn	H	H	H	C ₆ H ₄ -CH ₂ -C ₆ H ₄

Figure I.9. La formule générale des ligands utilisée par A.Pui.

M. Salavati- Nisarari et coll. [39] ont préparés un catalyseur base de Schiff symétrique [bis- (2 hydroxyanil) acetylacétone] Mn^{III} chlorure [Mn (Haacac) Cl] qu'ils sont utilisés dans l'acylation des alcools, des phénols et des amines (Figure I.10.).

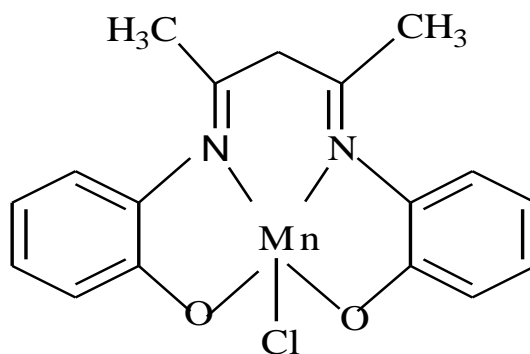


Figure I.10. Structure de complexe de Mn (III) préparé par M. Salavati.

Notons la contribution de Xiang et coll. [40] pour la préparation des complexes de Mn base de Schiff tétradentates non symétriques en vue de leurs applications en tant que catalyseurs d'époxydation sélective des oléfines.

Ces complexes sont préparés en se basant sur les travaux de J.P.Coste et coll. [41]. La molécule préparée est schématisé comme suit :

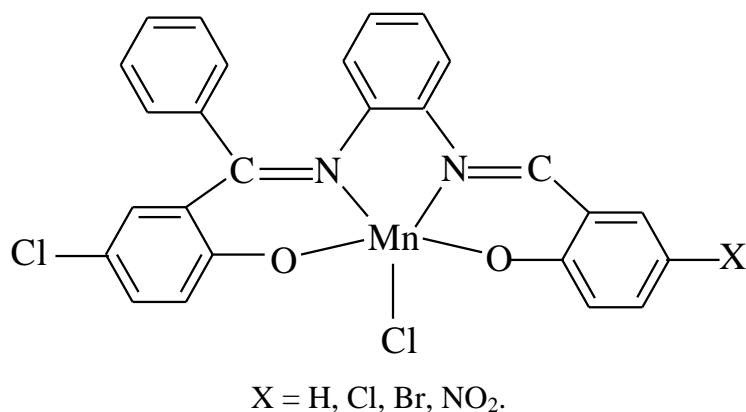
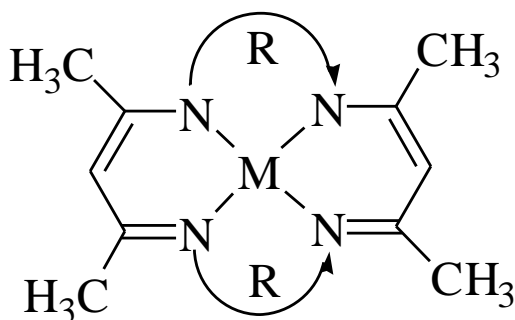


Figure I.11. Différents complexes préparés par Xiang.

En 1997, Khussain-Reddy et coll. [42] ont synthétisé une série de complexes macrocycliques de Ni et Cu, en utilisant l'acétyl acétone avec les différentes diamines aromatique comme le 1,2-diaminotoluène, 3,4-diaminotoluène ou bien aliphatiques comme 1,2-diaminopropane.



R =

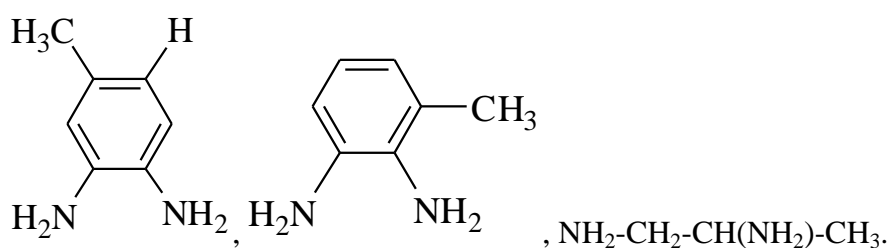


Figure I.12. Complexe de Ni, développés par K. Hussain-Reddy et coll.

De nouvelles bases de Schiff préparées en utilisant 2,3-diaminopyridine et O. Vanilline ont été explorées pour la préparation de complexes Cu²⁺ utilisé comme catalyseur chimique.

Ces composés sont préparés par les méthodes rapportées dans la littérature [43], et ces produits sont caractérisés par IR, RMN¹ H et analyse élémentaire.

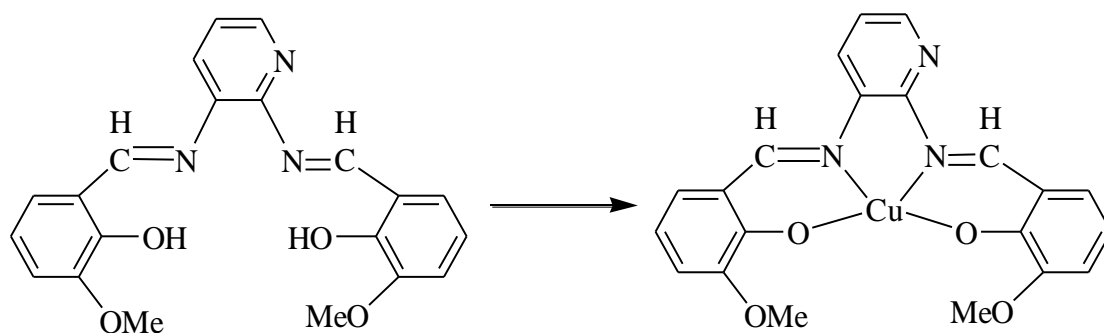


Schéma I.6: Base de Schiff préparé selon LOK. P. Singh et coll [44].

Les deux parties phénoliques du complexe base de Schiff tétradentate peuvent être substitués par des groupements alkyles referment des carbones asymétriques. Cette approche a été mise en œuvre par Katsuki et Coll. [45] dans l'induction asymétrique des réactions d'époxydation d'oléfines.

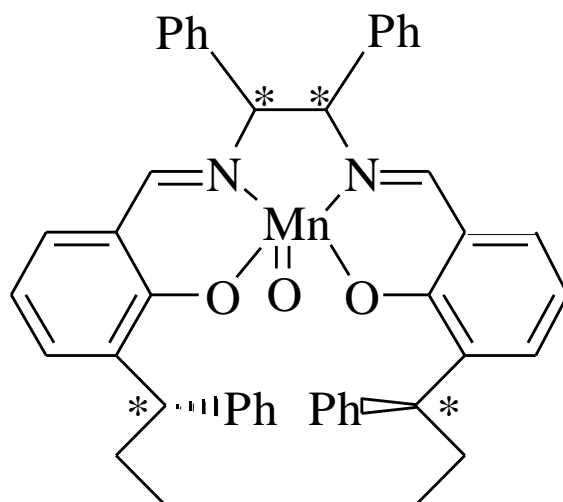


Figure I.13. exemple sur l'époxydation des oléfines selon la méthode de Katsuki.

Les travaux de M. Gullotti et Coll. [46] portent essentiellement sur la description d'un processus générale d'obtention des ligands à base de Schiff tétradentate et le dédoublement racémique de certains ligands présentant des stéréo-isomères (R, S) comme il est représenté ci-dessous :

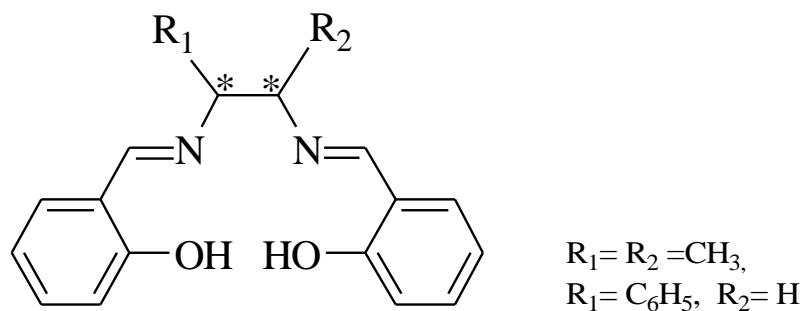


Figure I.14. Bases de Schiff développés selon la méthode de M. Gullotti.

Pour améliorer la stabilité et l'activité des complexes chiraux de Mn (III) de base de Schiff. K. Bernardo et Coll. [47] ont développé de nombreux séries de ligands bases de Schiff et leurs complexes contenant des atomes de chlorures et de bromures, dans l'unité de salicylidène, en basant sur l'active optique du 1,2-diamino cyclohexane ou du 2,2'-diamino-1,1'-binaphtalène.

D'un autre côté, il a été trouvé que les complexes de Mn (III) correspondants sont aussi plus dégradé dans de fortes conditions d'oxydation. Ils ont donc décidé de synthétiser le ligand présenté ci-dessous et ces complexes de Mn correspondants, ou les imines fragiles sont remplacées par des fonctions sulfonamides.

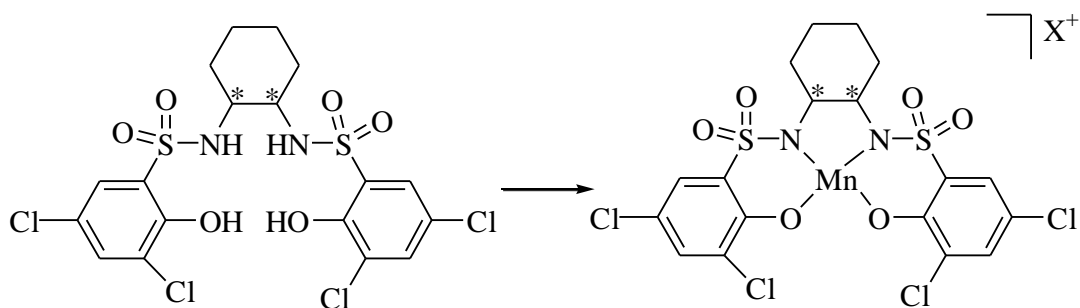


Schéma I.7. Ligands bases de Schiff développés par K. Bernardo.

Un travail plus actuel des complexes de manganèse base de Schiff utilisés comme catalyseur en phase hétérogène, a été réalisé par Peng. Guo et Coll. [48]. Ces auteurs ont réussi à électropolymériser un complexe de Mn (III) base de Schiff tétradentate substitué par des groupements vinyliques.

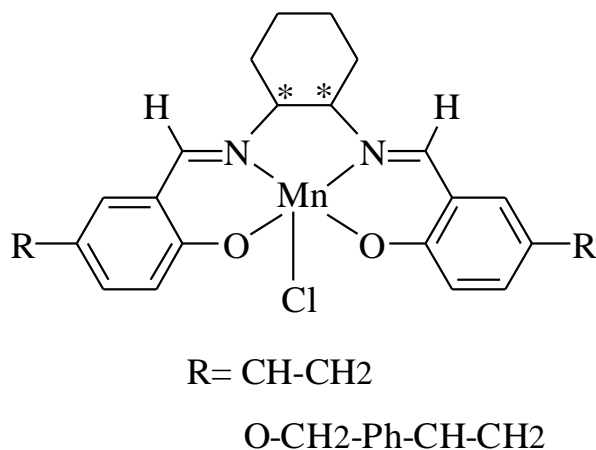


Figure I.15. Complexes de Mn électropolymerisés par Peng. Guo.

Dans le but de voir l'effet du solvant sur les potentiels redox, trois complexes de Ni (II) ont été préparés par L.S. Santos et Coll. [49]. Ils ont montré le processus électronique à l'électrode de ces complexes.

En revanche, ces complexes ont été capables de former un film épais et stable sur la surface de l'électrode de travail de carbone vitreux dans l'acétonitrile (Figure I.16.)

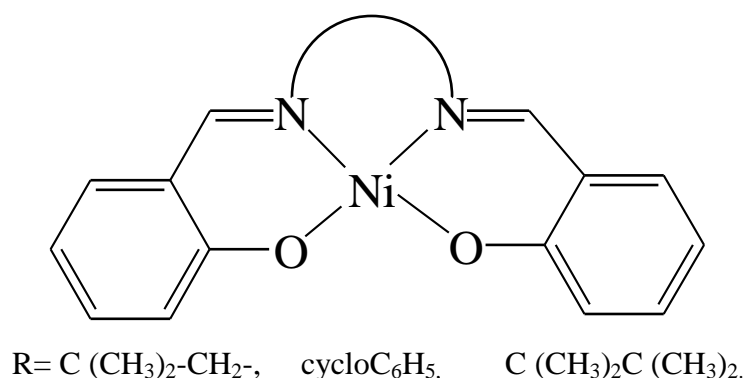


Figure I.16. Complexe de Ni développé par L.S. Santos.

Les complexes métalliques bases de Schiff sont généralement préparés par traitement des sels des métaux de transition avec les ligands base de Schiff dans des conditions expérimentales appropriées.

Cependant, pour une application catalytique, des complexes de métaux de transition base de Schiff sont préparés selon Cozzi [50] qui a mis en évidence cinq voies de synthèse qui sont couramment employé pour la préparation des complexes de métaux de transition base de Schiff selon le schéma I.8 représenté ci-dessous:

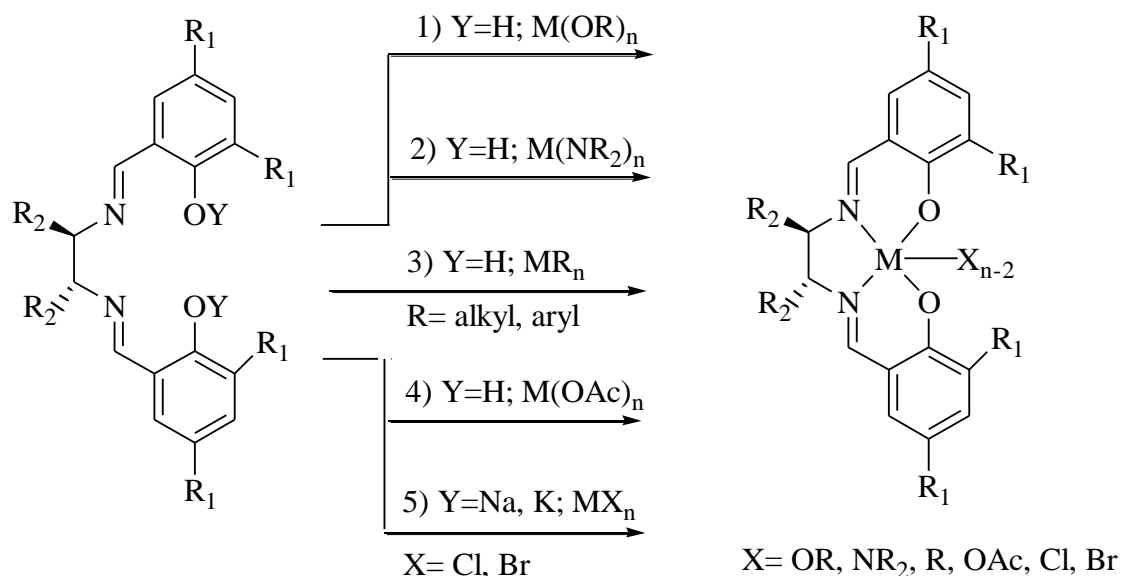


Schéma I.8. Préparation des composés base de Schiff tétradentates.

Le premier chemin implique l'utilisation d'alcoxydes de métaux ($M(OR)_n$). Au début ils ont utilisé les alcoxydes des métaux de transition, car ils sont disponibles dans le commerce et faciles à manipuler.

Des amides de métaux sont également utilisés comme précurseurs dans la préparation des complexes des métaux de transition base de Schiff (chemin 2).

Autres itinéraires synthétique comprennent le traitement de complexes d'alkyle métalliques avec des bases de Schiff (chemin 3) ou le traitement de la base de Schiff avec l'acétate du métal correspondant au reflux demandé (chemin 4).

Le schéma de la synthèse présenté par le chemin 5, qui est tout à fait efficace dans l'obtention de complexes de métaux de type salen est constitué d'une réaction passant par deux étapes impliquant la déprotonation des bases de Schiff, suivie d'une réaction avec le métal des halogénures.

La déprotonation de l'hydrogène de l'acide phénolique peut être effectuée efficacement en utilisant le NaH ou le KH dans les solvants de coordination et l'excès de l'hydrure de sodium ou de potassium peut être éliminé par filtration.

Une discussion détaillée sur la synthèse et la caractérisation des complexes métalliques base de Schiff n'est pas tenté ici, car il y'a de nombreuses revues de la littérature sur ces aspects [51-53].

La synthèse du complexe de manganèse de base de Schiff, N,N'-bis(3,5-di-tert-butylsalicylidène)-1,2-cyclohexanediaminomanganèse (III) chlorure, représenté par le schéma I.9 est connu comme catalyseur de Jacobsen. La base de Schiff préparée avec succès par la condensation du trans-1,2-diaminocyclohexane et le 3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzaldéhyde puis le catalyseur de Jacobsen [54] est obtenu par l'ajout des acétates de manganèse (II) sur le ligand suivie d'une oxydation à l'air libre.

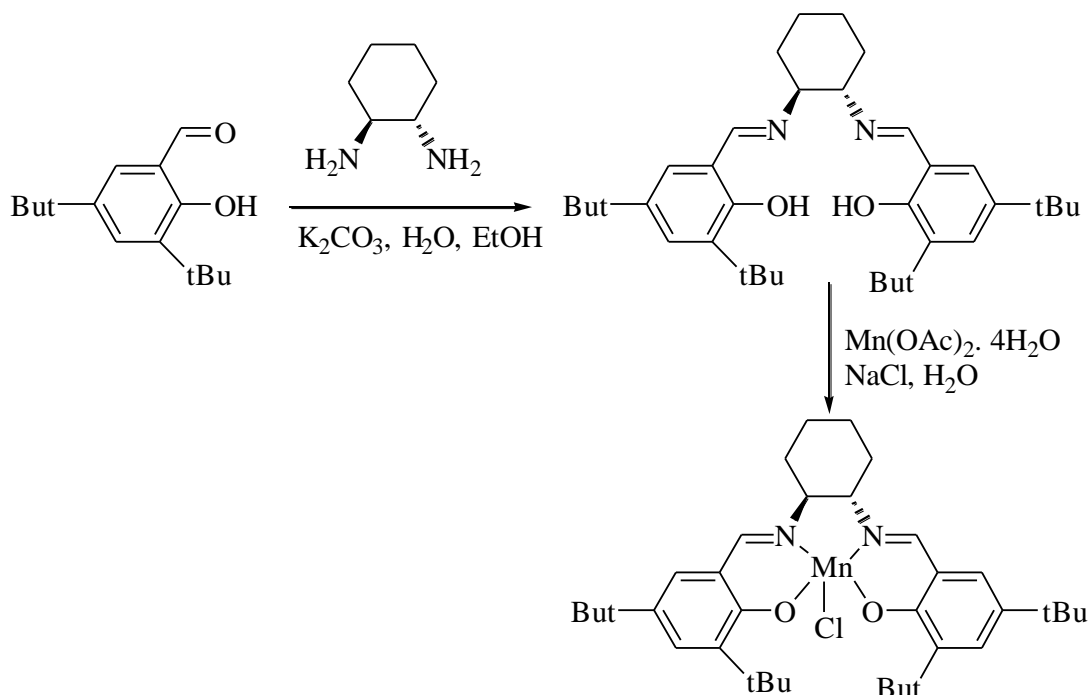


Schéma I.9. Synthèse de catalyseur de Jacobsen.

I.6. Applications des complexes des métaux de transition bases de Schiff

Le domaine d'application des complexes base de Schiff est très vaste dans la catalyse comme il va être détaillé dans cette partie. Les complexes base de Schiff présentent aussi de nombreuses et différentes applications qu'on va discuter brièvement par la suite.

I.6.1. Comme matériaux d'électroluminescents

Les dispositifs électroluminescents organiques (EL) sont utiles dans les nouveaux types d'écran plat, Tang et Van Styke [55] ont été les premiers à réaliser des dispositifs à haute performance organique.

Leur découverte a été basée sur l'emploi d'une structure de dispositif multicouche contenant une couche électroluminescente et une couche de transport de porteurs de matériaux organiques approprié.

Les colorants organiques, les complexes métalliques et les polymères chélates sont les trois catégories majoritaires de matières utilisées dans la fabrication de dispositifs électroluminescents organiques.

Les complexes base de Schiff, plus particulièrement ceux de Zn(II), sont maintenant utilisés comme matériaux d'électroluminescents [56,57]. Le complexe de zinc N,N'-bis(2-hydroxy-1-naphtylidène)-3,6-dioxa-1,8-diaminooctane, émet de la lumière bleue avec un pic d'émission ayant une luminosité maximale, il est utilisé aussi comme couche électroluminescente dans le dispositif d'électroluminescence. Les étapes réactionnelles de la formation du complexe de zinc est illustré selon le schéma.1.10. suivant :

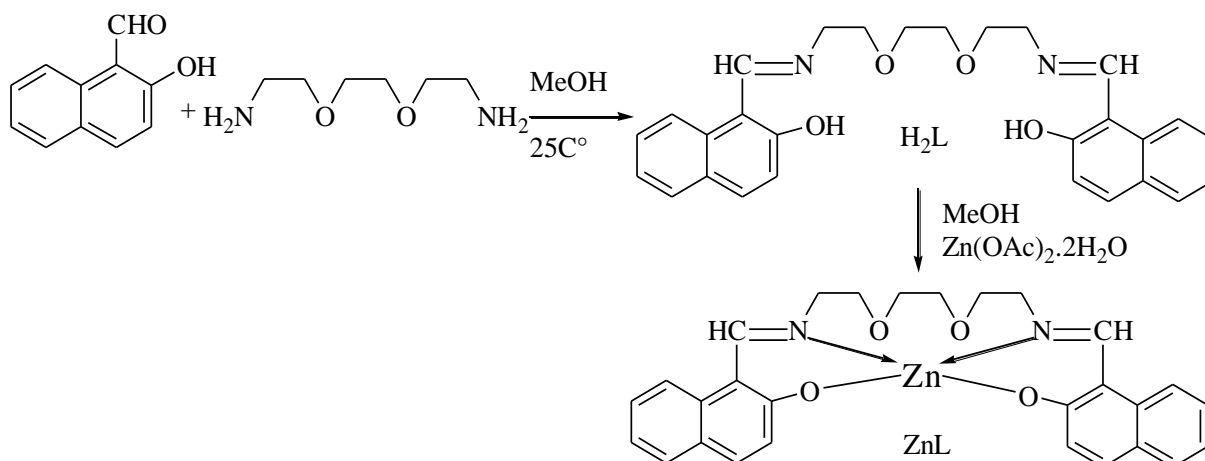


Schéma I.10. synthèse du ligand (H₂L) et son complexe de Zinc (ZnL).

Ces complexes bases Schiff ont une bonne solubilité dans différents solvants et peuvent former facilement des films minces, en plus il se trouve sous une forme cristalline bien déterminée.

La stabilité thermique du bis[salicylidène(4-diméthylamino)aniline] zinc(II) [58] donne au complexe une très bonne émission de lumière et de transport de charges dans les diodes organiques électroluminescentes (OLED).

Ces rapports expérimentaux signalés à l'application éventuelle des complexes bases de Schiff comme matériaux émettant les polychromes dans les écrans plats.

I.6.2. Dans les dispositifs optiques non linéaires

L'optique non linéaire (ONL) traite les interactions entre les applications des champs électromagnétiques de différents matériaux pour générer de nouveaux champs électromagnétiques, modifié en fréquence, de phase ou d'autres propriétés physiques.

De tels matériaux sont capables de manipuler des signaux photoniques qui sont efficacement d'une importance dans la communication optique, l'informatique optique, et le traitement d'image dynamique [59,60].

En comparaison avec les molécules organiques les plus courantes, les complexes métalliques offrent une grande variété de nouvelles structures, qui mènent à une stabilité thermique améliorée, et une diversité des comportements électroniques accordables en raison du centre métallique coordonné.

Donc, ils peuvent trouver une utilisation comme matériaux ONL avec ces propriétés magnétique uniques et électrochimiques [61,62]. Comme il a été montré par Di Bella que le complexe de Ni [N,N'-bis(3-methoxy-1H-pyrrol-2-ylmethylene)-4,5-dichloro-1,2-benzenediaminato] dont la structure est donnée ci-dessous (Figure.I.17) présente de bonnes propriétés optiques non linéaires [63,64].

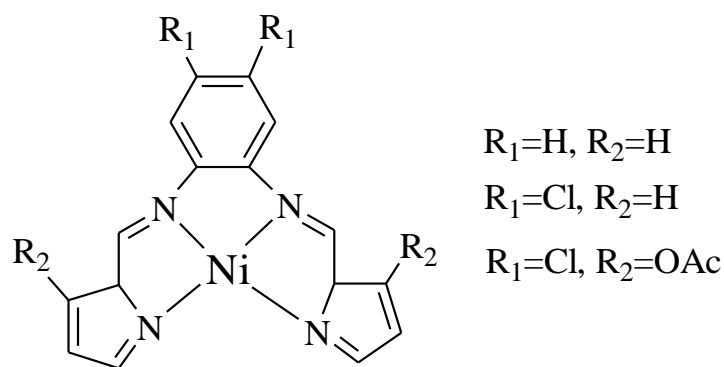


Figure I.17. Complexe de Ni(II)[N₄].

I.6.3. Dans les capteurs électrochimiques

Les bases de Schiff ont été utilisées en tant que supports pour la préparation des capteurs potentiométrique pour la détermination des cations et des anions [65,66].

Le complexe base de Schiff de ruthénium (III) a été utilisé dans la fabrication des capteurs à membrane de PVC à base de chlorure [67]. Il présente aussi une forte sélectivité vis à vis des ions chlorure.

Récemment Gupta et al ont utilisé le N,N'-bis (salicylidène)-1,2-cyclohexane-diamine comme un support neutre dans la matrice de poly (chlorure de vinyle) (PVC) [68] qui a été appliquée avec succès pour la détermination directe de l'aluminium(III) dans des échantillons biologiques, environnementaux et industriels.

I.6.4. Dans la chimie médicinale

Vu l'importance des nombreuses propriétés des bases de Schiff et leurs complexes en médecine, Il a été observé que l'activité biologique des bases de Schiff augmente ou diminue avec la chélation des ions métalliques [69,70].

Des dérivées des complexes bases de Schiff issues de cobalt (II), de nickel (II) et de cuivre (II) ont montré une activité antibactérienne puissante contre le *Staphylococcus* et une activité antifongiques contre l'*Aspergillus Niger* et l'*Aspergillus flavus* [71].

Des complexes de Ru(II) des ligands d'oxime d'hydrazone, ont présenté une activité considérable contre les espèces bactériennes qui sont capables de se lier à l'ADN du sperme [72].

Les complexes de Cr (III), Fe (III) et Co (III) tétradentates (ONNO) des ligands 1,4-bis [3-(2-hydroxy-1-naphthaldimine)propyl] pipérazine et le 1,8-bis [3-(2-hydroxy-1-naphthal dimine)-p-menthane, ont montré aussi une activité antimicrobienne modérée [73] par rapport aux antibiotiques standard [74].

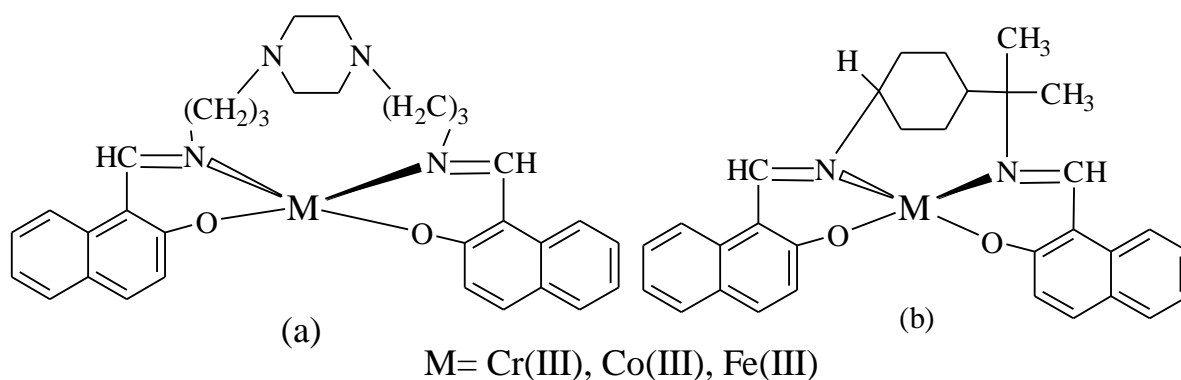


Figure I.18. Structure des complexes : (a) le 1,4-bis[3-(2-hydroxy-1-naphthaldimine)propyl]pipérazine et (b) le 1,8-bis[3-(2-hydroxy-1-naphthaldimine)-p-menthane.

Sans compter l'activité antibactérienne des base de Schiff tridentates, bidentates ainsi que les complexes mono et binucléaires de métaux de transition dérivée du phenylamino-acetohydraside et dibenzoylméthane sont des bactéricides et des fongicides plus puissants que leurs ligands [75]. Les recherches sur les interactions de l'ADN avec des complexes de métaux de transition fournissent des pistes pour la conception rationnelle de médicaments, ainsi que des moyens pour l'élaboration des sondes chimiques sensibles à l'ADN [76].

I.6.5. Dans la catalyse

Les Complexes base de Schiff jouent un rôle majoritaire dans divers réactions de catalyse homogène et hétérogène, l'activité de ces complexes varie avec le type de ligands, les sites de coordination et des ions métalliques.

Selon la littérature révèle qu'un grand nombre de complexe des métaux de base de Schiff présentent des activités catalytiques. Les chiraux des complexes base Schiff sont les plus sélectifs dans diverses réactions catalytiques telles que l'oxydation, l'époxydation, l'oxydation des alcools, l'électroréduction des halogénures d'alkyles etc... Il est à noter qu'il existe deux approches pour la mise en œuvre de cette catalyse.

I.6.5.1. La catalyse homogène

Par définition, un catalyseur est dit homogène lorsqu'il ne forme qu'une seule phase avec les réactifs, le terme « catalyse homogène » sous-entend que le catalyseur est soluble dans le milieu réactionnel, le plus souvent en phase liquide.

Le catalyseur est consommé lors d'une première étape de réaction, puis il est restitué sous sa forme initiale. Il n'apparaît donc pas dans le bilan de la réaction globale et il permet d'accélérer une transformation chimique.

I.6.5.2. La catalyse hétérogène

Est l'une des voies susceptibles de conduire à l'amélioration des performances catalytiques du catalyseur par rapport à son utilisation en solution homogène, on l'appelle aussi catalyse en phase supportée. Le support étant soit organique (polymère), soit minéral (silice, argile, zéolithe,...).

I.7. Exemples d'applications des complexes bases de Schiff en électrocatalyse

Des études récentes ont montré que les complexes bases de Schiff de métaux de transitions ont été utilisés comme catalyseurs efficaces dans les différents champs de synthèse.

I.7.1. La catalyse homogène

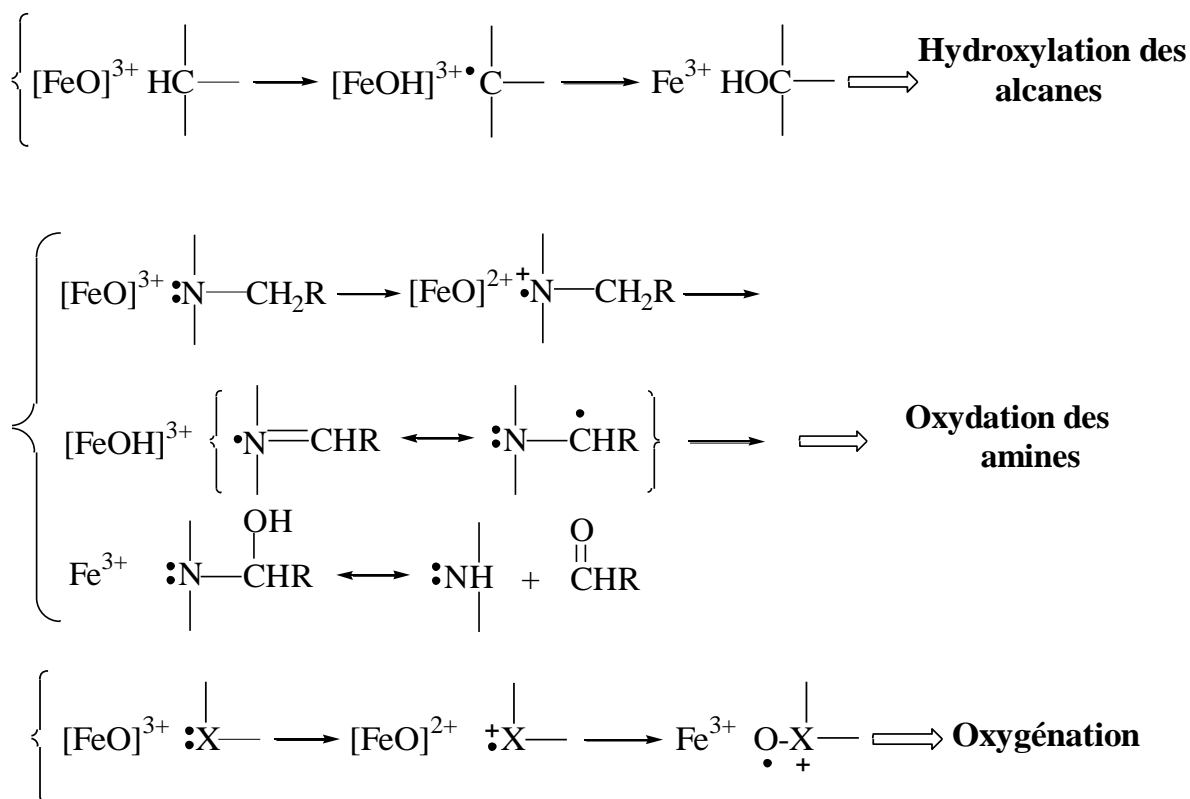
I.7.1. 1. Réactions d'oxydation catalysées par le cytochrome P450

Parmi les réactions d'oxydation catalysées par le cytochrome P450, on peut citer

****L'hydroxylation des alcanes.* ****L'époxydation des alcènes.*

****L'oxygénation.* ****L'oxydation des amines.*

Le schéma I.11 regroupe les diverses réactions d'oxydation catalysées par le cytochrome 450 :



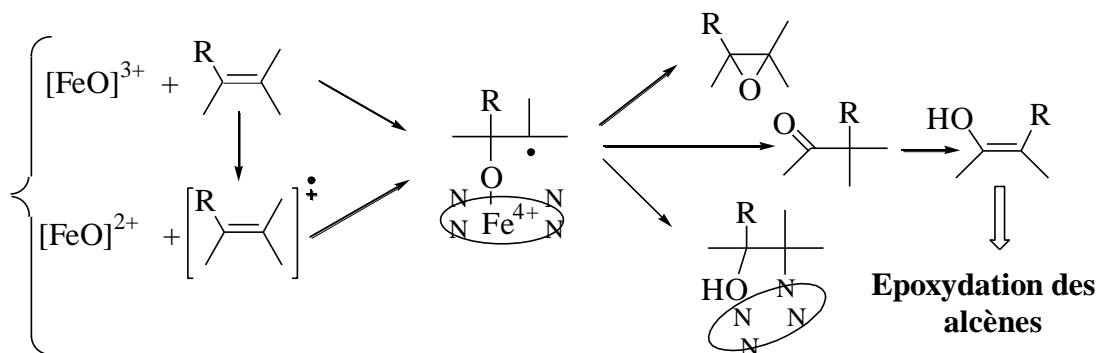
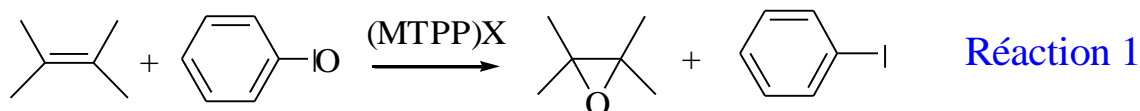


Schéma I.11. Mécanisme de différentes réactions catalysées par le cytochrome P450 [77,78].

Les chimistes cherchent à imiter l'efficacité et l'élégance des mécanismes biosynthétiques en imitant les réactions biologiques qui se produisent dans les systèmes vivants.

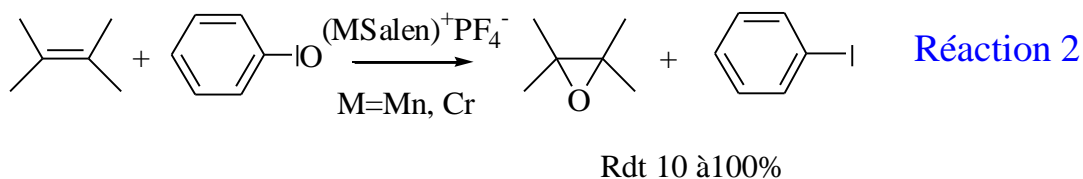
L'iodobenzène est très utilisé dans le domaine de la catalyse biomimétique, il a été utilisé dans les premiers systèmes catalytiques proposés en 1979 par Groves et coll [79], il a été associé aux complexes Fer-porphyrines pour l'oxydation des alcènes (Réaction-1), puis d'autres études analogues dans lesquelles le fer a été remplacé par le manganèse [80].



M=Fe, Mn; TPP=Tétraphénylporphyrine et X=halogène ou un autre anion.

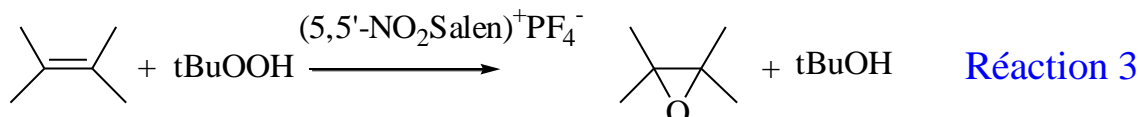
Ces travaux ont montré que ces complexes sont particulièrement sensibles à la dégradation par des réactions d'autooxydation. Les complexes de porphyrines polyhalogénées [81] se sont révélés beaucoup plus résistants et sont de bons catalyseurs pour l'hydroxylation des alcanes et des dérivés aromatiques. D'autres complexes comme ceux des bases de Schiff ont été également testés.

Ainsi, Kochi et coll. [82,83] ont été les premiers à démontrer l'efficacité de cette nouvelle série de catalyseurs biomimétiques vis-à-vis l'époxydation des alcènes, selon la réaction-2 suivante:

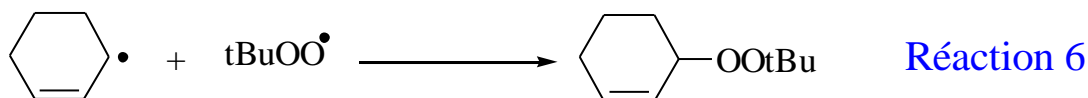
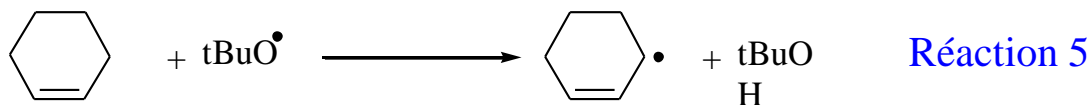


L'étude de ces complexes substitués par des groupements donneurs et attracteurs d'électron avait comme objectif d'établir une corrélation entre l'activité catalytique et la nature du substituant.

Ainsi, les complexes substitués par le groupement nitro se sont révélés les plus efficaces dans ces réactions d'époxydation. Les peroxydes ont été aussi exploités comme source d'atomes d'oxygène dans des systèmes de catalyse. K. Srinivasan et coll. [84] l'ont associé (réaction-3) aux complexes de manganèse-bases de Schiff décrits précédemment par les mêmes auteurs [85].



Les résultats sont presque identiques à ceux obtenus précédemment avec l'iodosobenzène. Cependant, la formation de l'époxyde est accompagnée d'un sous-produit du type peroxyde résultant de la séquence réactionnelle suivante (réactions 4-6).



Notons que ce type de réaction a été déjà observé par Kharash et col. [86] dans le cas de l'oxydation du cyclohexène par un hydroperoxyde, catalysée par un sel de cobalt.

Quant au produit peroxydique qui en résulte (peroxyde de t-butyle et de cyclohexényle), il peut être considéré comme un produit caractéristique d'une classe de

réactions catalysées par les métaux [87] dont le mécanisme mis en jeu est généralement régi par un transfert d'électrons [88].

L'hypochlorite de sodium a été aussi utilisé comme donneur d'atomes d'oxygène en catalyse biomimétique en phase homogène avec des complexes de nickel(II)-bases de Schiff par Burrows et coll. [89], pour l'époxydation d'une série d'oléfines avec des sélectivités très intéressantes (tableau I.1).

Tableau I.1: Pourcentages de conversion et des rendements en produits d'oxydation d'oléfines par NaOCl, catalysée par Ni (II) Salen.

Substrat	% Conversion ^a	Rdt/époxyde ^b	Rdt C ₆ H ₅ CHO	Sélectivité ^c
Z-stilbène	45	12	12	27
E-stilbène	80	46	0	58
Z-β-méthylstyrène	100	84	10	84
E-β-méthylstyrène	100	89	0	89

^a Quantité de produit de départ consommé après 5heures de réaction.

^b Par rapport à l'alcène de départ.

^c Epoxyde formé % de conversion.

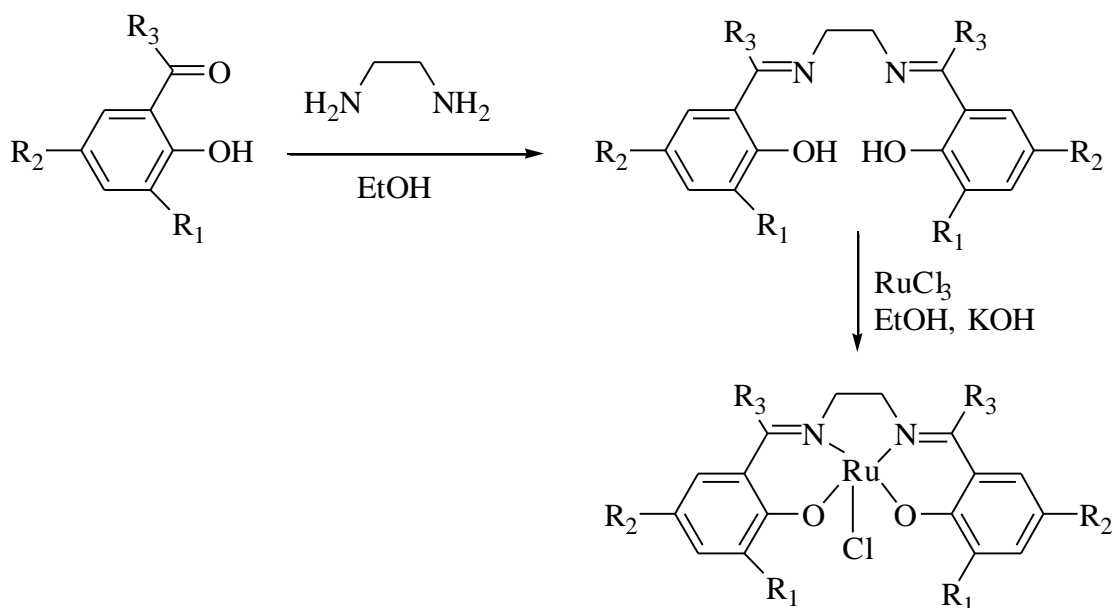
L'hypochlorite de sodium (NaOCl) donneur d'atomes d'oxygène aussi a été ensuite utilisé par Jacobsen et coll. [90] pour l'époxydation énantiosélective des oléfines, en utilisant comme catalyseurs des complexes de manganèse(III)-bases de Schiff.

I.7.1.2. Oxydation électrocatalytique de substrats organiques en présence de l'oxygène moléculaire.

En 2012 A. Ourari et coll. [91] ont pu synthétiser une série de complexes de ruthénium de différents ligands et par la suite l'application sur l'oxydation électrocatalytique de quelques substrats en présence de l'oxygène moléculaire a été effectuée.

Les ligands tétradentates sont obtenus par condensation des dérivées salicylaldehydique sur l'éthylènediamine comme pont de liaison dans l'éthanol absolu sous agitation magnétique. Les complexes sont obtenus par coordination du ruthénium en

utilisant les chlorures de ruthénium dans l'éthanol absolu selon le schéma.I.12. réactionnel suivant :



- (1) $R_1=R_2=R_3=H$
- (2) $R_1=R_2=H, R_3=CH_3$
- (3) $R_1=R_2=Cl, R_3=H$

Schéma I.12. Série de ligands leurs complexes de ruthénium synthétisés [92].

L'étude électrochimique des trois complexes de Ru (III)ClL₁, Ru(III)ClL₂ et Ru(III)ClL₃ s'est basé sur le système d'oxydoréduction du couple rédox Ru(III)/Ru(II) caractéristique de ce genre de complexes.

En utilisant une électrode de carbone vitreux, les couples redox Ru(III)/Ru(II) obéissaient à un système de diffusion quasi-réversible pour les trois complexes. Le potentiel de demi-vague ($E_{1/2}$) est de -585, -530 et -507 mV par rapport à l'électrode de référence Ag / Ag⁺ / AgNO₃ / 0,1 M, pour les trois complexes 1, 2 et 3 respectivement.

Les voltamogrammes cycliques du complexe Ru (III) ClL₃ (Ru^(III) /Ru^(II)) réalisés sous atmosphère d'azote en présence des ligands axiaux de 1-méthylimidazole, et du 2-méthylimidazole) n'étaient pas significativement modifiés.

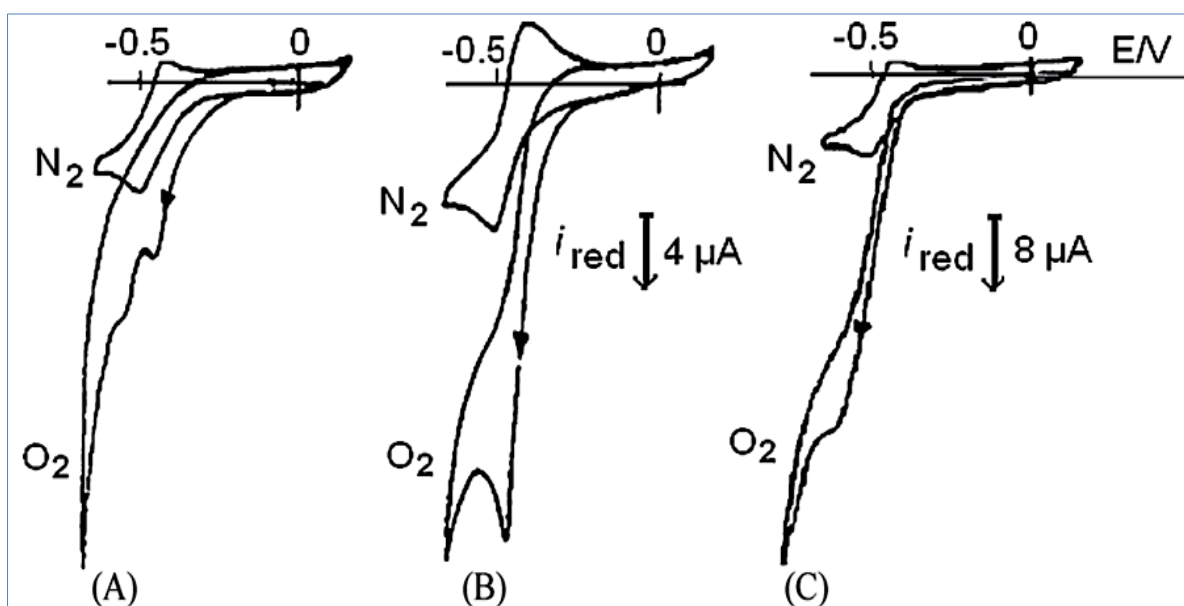


Figure I.19. Propriétés électrocatalytiques du complexe de Ru(III)ClL₃ 10⁻³ M dans CH₃CN + 10⁻¹ M TBAP + 10⁻² M 1-méthylimidazole. A: sous N₂ puis O₂, B: même conditions que (A) mais en présence de 2-méthylimidazole, C: même conditions que (B) + 10⁻¹ M d'anhydride benzoïque sur électrode de CV à 100 mV/s

En présence de l'oxygène moléculaire et le 1-méthylimidazole ou le 2-méthylimidazole, les voltammogrammes présentent une amélioration remarquable, disparition de la réversibilité du couple rédox et la croissance du courant cathodique (Figure I.19.)

Dans ce travail, il a été montré que la réactivité du complexe de ruthénium est plus élevée vis à vis l'époxydation des espèces du cyclooctène lorsque le 1-méthylimidazole est remplacé par son isomère le 2-méthylimidazole. Cette réactivité est presque sept fois plus élevée dans le cas du manganèse avec le même ligand.

Le centre métallique du complexe de ruthénium a été attaquée par une base d'azote (ligand axial) comme le 1- ou le 2-méthylimidazole, afin de l'extraire de son plan pour faciliter l'attaque suivante par l'oxygène moléculaire qui conduit à la formation de l'espèce superoxo [Ru(III)-O-O] de ruthénium comme le montre la figure I.19 (courbe A avec du 1-méthylimidazole et la courbe B avec du 2-méthylimidazole).

Le mécanisme réactionnel de l'époxidation électrocatalytique du cyclooctène est proposé par le schéma I.13 ci-dessous :

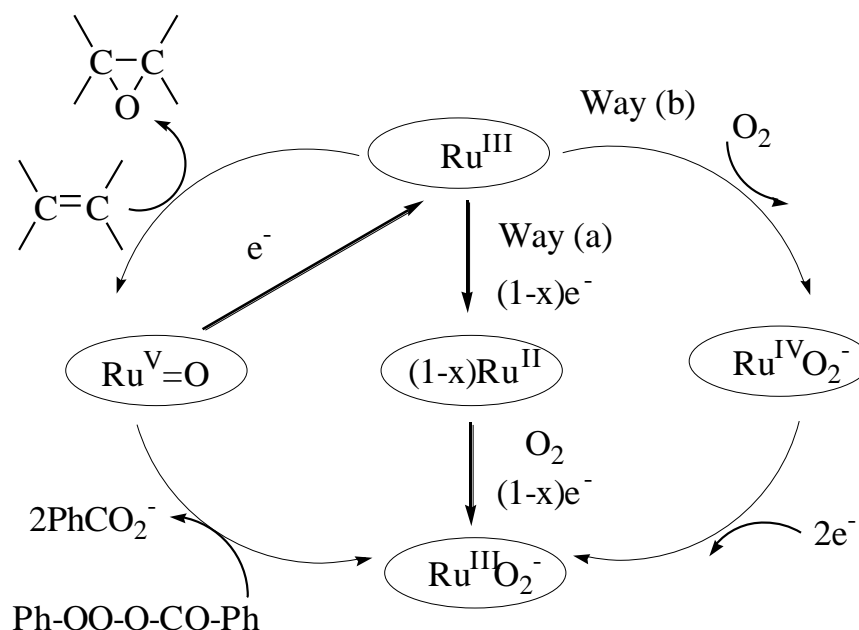
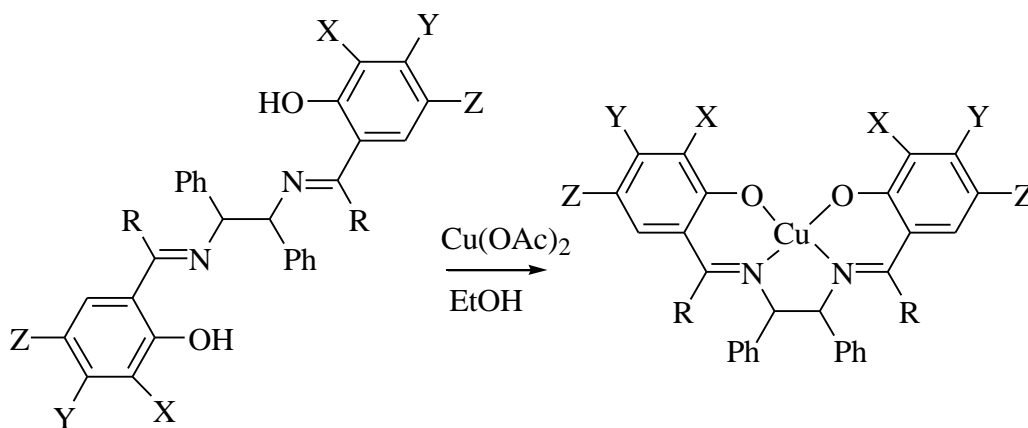


Schéma I.13. Schéma proposé pour l'époxidation électrocatalytique des oléfines ou l'oxydation des hydrocarbures.

I.7.1.3. Epoxydation catalytique du cyclooctène par des complexes de cuivre

Zeinab Abbasi et coll [93] ont aussi effectué un travail intéressant avec de nouveaux complexes de cuivre dont les ligands ont été synthétisés à partir de la condensation du méso-1,2-diphényl-1,2-éthylènediamine avec divers dérivés de salicyaldéhyde (x salicyaldéhyde pour H_2L^n , $\text{X} = \text{H}$ ($n = 1$), 5-Br ($n = 2$), 5-Br-3-NO₂ ($n = 3$), le 3-OMe, ($n = 5$)) et 20-hydroxyacetophenone ($n = 4$).



Ligands and complexes	R	X	Y	Z
$H_2L^1 \quad CuL^1$	H	H	H	H
$H_2L^2 \quad CuL^2$	H	H	H	Br
$H_2L^3 \quad CuL^3$	H	NO ₂	H	
Br				
$H_2L^4 \quad CuL^4$	CH ₃	H	H	H

Schéma I.14. procédure de synthèse pour la préparation des ligands et leurs complexes.

L'activité catalytique du cyclooctène avec ces nouveaux catalyseurs a donné naissance à trois produits (schéma I.15).

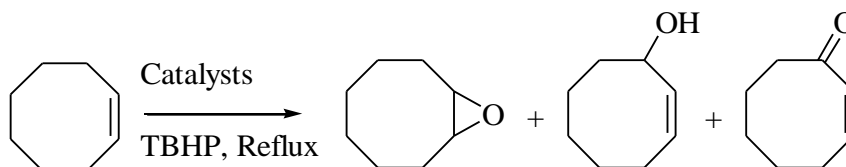


Schéma I.15. L'activité catalytique des complexes sur l'époxydation du cyclooctène.

Ces derniers dépendent de plusieurs facteurs: le type et la quantité de solvant, le temps de réaction et le type de catalyseur.

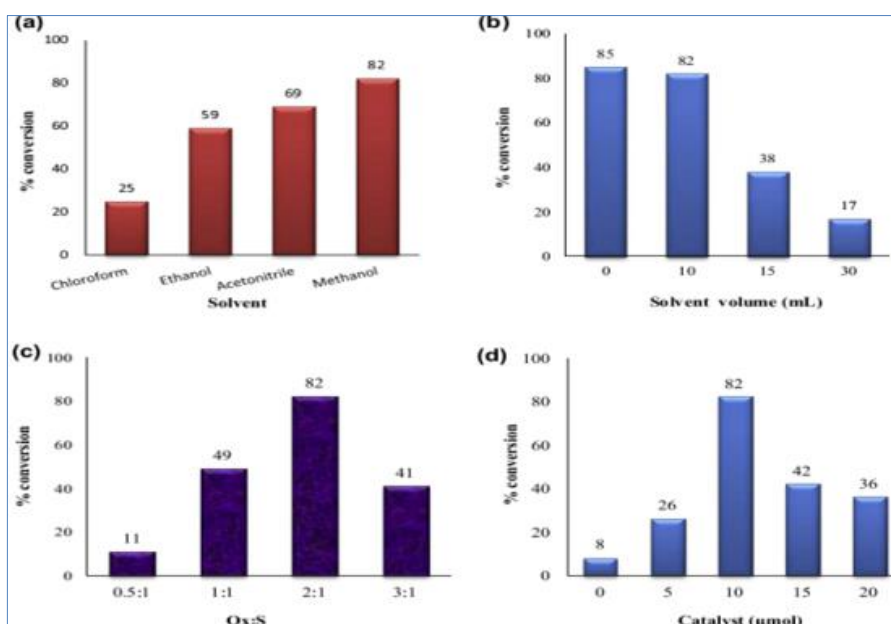


Figure I.20. résultats de l'optimisation: type de solvant (a); quantité de solvants (b); rapport de l'oxydant par rapport au substrat (c) et la charge de catalyseur (d).

Ces complexes de cuivre ont été testés comme catalyseur pour l'oxydation du cyclooctène en absence et en présence d'un réactif oxydant qui est l'hydroperoxyde de t-butyle (TBHP) avec les différents solvants.

Le rendement en époxyde était élevé et la sélectivité a été observée dans le cas où la quantité de solvant est minimale et la quantité de l'oxydant représente le double que celle du substrat (Tableau I.2).

Comme il a été signalé, que le pouvoir électrocatalytique des complexes du cuivre était plus efficace que celui des complexes de nickel(II) [94] par contre légèrement inférieur à celui des complexes de l'oxo vanadium(IV) [95,96].

Par ailleurs, les corrélations avec les propriétés catalytiques de ces complexes ont également été expliquées.

Tableau I.2 : Résultats d'oxydation du cyclooctène avec les catalyseurs CuLⁿ (A) en absence et (B) en présence de TBHP comme oxydant.

CuL ⁿ		Conversion (%)	Sélectivité	
			Epoxyde (%)	Autres produits (%)
A	CuL ¹	34	51	49
	CuL ²	82	56	44
	CuL ³	23	48	52
	CuL ⁴	31	48	52
B	CuL ¹	60	64	36
	CuL ²	85	62	38
	CuL ³	54	67	33
	CuL ⁴	61	67	33

[Catalyseur]=10 mmol, [cyclooctène]=15 mmol, [TBHP]=30 mmol.

I.7.1.4. L'évaluation électrocatalytique d'un complexe de Zinc sur la réduction de l'iodobutane

Pour voir l'évaluation des propriétés électrocatalytiques d'un complexe Zn (L₁)₂ (dont le ligand L₁H est une base de Schiff dérivée de 2-pyridinecarbaldéhyde et l'hydrazide de l'acide 4-pyridinecarboxylique), dans la réduction de n-C₄H₉I. Anton S. Lytvynenko et coll [97] ont procédé à la catalyse homogène.

La réduction électrochimique est présentée par trois voltammogramme tracés dans trois solutions différentes qui ont été comparé. La première solution contient 2 mM de Zn (L₁)₂, la deuxième est un mélange de 2mM de Zn (L₁)₂ avec 17,6 mM de C₄H₉I (obtenu par addition de 10 ul de C₄H₉I de la solution 1), et le troisième est composé uniquement de 17,6 mM de C₄H₉I (obtenu par addition de 10 ul de C₄H₉I à la solution de travail). Ces voltammogramme sont présentés sur la Figure I.21 suivante :

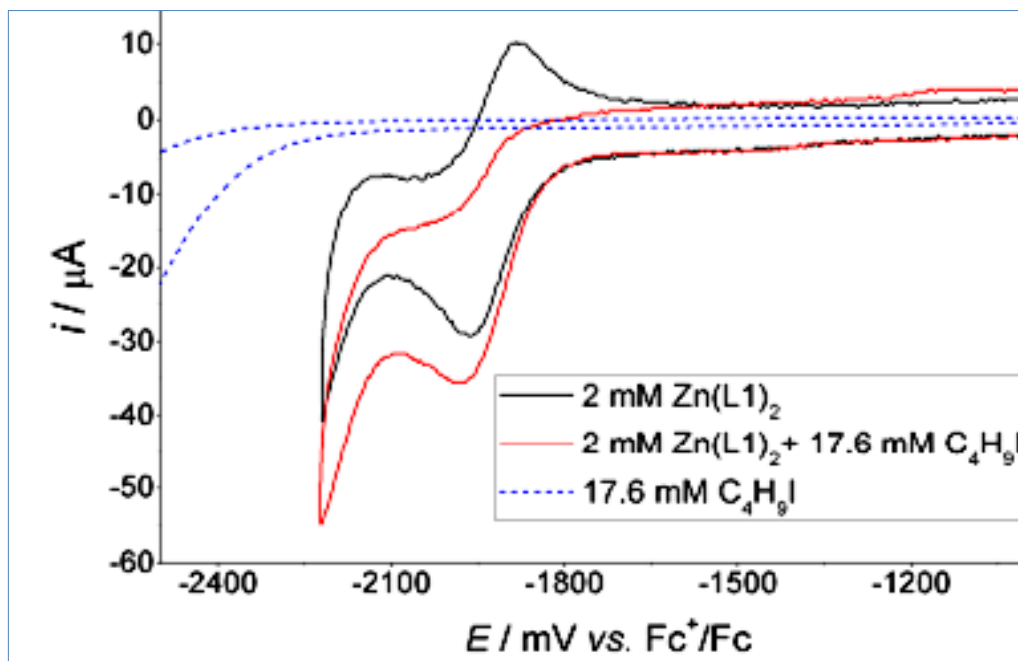


Figure I.21. Propriétés électrocatalytiques du complexe $Zn(L1)_2$ dans $CH_3CN + Et_4NBF_4$ sous argon. $Zn(L1)_2$ (—), $2mM Zn(L1)_2 + 17,6mM$ de $n-C_4H_9I$ (—) et $17,6mM$ de $n-C_4H_9I$ (----).

Il a été révélé que l'augmentation du courant cathodique de $Zn(L1)_2$ lors de l'addition de $n-C_4H_9I$, ne peut être expliquée que par l'activité électrocatalytique de $Zn(L1)_2$ sur la réduction de $n-C_4H_9I$ en attestant le pouvoir électrocatalytique de $Zn(L1)_2$ dans ce processus.

I.7.1.5. Effet électrocatalytique d'un complexe de cobalt sur la réduction du bromure de benzyle

Une nouvelle étude publiée tout récemment par Hamid R. Zare et coll [98] démontre la réduction électrocatalytique des halogénures de benzyle en utilisant comme catalyseur deux nouveaux complexes de cobalt bases de Schiff, l'un est le [N,N-bis(salicylaldehyde)-1,2-phenylènediimino cobalt(II)], [Co(II)salophen], et le deuxième est le [N,N-bis(benzoyl acetone) ethylènediimino cobalt(II)], [Co(II) bzaen] dont les structures sont représentées par la Schéma I.22. ci-dessous :

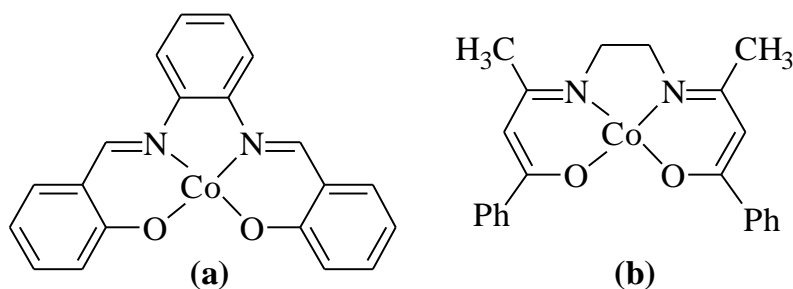
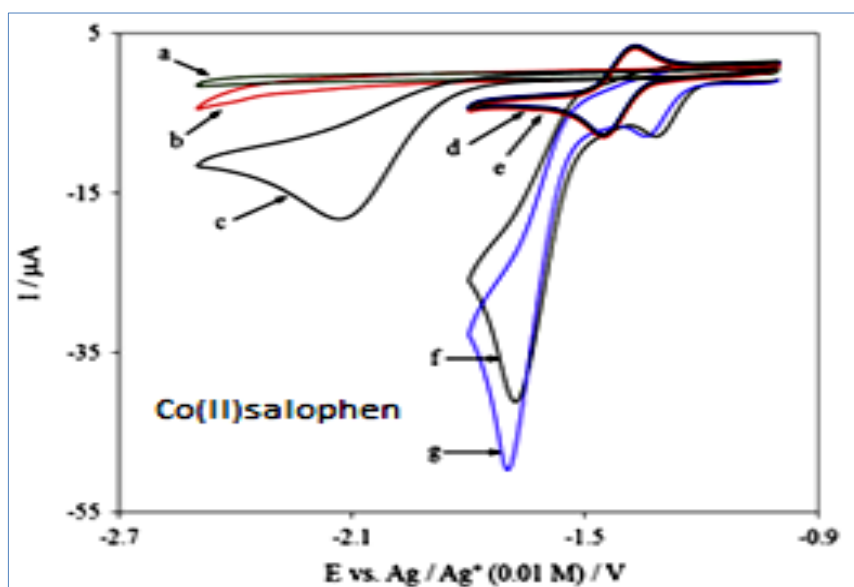


Figure I.22. a) [N,N-bis(salicylaldehyde)-1,2-phenylènediimino cobalt(II)], [Co(II)salophen], et (b) [N,N-bis(benzoylacetone) ethylènediiminocobalt(II)], [Co(II)bzaen].

Ces deux complexes ont été synthétisés selon le protocole expérimental décrit dans la littérature [99,100]. La réduction électrochimique du bromure de benzyle catalysée par les deux complexes: [Co(II)salophen], et [Co(II)bzaen], sous une atmosphère de CO_2 à la température ambiante a présenté une diminution de surtension qui a été observée aux environs de 0,46 et 0,41 V en présence des complexes [Co(II)salophen] et [Co(II)bzaen], respectivement comme il est montré dans les voltamogrammes suivants (Figure I.23):



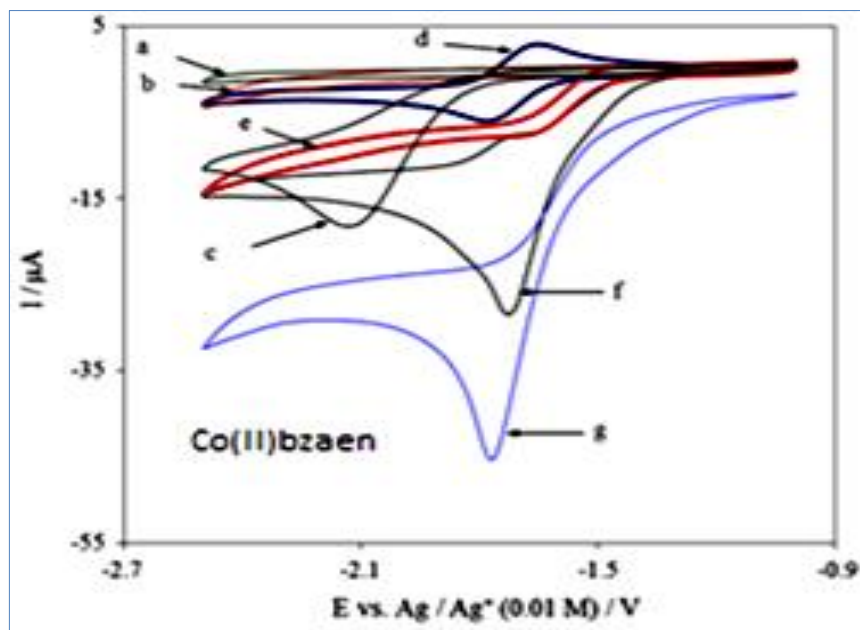


Figure I.23. Voltammogrammes sur CV dans (a) DMF (0.1MTEAP), (b) comme (a) après avoir saturé la solution avec le CO₂, (c) comme (a) après addition 0.5mM du complexe, (e) comme (d) après avoir saturer la solution avec le CO₂, (f) comme (d) après l'addition de 1.0mM de bromure de benzyle et (g) après avoir saturer la solution avec le CO₂ avec une vitesse de balayage 100mV/s.

Les mécanismes de la réduction électrocatalytique de bromure de benzyle en présence des deux complexes sont différents comme il est indiqué dans le schéma réactionnel (schéma I.34) suivant :

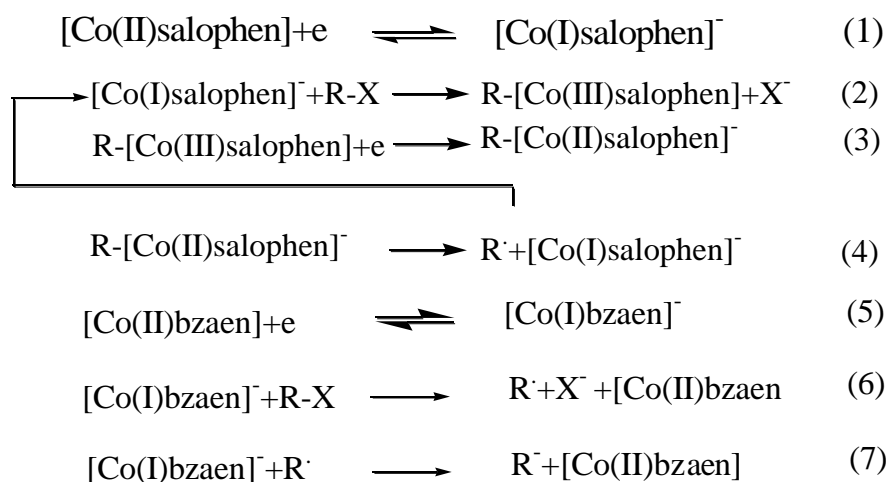


Schéma I.34 : L'effet électrocatalytique des complexes [Co (II) salophen], et [Co(II) bzaen] sur la réduction de bromure de benzyle.

Cette différence a été attribuée à la structure électronique des deux complexes. La présence de CO_2 est nécessaire pour obtenir une bonne efficacité catalytique et la stabilité des complexes servant comme catalyseurs.

Tous les résultats théoriques ont appuyé les remarques expérimentales. En outre, l'efficacité de la méthode pour électrocarboxylation de bromure de benzyle a été étudiée dans de bonnes conditions et le taux de conversion de bromure de benzyle a été estimé à 100% pour les deux complexes.

I.7.2. La catalyse hétérogène

I.7.2.1. L'oxydation biomimétique d'hydrocarbures par les métalloporphyrines électropolymérisés

Le désir d'imiter les systèmes enzymatiques a conduit à une zone active de la recherche impliquant des modèles de porphyrines synthétiques possédant des sites enzymatiques actifs, en particulier les enzymes de la monooxygénase cytochrome P-450 [101,102]. Fethi Bedioui est l'un des chercheurs qui ont entamé ce domaine.

C'est en 1996 il a procédé à la polymérisation électrochimique des complexes de porphyrines substitué du pyrrole obtenue par voltampérométrie cyclique dans une solution d'acétonitrile ou de dichlorométhane contenant le monomère de la porphyrine de manganèse à travers une gamme de potentiel bien défini.

L'oxydation biomimétique d'hydrocarbures par les métalloporphyrines électropolymérisé en présence de l'oxygène moléculaire constitue une contribution importante à la mise au point de systèmes chimiques efficaces. Le cycle catalytique d'oxydation du substrat par le cytochrome P-450, ou par son modèle métal porphyrine synthétisé [103] implique le transfert d'un atome d'oxygène, soit directement à partir de l'atome d'oxygène donateur tels que H_2O_2 , ClO^- , ROOH ,...etc, ou à partir de l'oxygène moléculaire après sa réduction par deux électrons au site catalytique de la porphyrinique. Cela devrait conduire à la formation d'une forte valence espèces métal oxo, $[\text{Fe}(\text{V})=\text{O}]^+$ ou $[\text{Mn}(\text{V})=\text{O}]^+$ (comme le montre la Schéma. I.35).

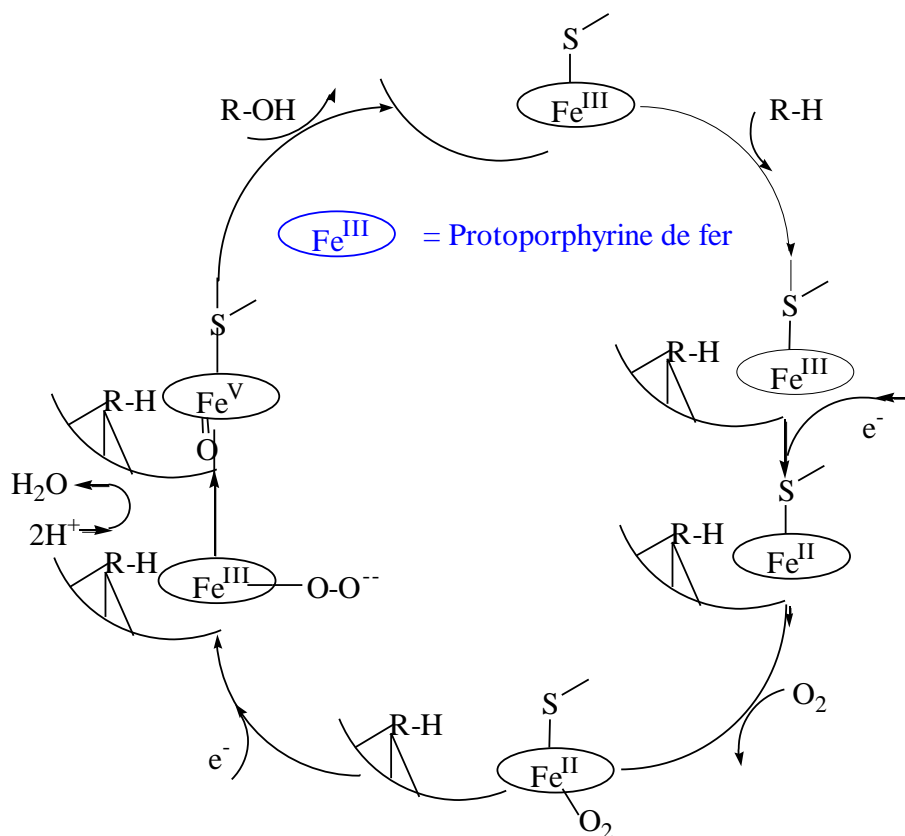


Schéma I.16. Cycle catalytique simplifié pour l'oxydation des hydrocarbures par l'oxygène

Cette espèce est très réactive et responsable de l'oxydation des hydrocarbures en alcools, en cétones et en époxydes. Nous décrivons ici certains des résultats rapportés obtenue pour l'oxydation du cis-cyclooctène, le cyclooctane, le cyclohexène, le stilbène et le thioacétamide (Schéma I.36).

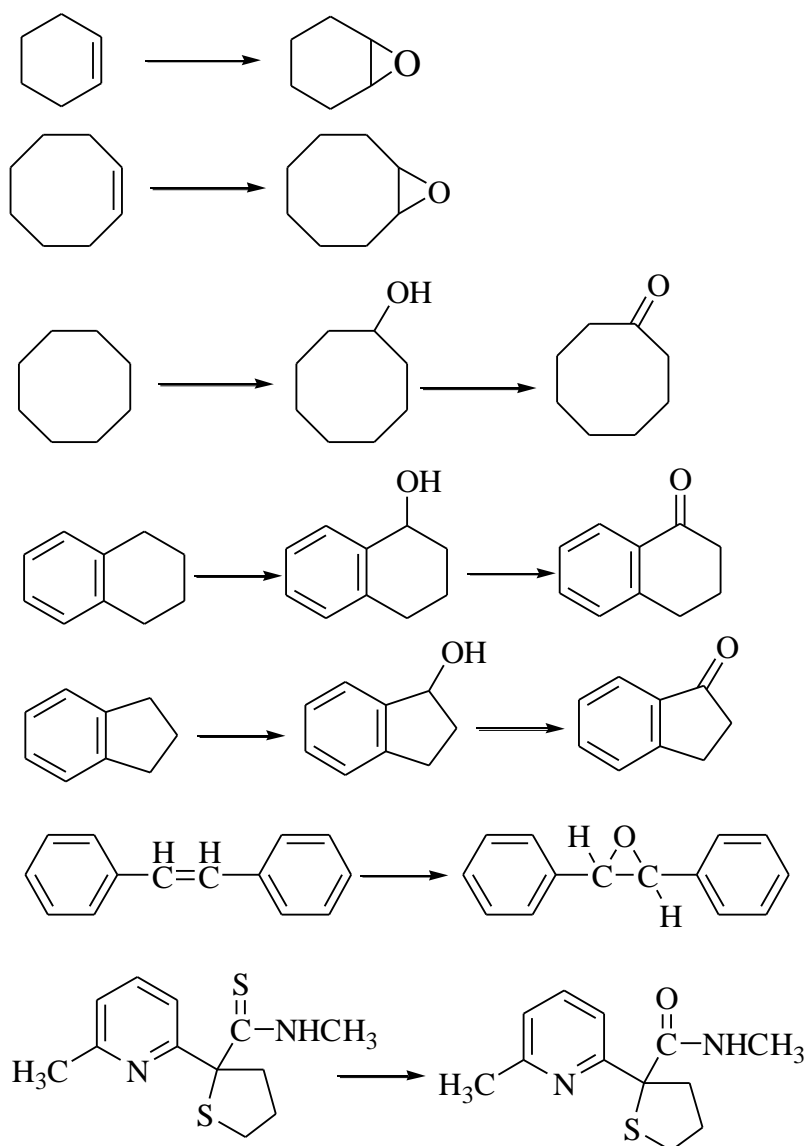


Schéma I.17. Exemples d'oxydation des hydrocarbures.

I.7.2.2. Polymérisation et complexation d'une base de Schiff

En 2008 Gupta et coll. [104] ont développé un ligand base de Schiff préparée à partir de l'ortho hydroxy acétophénone et de l'hydrazine ($\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$) comme pont comme le montre le schéma I.37 réactionnel ci-après.

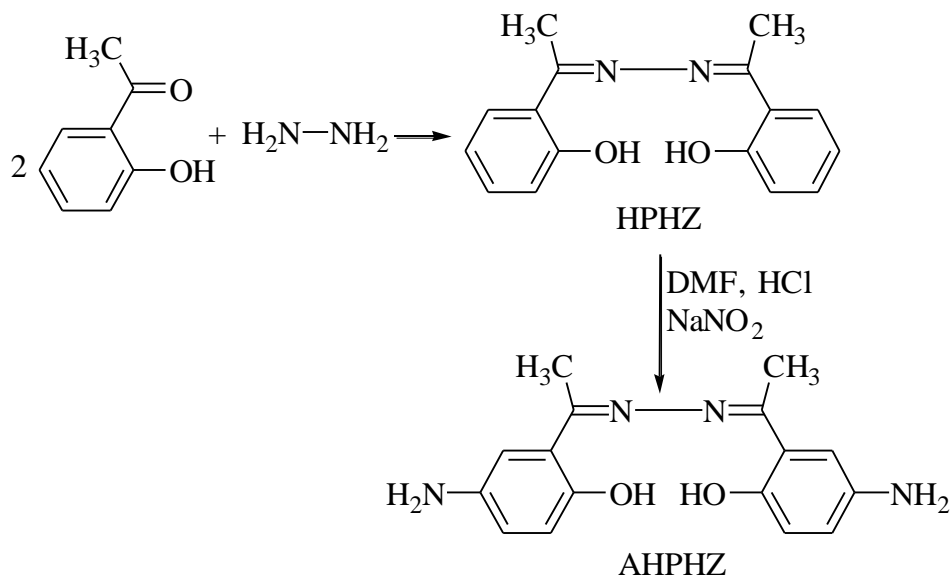


Schéma I.18. Schéma réactionnel du ligand AHPHZ.

Les auteurs ont procédé à la métallation du polymère-base de Schiff par un certain nombre de métaux de transition tels que le fer, le cuivre et le zinc avec un grand rendement molaire de l'ordre de 80 - 83 %.

Le polystyrène chlorométhylé (P) est le polymère qui a été mis en œuvre pour supporter le complexe qui est immobilisé entre deux parties de ce polymère au niveau des amines de part et d'autre les deux demi-unités aminophénol. Le polymère (P-HPHZ-M) synthétisé est donné par la réaction suivante:

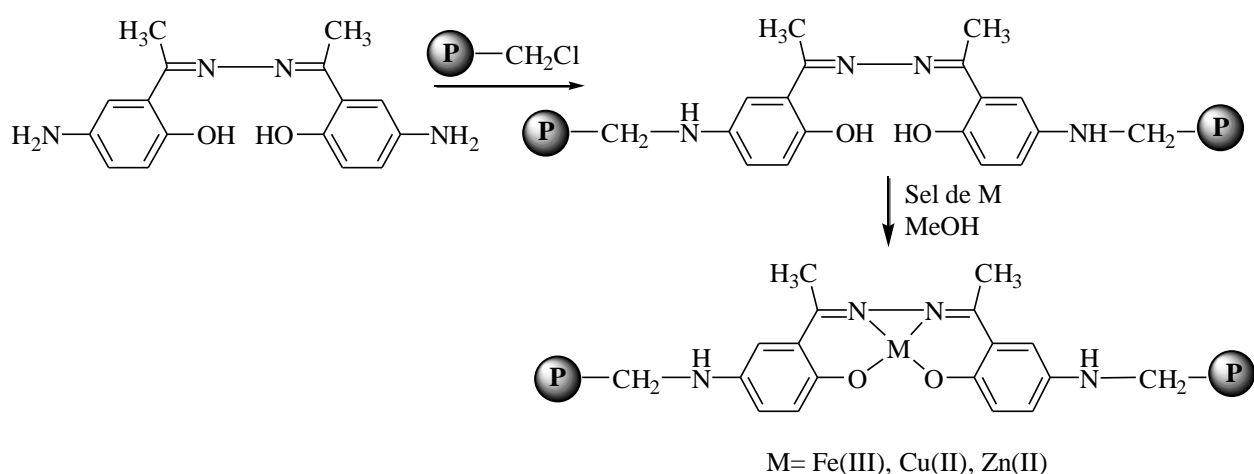


Schéma I.19. Synthétise des complexe-polymères (P-HPHZ-M).

Le travail entrepris par l'équipe de Gupta est de pouvoir étudier l'activité catalytique de ces complexe-polymères en milieu supporté dans l'oxydation du phénol et du cyclohexène. Nous donnerons à titre d'exemple l'époxydation du cyclohexène en présence de l'eau oxygénée. Cette réaction est décrite selon le schéma ci-après :

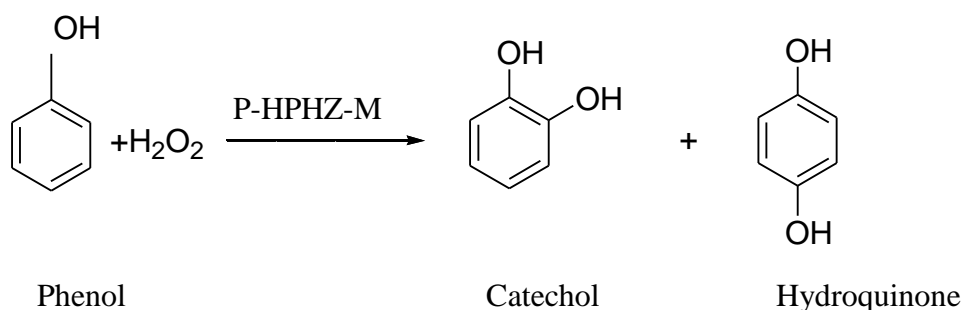
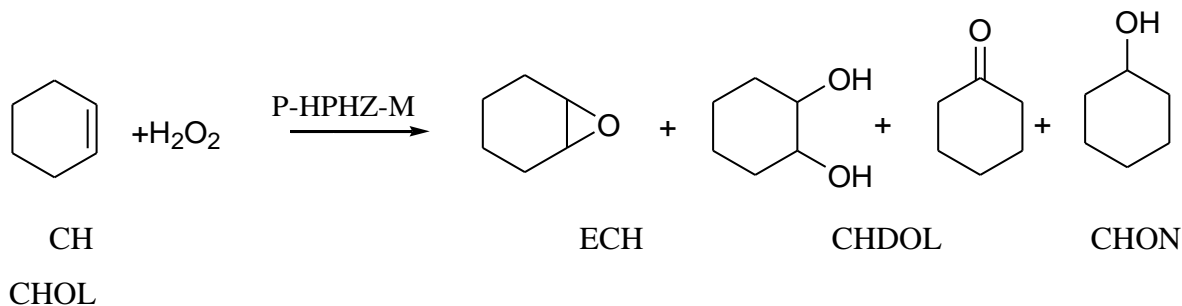


Schéma I.18. Mécanisme d'oxydation du phénol et d'hydroxydation du cyclohexène en présence de H_2O_2 .

Un cycle catalytique a été dressé par les auteurs pour expliciter l'oxydation des deux substrats, pour le cyclohexène (CH) en présence de l'eau oxygénée et du catalyseur P-HPHZ-M (M = Fe, Cu, Zn) plusieurs produits sont observés dans cette réaction, à savoir :

- ❖ **Comme produit principal:** l'époxy cyclohexane (ECH).
- ❖ **Comme produits secondaires :** cyclohexane 1,2-diol (CHDOL), cyclohexanone (CHON), cyclohexanol (CHOL).

Par contre l'oxydation du phénol est sélective pour le catéchol et d'hydroquinone en utilisant la même famille de catalyseur en milieu hétérogène.

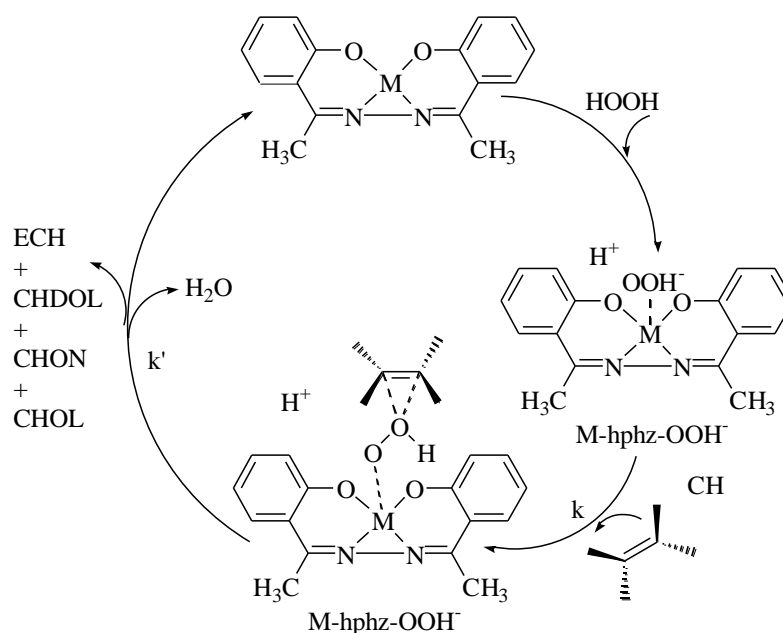


Schéma I.19. Cycle catalytique proposé pour l'oxydation du cyclohexène.

Dans le tableau suivant, les auteurs ont montré l'effet des catalyseurs P-HPHZ-M (M = Fe, Cu, Zn) sur l'oxydation du cyclohexène en époxy cyclohexane (ECH). Ils ont remarqué que les meilleurs rendements en époxy cyclohexane sont par rapport au catalyseur de fer, de cuivre et de zinc respectivement pendant 24 heures.

Tableau I.3 : Efficacité des catalyseurs supportés dans la conversion du cyclohexène (CH) en époxy cyclohexane (ECH) en (%) en fonction du temps.

Temps (min)	P-HPHZ-Fe	P-HPHZ-Cu	P-HPHZ-Z
0	0	0	0
15	14.9	9.6	5.6
30	26	65.5	73.9
45	36.4	85.7	61.6
60	43.7	43.5	51.8
90	53.4	46	30.5
240	63.6	53.8	37.3
720	65.2	55.2	39.3
1440	66.4	55.6	39.9

$[\text{H}_2\text{O}_2]: [\text{catalyseur}]: [\text{cyclohexène}] = 1:1:1$ (0.05 M). 40°C

I.7.2.3. Oxydation électrocatalytique du méthanol sur une électrode de carbone vitreux modifiée par un film conducteur

En 2008, un complexe de nickel (II) (Ni^{II} -DHS) dont le ligand (N,N'-bis(2,5-dihydroxybenzylidène)-1,2 diaminobenzène) a été synthétisé [105], électropolymérisé par la suite sur une surface de carbone vitreux dans une solution alcaline pour donner des films électroactifs fortement collés sur la surface de l'électrode.

En solution alcaline, ces films de poly- $[\text{Ni}^{\text{II}}$ -DHS] / GC présentent une réponse voltamétrique typique d'un couple redox immobilisé sur la surface, comme on peut s'y attendre pour le $\text{Ni}^{+2} / \text{Ni}^{+3}$ dans le film (Figure I.24).

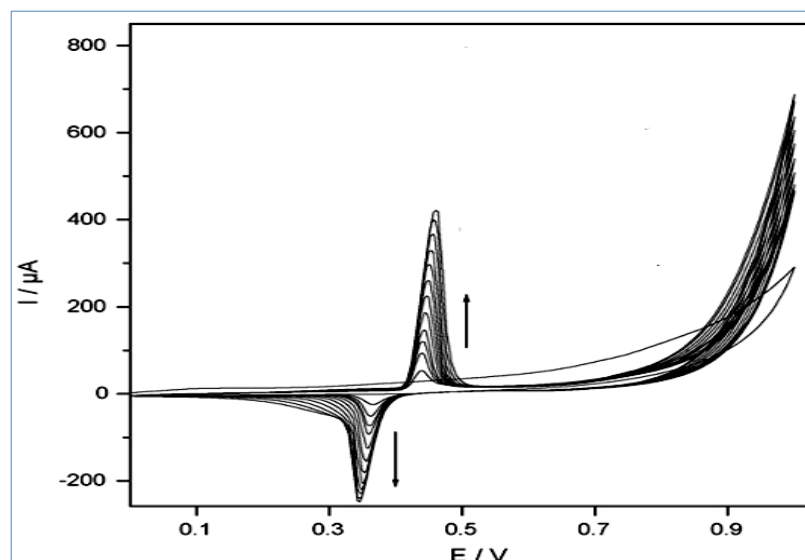


Figure I.24. Electropolymérisation de $[\text{Ni}(\text{II})\text{-DHSalophen}]_2^+$ (0,1mM) sur carbone vitreux dans une solution aqueuse (0,1M NaOH) à 100mV/s.

En outre, les films présentent une puissante d'activité électrocatalytique et persistante vers l'oxydation du méthanol. Les courants électrocatalytiques sont, au moins, 80 fois supérieurs à ceux obtenus pour l'oxydation du méthanol à électrodes modifiées avec des films d'hydroxyde de nickel dans des solutions alcalines.

Le courant est proportionnel à la concentration du méthanol de 0,050 à 0,30 μM , comme il représenté dans la figure I.25.

Cette électrode modifiée de poly- [NiII-DHS] / GC a montré une activité électrocatalytique modérée vers l'oxydation d'autres alcools aliphatiques à chaîne courte, tels que: l'éthanol, le 1-propanol, 2-propanol et le n-butanol.

Dans tous les cas les courants catalytiques présentent des dépendances linéaires avec la concentration d'alcool dans une solution alcaline.

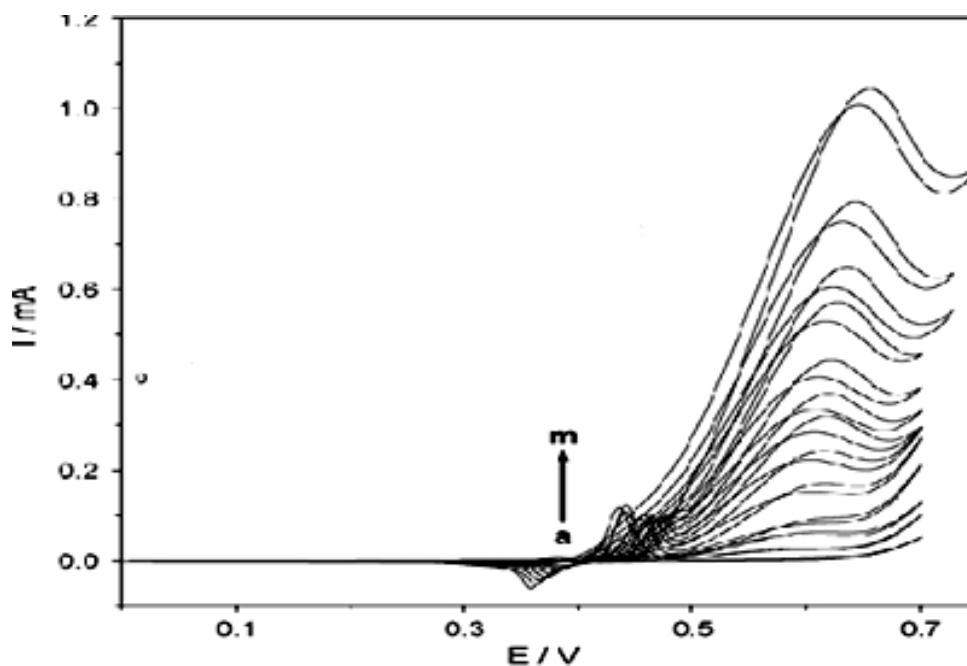


Figure I.25. Voltampérogrammes cycliques d'une électrode (CV) modifiée par [Ni(II)-DHS]₂ dans 10^{-1} M NaOH, $v= 20$ mV/s avec différentes concentrations du méthanol (0.000 M; (b) 0.005 M; (c) 0.020 M; (d) 0.050 M; (e) 0.074 M; (f) 0.099 M; (g) 0.123 M; (h) 0.148 M; (i) 0.198 M; (j) 0.241 M; (k) 0.285 M; (l) 0.329 M and (m) 0.373 M

A des faibles concentrations de méthanol, l'activité catalytique est contrôlée par diffusion. Par contre, à des concentrations élevées, la réaction est régie par une cinétique d'interaction entre le méthanol et le centre actif Ni(II) présent dans le film.

I.7.2.4. L'électroréduction de CO₂ sur un film de poly-[CuL₂]

La réduction électrocatalytique du dioxyde de carbone sur des électrodes modifiées par un film de polypyrrol contenant un complexe de cuivre base de Schiff a été étudié en 2013 par A. Ourari et coll. [106] qui ont synthétisé le complexe Cu(II)-L dont la structure est reproduite ci-dessous (Figure I.27).

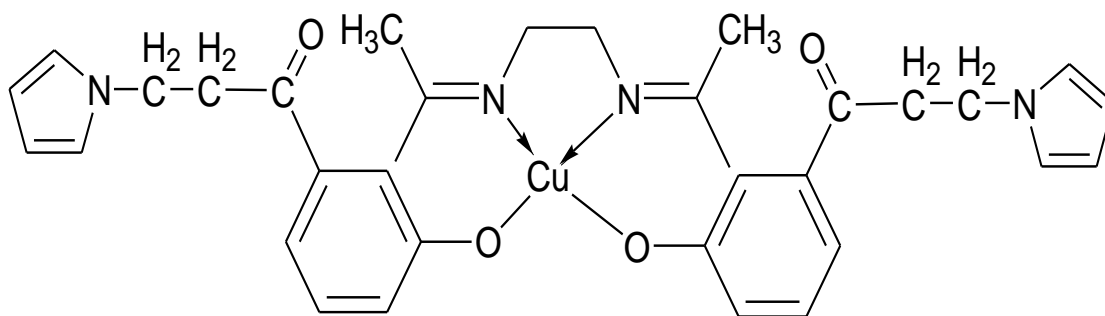


Figure I.27. Structure du complexe de Cu(II)L

L'oxydation électrochimique dans l'acétonitrile de ce complexe donne lieu à la formation d'un film conducteur sur la surface d'une électrode en carbone vitreux (CV) celui-ci est doué d'une activité catalytique dans l'électroréduction du dioxyde de carbone.

La figure suivante montre la formation d'un film sur une électrode en (CV) dans l'acétonitrile, ainsi que le voltamogramme de l'électrode du carbone vitreux recouverte d'un film de poly-[CuL].

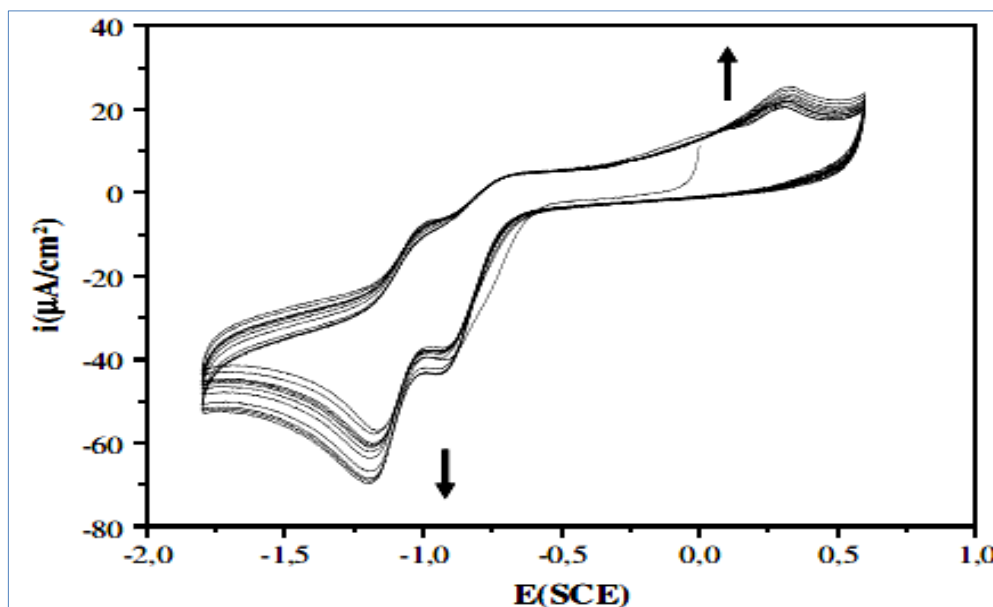


Figure I.28. Voltamogramme cyclique d'électrodéposition de poly-[Cu(II)-L] sur une électrode de carbone vitreux dans l'acétonitrile +0,1 M TBAP, ($V=100\text{mV/S}$) balayage successif entre +0,6 et -1,8.

La réduction du dioxyde de carbone (CO_2) a également été étudiée sur l'électrode de carbone vitreux modifiée par le film de poly-[Cu(II)-L] électrodéposé dans une solution d'acétonitrile. Les voltammogrammes enregistrés sont représentés dans la Figure I.8.

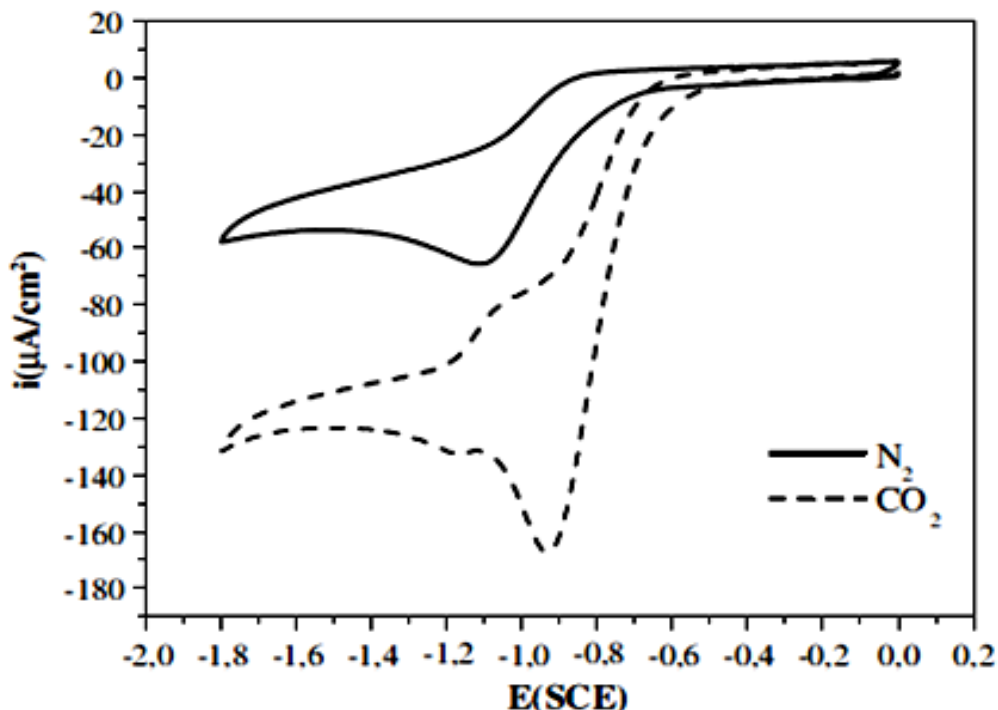


Figure I.29. Voltammogrammes de la réduction électrocatalytique du CO_2 sur une électrode de carbone vitreux modifiée par le poly-Cu (II)L.

Ces chercheurs ont bien montré le comportement électrocatalytique de l'électrode modifiée par le film de poly-[CuL] déposé sur une électrode (CV). Ils ont constaté que le système d'oxydoréduction de Cu(II)/Cu(I) apparaît à $-1,100 \text{ V} / \text{ECS}$ sous atmosphère de d'azote, alors que sous atmosphère CO_2 apparaissait un changement très important tels que, une amélioration significative de courant cathodique i_{pc} accompagné par une disparition totale de i_{pa} et un déplacement du potentiel de la vague de réduction de 160 mV comme gain de potentiel.

Le rapport de $i_{pc}(\text{CO}_2) / i_{pc}(\text{N}_2)$ égal à $3,28$, d'où l'importance de ce rapport permet de juger l'efficacité d'une réaction électrocatalytique.

En outre, un nouveau système d'oxydoréduction est également apparu à un potentiel cathodique ($E_{1/2} = -1,121 \text{ V}$). Ce résultat corrobore avec la formation de dimère μ -oxo telle que celle décrite dans le modèle des réactions d'oxydation du cytochrome P450 [107].

Le procédé de réduction de dioxyde de carbone permet de régénérer le catalyseur et produit simultanément le monoxyde de carbone avec de l'acide formique tel que rapporté dans la littérature [108]. Ces faits peuvent être résumés dans le mécanisme proposé suivant, illustré par la Schéma I.20.

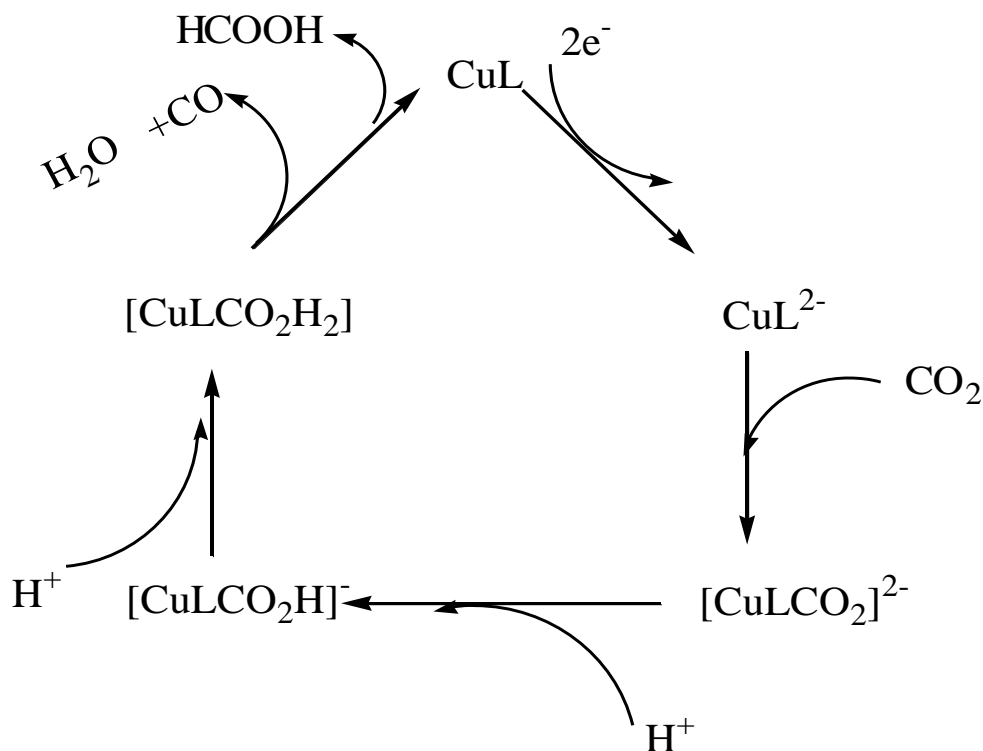


Schéma 1.20. Cycle électrocatalytique proposé [108].

I.8. Conclusion

Comme on le voit, il existe une littérature très riche et variée sur l'intérêt de la synthèse des ligands bases de Schiff polydentates et leurs complexes de métaux de transition, leurs diverses applications en catalyse homogène ou en hétérogène ainsi que leur utilisation comme électrodes modifiées, principalement dans l'oxydation d'oléfines ou dans les réactions d'époxydation. La stabilité et l'efficacité catalytique offrent à ces composés des applications potentielles ces dernières années, ce qui fait que leur synthèse ne cesse de s'accroître. Il est à noter que les complexes de métaux de transition-bases de Schiff symétriques sont plus présents dans la littérature que leurs homologues non symétriques.

Références bibliographiques

- [1] A. Werner, *Z. Anorg. Chem.*, 3 (1893) 267.
- [2] **a)** T. Tsumaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 13 (1938) 252; **b)** R. D Jones, D. A. Summerville, F. Basolo, *Chem. Rev.*, 79 (1979) 139; **c)** A. E. Martell, D. T. Sawyer, *Oxygen complexes and oxygen activation by transition metals*, Plenum Press, New York and London, 1988.
- [3] **a)** J. Loscalzo, J. A. Vita, *Nitric Oxide and The Cardiovascular System*, Humana Press, 2000; **b)** P. G. Wang, T. B. Cai, N. Taniguchi, *Nitric Oxide Donors For Pharmaceutical and Biological Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005.
- [4] **a)** B. Armitage, *Chem. Rev.*, 98 (1998) 1171; **b)** G. Pratviel, J. Bernadou, B. Meunier, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 34 (1995) 746; **c)** E. D. A. Stemp, M. R. Arkin, J. K. Barton, *J. Am. Chem. Soc.*, 119 (1997) 2921; **d)** L. Fin, P. Yang, *J. Inorg. Biochem.*, 68 (1997) 79; **e)** D. C. Ananias, E. C. Long, *Inorg. Chem.*, 36 (1997) 2469; **f)** H. R. Neenhold, T. M. Rana, *Biochemistry*, 34 (1995) 6303; **g)** V. W. -W. Yam, K. K.-W. Lo, K.-K. Cheung, R. Y.-C. Kong, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1997) 2067.
- [5] K. Hofman, F. A. Kuspert, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 15 (1897) 204.
- [6] D. Venkataraman, G. B. Gardner, S. Lee, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, 117(1995) 11600
- [7] J. L. Frisch, *Miscellanea Berolinensia ad Incrementum Scientiarum*, 1 (1710) 377
- [8] T. Mallah, S. Ferlay, C. Auberger, C. Hélarly, F. L'Hermite, R. Ouahès, J. Vaissermann, M. Verdaguer, P. Veillet, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 273. (1995) 141.
- [9] P. K Thallapally, R. K. Motkuri, C. A. Fernandez, B. P. McGrail, G. S. Behrooz, *Inorg. Chem.* 49 (2010) 4909.
- [10] E. Coronado, K. R. Dunbar, *Inorg. Chem.* 48. (2009). 329.
- [11] J. S. Miller, A. J. Epstein, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 33 (1994) 385.
- [12] M. Affronte, I. Casson, M. Evangelisti, A. Candini, S. Carretta, C. A. Muryn, S. J. Teat, G. A. Timco, W. Wernsdorfer, R. E. P. Winpenny, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 44 (2005) 6496.
- [13] J. M. Tour, M. Kozaki, J. M. Seminario, *J. Am. Chem. Soc.*, 120 (1998) 8486.
- [14] H. Schiff. *Annalen*, 131 (1864) 118.
- [15] S. Dyagi, Y. Degani, *The chemistry of the carbone-nitrogen double bond*, 71 (1970).
- [16] R. J. Burt, Leigh, C. J. Pickett; *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 940 (1996).
- [17] B. F. Watkins, J. R. Behling, E. Kariv, L. L. Miller; *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 3549.

- [18] Université de Fribourg ; Chimie générale, campus virtuel suisse (CVS), (2005).
- [19] S. Dutta, A. Chakravorty, *Polyhedron*, 13 (1994) 1811.
- [20] C.Y. Wong, R.Mc Donald, *Inorg. Chem.*, 35 (1996) 325.
- [21] Y. Li, Y. Liu, W. Buo, J. Guo, Y. Wang, *Chem. Commun*, 155 (2000).
- [22] V.Barda, J.Varquez, F. Lopez, R. Santillan, N. Farfan, *J.Org.-met.Chem.*, 690 (2005) 23.
- [23] P.A. Vigato, S. Tamburini, *Coordination Chemistry Reviews*, 248 (2004) 1717.
- [24] D. E. Fenton, S. I. Kitchen and C. M. Spencer, *J. Chem. Soc., Dalton Tran.* (1988) 685.
- [25] O. Diouf, D. GningueSall, M.L. Gaye, A. Salam, *C. R. Chimie*, 10 (2007) 473.
- [26] N.E. Borisova, M.D. Reshetova, Y.A. Ustynyuk. *Chemical Reviews*, 107 (2007) 46.
- [27] R.A.Sheldon and J.K.Kochi, *Metal catalyse d'oxydation of organic compounds*, Academic Press, New York, 1981.
- [28] T.G.Traylor, Y.S.Byun, P.S.Traylor, P.Battioni and D.Mansuy, *J, Ann, Chem.Soc.*, 113 (1991) 7821
- [29] J.P.Costes, G.Gros, M.H.Darieu and Y.P.Laurent, *transition. Met .Chem.*, 7 (1982) 219.
- [30] B.Halliwell and J.M.C.Gutteridge, *Free Radicals in Biology and Medicine*, 2nd, Clarendon Press, Oxford, (1988) 583.
- [31] V.P. Pfeiffer, B. Lubbe, T.Tsumaki, *Ann*, 84 (1933) 503.
- [32] T. Tsumaki, *Bull. Chem. Soc.Jan.*, 13 (1938) 252.
- [33] H.Diehl, C.C. Hach, in *Inorganic synthesis* (Ed.by.L.F.Andreith), Mc Graw-Hill, New York, 3 (1950) 196.
- [34] K. Abderessak, A.Gennaro, E.Vianello, *electrochimica. Acta*, 42 (1997) 2065.
- [35]K. Kervinin, H. Korpi, M. Leskela, T.Repo, *journal of molecular catalysis, A. Chemical*, 203 (2003) 9-19.
- [36] A. Pui, I. Berdan, I. Morgenstern-Badarau, A.Gref, M.Perrée-Fauvet, *Inorg. Chem. Acta*, 320 (2001) 197.
- [37] A.Pui, Ph.D. Thesis, Al. I. Cuza University Iosi, 1999.
- [38] R.H. Bailles, M.Calvin, *J. Ann. Chem. Soc*, 69 (1947) 1886.
- [39] M. Salavati-Niasari, S. Hydarzadeh, A. Amiri, S. Salavati, *Journal of molecular catalysis, A.Chem*, 231 (2005) 191.
- [40] Xiang. D.D, X.D.Yu, *J. Mol, Cata.* (1997) 109.
- [41] J.P.Costes, M.I.F.Garcia, *Inorg. Chem. Acta*, (1995) 57.

- [42] K.H.Reddey, M.Radha, K.K.Reddey, M.Raju, polyhydron, 16 (1997) 2673.
- [43] L.K.W. Henri, J. Targeninem B.M.Gupta, Ind, J. Chem., 40A (2001)999.
- [44] L.P. Singh, M. Jitendra, B. Hatnagar, Talanta (2004).
- [45] T. Katsuki, N. Hosona, Sy. Lett (1993) 261.
- [46] M. Gulloti, A. Passini., P. Fantucci., R. Ugvand.,Gazz. Chim. Hall., 102 (1972) 855.
- [47] K. Bernardo, A. Robert, and B.Mounier, polyhydron, 16 (1997) 2365.
- [48] Peng.Guo, Kwork-Ying.Wong, electrochem. Commun, 1(1999) 559.
- [49] L.C. Santos, M.Vilas-Boas, M.F.M. Piedade, C. Freire, M.T.Duarte, B.Decastro, polyhydron, 19(2000) 655.
- [50] P.G. Cozzi. Chemical Society Reviews, 33 (2004) 410.
- [51] M. Kojima, H. Taguchi, M. Tsuchimoto, K. Nakajima. Coordination Chemistry Reviews 237 (2003) 183.
- [52] J. Costamagna, J. Vargas, R. Latorre, A. Alvarado, G. Mena. Coordination Chemistry Reviews, 119 (1992) 67.
- [53] A. Syamal, M.R. Maurya, Coordination Chemistry Reviews, 95 (1989) 183.
- [54] E.N. Jacobsen, Comprehensive Organometallic Chemistry II, Eds. E. W. Abel, F. G. A. Stone and E. Willinson, Pergamon, New York, 12 (1995) 1097.
- [55] C.W. Tang, S.A. Van Slyke. Applied Physics Letters, 51 (1987) 913.
- [56] T. Yu, W. Su, W. Li, Z. Hong, R. Hua,B. Li. Thin solid Films, 515 (2007) 4080.
- [57] Y. Yi, X. Q. Wei, M.G. Xie, Z.Y. Lu. Chinese Chemical Letters, 15 (2004) 525.
- [58] J. Xie, J. Qiao, L. Wang, J. Xie, Y. Qiu. Inorganic Chemica Acta, 358 (2005) 4451.
- [59] L.R. Dalton, A.W. Harper, R. Ghosn, W.H. Steier, M. Ziari, H. Fetterman, Y. Shi, R.V. Mustacich, A.K.Y. Jen, K.J. Shea, Chemistry of Materials, 7 (1995) 1060.
- [60] T. Verbiest,S. Houbrechts,M. Kauranen,K. Clays, A. Persoons. Journal of Material Chemistry, 7 (1997) 2175.
- [61] J.P. Collman, L.S. Hegedus. Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry; University Science Books: Mill Valley, CA (1987).
- [62] O. Kahn, Molecular Magnetism, VCH Publishers: New York (1993).
- [63] S. Di Bella, I. Fragala, I. Ledoux, M.A. Diaz-Garcia, T.J. Marks, Journal of American Chemical Society, 119 (1997) 9550.
- [64] S. Di Bella, I. Fragala, A. Guerri, P. Dapporto, K. Nakatani. Inorganica Chimica Acta, 357(2004) 1161.

- [65] T. Shampur, I. Sheikhshoaie, M. Mashhadizah, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 20 (2005) 476.
- [66] S. Sadeghi, M. Eslahi, M.A. Naseri, H. Naeimi, H. Sharghi, A. Shameli, *Electroanalysis*, 15 (2003) 1327.
- [67] M.R. Ganjali, M.R. Pourjavid, M. Rezapour, T. Poursaberi, A. Daftari, M. Salavati-Niasari, *Electroanalysis*, 16 (2004) 922.
- [68] V.K. Gupta, R.N. Goyal, A.K. Jain, R.A. Sharma, *Electrochimica Acta*, 54 (2009) 3218.
- [69] P.G. Kulkarni, G.B. Avaji, Bagihalli, S.A Patil, P.S. Badami, *Journal of Coordination Chemistry*, 62 (2009) 481.
- [70] G. Puthilibai, S. Vasudevan, S.K. Rani, G. Rajagopal, *Spectrochimica Acta-Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 72 (2009) 796.
- [71] G.B. Bagihalli, P.G. Avaji, S.A. Patil, P. Badami. *European Journal of Medicinal Chemistry* 43 (2008) 2639-2649.
- [72] N. Chitrapriya, V. Mahalingam, L.C. Channels, M. Zeller, F.R. Fronczek, K. Natarajan. *Inorganica Chimica Acta*, 361 (2008) 2841.
- [73] E. Keskioglu, A.B. Gunduzalp, S. Cete, F. Hamurcu, B. Erk, *Spectrochimica Acta Part A*, 70 (2008) 634.
- [74] H. Katircioglu, Y. Beyatlı, B. Aslim, Z. Yuksekdog, T. Atici, *Internet Journal of Microbiology*, 2(2) (2006).
- [75] A.S. El-Tabl, F.A. El-Saied, W. Plass, A.N. Al-Hakimi, *Spectrochimica Acta Part A*, 71 (2008) 90.
- [76] C. Liu, M. Wang, T. Zhang, H. Sun, *Coordination Chemistry Reviews*, 248 (2004)147.
- [77] F.P. Guengerich, T.L. Macdonald, *Acct. Chem. Res.*, 17 (1984) 9.
- [78] F.P. Guengerich, *Chem. Res. Toxicol.* 14(2001) 611.
- [79] J.T.Groves, T.E. Nemo, R.S. Myers, *J.Am.Chem.Soc.*, 101 (1979) 1032.
- [80] I.Tabushi, N.Koga, *J.Am.Chem.Soc.*,101 (1979) 6456.
- [81] JP.S. Traylor, D. Dophin, T.G. Traylor, *J.Chem.Soc.,Chem.Comm.*, 279 (1984)
- [82] K. Srinivasan, P. Michaud, J.K. Kochi, *J.Am.Chem.Soc.*, 108 (1986) 2309.
- [83] E.G. Samsel, K. Srinivasan, J.K. Kochi, *J.Am.Chem.Soc.*, 107 (1985) 7606.
- [84] K. Srinivasan, S. Perrier, J.K. Kochi, *J. Mol. Cat.*, 36 (1986) 297.
- [85] K. Srinivasan, P. Michaud, J.K. Kochi, *J.Am.Chem.Soc.*, 108 (1986) 2309.
- [86] M.S. Kharash, P. Pauson, W. Nudeberg, *J.Org. Chem.*, 18 (1953) 322.

- [87] G. Sosnovsky, D.J. Rawison, D. Swern, *Organicperoxides*, Wiley, NewYork, (1971).
- [88] M. Chanon, *Buil.Soc.Chim.Fr.*, 197(1982).
- [89] H. Yoon, C.Burrows, *J.Am.Chem.Soc.*, 110 (1988) 4087.
- [90] E. Jacobsen, W. Zhang, M.L. Guler, *J.Am.Chem.Soc.*, 113 (1991) 6703.
- [91] A. Ourari, M. Khelafi, D. Aggoun, A. Jutand, C. Amatore, *Electrochimica Acta*, 75 (2012) 366.
- [92] A. Ourari, M. Khellafi, D. Aggoun, G. Bouet, M.A. Khan, *Advances in Physical Chemistry* (2011) 1.
- [93] Z. Abbasi, M. Behzad, A. Ghaffari, H. A .Rudbari, G. Bruno, *Inorganica Chimica Acta*, 414 (2014) 78.
- [94] M. Pooyan, A. Ghaffari, M. Behzad, H. A. Rudbari, G. Bruno, *J. Coord, Chem.*, 66 (2013) 4255.
- [95] J. Rahchamani, M. Behzad, A. Bezaatpour, V. Jahed, G. Dutkiewicz, M. Kubicki, M. Salehi, *Polyhedron*, 30 (2011) 2611.
- [96] A. Ghaffari, M. Behzad, G. Dutkiewicz, M. Kubicki, M. Salehi, *J. Coord. Chem.* 65 (5) (2012) 840.
- [97] A.S. Lytvynenko, S.V. Kolotilov, M.A. Kiskin, I.L. Eremenko, V.M. Novotortsev, *Phys. Chem. Chem. Phys.*,17 (2015) 5594.
- [98] H. Khoshro, H. R. Zare, A. Gorji, M. Namazian, A. A. Jafari, R. Vafazadeh, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 732 (2014) 117.
- [99] M. Amirnasr, K.J. Schenk, A. Gorji, R. Vafazadeh, *Polyhedron*, 20 (2001) 695.
- [100] P.J. McCarthy, R.J. Hovey, K. Ueno, A. Martell, *J. Am. Chem. Soc.*, 77 (1955) 5820.
- [101] M. Momenteau, *L' Actualite Chim.*, 6 (1989) 95.
- [102] D. Mansuy, P. Battioni, J. Reedijk, *Bioorganic Catalysis*, Marcel Dekker, New York, (1993) 395.
- [103] B. Meunier, *Chem. Rev.*, 92 (1992) 1411.
- [104] K.C. Gupta, A.K. Sutar, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 280 (2008) 173.
- [105] M. Revenga-Parra, T. Garcia, E. Lorenzo, F. Pariente, *Sensors and Actuators B* 130 (2008) 730.
- [106] A. Ourari, D. Aggoun, L. Ouahab, *Inorganic Chemistry Communications*, 33 (2013) 118.
- [107] C.P. Horwitz, S.E. Creager, R.W. Murray, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 1006.

[108] M. Isaacs, J.C. Canales, M.J. Aguirre, G. Estiu, F. Caruso, G. Ferraudi, J. Costamagna, *Inorg. Chim. Acta*, 339 (2002) 224.

CHAPITRE II

SYNTHESE ET CARACTERISATION SPECTROSCOPIQUE DES COMPLEXES SYMETRIQUES BASE DE SCHIFF

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux bases de Schiff tétradentates symétriques qui seront utilisées comme produits de bases pour la préparation des complexes métalliques. nous focaliserons nos travaux sur la préparation d'un ligand base de Schiff N,N-Bis [5-(N,N-méthylphénylaminométhyl) méthyl-salicylidyne] -1,2-diaminoéthane (H_2L) obtenu par la condensation d'une dérivée d'hydroxy acétophénone sur l'amine 1,2-diamino éthane (éthylène diamine). Le schéma suivant illustre la séquence réactionnelle globale de la formation de la base de Schiff.

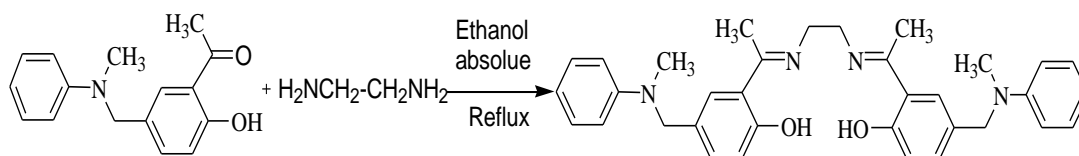


Schéma II.1: Réaction globale de la base de Schiff

En vue d'obtenir des complexes bases de Schiff en formant des liaisons de coordinence avec des métaux de transition tels que le Cu(II), Co(II), et le Mn(III). Les matériaux obtenus seront exploités dans la conception des électrodes modifiées [1], cependant; les espèces complexes bases de Schiff suspendues à la matrice du polymère serviront dans la catalyse et l'électrocatalyse comme sites catalytiques et feront l'objet d'une large réactivité chimique et électrochimique.

II.1. Mesures physico-chimiques

II.1.1. Chromatographie sur couche mince

La chromatographie sur couche mince (CCM) repose principalement sur les phénomènes d'affinité chimique du soluté sur la phase stationnaire ou d'adsorption, la phase mobile est un solvant ou un mélange de solvants qui progressent en entraînant le soluté le long de la phase stationnaire fixée sur un support rigide, en verre, en plastique ou en aluminium.

Les substances à analyser sont déposées sur les plaques en question sur lesquelles les substances déposées migrent chacune à une vitesse spécifique à sa propre structure moléculaire qui dépend en fait de sa polarité et les conditions opératoires .

Ainsi, chaque tache observée sur la plaque aura sa constante physique, exprimée sous forme de facteur de rétention (R_f) qui est défini par l'expression:

$$R_f = d_{\text{sub}} / d_{\text{sol}}$$

d_{sub} : distance parcourue par le composé

d_{sol} : distance parcourue par le solvant

II.1.2. Point de fusion

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

Pour assurer la stabilité du gradient de température, il faut le placer à l'abri des courants d'air. Le banc Kofler doit être allumé 30 à 45 minutes avant la mesure, afin de permettre l'établissement du gradient de température le long de la plaque.

Pour effectuer les mesures, on commence par déposer une pointe de spatule de solide sec et à l'extrémité froide de la plaque puis commence à déplacer le solide vers la zone chaude. Pour cela on utilise la pointe de la petite spatule fournie avec le banc. Il faut que le déplacement du solide soit assez lent pour laisser à l'équilibre thermique entre le solide et la plaque le temps de s'établir. La température de fusion apparait à la première goutte de liquide.

II.1.3. L'Ultraviolet - Visible (UV/Vis)

La spectroscopie d'absorption ultraviolette-visible est à la fois une méthode d'analyse quantitative et qualitative. Elle est essentiellement fondée sur le phénomène d'absorption d'énergie lumineuse par une substance et la radiation électromagnétique qui peuvent être variées.

Lorsqu'une molécule absorbe une partie d'énergie de la radiation électromagnétique, cette absorption d'énergie est automatiquement accompagnée d'une transition électronique d'un niveau fondamental à un niveau d'énergie supérieur. Ces changements dans la structure électronique se produisant à l'échelle moléculaire de la matière sont fidèlement décrits par la relation suivante :

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu$$

Lorsqu'un rayonnement monochromatique traverse un milieu, une partie de son énergie peut être absorbée par ce dernier. Dans ce cas, la loi de Beer Lambert s'exprime par la relation suivante :

$$A = \log(I/I_0) = \epsilon LC$$

- ϵ : coefficient d'extinction molaire,
 L : longueur de la cuve,
 C : concentration du substrat
 I et I_0 : Intensité du rayonnement avant et après le passage dans le milieu absorbant respectivement.

Les spectres d'absorption UV-visible ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre UNICAM UV 300. La cellule d'étude, en quartz, est de 1 cm d'épaisseur, le solvant adéquat pour mener cette étude est le diméthylsulfoxyde (DMSO). Les spectres électroniques ont été tracés dans l'intervalle de 200 à 700 nm.

II.1.4. L'Infra Rouge (IR)

La spectroscopie d'infra-rouge (désignée spectroscopie IR) permet de déterminer la présence des groupements fonctionnels dans les molécules organiques, et les structures dans certaines molécules simples. Elle exprime l'interaction des radiations électromagnétiques avec les différentes parties de la molécule.

Dans les molécules, les radiations IR provoquent la vibration des liaisons entre deux atomes dans une structure organique, étant donné que les atomes des molécules organiques sont liés entre eux dans un arrangement particulier caractérisant les groupes fonctionnels qui vibrent à une fréquence bien déterminée et dépend des atomes, de leurs liaisons, de l'intensité de liaison, de leur environnement, et de leur état. Pour une fréquence donnée, et la lumière incidente les liaisons des molécules entrent en résonance : l'énergie produite et alors absorbée par la matière ce qui a pour effet l'atténuation de l'intensité lumineuse transmise.

La position d'une bande d'absorption dans le spectre IR est exprimée en unité de longueur d'onde (μm) ou en nombre d'onde entre 4000 et 400 (cm^{-1}) présentant l'avantage d'être proportionnel à l'énergie absorbée ΔE .

Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur un appareil PERKIN ELMER type SECTROM série FTIR a transformée de Fourier en utilisant une pastille de KBr dans laquelle est dispersé notre produit (concentration 3% dans 150 mg de KBr) sous une pression de 80 tonnes/cm.

II.1.5. Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les mesures RMN pour les spectres ^1H à 200 MHz, ^{13}C à 50 MHz sont effectuées avec Gemini XL-200 de Varian et les spectres ^1H à 400 MHz, ^{13}C à 100 MHz sont effectués avec un spectromètre Bruker Avance-400 à 298K.

La fréquence de mesure, le solvant ainsi que la température sont précisés pour chaque produit. Le CHCl_3 deutérié a été utilisé comme solvant. Les déplacements chimiques sont donnés par rapport aux standards externes tétraméthylsilane TMS ($\delta_{\text{H}} = 0.00$ ppm et $\delta_{\text{C}} = 0.0$ ppm) ou CDCl_3 ($\delta_{\text{H}} = 7.264$ ppm) pour les spectres du carbone (^{13}C) : CDCl_3 ($\delta_{\text{C}} = 77.0$ ppm).

Les déplacements chimiques sont donnés en ppm dans l'ordre décroissant et les constantes de couplage sont données en Hz. La multiplicité des signaux est donnée avec les abréviations s (singulet), d (doublet), t (triplet), q (quadruplet), quint. (quintuplet), sext. (sextuplet) et m (multiplet).

L'abréviation br signifie que le signal est large. La numérotation des atomes de carbone d'un composé est celle définie par le nom systématique donné.

II.1.6. La microanalyse

La microanalyse se propose de déterminer la composition chimique centésimale des éléments d'une structure donnée. Dans certains cas, il faut associer une ou plusieurs molécules de solvant de recristallisation à la structure pour mettre en évidence cette composition des éléments étudiés. Les analyses élémentaires ont été effectuées sur un analyseur Elementar Vario EL-III CHNSO.

II.1.7. Spectrométrie de masse (SM)

La spectrométrie de masse est une technique physique d'analyse permettant de détecter et d'identifier des molécules par la mesure de la masse de leurs fragments, les pics moléculaires et par conséquent, la caractérisation de leur structure chimique.

Son principe réside dans la fragmentation des molécules neutres sous l'action d'un faisceau d'électrons, de protons ou d'un rayonnement Laser en molécules chargées (ions) en fonction de leur rapport masse/charge (m/z).

La spectrométrie de masse est utilisée pratiquement dans tous les domaines scientifiques: physique, astrophysique, chimie en phase gazeuse, chimie organique, dosages, biologie, médecine.

Les mesures de spectroscopie de masse sont effectuées dans le laboratoire de spectrométrie de masse à l'école nationale supérieure de chimie de paris sur un spectromètre Nermag RC 30-10 pour l'ionisation à impact électronique (EI) avec une énergie de 70 eV

Les pics sont donnés en m/e et leur intensité en pourcent du pic de base et les mesures par ionisation électro-spray (ESI) sont effectuées sur un appareil Bruker Daltonics data analysis 3.4.

II.1.8. Caractérisation thermique

L'analyse thermique est un ensemble de méthodes qui a été développé pour permettre de mesurer les changements observés dans l'analyse thermique différentielle (ATD), l'analyse enthalpique différentielle (DSC), dans l'analyse thermogravimétrique et thermogravimétrique différentielle (ATG/ATD) ainsi que dans l'analyse thermomécanique (ATM).

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique mesurant la variation de masse d'un échantillon lorsqu'il est soumis à une programmation de température sous atmosphère contrôlée (oxydante ou inerte). dans le régime statique, c'est l'évolution de la variation de masse de l'échantillon soumis à une température donnée en fonction du temps.

L'analyse thermique différentielle (ATD) est une technique mesurant la différence de température entre un échantillon et une référence (matériau inerte chimiquement) en fonction du temps ou de la température, lorsqu'ils sont soumis à une programmation de température, sous atmosphère contrôlée.

L'analyse enthalpique différentielle (DSC) est une technique déterminant la variation de flux thermique émis ou reçu par un échantillon lorsqu'il est soumis à une programmation de température, sous atmosphère contrôlée.

Lors d'une chauffe ou d'un refroidissement, toute transformation intervenant dans un matériau est accompagnée d'un échange de chaleur. La DSC permet de déterminer la température de cette transformation et d'en quantifier la chaleur [2].

II.2. Synthèse du ligand

II.2.1. Réactifs et solvants utilisés

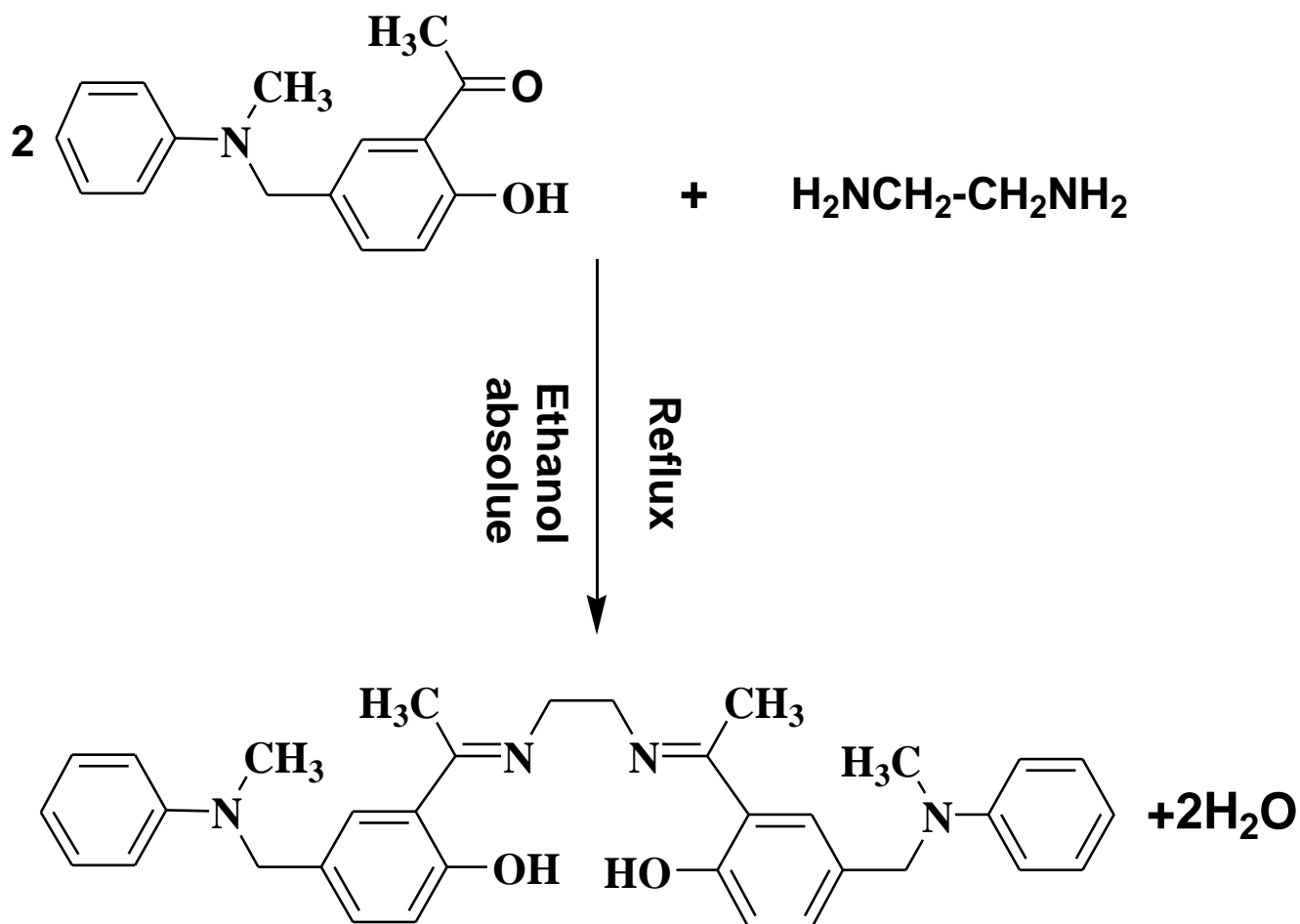
Tous les produits chimiques, réactifs et solvants, utilisés pour la préparation du ligand bases de Schiff et des complexes de métaux de transition correspondants, sont de provenance Sigma-Aldrich. Ils sont utilisés sans purification préalable. Il s'agit des molécules suivantes:

Le réactif 5-(N,N-méthylphénylamino)méthyl-2-hydroxy acétophénone) préalablement synthétisé, l'éthylène diamine, le chlorure de cuivre(II), l'acétate de cobalt(II) et le chlorure de manganèse.

Parmi les solvants standards qu'on a utilisé, le méthanol (MeOH), l'éthanol (EtOH), l'acétonitrile(CH₃CN), le dichlorométhane (CH₂Cl₂), le diéthyléther (Et₂O), le diméthylformamide (DMF) et le diméthylsulfoxyde (DMSO).

II.2.2.Synthèse du ligand N,NBis [5(N,Nméthylphénylaminométhyl)méthylsalicylidyne]-1,2-diaminoéthane (H₂L)

Pour la préparation de ce ligand tétradentate, nous nous sommes inspirés des travaux de A. Ourari et col. [3]. Le ligand H₂L est synthétisé selon la méthode de Murray [4], en suivant le chemin réactionnel représenté ci-dessous :

Schéma II.2. Synthèse du ligand H_2L

Mode opératoire

On introduit 1mmole (0.255g) du réactif 5-(N,N-méthylphénylamino)méthyl-2-hydroxy acétophénone) dissoutes dans 10 ml d'éthanol absolu dans un ballon de 50 ml à trois cols surmonté d'un réfrigérant. Une solution de 0.5mmole (0.03g) de l'éthylène diamine (1,2-diamino éthane) dans 5 mL d'éthanol absolue sont ajoutés goutte à goutte à l'aide d'une pipette pasteur à la solution dans le ballon. Le mélange réactionnel soumis sous atmosphère d'azote, est porté au reflux sous agitation continue.

Au bout d'une heure, un précipité jaune canari est observé, la réaction est poursuivie pendant deux heures, le brut réactionnel est filtré, lavé 2 fois à l'éthanol, puis 3 fois à l'éther diéthylique.

La pureté du produit de la réaction est contrôlée par chromatographie sur couche

mince (CCM) formée de gel de silice comme phase stationnaire, en utilisant le dichlorométhane/méthanol ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$: 9.5/0.5, v/v) comme éluant.

Le ligand obtenu avec un rendement de (58 %) séché sous vide pendant une nuit. Sa température de fusion mesurée est de 156°C .

II. 3. Synthèse des complexes bases de Schiff de Cu(II), Co(II) et Mn(III) issus du ligand H_2L

Le schéma II.3 réactionnel principal de la préparation des complexes est illustré selon la réaction suivante :

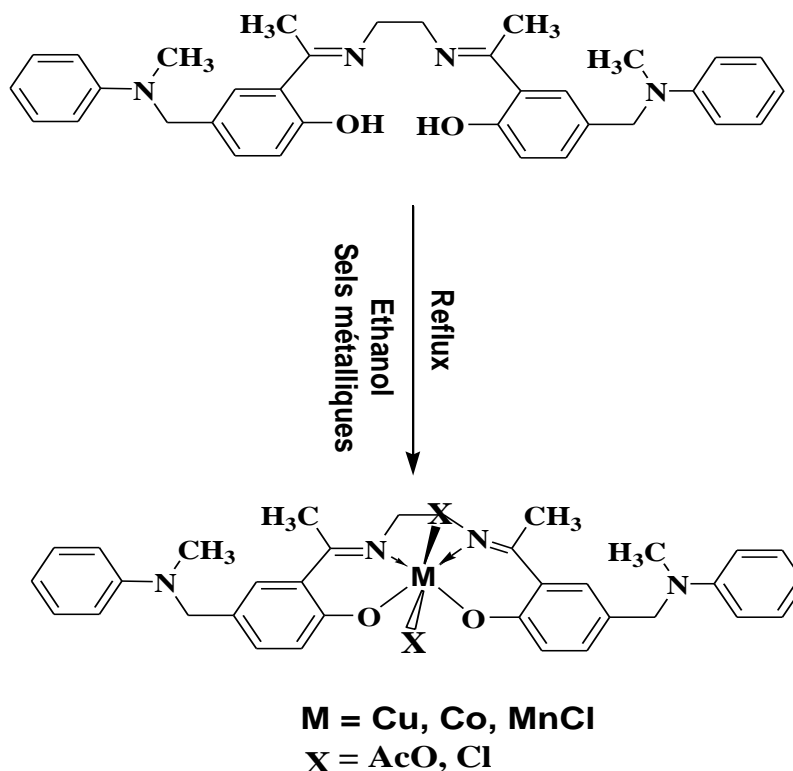


Schéma II.3. Schéma réactionnel de formation

des complexes Cu(II)-L, Co(II)-L et Mn(III)Cl-L.

La synthèse des complexes Cu(II)-L, Co(II)-L et Mn(III)Cl-L a été effectuée en adoptant le protocole de P.J. McCarthy et coll.[5].

II.3.1. Synthèse du complexe de cuivre Cu(II)-L

Dans un ballon de 50 ml à trois cols surmonté d'un réfrigérant contenant 1 mmole (0.534g) du ligand dissout dans 10 ml d'éthanol absolu au reflux sous agitation et sous atmosphère d'azote, une solution de 1 mmole (0.170 g) de chlorure de cuivre hydraté $\text{Cu}(\text{Cl})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ solubilisé dans 10 ml d'éthanol absolu a été ajouté goutte à goutte à la solution du ligand.

Un changement de couleur a été observé immédiatement, la réaction est poursuivie pendant cinq heures. Après refroidissement à la température ambiante, la solution a été réduite à la moitié de son volume initial et stockée dans un réfrigérateur pendant une nuit.

Un précipité a été récupéré par filtration, lavé deux fois à l'éthanol puis deux fois à l'éther diéthylique. La pureté du complexe a été contrôlée par CCM avec le $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (9.5/0.5,v/v) comme éluant. Le séchage du complexe a été effectué sous vide pendant une nuit.

II.3.2. Synthèse du complexe de cobalt Co(II)-L

La synthèse du complexe de cobalt (II)-L de cette base de Schiff a été réalisée selon la procédure suivante: dans un ballon de 50 ml à trois cols muni d'un réfrigérant à reflux on a introduit 200 mg (0,374 mmol) du ligand dissout dans 10 ml d'éthanol absolu. Puis 10 ml d'une solution éthanol absolu contenant 93 mg (0,374 mmol) d'acétate de cobalt (II) tétrahydraté $\text{Co(II)(CH}_3\text{COO)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a été ajouté goutte à goutte à la solution du ligand, le mélange agité, chauffé au reflux pendant vingt heures. Après refroidissement à la température ambiante, la solution a été réduite à la moitié de son volume d'origine et stockée dans un réfrigérateur pendant une nuit.

Finalement, un précipité vert a été recueilli par filtration, lavé à l'éthanol, et séché sous pression réduite pendant plusieurs heures. Le complexe est obtenu avec un rendement de 56%.

II.3.3. Synthèse du complexe de manganèse Mn(III)Cl-L

En fin, la réaction avec le métal de manganèse, a été réalisée dans les mêmes conditions opératoires que précédemment. Nous avons fait réagir 1 mmole du ligand H_2L (0.534g) dissoute dans 10 ml d'éthanol et 1 mmole de chlorure de manganèse $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.198 g) a été également dissoute dans 10 ml le même solvant, la réaction a été initiée à l'air libre pendant une demi-heure.

Le mélange a été porté au reflux sous agitation et sous atmosphère d'azote pendant trois heures. Le produit formé a été récupéré par filtration, lavé deux fois à l'éthanol. Le séchage du complexe a été effectué sous vide pendant une nuit.

Tous les points de fusion des complexes sont supérieurs à 250 °C.

Les caractéristiques physico-chimiques du ligand et ses complexes sont reportées dans le tableau II.1 suivant:

Tableau II.1. Caractéristiques physico-chimiques du ligand et ses complexes

Composé	Formule brute	Couleur	T _f (°C)	ρ (%)	Rf(%)
H ₂ L	C ₃₄ H ₃₈ N ₄ O ₂	Jaune canari	156	58	55
Cu(II)-L	C ₃₄ H ₃₆ N ₄ O ₂ Cu	Vert foncé	>250	47	50
Co(II)-L	C ₃₄ H ₃₆ N ₄ O ₂ Co	Vert	>250	56	53
Mn(III) Cl-L	C ₃₄ H ₃₆ N ₄ O ₂ ClMn	Grena	>250	59	47

Nous remarquons que la couleur des complexes est différente de celles du ligand correspondant, ce qui confirme la coordination du ligand avec le complexe.

Les rendements des synthèses du ligand et des complexes sont remarquables, ils sont de l'ordre de 50%. Il est à noter que les températures de fusion des trois complexes dépassent les 250°C, ce qui confirme la stabilité des structures de nos complexes.

II.4. Caractérisations et identification des complexes de Cu(II)-L, Co(II)-L et Mn(III)Cl-L

La synthèse de la base de Schiff a été réalisée comme décrite dans la littérature [3]. Cette base a été utilisée pour la préparation de trois complexes de métaux de transition, tels que le cuivre, le cobalt et le manganèse.

Après purification et séchage du ligand et ses complexes correspondants, les caractérisations spectroscopiques étaient une étape pour déterminer et identifier nos structures.

Par conséquent, des analyses élémentaires, les spectroscopies d'absorption dans l'Ultraviolet, le Visible (UV-Vis) et l'Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la

spectrométrie de masse, ainsi que la RMN ont été mises en œuvre afin de confirmer les structures proposées.

Il est à noter que l'analyse par RMN devient difficile à réaliser pour les complexes de cuivre, de cobalt et de manganèse en raison de leur nature paramagnétique

II.4.1. Spectrométrie de masse SM

Les pics parents $[M]^+$ correspondants aux masses moléculaires des ligands et complexes sont mis en évidence par Spectrométrie de Masse en utilisant le DMSO comme solvant. Il faut rappeler que l'expérience en mode TOF (Time Of Flight : Temps de Vol) est et rapide dans sa mise en œuvre, la précision de masse est aussi meilleure.

II.4.1.1. Complexe de cuivre

En ce qui concerne le complexe de cuivre Cu(II)-L, le pic correspondant à la masse moléculaire de ce dernier apparaît à $m/z = 596.21$, ainsi le fragment observé à $m/z = 533.17$ est attribué à la masse du ligand déprotoné ($M - H^+$).

Plusieurs pics ont apparu dans le spectre de masse du complexe de cuivre CuL dont $m/z = 330.19$, 281.16 , 383.08 , 131.04 , 458.12 sont attribués à différents fragments comme il est représenté dans le schéma II.4 ci-après.

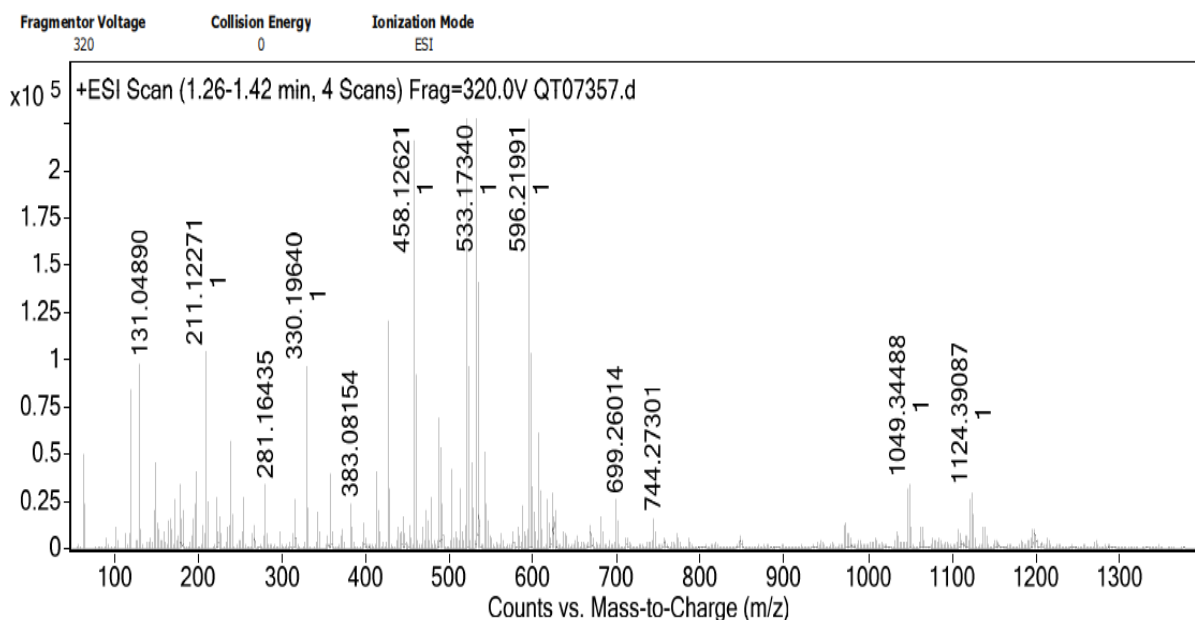


Figure II.1. Spectre de masse du complexe Cu(II)-L.

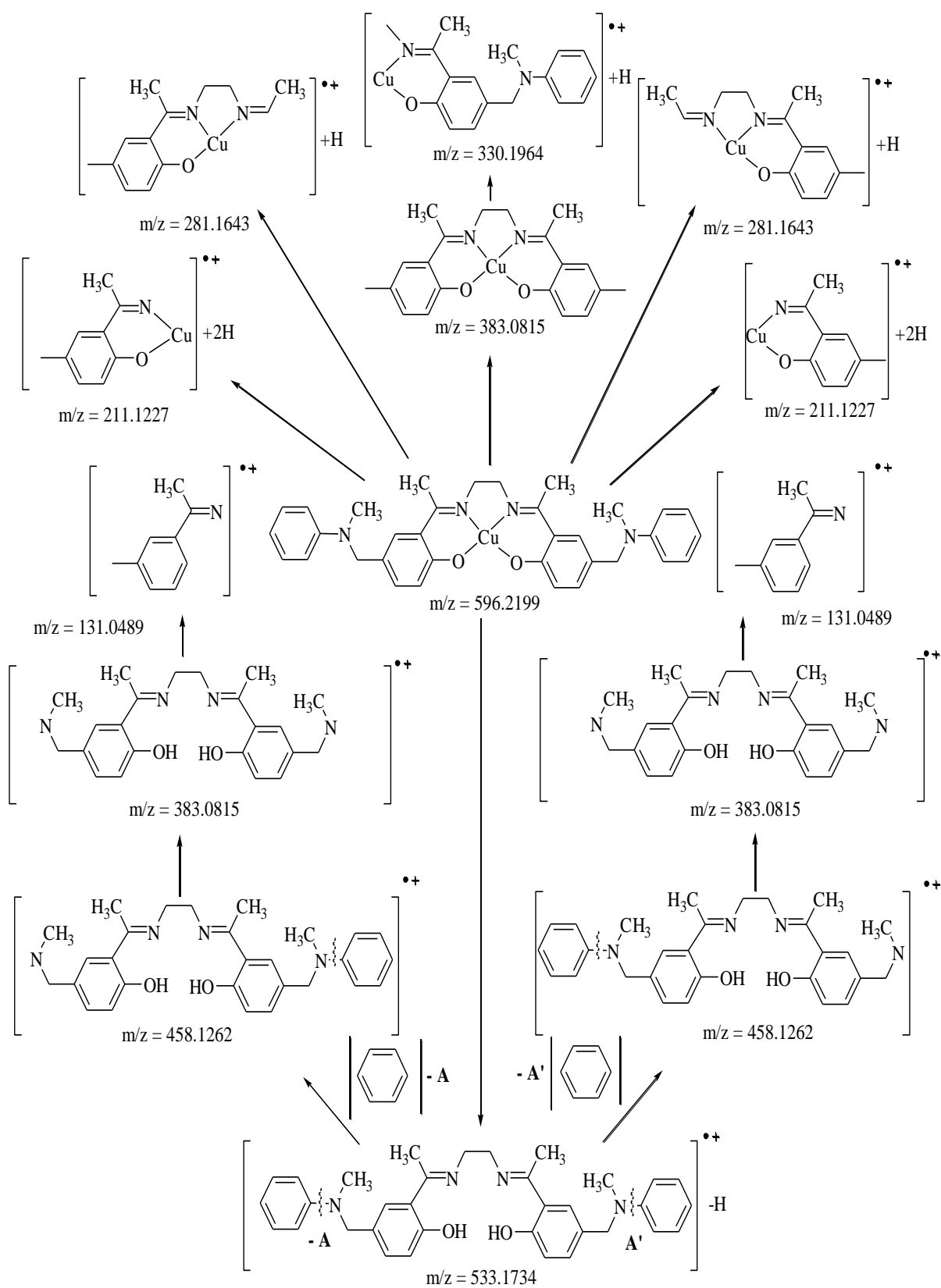


Schéma.II. 4. Les fragments observés dans le spectre de mass du complexe Cu(II)-L.

II.4.1.2. Complexe de cobalt

Le spectre de masse du complexe de cobalt Co(II)-L représenté sur la figure. II.2 montre que le pic observé à $m/z = 614,2069$ (42%) correspondant à la masse moléculaire du complexe avec un ion de sodium $(M + Na)^+$. Un autre pic est également apparu à $m/z = 1205.4217$ suggérant la forme du complexe binucléaire $(2M + Na)^+$.

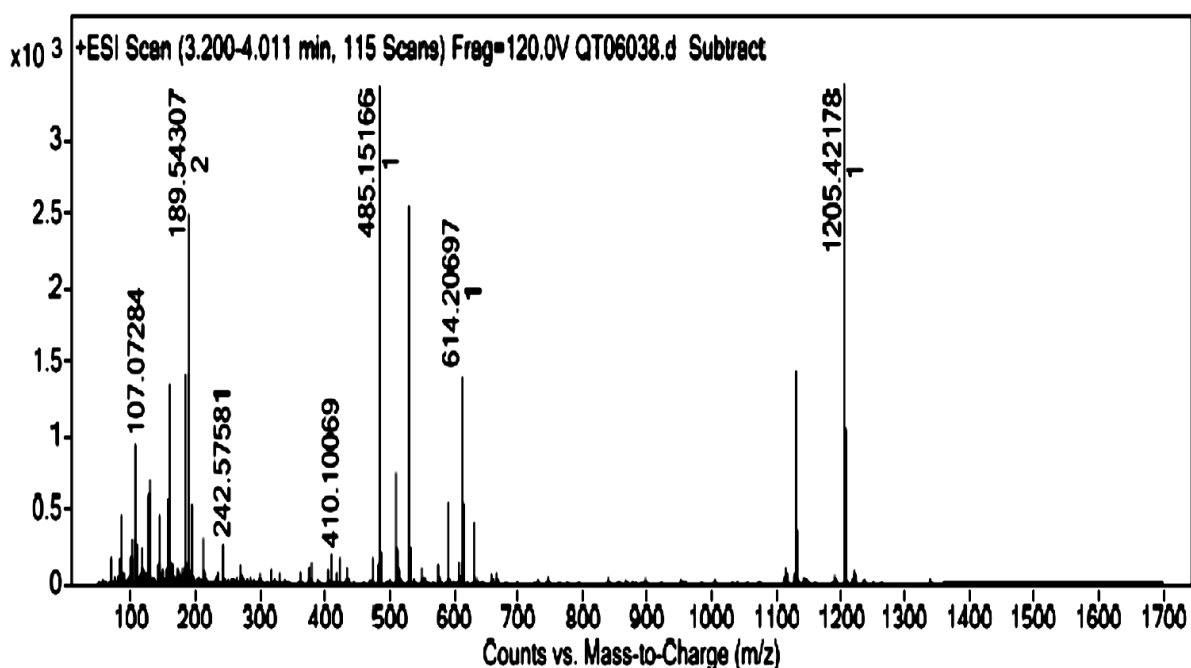
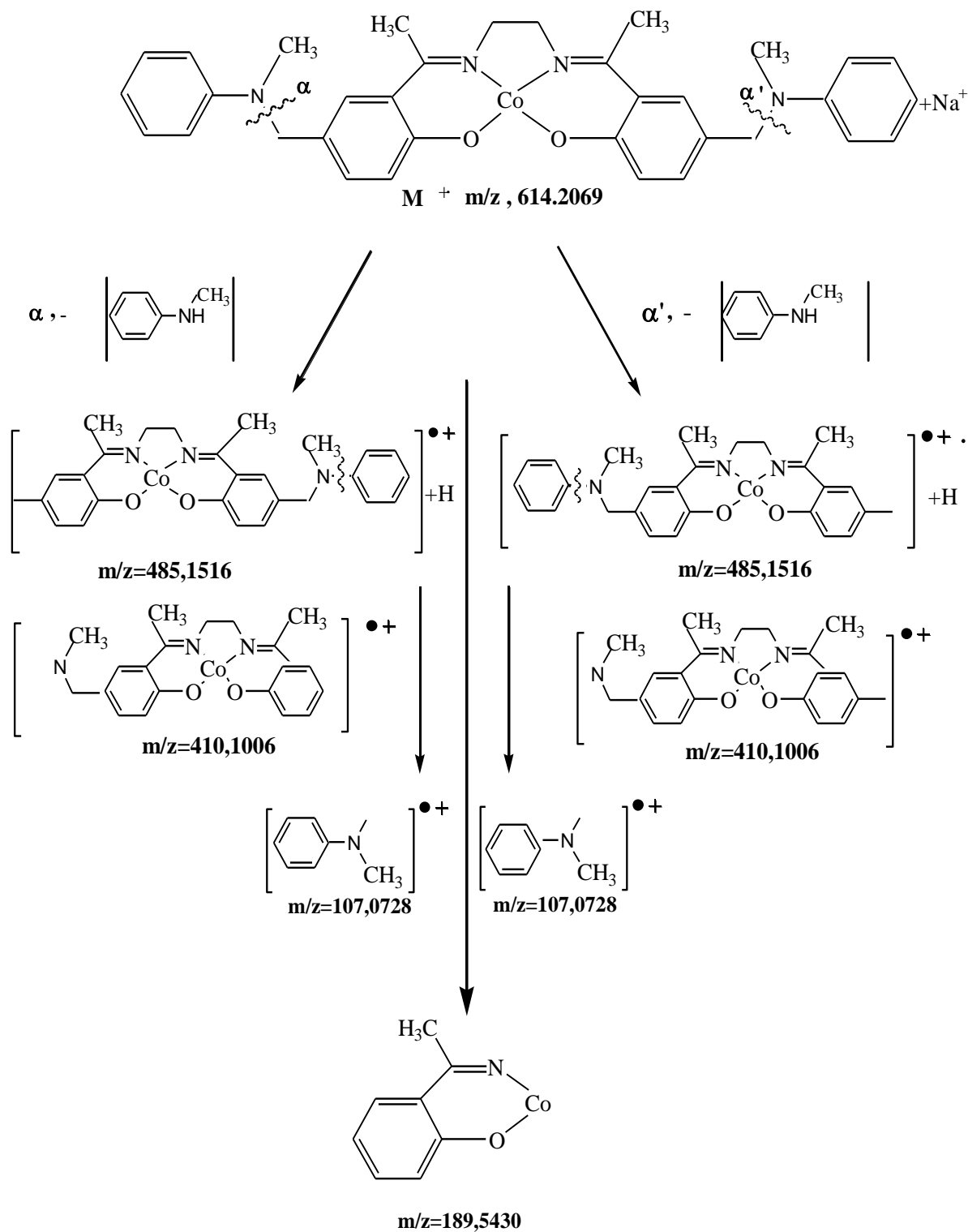


Figure.II.2: Spectre de mass du complexe Co(II)-L.

D'autres fragmentations du complexe génèrent un fort pic à $m/z = 485.1516$ (100%) correspondant au pic de base, les autres pics représentent la dégradation successive de la molécule conduisant aux fragments suivants: $m/z = 242,5758$ (08%), $189,5430$ (74%) et $107,0728$ (28 %) fragments comme il est représenté dans le schéma II.5 ci-après.

Schéma.II.5. Les fragments observés dans le spectre de mass du complexe Co(II)-L .

II.4.1.3. Complexe de manganèse

Concernant le complexe de manganèse Mn(III)Cl-L, le pic de base est situé à $m/z = 587.22$ correspond à la masse moléculaire du complexe associé à un atome de sodium $(M + Na)^+$ comme il est illustré dans la figure II.3.

L'apparition de trois autres pics à $m/z = 131.04$, 406.10 et 512.17 correspondent aux différents fragments de la structure de notre complexe. Ces différents fragments sont donnés par le schéma II.6.

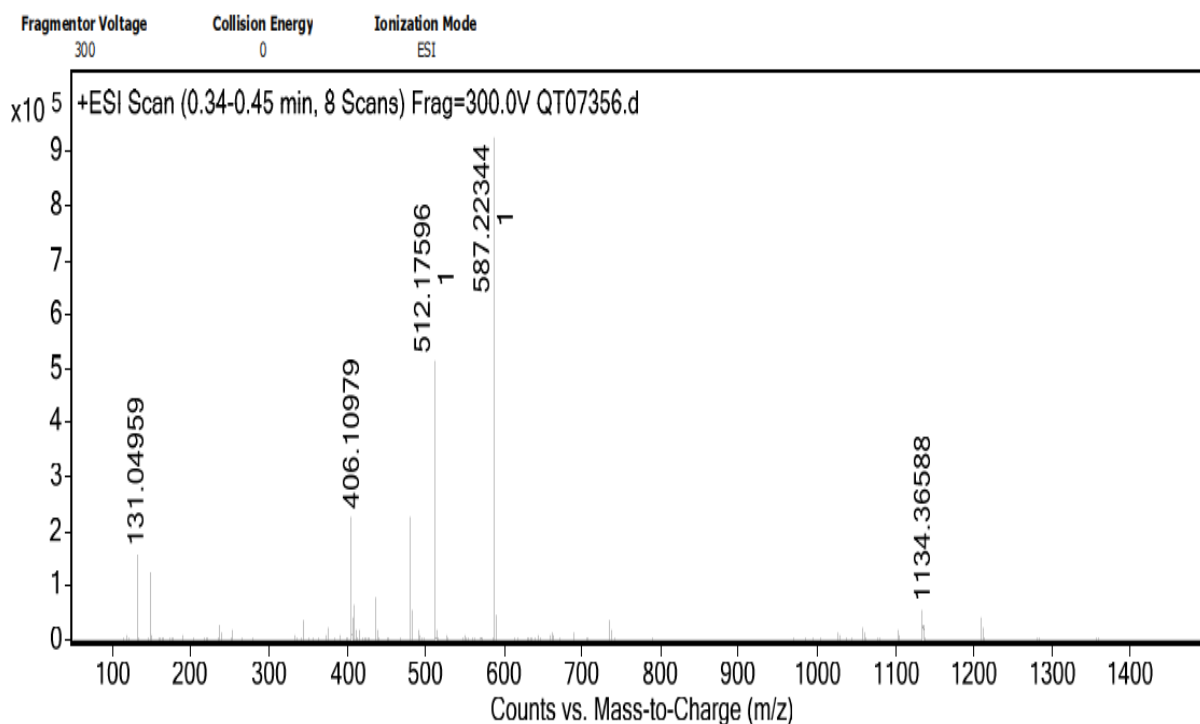


Figure II.3. Spectre de mass du complexe Mn(III)Cl-L.

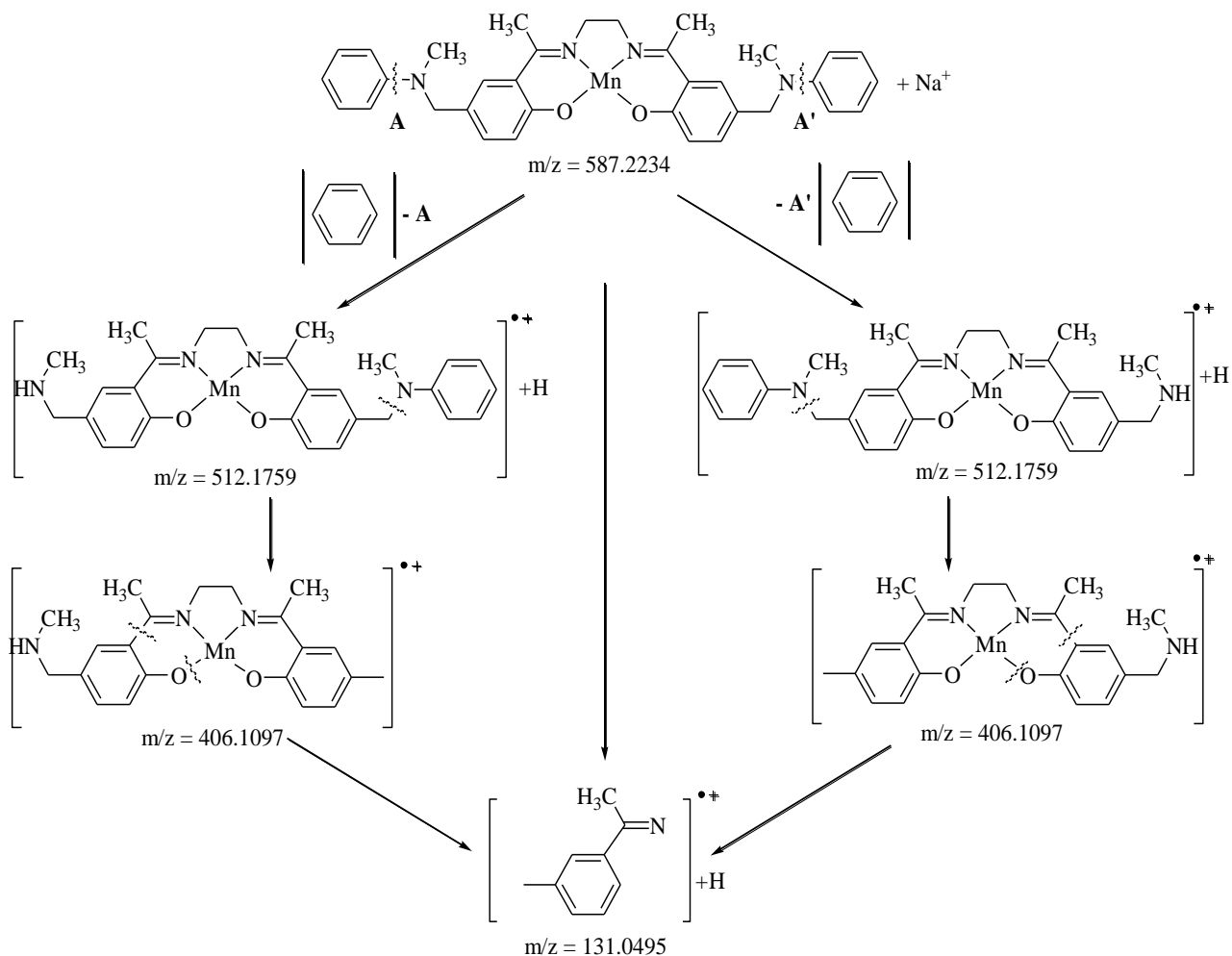


Schéma.II.6: Les fragments observés dans le spectre de masse du complexe Mn(III)Cl-L.

Les principaux pics moléculaires des complexes sont donnés dans le tableau II.2 suivant.

Tableau II.2 . Résultats de la spectrométrie de masse des ligands et complexes.

Composés	Co(II)-L + Na	Cu(II)-L - H	Mn(III)-L + Na
M^+	614.20	596.21	587.22

Nous pouvons donc dire que les résultats des spectres de masse sont en parfait accord avec les masses moléculaires de nos composés.

II.4.2. Spectroscopie d'absorption infra-rouge

Les principales bandes de vibration des différents chromophores au sein des structures sont présentées dans le tableau **II.3** ci-après. Les vibrations sélectionnées dans le tableau sont les plus importantes, il s'agit des vibrations d'élongation des groupements fonctionnels constituant les structures moléculaires.

Une large bande d'absorption aux alentours de 3431 cm^{-1} qui est attribué à la présence des molécules d'eau ou d'alcool (éthanol) dans le réseau cristallin des complexes [6].

Une bande d'absorption est systématiquement observée dans l'intervalle $2900\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ soit pour le ligand ou pour les complexes de cuivre, de cobalt et de manganèse. Cette bande est due à l'absorption de déformation de C-H aliphatique.

Le spectre IR fait apparaître un décalage dans la fréquence de la bande d'azométhine (C = N) $1612\text{-}1593\text{ cm}^{-1}$ [7] ce qui indique que l'atome d'azote du groupe azométhine est coordonné au métal, ce déplacement bathochrome peut être expliqué par l'augmentation de la délocalisation d'électrons à travers le centre de métal nouvellement coordonné [8,9].

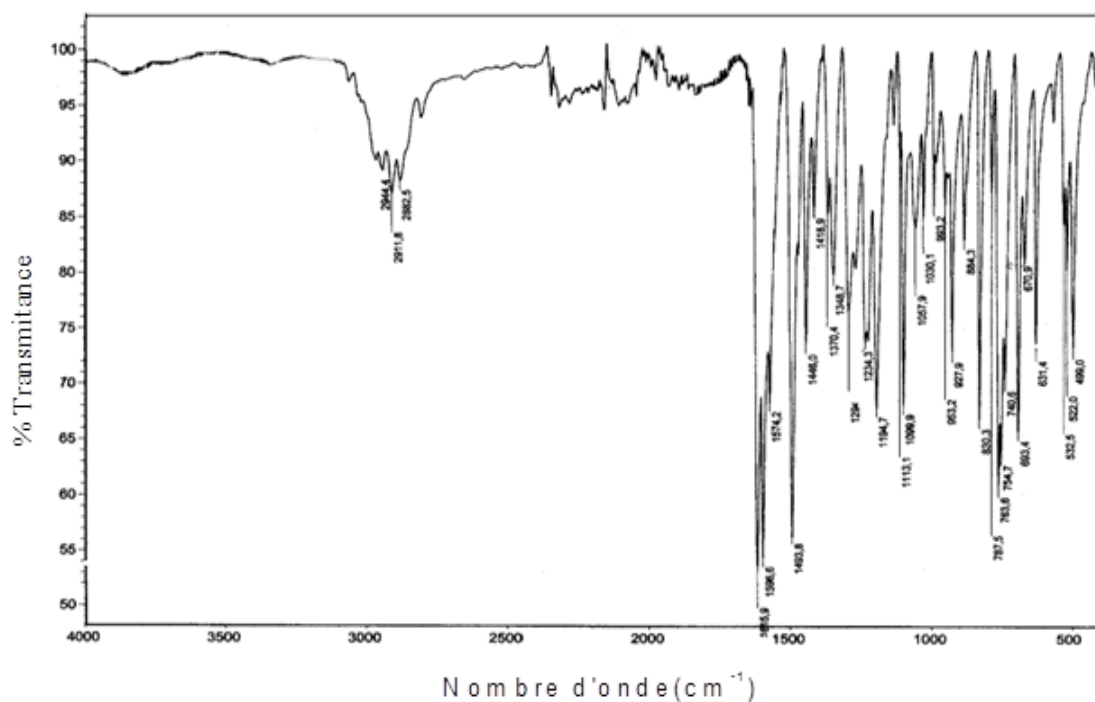
Les groupements (C—O) des phénolates sont situés à 1097 et à 1145 cm^{-1} [10], avec un déplacement hypsochrome des bandes de vibration par rapport au ligand [11,12].

Egalement, une bande aux alentours de 1540 cm^{-1} est à relever pour les ligands et les complexes, elle constitue la vibration de valence des doubles liaisons C=C du squelette hydrocarboné [13].

En outre, de nouvelles bandes apparaissent de 470 à 490 cm^{-1} et de 530 à 550 cm^{-1} dans les spectres des complexes métalliques qui sont attribués à ν (M-O) et ν (M-N), respectivement [8], ce qui confirme la coordination tétradenté du cuivre(II), du cobalt (II) et du manganèse(III) avec le ligand [14].

Tableau II.3. Principales bandes de vibration en IR du ligand et ses complexes.

Composé	Infrarouge $\nu(\text{cm}^{-1})$						
	$\nu\text{O-H}$	$\nu\text{C-O}$	$\nu\text{C=C}$	$\nu\text{C=N}$	$\nu\text{C-H}_{\text{aliph}}$	$\nu\text{M-N}$	$\nu\text{M-O}$
H₂L	3440	1145	1537	1633	2924	-	-
Cu(II)-L	-	1427	1530	1593	2837-2957	655	812
Co(II)-L	-	1370	1546	1576	2900-3000	478	525
Mn(III)Cl-L	-	1125	1528	1604	2924	485	571

Figure. II.4. Spectre IR du complexe H₂L

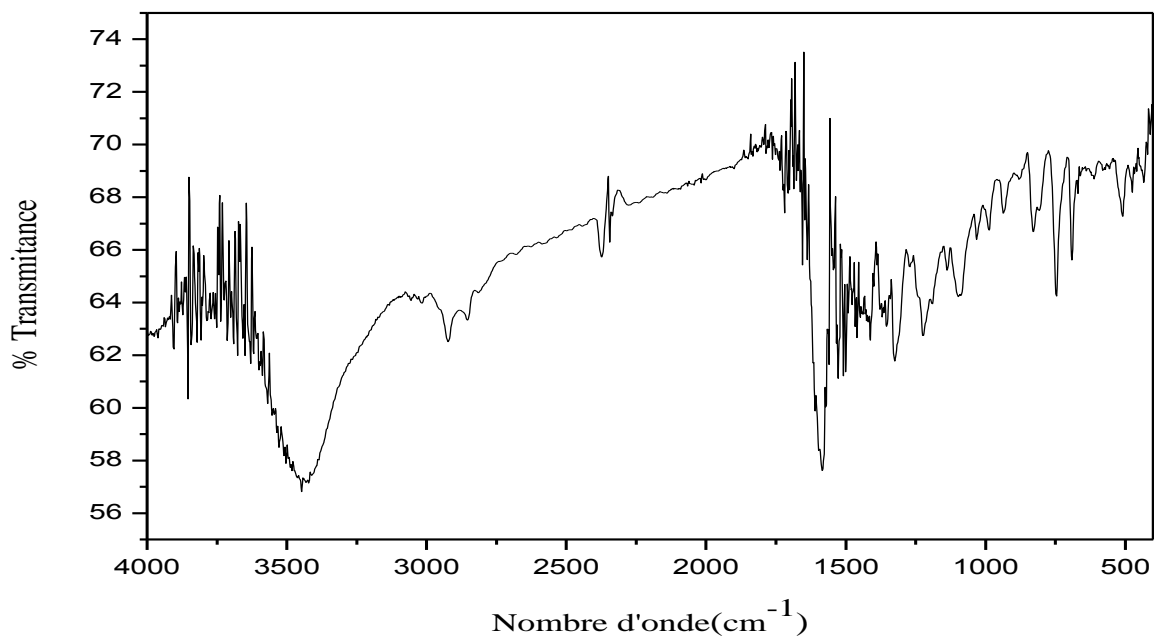


Figure. II.6. Spectre IR du complexe Cu(II)-L.

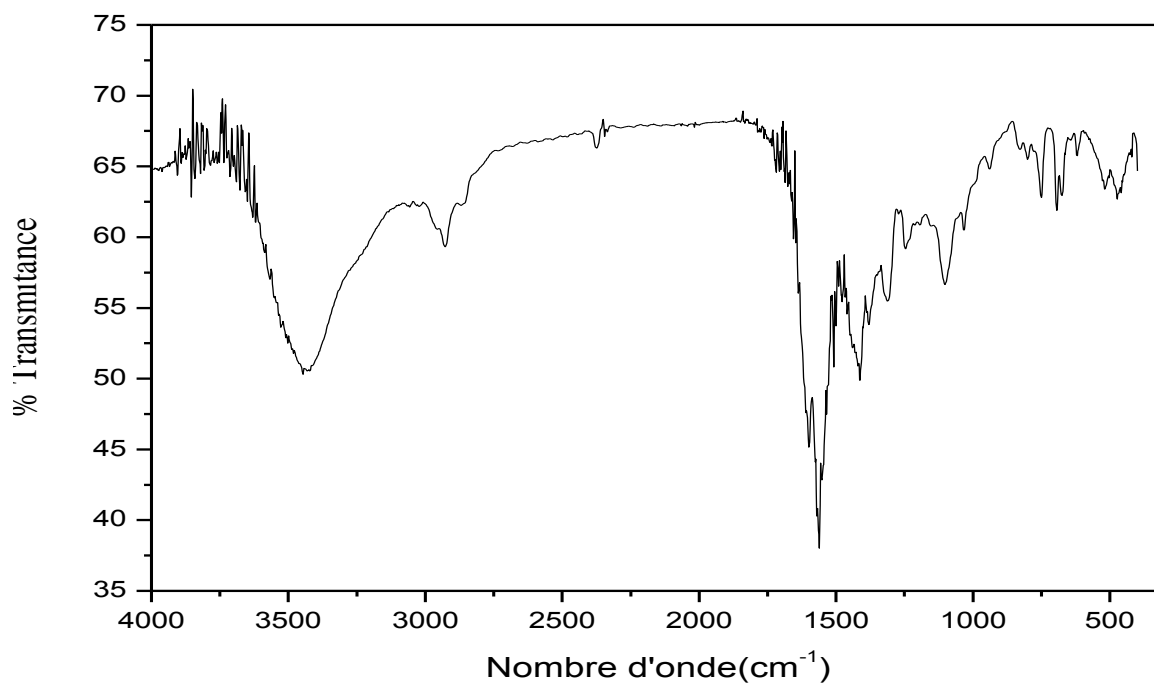


Figure. II.5. Spectre IR du complexe Co(II)-L.

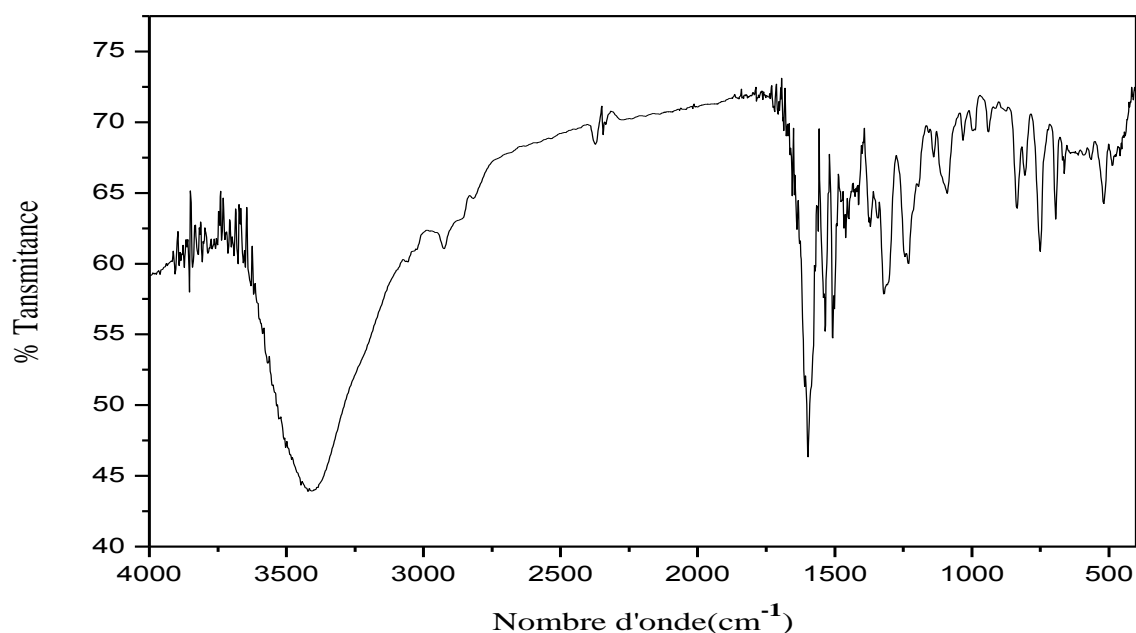


Figure. II.7. Spectre IR du complexe Mn(III)Cl-L.

II.4.3. Spectroscopie d'absorption UV-visible

Les spectres électroniques de l'UV-visible donnent une confirmation supplémentaire quant aux modes de coordination des métaux avec les atomes N₂O₂ et cela pour tous les complexes.

Un déplacement bathochrome est observé pour les complexes par rapport à leur ligand dans le solvant DMSO. Les bandes, se situant au voisinage de 270 nm pour les complexes sont attribuables aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ des chromophores azométhine (CH=N) [15].

Les bandes apparaissant entre 300 et 380 nm, moins intenses que les premières, sont associées aux phénomènes de transfert de charge entre le ligand et le métal (LMCT)[16]. Ces bandes sont dues aux transitions $\pi(\text{imine}) \rightarrow \text{métal}$ [17].

D'autres bandes, sous forme d'épaulements, sont observées dans les spectres des complexes aux environs de 400 à 480 nm. Elles sont dues aux transitions $d \rightarrow \pi^*$ [18], lesquelles sont liées aux phénomènes de transfert de charge entre le métal et le ligand.

Ces remarques corroborent de manière significative à la formation de liaisons de coordination entre le métal et le ligand pour les complexes.

Cette coordination induit une importante délocalisation électronique par conjugaison à travers les différents systèmes d'hybridation sp^2 constituant la molécule de chaque complexe.

Il est à signaler que les transitions électroniques d-d ne sont pas observées dans les spectres électroniques des complexes de cobalt et de manganèse par contre dans le cas du complexe de cuivre sa présence est remarquable sur la figures. **II.9** pour les concentrations étudiées.

Il est à noter que ces complexes tétradentates symétriques sont très solubles dans le diméthylformamide (DMF), l'acétonitrile, la pyridine et le diméthylsulfoxyde (DMSO). Par ailleurs, ces complexes sont insolubles dans le reste des solvants organiques usuels ainsi que dans l'eau.

Les bandes d'absorption en **UV-Vis** du ligand et ses complexes sont données dans le tableau **II.4** ci-après.

Tableau II.4. Principales bandes de vibration en UV/Vis du ligand et ses complexes.

Composés	UV/Vis
	$\lambda_{\max}(\text{nm})$ [ϵ]($\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)
H₂L	270[19820], 403[15950], 423[17040]
Cu(II)L	270[22060], 316[13567], 572[13530]
Co(II)L	256[4750], 361 [1410]
Mn(III)L	259 [ϵ =15465], 317[ϵ =1779], 421[ϵ =3389]

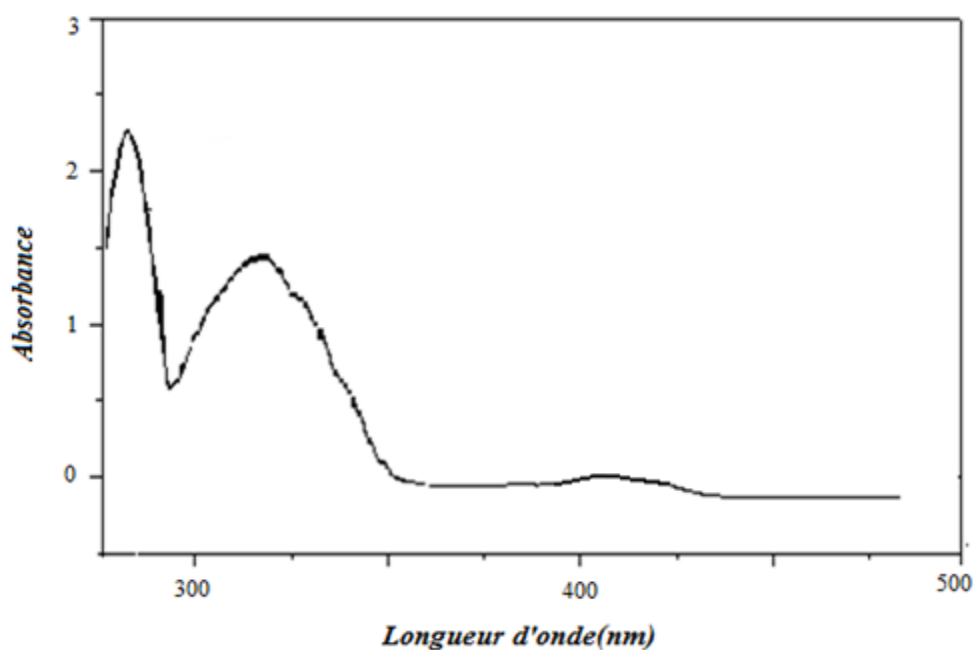


Figure.II.8. Spectre UV-vis du ligand H₂L.

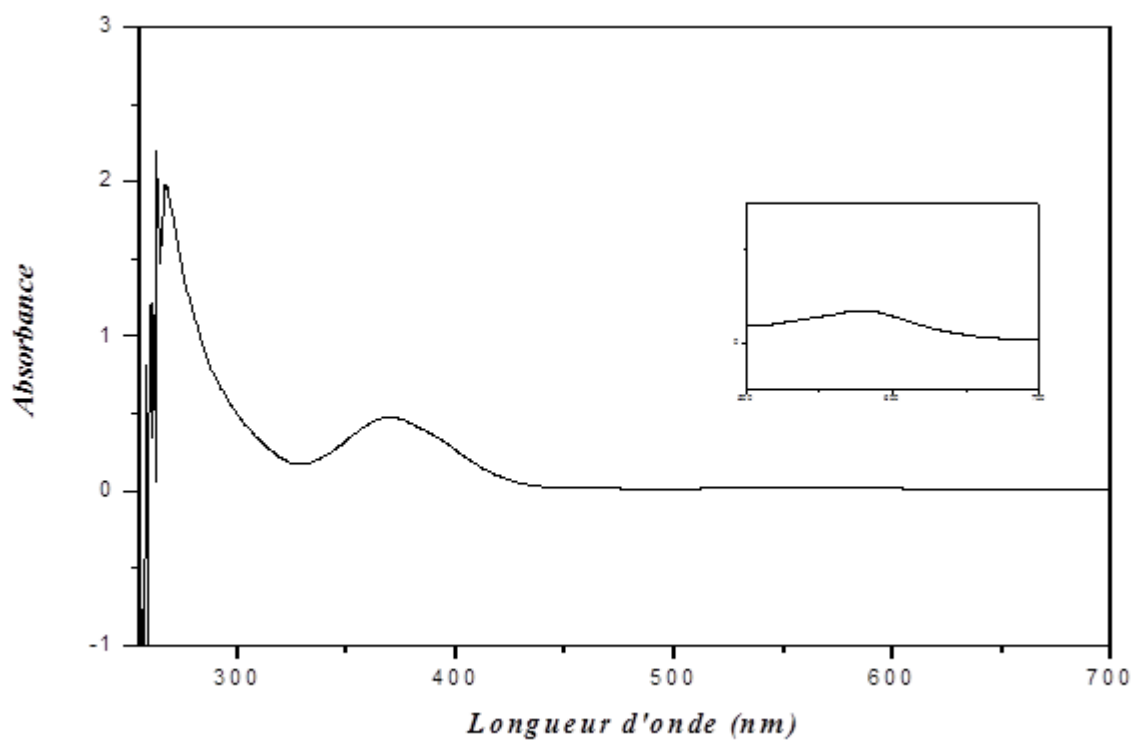


Figure II.9. Spectre UV-vis .du complexe Cu(II)-L.

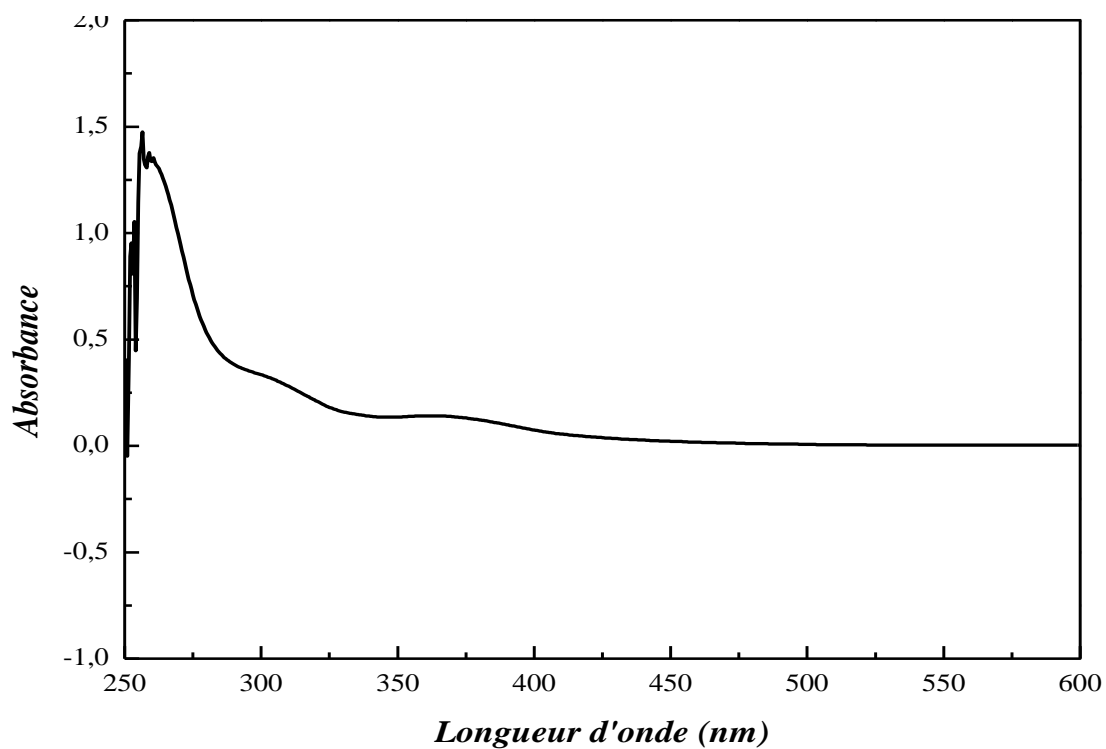


Figure II.10. Spectre UV-vis .du complexe Co(II)-L.

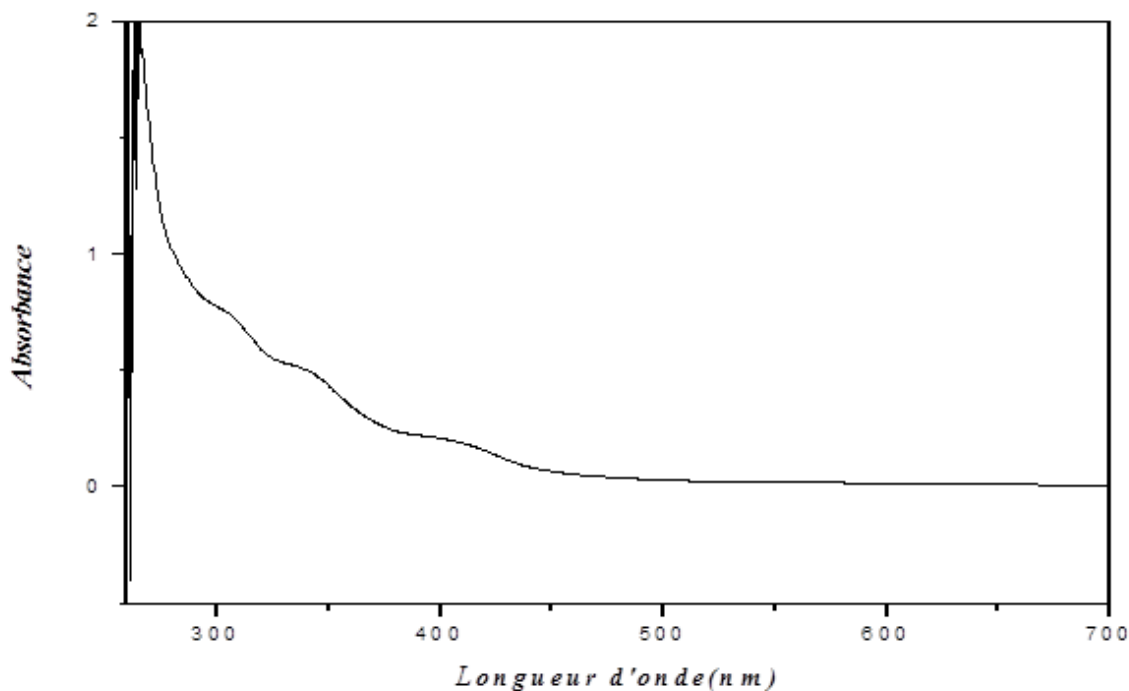


Figure II.11. Spectre UV-vis .du complexe $Mn(III)Cl-L$.

En même temps, la vibration de valence C-O des deux groupements salicylidènes subit l'effet inverse par rapport aux C=N des ligands car un léger déplacement hypsochromique est observé. Ceci s'explique par l'électronégativité de l'atome d'oxygène exerçant un effet électroattracteur sur le centre métallique conduisant à une augmentation de la densité électronique sur la liaison C-O qui entraîne l'augmentation de la valeur de la constante de force de liaison. Ce phénomène renforce donc la coordination du métal de transition avec les oxygènes des deux phénolates.

II.4.4. Analyse élémentaire

Tous les complexes sont obtenus à partir d'un seul ligand. Nous devons juste signaler que les trois complexes du cobalt du cuivre et du manganèse, sont cationiques, avec les acétates et les chlorures successivement.

Les analyses élémentaires mesurées sur le carbone, l'hydrogène et l'azote (CHN) pour les structures sont en parfait accord avec les rapports centésimaux calculés. La microanalyse a montré que les rapports stœchiométriques ligand/métal des complexes sont mononucléaires de rapport 1:1.

Ces analyses montrent plusieurs formules moléculaires pour le ligand et certains complexes. Ceci est naturellement lié à l'association de molécules de solvant de synthèse ou de recristallisation. On note la présence de deux molécules d'eau avec deux chlorures dans le cas des complexes de cuivre et de manganèse et deux acétates avec deux molécules d'eau dans le cas du complexe de cobalt .

Les résultats d'analyse élémentaire des ligands et complexes de métaux de transition sont présentés dans le tableau **II.5** ci-après:

Tableau II.5. Résultats de la microanalyse des ligands et des complexes.

Composés	%C	%H		%N
		trouvé (calculé)		
H₂L	/	/	/	/
Cu(II)-L.2Cl.2H₂O	47.00(48.07)	5.17(5.12)	9.35(7.97)	
Co(II)-L.2AcO.2H₂O	61.20(61.49)	6.08(6.22)	7.33(7.51)	
Mn(III)Cl-L.Cl..2H₂O	59.61(58.79)	5.26(5.18)	6.97(8.03)	

II.4.5. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire à proton ¹H

Pour confirmer la structure des échantillons synthétisés, des analyses structurales du ligand ont été mené par résonance magnétique nucléaire du proton sur un spectromètre Bruker 300 MHz, pour confirmer leurs structures.

La figure **II.12** représente les spectres ¹H-RMN du ligand H₂L lequel est tracé dans une plage de 8 ppm en utilisant le TMS comme référence interne et le DMSO-d₆ comme solvant.

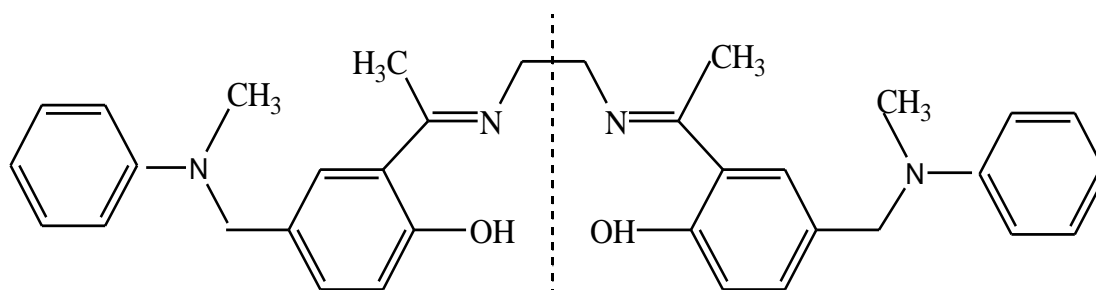


Schéma II.7. Ligand H₂L tétradentate symétrique.

Le spectre RMN ¹H du ligand présente principalement des signaux entre 1.5 et 8 ppm.

Les signaux des protons azométhines apparaissent sous forme de singulet à $\delta^2(\text{CH}_2\text{-N}=\text{C})(4\text{H}, s=3,926 \text{ ppm})$, $\delta^2(\text{CH}_3\text{-C}=\text{N})(6\text{H}, s=2,932 \text{ ppm})$ [19] respectivement, il faut noter que les protons azométhines sont déblindés par rapport aux protons aromatiques, comme il est indiqué dans la littérature [20].

Tous les protons aromatiques du ligand résonnent sous forme d'un massif complexe $\delta\text{H}(\text{arom})$ (16H, m= 6,683-7,354 ppm)[21]. Les courbes intégrales sont quasiment en accord avec le nombre de protons dans la structure, ce qui confirme bien-entendu la structure proposée du ligand synthétisé.

Les protons de l'aniline se manifestent sous formes d'un singulet à $\delta^2(\text{CH}_2\text{-N})$ (4H, s=4,419 ppm), $\delta^2(\text{CH}_3\text{-N})(6\text{H}, s=2,292 \text{ ppm})$, respectivement.

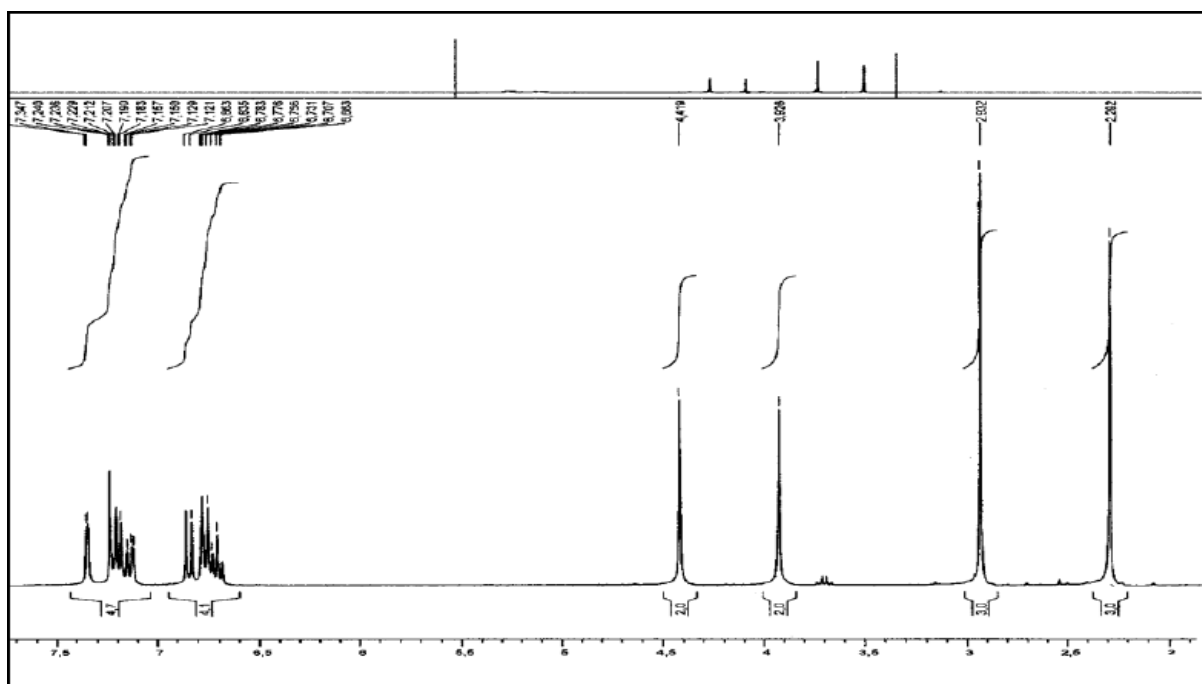


Figure II.12. Spectre RMN ¹H du ligand H₂L

II.4.6. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire ¹³C

Le spectre RMN du C¹³ a été enregistré en utilisant le CDCl₃ comme solvant entre 20 et 200ppm.

Concernant le ligand, les principaux déplacements chimiques de la RMN ¹³C sont observés à $\delta\text{C}(\text{ppm})$: $\delta\text{C-O}(172,789)$, $\delta\text{C}=\text{N}(162,359)$, $\delta\text{C}(\text{arom})(150,2; 131,600; 129,400; 127,400; 126,700; 119,500; 118,800; 117,000; 113,100)$, $\delta\text{CH}_2\text{-N}$ (56,663), $\delta\text{CH}_3\text{-C}=\text{N}$ (50,462), $\delta=\text{CH}_3\text{-N}$ (38,415), $\delta\text{CH}_2\text{-N}$ (15,0232).

Les pics dans le spectre confirment le nombre d'atomes de carbone dans la structure moléculaire du ligand comme il est représenté dans la figure(II.21) ci-dessous:

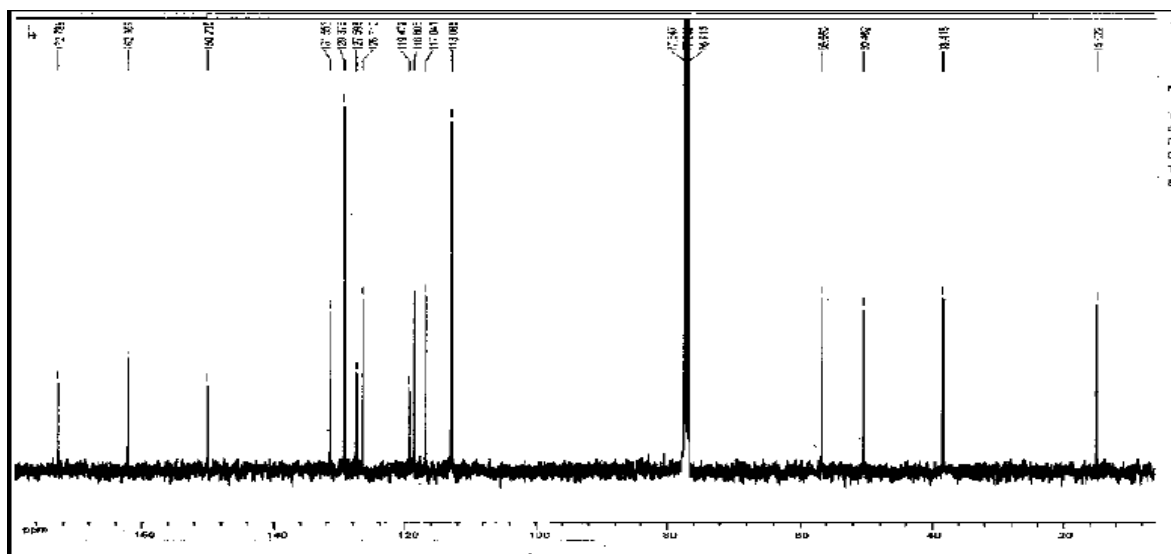


Figure II.13. Spectre RMN ^{13}C du ligand H_2L .

II.4.7. L'analyse thermique

Dans cette étude, les analyses thermiques soit pour l'ATG ou l'ATD étaient réalisées pour obtenir des informations sur la stabilité du ligand et son complexe de cobalt ainsi que pour établir la présence de molécules d'eau à l'intérieur ou en dehors de la sphère de coordination interne du cobalt (II).

Pour effectuer ces mesures, la température a été augmentée de la température ambiante à 950 °C, à une vitesse de 10 °C/min sous atmosphère d'azote, les courbes de l'ATG et l'ATD qui en résultent pour le ligand et le complexe de cobalt sont représentés sur les Figures 1 et 2, respectivement.

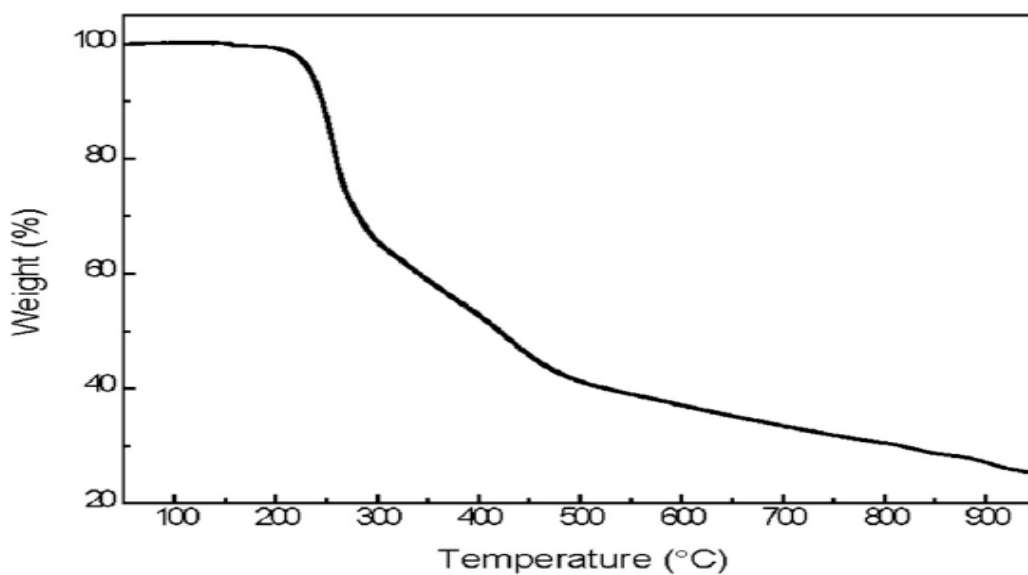


Figure II.14. Thermogramme du ligand H₂L à 10°C/min sous atmosphère d'azote.

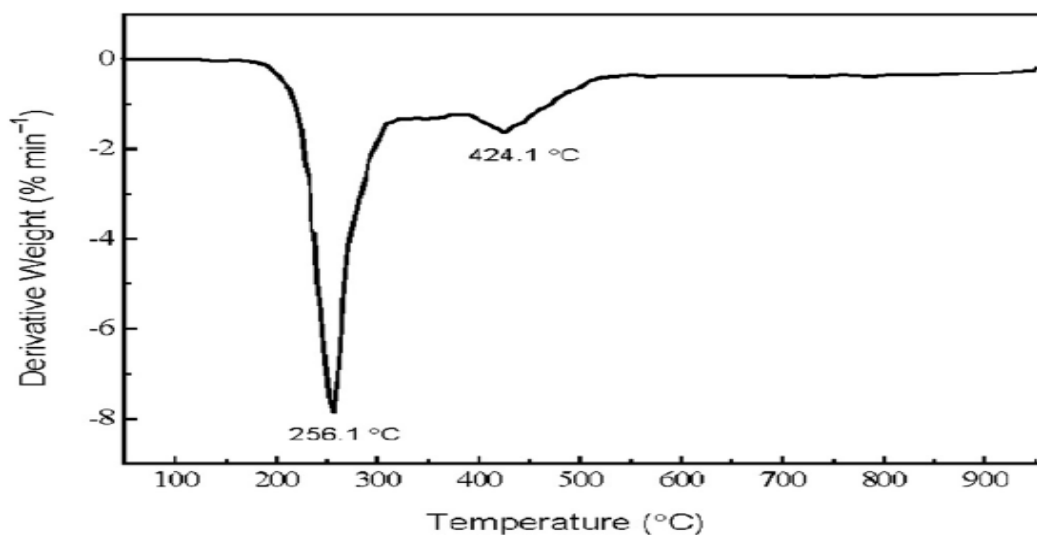


Figure II.15. Thermogramme différentiel du ligand H₂L à 10°C/min sous atmosphère d'azote.

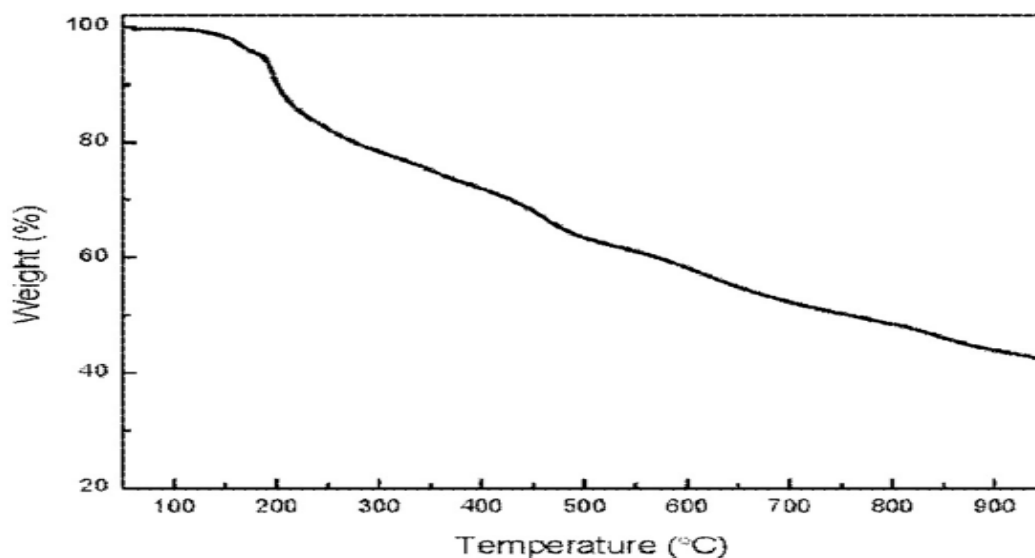


Figure II.16. Thermogramme complexe $Co(II)-L$ à $10^{\circ}C/min$ sous atmosphère d'azote.

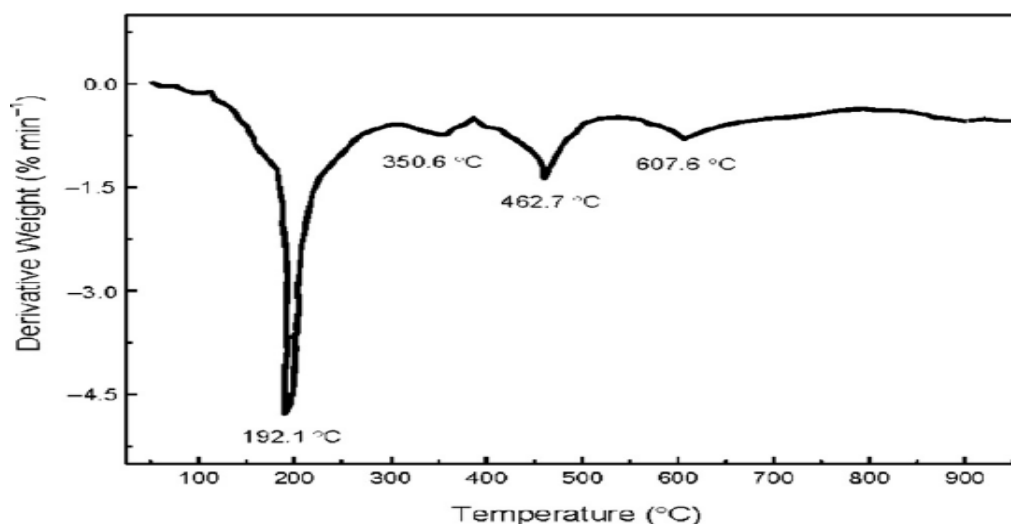


Figure II.17. Thermogramme différentiel du complexe $Co(II)-L$ à $10^{\circ}C/min$ sous atmosphère d'azote.

En outre, les pertes de masses obtenues à partir des courbes de l'ATG sont rassemblées dans le tableau (II.6) avec les espèces proposées comme perte de masse, montrent que les valeurs observées sont en bon accord avec les valeurs calculés.

Pour le ligand, la courbe de l'ATG a révélé une perte de masse de 38,46% (calculé 39,70%) dans la plage de température de 200 à 332°C, qui peut être attribuée à la perte de deux fragments (C_7H_8N) dérivés de la N-méthylaniline.

Dans la plage de température de 332 à 532°C, le ligand perd un fragment de C₉H₉O, comme il est indiqué par la perte de masse en pourcentage de 24,61% (calculé 24,91%).

Pour le complexe de cobalt (II), deux molécules d'eau d'hydratation sont perdues dans la plage de température entre 128 et 186°C, mais des molécules d'eau qui sont en coordination directe avec le centre métallique du cobalt (II) sont éliminées à des températures supérieures [22].

Comme on le distingue dans le tableau II.6 à des températures plus élevées le complexe subit une décomposition supplémentaire en plusieurs étapes avec la perte d'un ou plusieurs fragments (acétate, la N-méthylaniline, C₇H₅O, et C₅H₉N), ce qui conduit finalement à la production d'oxydes de cobalt (CoO ou Co₂O₃).

Tableau II.6. Résultats des analyses thermogravimétriques (ATG) du ligand et son complexe Co(II)-L.

Composés	Température (°C)	Perte de masse(%)		Espèce perdu proposé
		Observée	Calculée	
H ₂ L	200-332	38.46	39.70	2C ₇ H ₈ N
	332-532	24.91	24.91	C ₉ H ₉ O
CoL	128-186	5.07	4.83	2H ₂ O
	186-350	30.35	30.19	2OAc + N-méthylaniline
	350-473	14.64	14.36	N-méthylaniline
	473-640	14.64	14.10	C ₇ H ₅ O
	640-820	11.42	11.15	C ₅ H ₉ N

II.5. Conclusion

Trois types de complexes bases de Schiff tétradentates symétriques aux pont ethylène diamine aux demi-unités réactif 5-(N,N-méthylphénylamino) méthyl-2-hydroxy acétophénone) ont été synthétisés avec un excellent rendement. La haute pureté des

produits de synthèse est démontrée par les différentes techniques spectroscopiques. Les analyses spectrales IR, UV/Vis, SM, RMN du proton et du carbone¹³ nous ont permis de caractériser et d'identifier toutes les structures.

L'interprétation des différents spectres de nos complexes base de Schiff est conforme aux structures proposées.

Références

- [1] (a) F. Bedioui, J. Devynck et C. BiedCharreton, *J. Mol. Catal., A: Chemical*, (1996), 1133, (b) A. Déronzier et J.-C. Moutet, *Coord. Chem. Rev.* 147, (1996), , 393.
- [2] W. W. Wendlant, *Thermo-Analysis*, Houston, Texas, (1973).
- [3] A. Ourari Y. Ouennoughi, D. Aggoun, M. S. Mubarak, E. M. Pasciak, D. G. Peters, *Polyhedron* 67 (2014) 59–64
- [4] C. P. Horwitz et R. W. Murray, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, (1988), 160, 389.
- [5] P.J. McCarthy, R.J. Hovey, K. Ueno et A.E. Martell, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, (1955), 5820.
- [6] I. V. Korendovych, E. V. Rybak-Akimova, *Acta. Cryst. C*, C60 (2004) 82-84
- [7] A. Ourari, M. Khelafi, D. Aggoun, A. Jutand, C. Amatore, *Electrochimica Acta* **75** (2012) 366–370
- [8] S. Rayati, N. Torabi, A. Ghaemi, S. Mohebbi, A. Wojtczak, A. Kozakiewicz, *Inorganica Chimica Acta*, **361** (2008) 1239–1245
- [9] S. Rayati, M. Koliaei, F. Ashouri, S. Mohebbi, A. Wojtczak, A. Kozakiewicz, *Applied Catalysis A: General*, **346** (2008) 65–71
- [10] J. Gradinaru, A. Forni, V. Druta, F. Tessore, S. Zecchin, S. Quici, N. Garbalau, *Inorg. Chem.* **46** (2007) 884–895
- [11] A.W. Kleij, M. Kuil, M. Lutz, D.M. Tooke, A.L. Spek, P.C.J. Kamer, P.W.N.M. van Leeuwen, J.N.H. Reek, *Inorg. Chim. Acta*, 359 (2006) 1807–1814
- [12] G. Romanowski, M. Wera, A. Sikorski, *Acta Crystallogr.* E65 (2009) m190
- [13] V.T. Kasumov, F. Koksall, M. Aslanoglu, Y. Yerli, *Synthesis. Acta A*, **77** (2010) 630–637
- [14] M.T. Räisänen, H. Korpi, M.R. Sundberg, A. Savin, M. Leskelä, T. Repo, *Inorg. Chim. Acta* 394 (2013) 203
- [15] G. Romanowski, M. Wera, *Polyhedron*, 29 (2010) 2747–2754
- [16] M. Tumer, *Inorg. Met. Org. Chem.* 30 (2000) 1139-1158
- [17] G. Abolfazl, B. Mahdi, D. Grzegorz, K. Maciej, S. Mehdi, *J. of Coordination Chem.* 65 (2012) 840R855
- [18] M. Asadi, Z Asadi, N. Savaripoor, M. Dusek, V. Eigner, M. Ranjkesh Shorkaei, M. Sedaghat, *Spectrochimica Acta Part A*, 136 (2015) 625R634
- [19] G. Karthikeyan, P. Pitchaimani, *Transition Metal Chem.* 28 (2003) 482R486

- [20] K. Ouari, A. Ourari, J. Weiss, *J. Chem. Crystallogr.* 40 (2010) 831-836.
- [21] N. Raman, A. Kulandaisamy, C. Thangaraja, *Transition Metal Chem.* 29 (2004) 129R135.
- [22] N.T. Abdel-Ghani, O.E. Sherif, *Thermochim. Acta* 156 (1989) 68.

CHAPITRE III

COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUES DES COMPLEXES SYMETRIQUES BASES DE SCHIFF

III.1. Introduction

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

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

Les complexes bases de Schiff synthétisés dans notre cas ont fait l'objet d'une étude électrochimique par voltampérométrie cyclique dans le DMF comme solvant et sur carbone vitreux comme électrode de travail.

Avant d'entamer cette étude, un résumé succinct sera donné sur la technique électrochimique voltamétrie cyclique, le mode opératoire sera également décrit.

III.2. Principe de la voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique se définit comme une méthode transitoire sur électrode stationnaire dans laquelle le potentiel de l'électrode indicatrice varie linéairement en fonction du temps. Cette méthode permet d'apprécier le degré de réversibilité des systèmes redox étudiés, de déterminer dans certains cas le mécanisme à l'électrode, notamment lorsque des réactions chimiques sont associées au transfert d'électrons. La figure III.1 montre les différentes grandeurs expérimentales mesurées par cette méthode. L'étude électrochimique des complexes métal-base de Schiff a été menée par voltampérométrie cyclique à variation linéaire de tension

Avec :

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

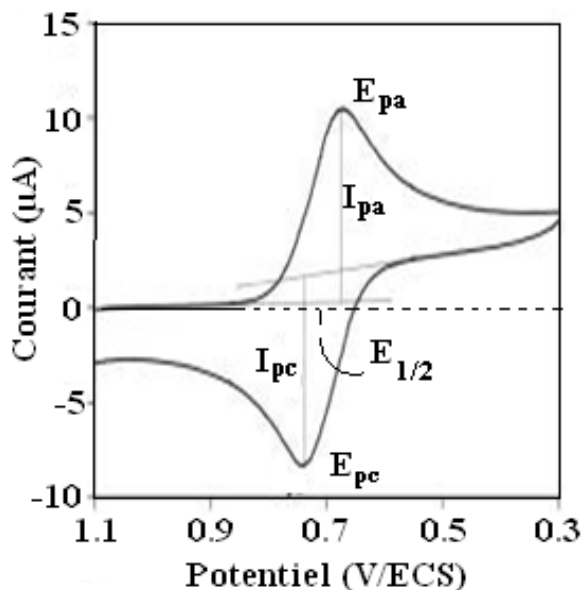


Figure III.1. Grandeurs expérimentales mesurées par voltamétrie cyclique pour un processus réversible

III.3. Description des conditions opératoires

III.3.1. Dispositifs expérimentaux

L'enregistrement des courbes intensité-potentiel a été effectué à l'aide d'un appareil électrochimique de type:

- potentiostat/galvanostat VoltaLab **PGZ-301**,

La cellule électrochimique est surmontée de trois électrodes suivant un montage classique:

- l'électrode de travail (**ET**) est une électrode de carbone vitreux (**CV**) de 3 mm de diamètre. Les électrodes sont polies avant chaque utilisation à l'aide d'une pâte diamantée, lavée à l'acétone, à l'eau distillée et essuyée.

- l'électrode auxiliaire (**EA**) est constituée d'un fil de platine en spirale pour avoir une grande surface.

- comme électrode de référence (**ER**), nous avons utilisé une électrode au calomel en solution aqueuse saturée en **KCl** (**ECS**).

III.3.2. Conditions opératoires générales

Toutes les mesures électrochimiques ont été effectuées sous atmosphère inerte (azote/argon). Avant toute étude, l'azote est préalablement purifié par son introduction dans trois pièges contenant respectivement des pastilles d'hydroxyle de potassium, d'acide sulfurique concentré (98%) et enfin dans un piège de DMF.

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

Les solutions d'études étaient préparées par dissolution des complexes dans un volume de 5 ml de diméthylformamide (DMF), la concentration en espèce électroactive était toujours de 10^{-3} M. quant à la concentration du tétra-butyle-ammonium-perchlorate (TBAP), elle était dans toutes nos expériences 100 fois la concentration du complexe, égale à 0.1M.

La vitesse de balayage utilisée pour les tracés des voltammogrammes cycliques était constante et égale 100 mV/s.

III.4. Comportement électrochimique du ligand H_2L

La structure chimique du ligand tétradentate H_2L est illustrée sur le schéma suivant (III.1):

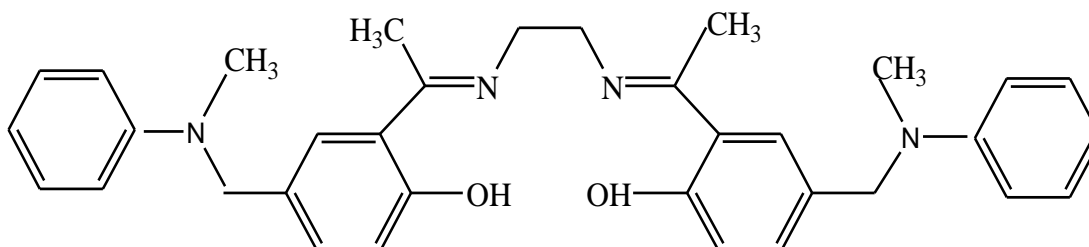


Schéma. III.1. Représentation de la structure du ligand H_2L .

Selon le voltampérogramme du ligand H_2L présenté dans la figure III.2 et tracé à 100 mV/s, on remarque qu'au cours du balayage aller, nous observons une vague anodique localisée à $E_{pa} = 1233$ mV/ECS.

Cette vague irréversible est habituellement attribuée à l'oxydation des positions ortho des deux groupements phénolique [1]

Quant au pic observé au balayage retour, en réduction situé au potentiel $E_{pc}=1965$ mV/ECS on l'attribue à la réduction du ligand notamment la fonction azométhine (imine) [2].

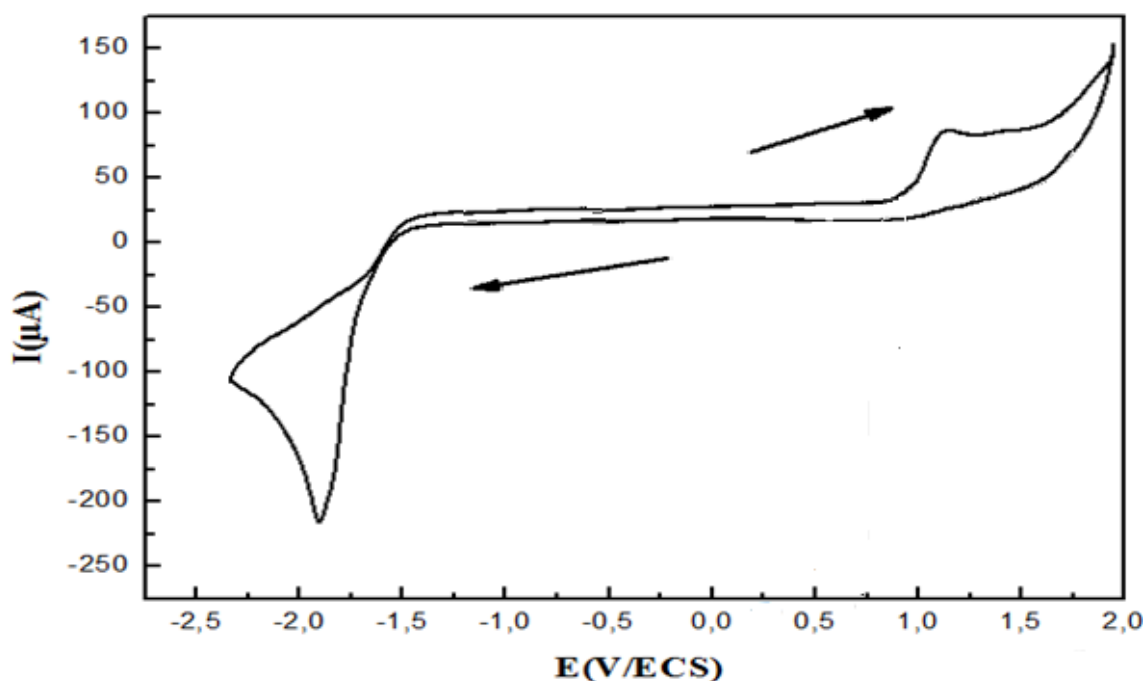


Figure III.2. Voltamogramme de H_2L (10^{-3} M) dans le DMF+ TBAP (10^{-1} M) sous l'atmosphère d'azote à une vitesse de balayage de 100 mV/s

III.5. Comportement électrochimique des complexes base de Schiff

Dans cette étude, nous avons étudié les propriétés rédox des complexes tétradentates symétriques, synthétisés à partir du ligand H_2L à base d'une série de métaux de transition tel que le cuivre, le cobalt et le manganèse comme centre métallique.

Complexes de cuivre: **Cu(II)-L**

Complexes de cobalt : **Co(II)-L**

Complexes de manganèse : **Mn(III)Cl-L**

Nous rappelons que toutes ces études ont été menées dans une solution de DMF contenant 10^{-1} M de tétrabutylammonium perchlorate (TBAP) et 10^{-3} M de complexe sous atmosphère d'azote avec une vitesse de balayage de 100 mV/S.

IV.5.1. Complexe de cuivre base de Schiff

La structure ci-dessous représente le complexe de cuivre **Cu(II)-L**

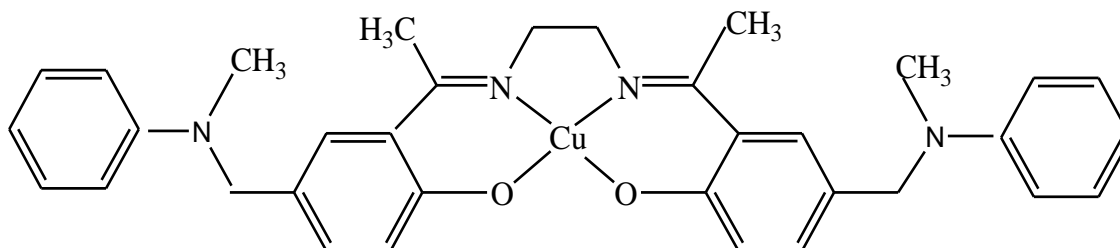


Schéma. III.2. Représentation de la structure du complexe Cu(II)-L.

La **figure (III.3)** suivante représente le voltamogramme du complexe de cuivre sous atmosphère d'azote. Il est enregistré entre -2200 et +1600 mV/ECS avec une vitesse de balayage de 100 mV/s.

Dans le côté anodique lors du balayage aller on observe, deux pics d'oxydation à $E_{pa1} = 487$ mV/ECS et $E_{pa2} = 806$ mV/ECS. Le premier pic du au passage de Cu(II) en Cu(III) et le deuxième est attribué à l'oxydation de l'entité ligand [3].

Du côté cathodique lors du balayage retour, on observe également deux pics cathodiques qui apparaissent à $E_{pc1} = 387$ mV/ECS et $E_{pc2} = -1769$ mV/ECS. La première vague est attribuable à la réduction des espèces Cu(III) en Cu(II), La deuxième vague correspond à la réduction du ligand [4]

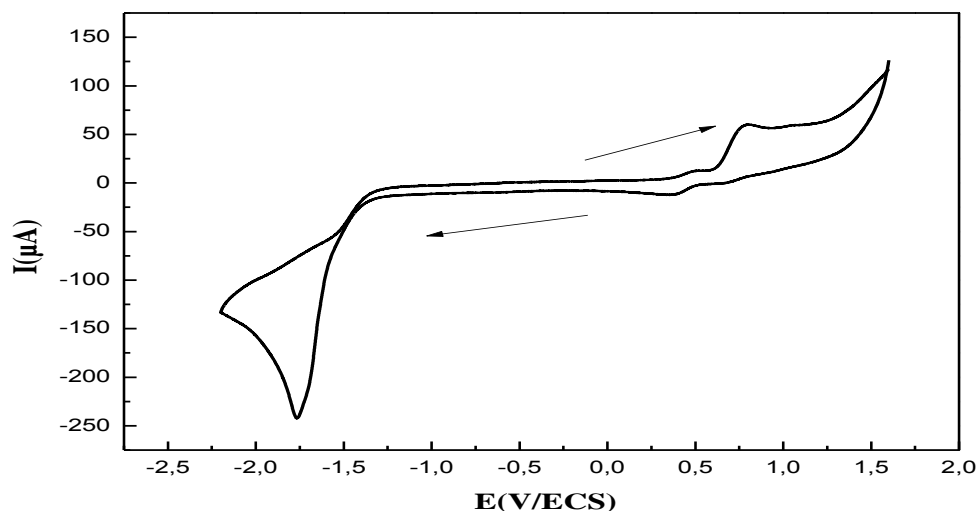


Figure III. 3. Voltammogramme du complexe $\text{Cu(II)-L } 10^{-3}\text{M}$ dans une solution de DMF sous atmosphère d'azote à 100 mV/s entre 1600 et -2200 mV .

III.5.1.1. Comportement électrochimique du couple rédox Cu(III)/ Cu(II)

Après avoir cerné le système rédox du centre métallique Cu(III)/ Cu(II) à $E_{1/2} = 437 \text{ mV}$, donné par la **figure.III.4**, nous avons étudié l'évolution des potentiels en fonction des vitesses de balayage entre 0 et $+800 \text{ mV/ECS}$, sous atmosphère d'azote.

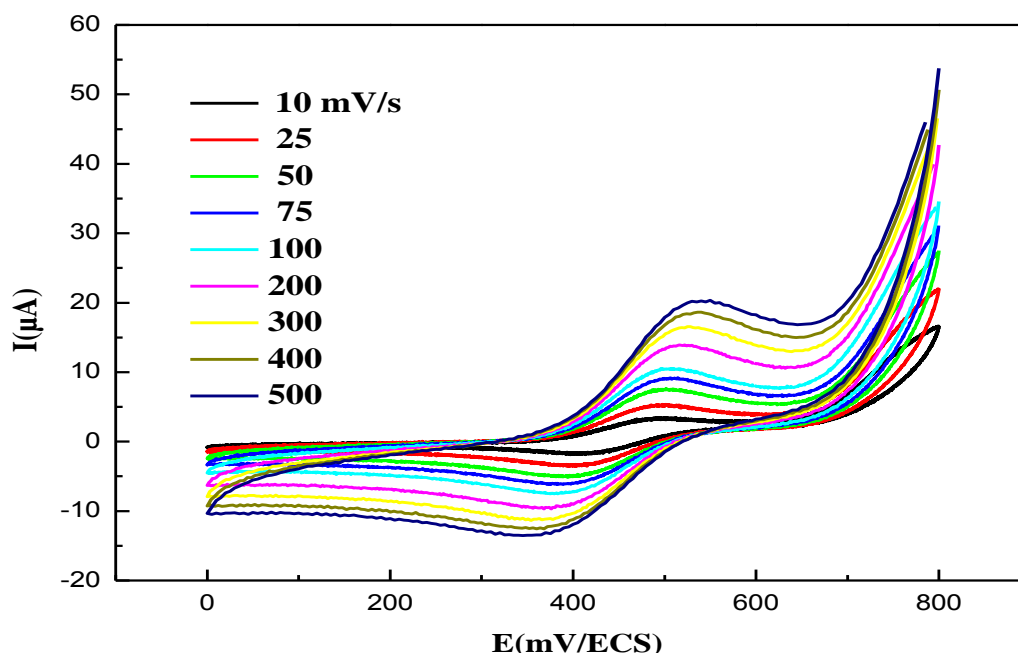


Figure III.4. Voltammogramme de $\text{Cu(II)-L } 10^{-3}\text{ M}$ dans le $\text{DMF + TBAP } 10^{-1}\text{ M}$, sous atmosphère d'azote à différentes vitesses de balayage : 500 à 10 mV/s entre 0 et $+800 \text{ mV}$.

1) Effet de la vitesse de balayage sur les potentiels des pics

Le centre métallique fournit un couple rédox dont le potentiel de demi vague $E_{1/2} = 437$ mV/ECS. Ce potentiel est presque invariable en fonction de la vitesse de balayage. On note aussi que la différence des potentiels de pic à pic $|\Delta E| = |E_{pc} - E_{pa}|$ va en diminution au fur et à mesure que la vitesse de balayage diminue ce qui fait converger le couple vers un système rédox quasi- réversible [8].

La figure.III.5 suivante montre l'évolution des potentiels caractéristiques du complexe en fonction de la vitesse de balayage.

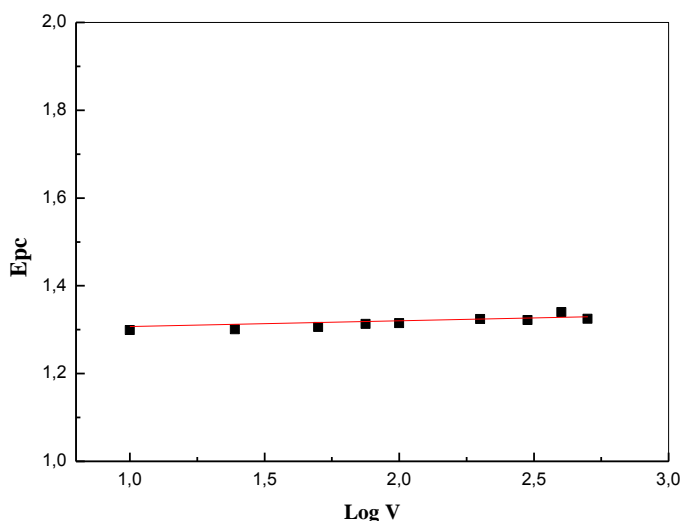


Figure. III.5. Evolution des potentiels E_{pc} du système rédox du centre métallique $Cu(III)/Cu(II)$ en fonction des vitesses de balayages sous atmosphère d'azote.

2) 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 en passant par l'origine ainsi que le rapport des courants anodiques et cathodiques I_{pa}/I_{pc} qui tend vers l'unité expriment également la convergence du système redox vers une réversibilité d'un système Nernstien, et montre qu'il est sous régime purement diffusionnel comme le montre la figure III.6 ci-dessous.

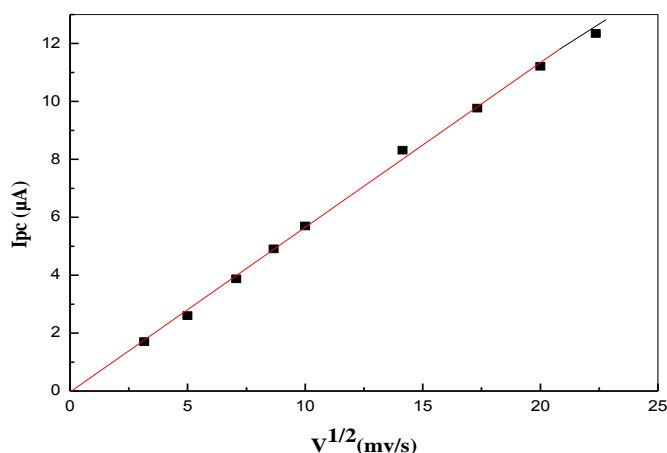


Figure III.6. Evolution des courants I_{pc} pour le centre métallique Cu(III)/ Cu(II) en fonction des vitesses de balayages.

III.5.1.2. Comportement électrochimique du couple rédox Cu(I)/ Cu(0)

L'enregistrement du voltampérogramme du complexe Cu(II)-L entre + 1000 et -1600 représenté par la figure III.7 a fait apparaître deux nouveaux pics anodiques à $E_{pa1} = -1180$ et $E_{pa2} = -600$ successivement.

Le premier pic est attribué à la réoxydation de Cu(0) en Cu(I) et le second à la réoxydation de Cu(I) en Cu(II).

Concernant le côté cathodique, on a enregistré deux pics $E_{pc2} = -900$ mV/ECS qui est attribué à la réduction de Cu(II)/Cu(I) et le $E_{pc1} = -1308$ mV/ECS correspond à la réduction de Cu(I) en Cu(0). Tous ces résultats sont en bon accord avec ceux trouvés dans la littérature [5,6,7].

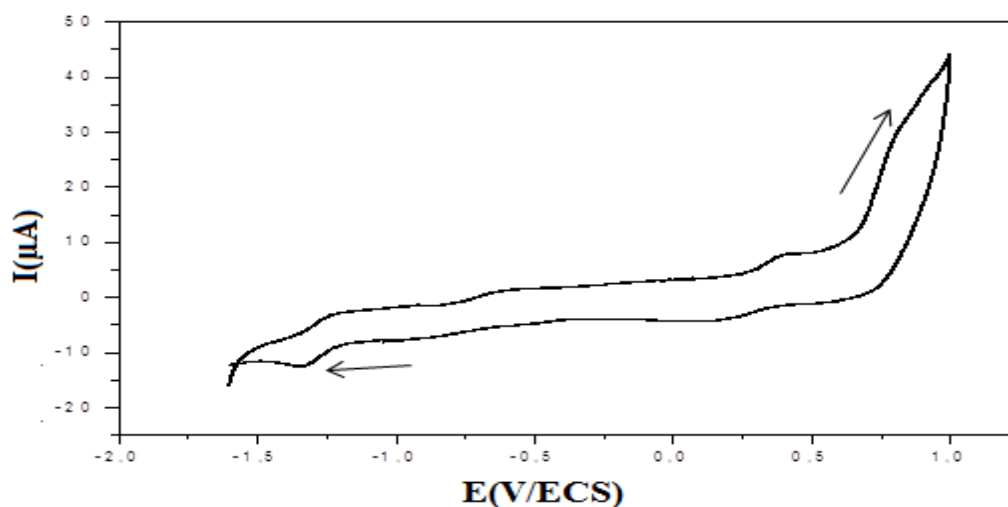


Figure III.7. Voltamogramme du complexe Cu-L $10^{-3} M$ dans le DMF sous atmosphère d'azote à $100 mV/s$ entre 1000 et $-1600 mV$.

Le potentiel du couple rédox à $E_{1/2} = -1282$ mV/ECS attribué au passage du cuivre(I) au cuivre(0) qui a pu être cerné.

La figure IV.8 montre l'évolution des voltammogrammes entre -1800 et -800 mV en fonction des vitesses de balayage de 500 à 10 mV/s sous atmosphère d'azote.

Dans cette figure nous avons constaté l'évolution des potentiels anodiques et cathodiques avec l'augmentation des vitesses de balayage.

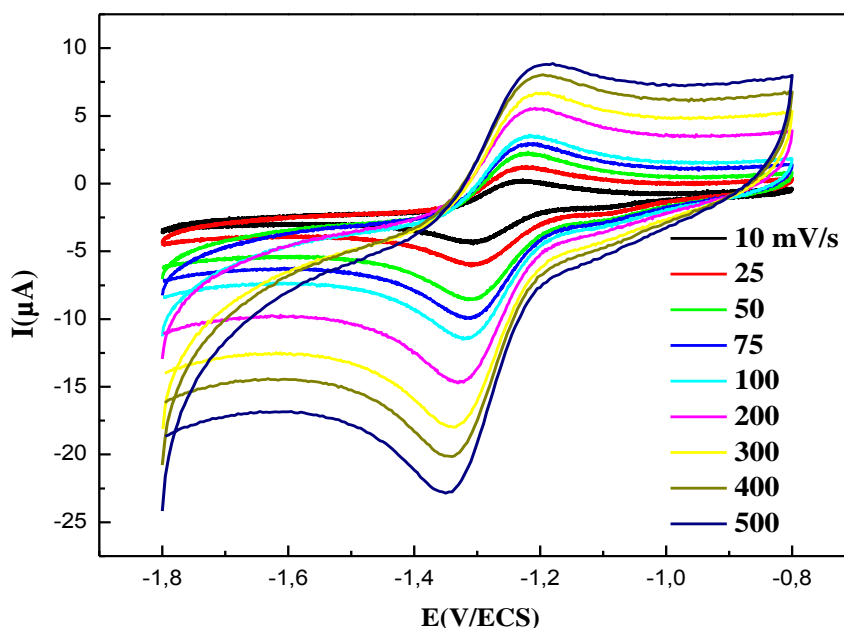


Figure III.8. Voltammogramme de $Cu(II)-L$ ($10^{-3} M$) dans le $DMF + TBAP$ ($10^{-1} M$), sous atmosphère d'azote à différentes vitesses de balayage : 500 à 10 mV/s. entre -1800 et -800 mV

1) Effet de la vitesse de balayage sur les potentiels des pics

Le centre métallique fournit un couple redox dont le potentiel de demi-vague avoisine $E_{1/2} \approx -1282$ mV/ECS. Ce potentiel est presque invariable en fonction de la vitesse de balayage en allant de 500 à 10 mV/s. On note aussi que la différence des potentiels de pic à pic $|AE| = |E_{pc} - E_{pa}|$ va en diminution au fur et à mesure que la vitesse de balayage diminue ce qui fait converger le couple vers un système rédox quasi- réversible [8].

La figure III.9 montre l'évolution des potentiels caractéristiques du complexe en fonction de la vitesse de balayage.

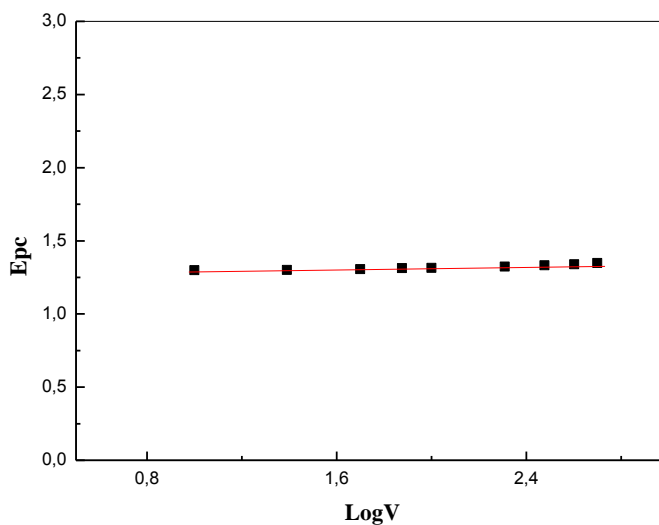


Figure. III.9. Evolution des potentiels E_{pc} du système rédox du centre métallique Cu(I)/Cu(0) en fonction des vitesses de balayages sous atmosphère d'azote.

2) Effet de la vitesse de balayage sur les intensités de courant

Le courant de pic cathodique évolue de façon linéaire en fonction des vitesses de balayage en passant par l'origine, et le rapport des courants anodiques et cathodiques I_{pa}/I_{pc} tend vers l'unité montre que le régime est purement diffusionnel, comme le représente la figure IV.10 ci-dessous.

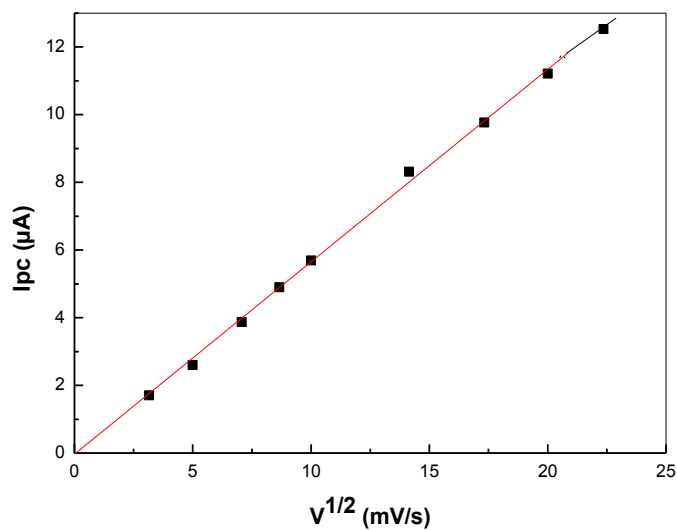


Figure. III.10. Evolution des courants I_{pc} pour le centre métallique Cu(I)/ Cu(0) en fonction des vitesses de balayages.

Les valeurs des paramètres électrochimiques des couples rédox Cu(III)/Cu(II) et Cu(I)/Cu(0) sont successivement enregistrées en fonction de la vitesse de balayage dans les domaines des potentiels entre 0+800 mV/ECS et -800 -1800mV/ECS et sont rassemblés dans le tableau. **III.1** suivant :

Tableau III.1. Caractéristiques électrochimiques des couples rédox Cu(I)/Cu(0) et Cu(III)/Cu(II) sous atmosphère d'azote

Complexes	v (mV/s)	E _{pa} (mV)	E _{pc} (mV)	E _{1/2} (mV)	ΔE _p (mV)	I _{pa} /I _{pc}
Cu(I)/Cu(0)	500	1200	1349	1274,5	149	0,885
	100	1214	1315	1264,5	101	0,783
	50	1216	1306	1261	90	0,867
	10	1244	1299	1271,5	55	1,099
Cu(III)/Cu(II)	500	519	395	457	124	0,998
	100	494	401	447,5	93	0,958
	50	492	400	446	92	1,028
	10	492	418	455	74	0,885

III.5.2. Complexe cobalt-base de Schiff

La structure ci-dessous représente le complexe symétrique **Co(II)-L**

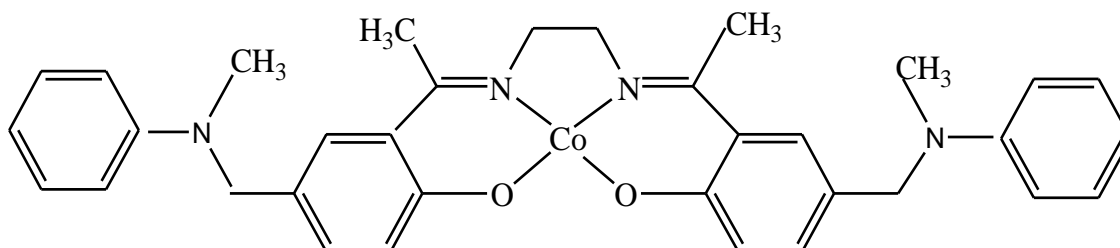


Schéma. III.3. Représentation de la structure du complexe Co(II)-L.

En ce qui concerne l'enregistrement du voltampérogramme de ce composé, figure **III.11** ci-dessous, il fournit au balayage aller, trois pics d'oxydation se présentant comme suit: $E_{pa1} = -1381$, $E_{pa2} = -89$ et $E_{pa3} = 1025$ mV/ECS. Le premier est dû au passage du Co(I) en Co(II) [9], le deuxième correspond au passage de Co(II) en Co(III) [10], alors que le troisième est attribué à l'oxydation de l'entité ligand.

Au le balayage retour, on observe également trois pics cathodiques qui apparaissent. Le premier à $E_{pc1} = -1452$ mV est dû à la réduction de Co(II) en Co(I), le second à $E_{pc2} = -151$ mV attribué à la réduction de Co(III) en Co(II), et le troisième à $E_{pc3} = 871$ mV/ECS est due à la réduction de l'entité ligand comme le suggère Gilli et al. [11].

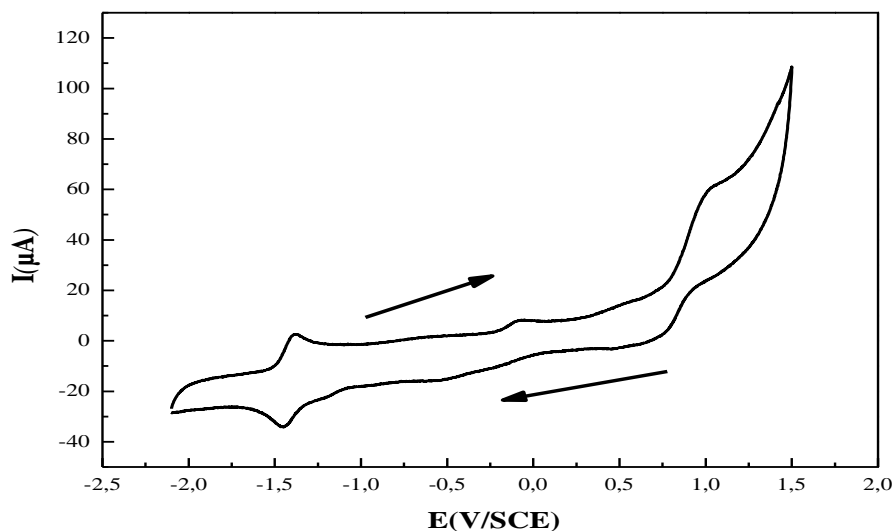


Figure III.11. Comportement électrochimique de $Co(II)L$ (10^{-3} M) dans le DMF + TBAP (10^{-1} M), sous atmosphère d'azote à une vitesse de balayage de 100 mV/s

III.5.1.1. Comportement électrochimique du couple rédox Co(III)/Co(II)

Après avoir cerné le système rédox du centre métallique Co(III)/Co(II), donné par la figure **III.11**, nous avons observé l'évolution des potentiels et des rapports des courants anodiques et cathodiques en fonction des vitesses de balayage. La figure **III.12** suivante montre l'évolution des voltamogrammes entre -700 et +500 mV en fonction des vitesses de balayage de 500 à 10 mV/s sous atmosphère d'azote. Cela constitue un avantage très précieux quant à l'utilisation de ce complexe dans la catalyse et l'électrocatalyse des réactions d'oxydation.

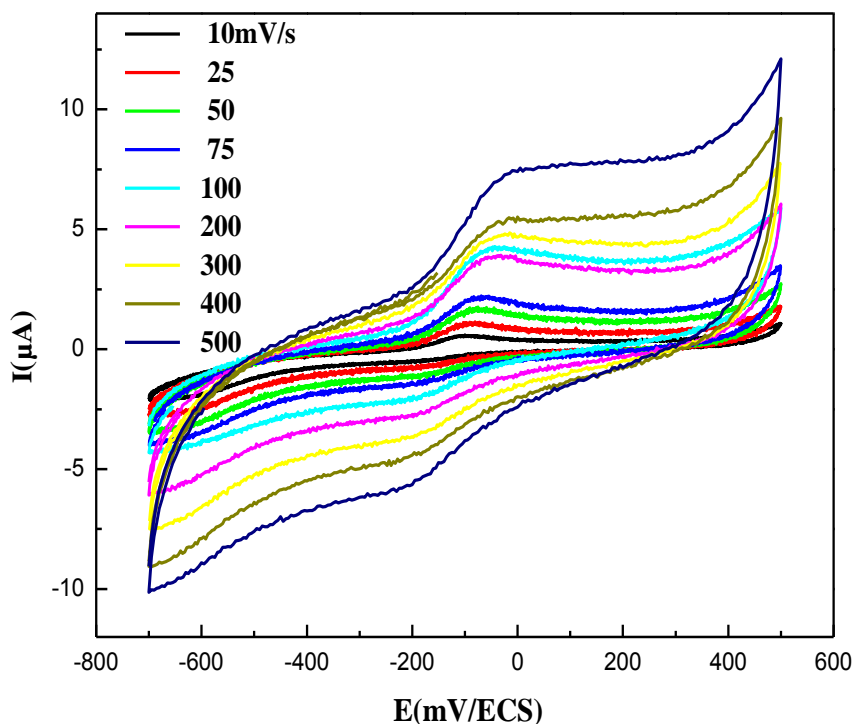


Figure III.12. Voltammogramme de Co(II)L (10^{-3} M) dans le $\text{DMF} + \text{TBAP}$ (10^{-1} M), sous atmosphère d'azote à différentes vitesses de balayage : 500 à 10 mV/s, entre -700 et +500 mV

1) Effet de la vitesse de balayage sur les potentiels des pics

Le tracé de la courbe donnant l'évolution des potentiels E_{pc} en fonction des vitesses de balayages montre que ces potentiels sont indépendants des vitesses de balayages de 500 à 10 mV/s, ce qui fait converger le système à un couple redox réversible. La figure **III.13** suivante montre l'évolution des potentiels caractéristiques du complexe en fonction de la vitesse de balayage.

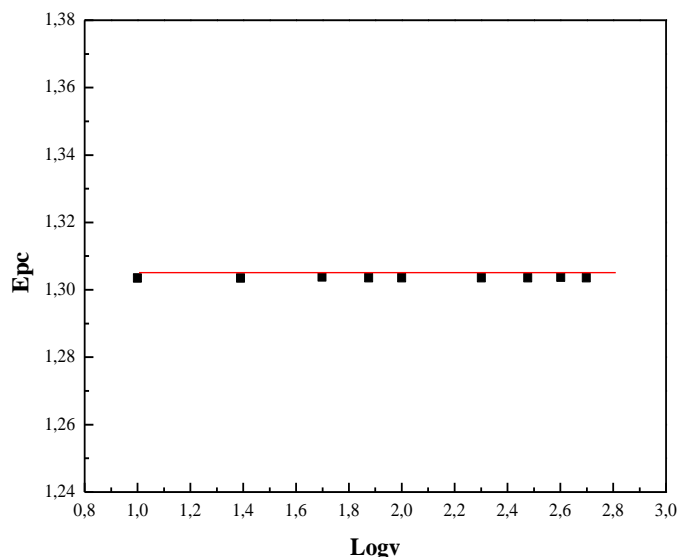


Figure III.13. Représentation graphique de la variation du potentiel E_{pc} en fonction $\text{Log}v$ pour le couple redox Co(III)/Co(II) .

2) Effet de la vitesse de balayage sur les intensités de courant

La figure III.14 représente l'évolution du courant de pic cathodique i_{pc} en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage. Ce dernier évolue de façon linéaire en fonction des vitesses de balayage en passant par l'origine. Le rapport des courants anodiques et cathodiques i_{pa}/i_{pc} qui est différent de l'unité exprime que le régime est irréversible.

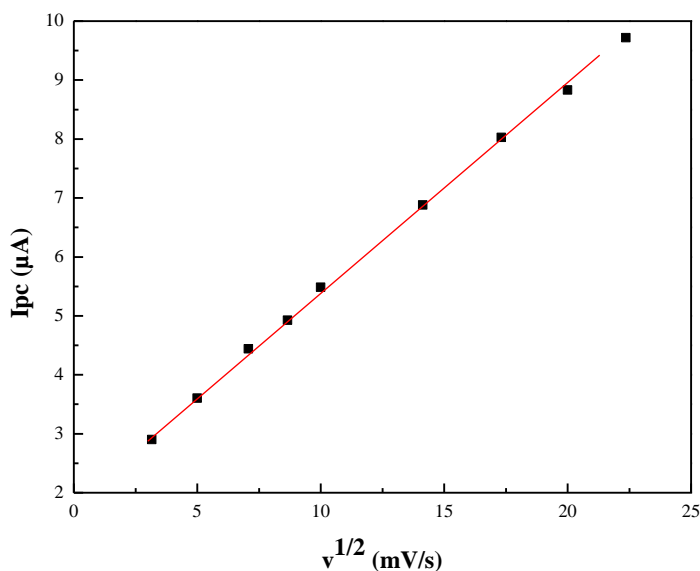


Figure III.14. Evolution du courant cathodique i_{pc} du couple redox Co(III)/Co(II) en fonction de la vitesse de balayage entre -700 et +500 mV

III.5.1.1. Comportement électrochimique du couple rédox Co(II)/Co(I)

L'évolution du système rédox Co(II)/Co(I) entre -700 et -1800 mV du site actif, le centre métallique au potentiel de demi-vague $E_{1/2} = -1416$ mV/ECS, est donné dans la figure III.15 nous avons suivi l'évolution des potentiels en fonction des vitesses de balayage de 500 à 10 mV/s sous azote.

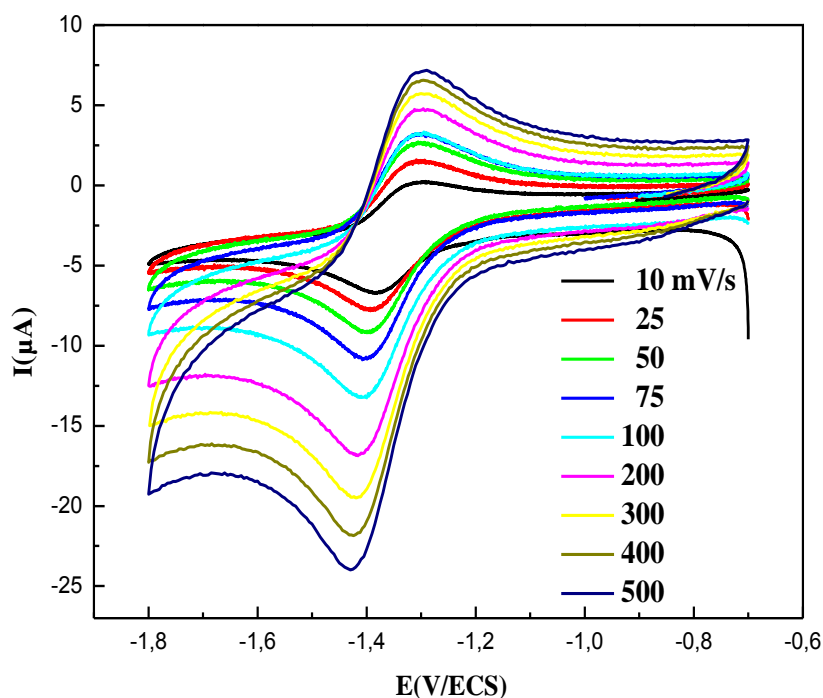


Figure III.15. Voltammogramme de $Co(II)L$ ($10^{-3} M$) dans le DMF + TBAP ($10^{-1} M$), sous atmosphère d'azote à différentes vitesses de balayage entre -700 et -1800 mV

1) Effet de la vitesse de balayage sur les potentiels des pics

Le tracé du potentiel des pics cathodiques en fonction du logarithme des vitesses de balayage de 500 mV à 10 mV ne présente aucune dépendance de la vitesse de balayage, montrant ainsi qu'on a affaire à un processus rapide.

La figure III.16 suivante représente l'évolution des potentiels caractéristiques du complexe en fonction de la vitesse de balayage.

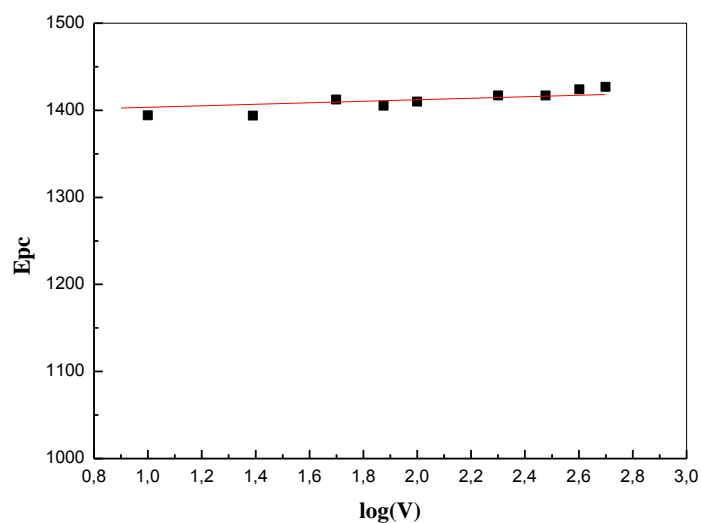


Figure. III. 16. Représentation graphique de la variation du potentiel E_{pc} en fonction de $\text{Log}v$ pour le couple rédox Co(II)/Co(I) . entre -700 et -1800 mV.

2) Effet de la vitesse de balayage sur les intensités de courant

Le rapport des courants anodiques et cathodiques I_{pa}/I_{pc} qui est différent de l'unité exprime que le régime est irréversible. Le courant du pic cathodique évolue de façon linéaire en fonction de la racine carrée des vitesses de balayage, , comme le montre la figure III.17 ci-dessous.

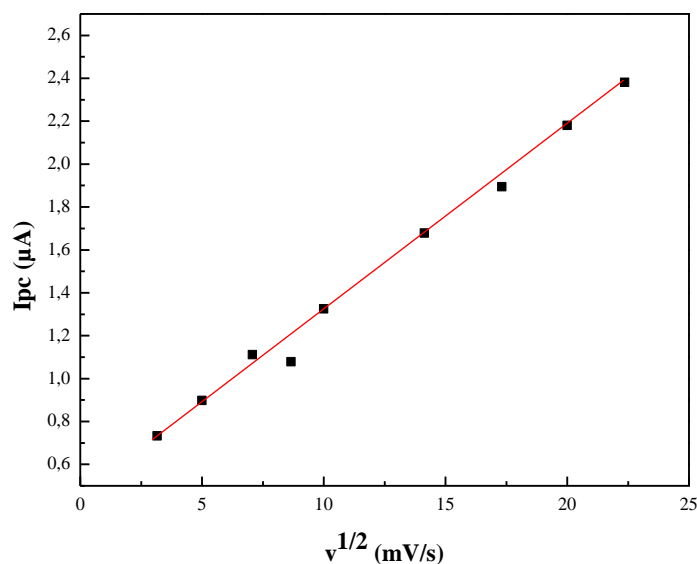


Figure. III.17. L'évolution du courant cathodique i_{pc} du couple rédox Co(II)/Co(I) en fonction de la vitesse de balayage entre -700 et -1800 mV

Le tableau **III.2** rassemble tous les caractéristiques électrochimiques des deux couples rédox Co(III)/Co(II) et Co(II)/Co(I) du complexe de cobalt sous atmosphère d'azote.

Tableau III.2. Caractéristiques électrochimiques des couples rédox Co(III)/Co(II) et Co(II)/Co(I) sous atmosphère d'azote

Complexes	v (mV/s)	E _{pa} (mV)	E _{pc} (mV)	E _{1/2} (mV)	\Delta E _p (mV)	I _{pa} /I _{pc}
Co(III)/Co(II)	500	29,653	180,288	104,97	150,63	1,925
	100	56,165	195,35	125,75	139,185	3,785
	50	86,747	165,663	126,205	78,916	3,167
	10	104,971	199,268	152,119	94,297	2,014
Co(II)/Co(I)	500	1303,6	1426	1363	125,9	0,588
	100	1303,6	1401	1352	97,9	0,694
	50	1303,8	1395	1349	91	0,771
	10	1303,4	1380	1340	80	0,854

IV.5.3. Complexe manganèse base de Schiff

La structure ci-dessous représente le complexe **Mn(III)Cl-L**

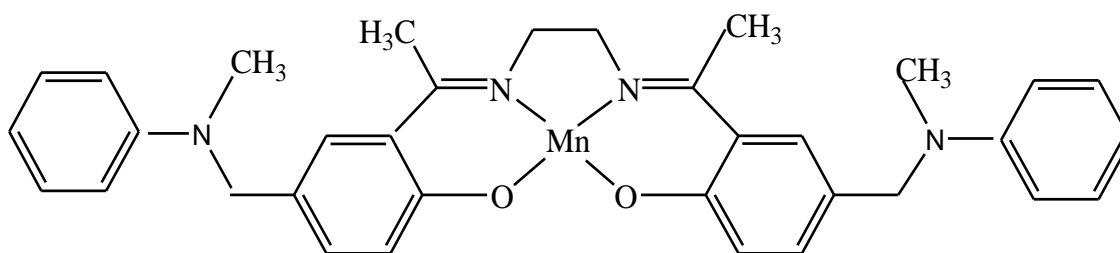


Schéma. III.4. Représentation de la structure du complexe Co(II)-L .

Nous avons effectué une étude cinétique similaire pour ce composé. On peut voir l'enregistrement du voltampérogramme de ce composé en figure **III.18** ci-dessous, il présente un couple rédox entre -200 et -500 mV/ECS qui est attribué au couple rédox Mn(II)/Mn(III) [12]. Un deuxième pic anodique observé aux environs de 250 mV/ECS

est dû à l'oxydation de Mn(III) en Mn(VI) [13] et un dernier pic à $E_{pa3} = +1114$ mV/ECS est attribué à l'oxydation de l'entité ligand.

Au balayage retour, on observe deux pics cathodiques qui apparaissent à E_{pc1} et à $E_{pc2} = -1080$ mV/ECS du ligand.

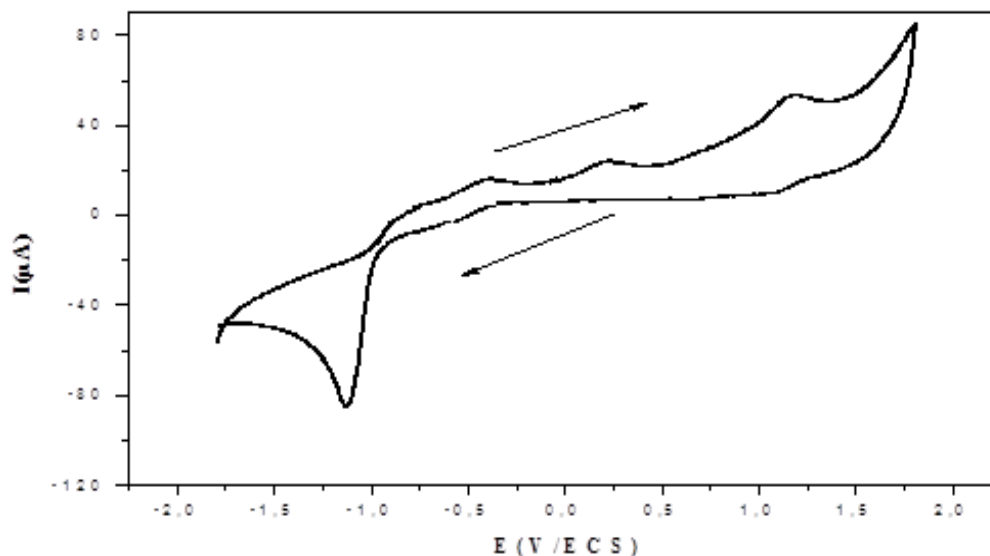


Figure III.18. Comportement électrochimique de $Mn(III)Cl-L$ 10^{-3} M dans le DMF + TBAP 10^{-1} M, sous atmosphère d'azote à une vitesse de balayage de 100 mV/s.

III.5.3.1. Comportement électrochimique du couple rédox Mn(III)/ Mn(VI)

L'évolution des potentiels du système rédox entre +0 et +400 mV du site actif en fonction des vitesses de balayage de 500 à 10 mV/s est observé dans la figure III.19.

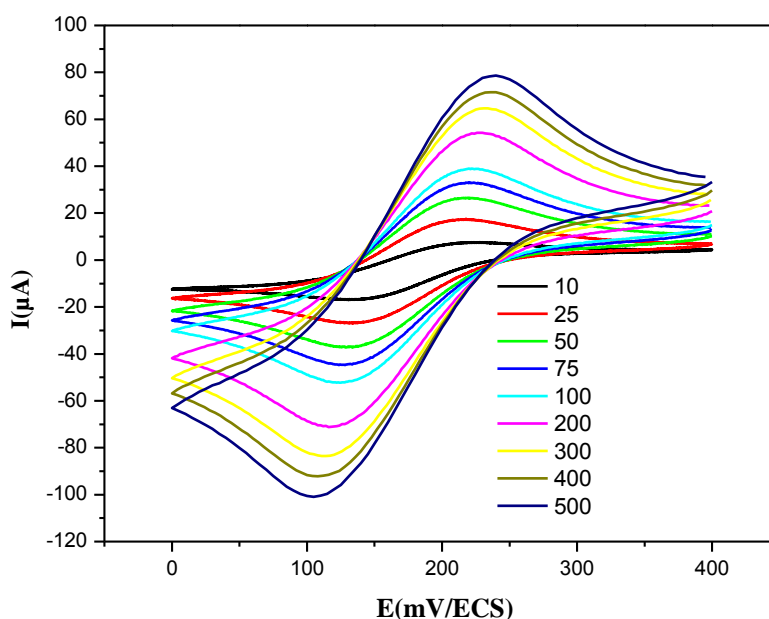


Figure III.19. Voltamogramme de Mn(III)/Mn(VI) ($10^{-3} M$) dans le DMF + TBAP ($10^{-1} M$), sous atmosphère d'azote à différentes vitesses de balayage : 10 à 500 mV/s. Entre 0 et +400 mV

1) Effet de la vitesse de balayage sur les potentiels des pics

Dans ce cas de ce complexe, les potentiels de réduction du centre métallique E_{pc} sont relativement stables en fonction des vitesses de balayage 10 à 500 mV/s. Quant aux différences de potentiels, on note une stabilité du système redox qui donne une valeur moyenne de $|\Delta E| = 76$ mV caractéristique d'un système réversible Nernstien.

La figure III.20 suivante montre l'évolution des potentiels caractéristiques du complexe en fonction de la vitesse de balayage.

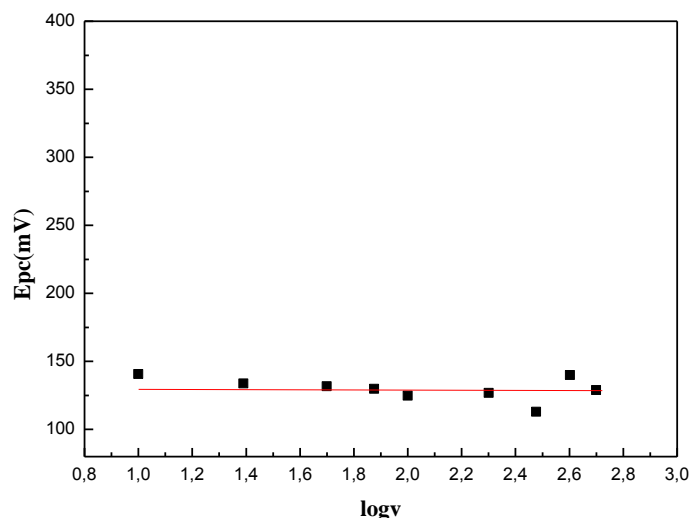


Figure III.20. Représentation graphique de la variation du potentiel E_{pc} en fonction de $\text{Log}v$ pour le couple redox Mn(III)/Mn(VI) entre 0 et +400 mV.

2) Effet de la vitesse de balayage sur les intensités de courant

Le courant de pic cathodique évolue de façon linéaire en fonction des vitesses de balayage en passant par l'origine, exprimant ainsi la convergence du système redox vers une réversibilité d'un système Nernstien, comme le montre la figure III.21 ci-dessous.

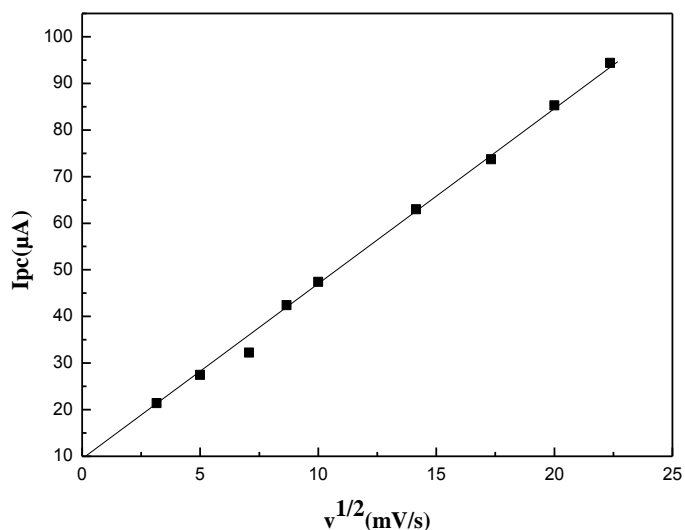


Figure III.21. L'évolution du courant cathodique i_{pc} du couple rédox Mn(III)/Mn(VI) en fonction de la vitesse de balayage entre 0 et +400 mV

III.5.3.2. Effet du Tetracyanoquinodimethane (TCNQ) sur le couple rédox Mn(III)/Mn(II)

Selon un balayage de potentiel du complexe de manganèse Mn(III)Cl-L présente dans la région cathodique un pic de réduction irréversible unique aux environs de -419mV attribué à la réduction de Mn(III) en Mn(II) [14,15] (figure III.22).

L'ajout d'une quantité d'un médiateur rédox tel que le Tetracyanoquinodimethane (TCNQ) représenté dans le schéma III.5, nous a permis de voir les pics d'oxydation et de réduction du couple rédox Mn(III)/Mn(II) du complexe de manganèse (Figure III.22).

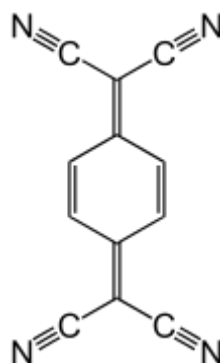


Schéma.III.5. Structure de Tetracyanoquinodimethane (TCNQ).

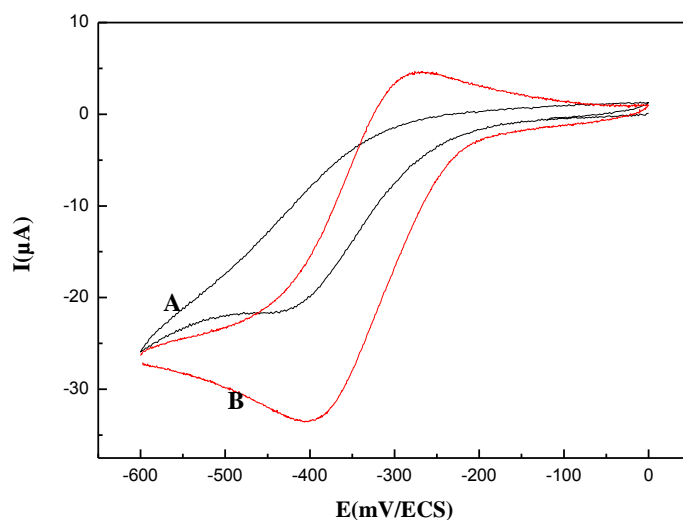


Figure III.22. Voltampérogramme cyclique du complexe de $Mn(III)Cl-L$ ($10^{-3}M$) dans du $DMF + TBABF_4$ ($0,1M$), enregistré entre 0 et -600 mV/ECS à 100 mV/s, (A) avant et (B) après l'ajout de TCNQ.

Après avoir exalté le système rédox du centre métallique $Mn(III)/Mn(II)$ dans La figure **III.22**, nous avons suivi de nouveau l'évolution des potentiels en fonction de la variation de la vitesse de balayage.

Dans ce cas, nous observons l'augmentation successive des intensités de courants des pics anodiques et cathodiques au fur et à mesure que la vitesse de balayage augmente. Les valeurs des paramètres électrochimiques de ce complexe sont enregistrées sur la figure **III.23**.

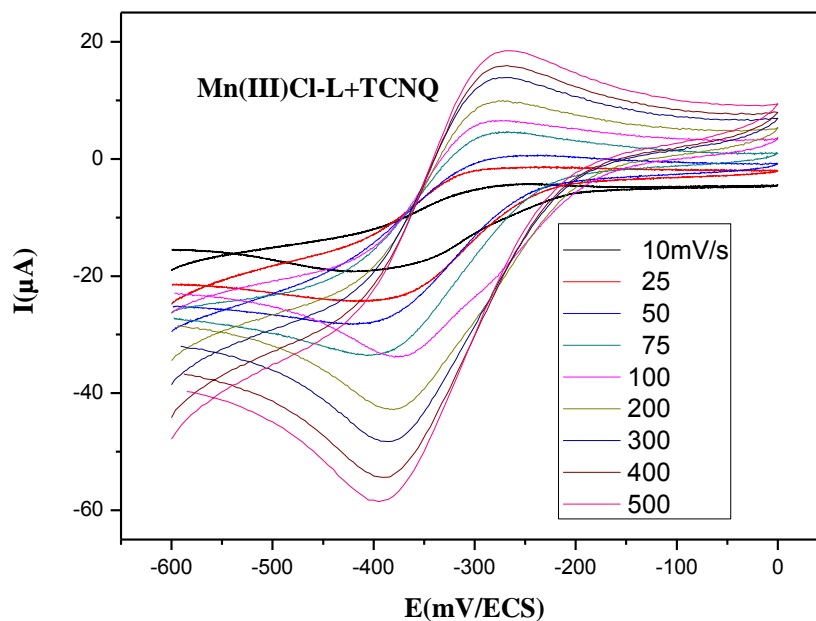


Figure III.23. Voltampérogramme cyclique du complexe de manganèse ($10^{-3}M$) Dans du DMF + TBABF₄ (0,1M), avec l'addition de TCNQ enregistré entre 0 et -600mV/ECS, à différentes vitesses de balayage : de 500 à 10 mV/s.

1) Effet de la vitesse de balayage sur les potentiels des pics

La représentation graphique de la fonction E_{pc} en fonction du logarithme de la vitesse de balayage décrit une droite de pente nulle ce qui permet de dire que la réaction à la surface de l'électrode est rapide. C'est ce qui est montré par la *figure III.24*

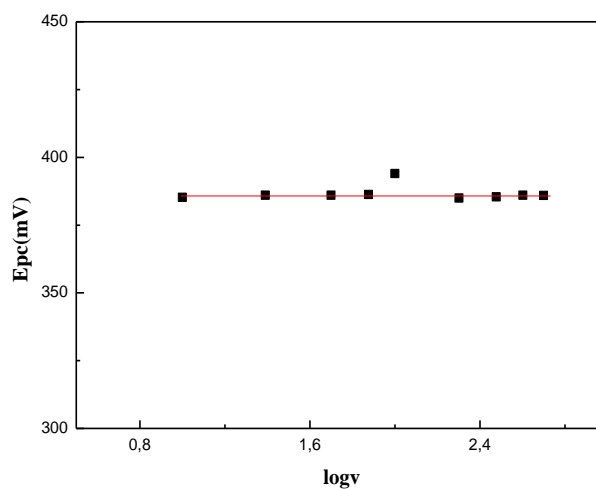


Figure III.24. Représentation graphique de la fonction $E_{pc} = f(\text{Log } v)$ du Complexe Mn(III)Cl- L+ TCNQ.

2) Effet de la vitesse de balayage sur les intensités de courant

L'évolution des potentiels en fonction de la vitesse de balayage est illustrée par les courbes I_{pc} en fonction de la racine de la vitesse $I_{pa}=f(V^{1/2})$. Le courant de pic varie linéairement par rapport à la racine carrée de la vitesse de balayage figure **III.25**. Ceci prouve qu'on est en présence d'un processus de diffusion.

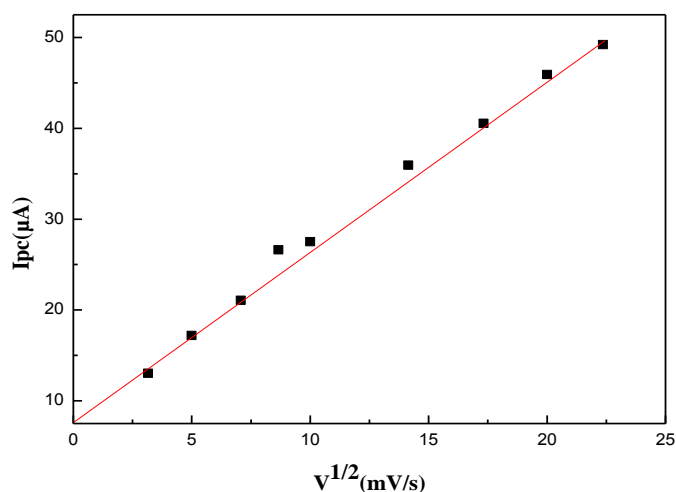


Figure III.25. Evolution des courants cathodiques I_{pc} pour le complexe de $Mn(III)Cl-L+TCNQ$ en fonction des vitesses de balayage entre 0 et -600 mV/ECS.

Le tableau **III.3** ci-dessous résume les principales caractéristiques électrochimiques du complexe de $Mn(III)Cl-L$ et $Mn(III)Cl-L+TCNQ$ sous atmosphère d'azote à différentes vitesses de balayage de 10 à 500mV/s.

Tableau III.3. Les caractéristiques électrochimiques du complexe de manganèse

Complexes	v (mV/s)	E _{pa} (mV)	E _{pc} (mV)	E _{1/2} (mV)	ΔE _p (mV)	I _{pa} /I _{pc}
Mn^{VI}/Mn^{III}	500	230,75	104,045	167,397	126,705	0,757
	100	207,82	128,794	168,295	79,026	0,779
	50	205,07	132,674	168,872	72,396	0,875
Mn^{III}/Mn^{II} +	500	-286,072	-384,926	-335,499	88,180	0,798
	100	-296,669	-370,242	-333,455	88,140	0,799
TCNQ	50	-293,994	-392,949	-343,446	85,532	0,803
	10	-288,646	-390,220	-339,433	74,786	0,435

III.7. Conclusion

Trois types de complexes bases de Schiff tétradentates symétriques avec pont d'éthylène diamine obtenus ont été soumis à une étude électrochimique par voltampérométrie cyclique sous atmosphère d'azote et sur une électrode CV montrent bien la présence des couples rédox bien défini.

L'étude en fonction des vitesses de balayage fait constater que les paramètres électrochimiques, E_{pc} sont presque stables et ne sont pas affecter par les vitesses de balayages tandis que ΔE_p = |E_{pc} - E_{pa}| va en diminution au fur et à mesure que la vitesse de balayage diminue dans la plupart des couples rédox.

Les rapports de courant anodique/cathodique tendent vers l'unité dans tous les complexes ce qui dénote un comportement réversible ou quasi-réversible des différentes vagues rédox en vue de déterminer leurs différentes propriétés électrochimiques.

Des couples redox réversibles ont été obtenus notamment pour les métaux de cuivre, de cobalt et de manganèse. Grace à cette réversibilité, nous avons envisagé des applications susceptibles d'être exploitées en électrocatalyse.

L'étude électrochimique a révélée donc que les complexes de Cu(II)-L, Co(II)-L et Mn(III)Cl-L s'apprentent mieux à être utilisé comme catalyseur dans les réactions d'oxydation ou d'électroréduction des halogénures en raison de leurs potentiels de demi vague qui est loin à celui du couple redox de l'oxygène moléculaire.

Références bibliographiques

- [1] A. Aldenier, M.M. Chehimi, I. Gallardo, J. Pinson, *Langmuir* 20 (2004) 8243–8253
- [2] M. M. H. Khalil, M. M. Aboalyet R. M. Ramadan, *Spectrochim. Acta*. A(2005),61,157.
- [3] B. Tomislav, M. Berislav, M.K. Martina, *J. Molecular Structure*, 1084 (2015) 82–88
- [4] S. S. Tonde, A.S. Kumbhar, S. B. Padhye, R. J. Butcher, *J. Inorg.Biochem.* (2006)100, 51
- [5] S. Naskar, S. Naskar, H. Mayer-Figge, W. S. Sheldrick, S. K.Chattopadhyay, *Polyhedron*. 30 (2011) 529–534.
- [6] A. Deronzier, J. C. Moutet, *Coordination Chemistry Reviews*. 147 (1996) 339-371.
- [7]-Martha Aguilar-Martínez, Ricardo Saloma-Aguilar, Norma Macías-Ruvalcaba, Raúl Cetina-Rosado, Agustina Navarrete-Vázquez, Virginia Gómez-Vidales, Arturo Zentella-Dehesa, Rubén A. Toscano, Simón Hernández-Ortega and Juan M. Fernández-G. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2001, 2346–2352
- [8] A.D. Kulkarni, S. A. Patil, P.S. Badami, *Int. J. Electrochem. Sci.* 4 (2009) 717–729
- [9] Linus Chiang Laura E. N. Allan, Juan Alcantara, Michael C. P. Wang, Tim Storr Michael P. Shaver. *Dalton Trans.* 2014, 43, 4295–4304.
- [10] Hossein Khoshro, Hamid R. Zare, Alireza Gorji, Mansoor Namazian, Abbas A. Jafari, Rasoul Vafazadeh *Journal of Electroanalytical Chemistry* 732 (2014) 117–121
- [11] P. Gili, M.G. Martin Reyes, P. Martin Zarza, I.L.F. Machado, M.F.C. Guedes da Silva, M.A.N.D.A. Lemos, A.J.L. Pombiero, *Inorg. Chim. Acta* 244 (1996) 25.
- [12] Kamala Mitra, Subhendu Biswas. C. Robert Lucas, Bibhutosh Adhikary. *Inorganica Chimica Acta* 359 (2006) 1997–2003.
- [13] Megumi Kasuno, Masaki Hayano, Manabu Fujiwara, Takayuki Matsushita. *Polyhedron* 28 (2009) 425–430
- [14] D. M. Boghaei, S. S. Farid, M. Gharagozolu. *Spectrochimica Acta, Part A* (2007), 66,650.
- [15] S. Biswas, K. Mitra, C. H. Schwalbe, C.R.Lucas, et B. Adhikary, *Inorganic Chimica Acta*,(2005), 358,2473.

CHAPITRE IV

ELECTROPOLYMERISATION DES COMPLEXES BASES DE SCHIFF ET LEURS APPLICATIONS EN ELECTROCATALYSE

L'objectif de ce travail dans ce chapitre était le développement de catalyseurs homogène et hétérogènes efficaces pour promouvoir des réactions de réduction électrocatalytiques.

Pour cela dans la première partie on a étudié la formation des électrodes modifiées par un film formé par électropolymérisation de nouveaux complexes bases de Schiff symétriques

Dans la deuxième partie on s'est intéressé à l'effet de ces complexes sur la réduction électrocatalytique en homogène ainsi qu'en hétérogène.

IV. 1. Introduction

L'électrochimie offre de nombreuses possibilités d'applications notamment dans le domaine de l'activation des réactions chimiques en mettant en œuvre des processus catalytiques ou électrocatalytiques en phase homogène ou hétérogène.

De plus en plus, les chimistes organiciens travaillant au sein des équipes de recherche pluridisciplinaires, ont réussi à mettre en œuvre des applications diverses en particulier en électrocatalyse par l'emploi des électrodes modifiées. Ainsi, l'électrocatalyse est actuellement l'une des éléments moteurs incitant les chercheurs à déployer des efforts considérables dans le domaine de la modification chimique de la surface des électrodes.

Notons que les diverses possibilités d'application de l'électrochimie organique peuvent être déduites à partir des propriétés des intermédiaires réactionnels formés à la surface de l'électrode.

Cependant, la technique de la modification des électrodes la plus développée depuis la fin des années 70 est basée essentiellement sur le dépôt d'un film en multicouches de réactifs uniformément dispersés à la surface de l'électrode.

IV. 2. Electrodes modifiées

IV. 2. 1. Définition générale

Le concept d'électrode modifiée (notée EM) est apparue il y a un peu plus de deux décennies. Ce dernier consiste en l'amélioration de la réactivité du substrat et de la sélectivité de la réaction électrochimique que l'on veut réaliser.

L'électrode acquiert ainsi les propriétés spécifiques, (chimiques, électrochimiques, catalytiques....) de l'espèce fixée à sa surface. Par conséquent, la notion d'EM englobe toute

électrode à la surface de la quelle une substance a été délibérément fixée dans le but de contrôler la réaction électrochimique qui se déroule à l'interface électrode-électrolyte[1,2]

IV. 2. 2. Historique

C'est en 1973 que les premières électrodes modifiées ont été réalisées par Lane et Hubbard [3] en modifiant le comportement électrochimique d'une électrode de platine par adsorption des dérivées éthyléniques. Ces travaux ont été suivis par Miller et coll. [4]. en 1975 qui ont pu obtenir une induction assymétrique de la réaction de réduction de la cétone à l'aide d'une électrode de carbone vitreux modifiée par le greffage covalent de molécules optiquement actives³.

A la même époque, R. W. Murray et Coll.[5] ont pu préparer des surfaces métalliques modifiées par la création de liaisons chimiques entre un réactif et les atomes de la surface de l'électrode et de l'espèce à fixer.

En effet, les premières méthodes proposées pour l'élaboration des électrodes modifiées ont fait appel à l'adsorption ou à la fixation covalente de molécules simples conduisant à la modification de la surface de l'électrode par une monocouche de réactif.

Depuis les années 80, les recherches ont été rapidement orientées vers la préparation des électrodes modifiées par dépôt de multicouches de réactif en déposant des films de polymères à la surface de l'électrode.

Ces EMs sont plus stables et elles sont aussi caractérisées par une concentration et une accumulation plus importante de sites électroactifs sur la surface de l'électrode en raison de leur immobilisation de façon tridimensionnelle [6]. Parmi les techniques pratiquées pour la conception des matériaux d'électrodes, on peut citer la modification de la surface d'une électrode, d'une part, par électropolymérisation du monomère à la surface de l'électrode, et d'autre part, par trempage de l'électrode à modifier dans une solution de polymère préformé (voie chimique)

IV. 2. 3. . Dépôt des films par voie chimique

Généralement, l'électrode est modifiée par immersion de celle-ci dans une solution contenant le polymère dissous dans un solvant qui sera ultérieurement évaporé, en laissant l'électrode seulement recouverte par le polymère. Ce dernier reste fixé, par adsorption, à la surface d'électrode à condition que le solvant d'étude ne le solubilise pas.

Cette méthode a été utilisée pour ancrer à la surface d'une électrode de carbone le système (quinone-hydroquinone) [7]. Le dépôt d'un film de polymère préformé peut être également obtenu par électroprécipitation, lorsque une de ses formes (oxydés ou réduites) est insoluble ou peu soluble. Cette méthode a été appliquée au dépôt du polyvinylferrocène sur une électrode de platine [8].

IV.2. 4. Dépôt des films par voie électrochimique

Actuellement, la méthode la plus développée est l'électropolymérisation car elle consiste à induire électrochimiquement la polymérisation anodique ou cathodique d'un monomère [9]. Cette technique est particulièrement attractive dans la mesure où elle permet le dépôt sur de multiples supports conducteurs ou semi-conducteurs de films de polymères uniformes, chimiquement très stables et fortement adhérents.

Les monomères couramment employés dans ce cas sont, ceux des hétérocycles pentagonaux tels que le pyrrole, thiophène et les amines aromatiques comme l'aniline, ainsi que ses analogues aromatiques comme le phénol, le thiophénol et enfin les groupements vinylique [10-12].

Notons que le principal intérêt de cette méthode électrochimique est de contrôler aisément l'épaisseur du film déposé sur l'électrode, au cours de l'opération du dépôt du film en agissant sur la coulométrie durant l'électropolymerisation par électrolyse.

Le pyrrole, l'aniline et le vinyle sont particulièrement les plus utilisés pour la réalisation des matrices polymériques qui comportent des centres actifs ou catalytiques. Ceci s'explique par la grande stabilité chimique et électrochimique des polymères correspondants dont la morphologie et la composition élémentaire sont déterminées par la microscopie électronique à balayage.

IV.2. 5. Microscopie électronique à balayage couplée à la microanalyse (MEB/EDX)

L'analyse à la microscopie électronique à balayage permet de fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition élémentaire d'un objet solide. Sa grande commodité d'utilisation, sa souplesse pour visualiser des champs d'extension très variables

sur des échantillons massifs, l'étendue de sa profondeur de champ font du MEB un outil indispensable dans l'exploration du monde microscopique.

Il est constitué de deux appareillages couplés :

➤ **Le MEB** : technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon.

➤ **La microanalyse X** : le détecteur EDX reçoit les photons émis par la matière suite à l'excitation électronique, et les trie suivant leur énergie. Chaque valeur d'énergie étant caractéristique d'un niveau d'énergie d'un élément chimique, il est possible d'identifier les éléments contenus dans la matière.

Cette technique permet donc d'obtenir simultanément des informations morphologiques (images) et chimiques (composition élémentaire) d'un échantillon.

IV. 3. Préparation des électrodes modifiées à partir des complexes base de Schiff tétradentates de Cu(II)-L, Co(II)-L, et Mn(III)Cl-L.

Pour chaque complexe étudié, nous avons suivi la démarche suivante :

Dans un premier temps nous avons cherché à électrogénérer un dépôt à partir d'une solution homogène du complexe désiré sur l'électrode de travail et à étudier son activité catalytique vis-à-vis de la réduction électrocatalytique.

Pour cela, un film de chaque complexe a été électrodéposé sur deux électrodes de travail différentes -l'une est une électrode de carbone vitreux et l'autre est une électrode transparent d'oxyde d'indium-étain (ITO)- à partir d'une solution organique de diméthylformamide DMF , et 0,1M en tetrabutylammonium (TBAP) comme sel de fond en présence de 10^{-3} M du complexe à étudié, en faisant un balayage successive avec une vitesse de 100 mV/s dans un intervalle de potentiel correspondant à chaque complexe dans le but d'en étudier l'activité catalytique.

Dans un second temps nous avons entrepris de caractériser la nature des dépôts catalytiques formés en utilisant la méthode d'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB). Afin que la surface d'électrode soit caractérisable par cette méthode, nous

avons modifié des électrodes de l'ITO carrées de surface plus grande (1cm^2) pour pouvoir les monter sur le support du microscope.

Des essais préliminaires que nous avons effectués nous ont permis de déterminer les meilleurs paramètres pour l'enregistrement des voltamogrammes et de définir les conditions optimales pour l'obtention de l'électropolymérisation désirée.

IV. 3. 1.Complexe de cuivre Cu(II)-L

IV. 3. 1.1.Electrodéposition sur une électrode de carbone vitreux

Le voltamogramme ci-dessous (figure VI.1) correspond à la formation d'un film de complexe de Cu(II)-L à partir d'une solution électrolytique de diméthylformamide (DMF) comme solvant contenant 10^{-1}M en (TBAP) et 10^{-3}M du complexe de Cu(II)-L.

La figure représente l'électropolymérisation de Cu (II) –L qui a été obtenu par cyclage répétitif de 50 cycles entre 0 et -2,2 V/ECS, sur électrode de carbone vitreux avec une vitesse de balayage de 100mV/s .

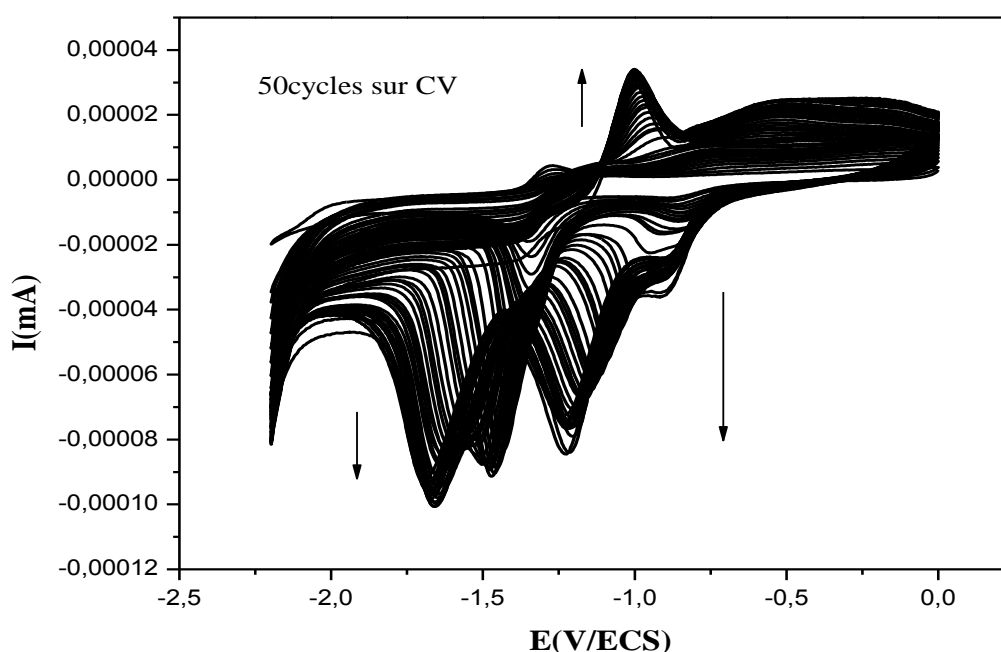


Figure IV.1. Electropolymérisation du monomère de Cu(II)-L par balayage répétitif de 50 cycles entre 0 et -2,2 V/ECS, sur électrode de carbone vitreux de diamètre 3mm, dans une solution de DMF contenant 10^{-1}M en TBAP et 10^{-3}M de Cu(II)-L sous atmosphère d'azote.

L'accumulation du film de poly-[Cu (II) -L] électropolymérisé a été confirmée par l'augmentation des pics anodique et cathodique du système rédox Cu(II)/Cu(I) ainsi que le pic cathodique du couple Cu(I)/Cu(0), par contre son pic anodique ne présente pas d'oxydation (figure VI.2). Ces caractéristiques semblent ressembler à celles décrites dans les études antérieures de la polymérisation anodique de cuivre (II) salen sur une surface de carbone vitreux [13].

Il est donc à noter que le polymère électrodéposé sur la surface de l'électrode de carbone vitreux est électroactif.

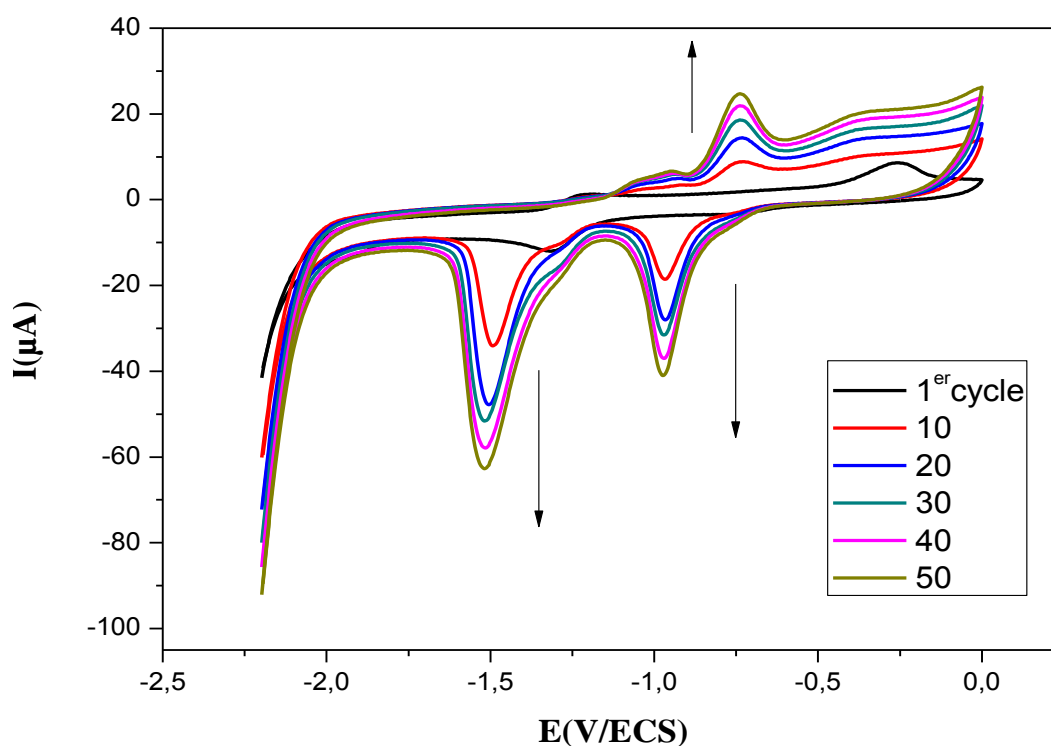


Figure IV.2. Evolution de l'intensité du courant des pics en fonction du nombre de cycles.

La courbe de la figure IV.3 ci-dessous montre l'augmentation de l'intensité du courant du pic cathodique du couple Cu(II)/Cu(I) en fonction du nombre de cycles.

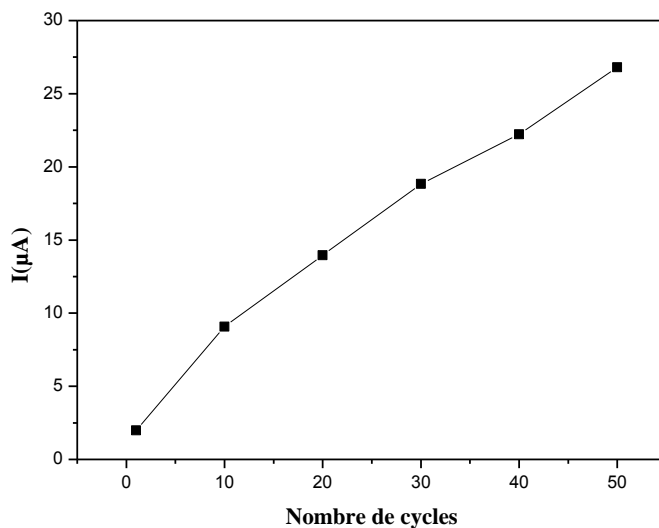


Figure IV.3. Coube de variation de l'intensité de courant du pic anodique en fonction de nombre de cycles.

Pour tester la stabilité du film de poly- [Cu (II)-L] qui a été électrodéposé sur la surface de l'électrode de carbone vitreux, ce dernier a été abondamment rincé avec de l'eau bidistillée, et le diméthylformamide ensuite transféré dans un électrolyte exempt de monomère.

La modification de la surface de l'électrode par le film de poly-[Cu(II)-L] est confirmé par la présence des deux pics du couple rédox Cu(II)/Cu(I) entre -600 et -1124 mV/ECS comme il est démontré par le voltampérogramme donné par la figure VI.4.

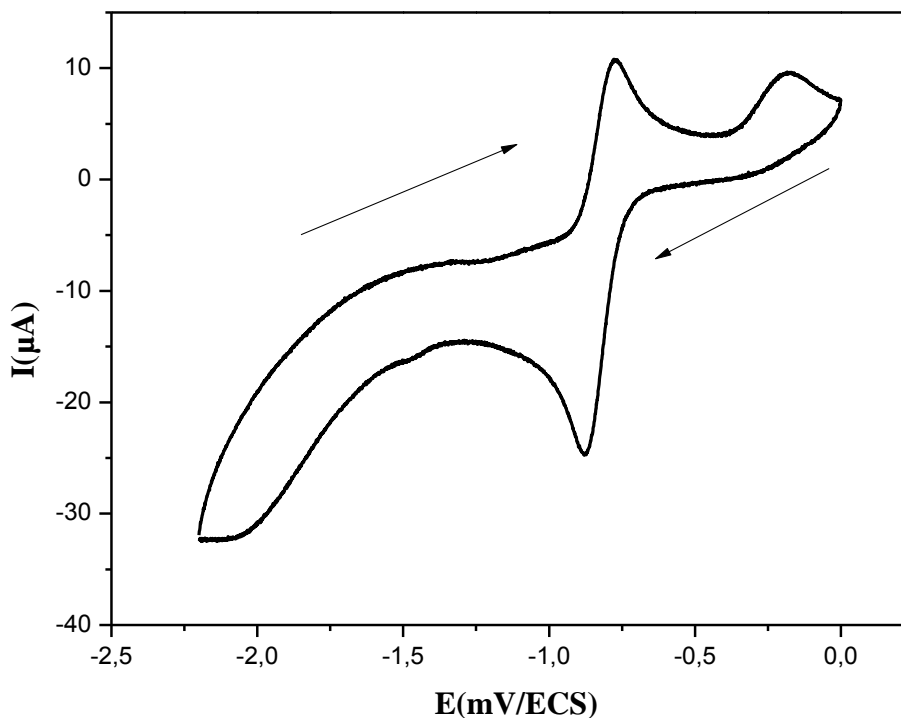


Figure VI.4. Courbe de Voltampérogramme cyclique d'électrode modifiée par un film de poly-[Cu(II)-L] (50 cycles), transférée dans une solution exempt de monomère contenant le DMF et 10^{-1} M en TBAP

IV. 3. 1.2. Electrodeposition sur une électrode de l'ITO

De même, le film de poly-[Cu(II)-L] a été électrodéposé sur une électrode d'oxyde d'étain indium (ITO). La croissance du film poly-[Cu (II) -L] sur l'électrode de l'ITO a été réalisé et mise en évidence par l'augmentation des courants anodiques et cathodiques (I_{pa} , I_{pc}) du couple rédox Cu(II)/Cu(I). En ce qui concerne le couple rédox Cu(I)/Cu(0) ne présente toujours pas d'oxydation.

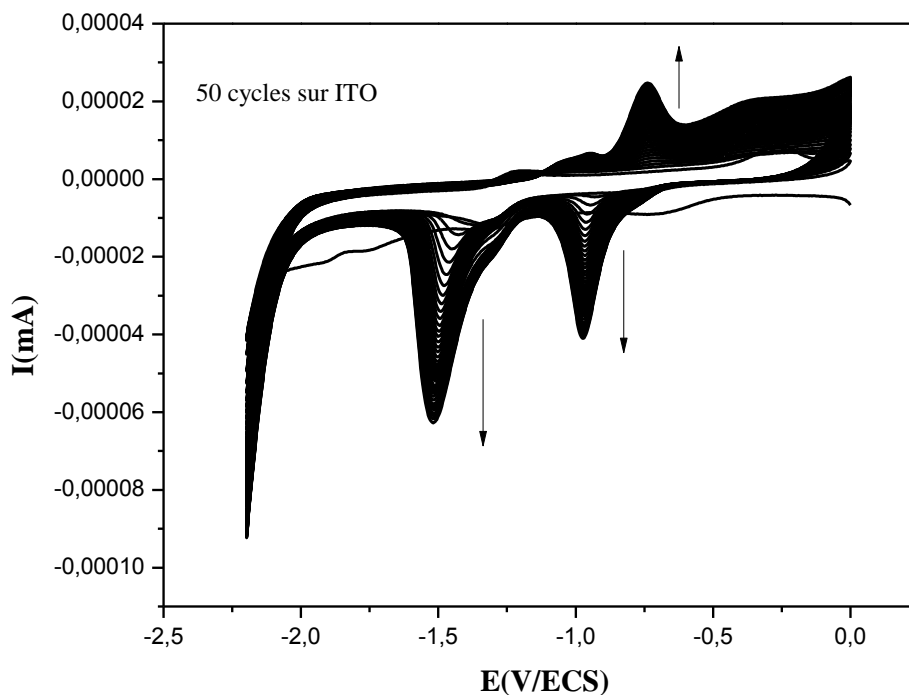


Figure IV.5. Electropolymérisation du monomère de Cu(II)-L par balayage répétitif de 50 cycles entre 0 et -2,2 V/ECS, sur électrode d'ITO, dans une solution du DMF contenant 10^{-1} M en TBAP et 10^{-3} M de Cu(II)-L sous atmosphère d'azote.

IV. 3. 1.3. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB/EDX)

Afin de caractériser le dépôt catalytique obtenu lors de cette polymérisation, celui-ci a été analysé par microscopie électronique à balayage (MEB). La technologie MEB couplée à la spectroscopie d'énergie dispersive de rayons X (EDX) permet d'obtenir une analyse chimique qualitative du dépôt visualisé.

La figure IV.6.(A) présente l'image obtenue par microscopie électronique à balayage de l'électrode de travail modifiée par le film poly-[Cu(II)-L]. Afin d'observer ces particules en détail, l'image de la figure IV.6.(B) a été enregistrée à un plus fort grossissement.

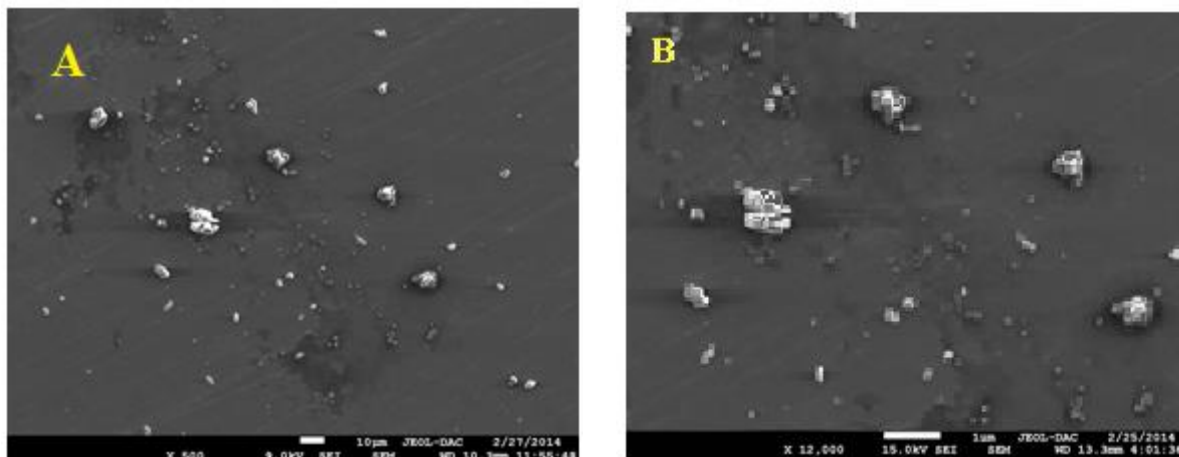


Figure IV.6. (A) et (B) images MEB à différents grossissements d'une électrode de l'ITO après électrodéposition du film de poly-[Cu(II)-L].

Ces particules sur la surface de l'électrode présentent une certaine homogénéité de forme et de taille. une caractérisation de la nature chimique de ces particules par une analyse EDX couplée au MEB.

La figure IV.7. donnée par l'EDX montre la composition de la surface, Les nanoparticules majoritaires sont le cobalt, l'oxygène et le carbone. On détecte également la présence de l'indium et l'étain, constituants principaux de l'électrode d'ITO.

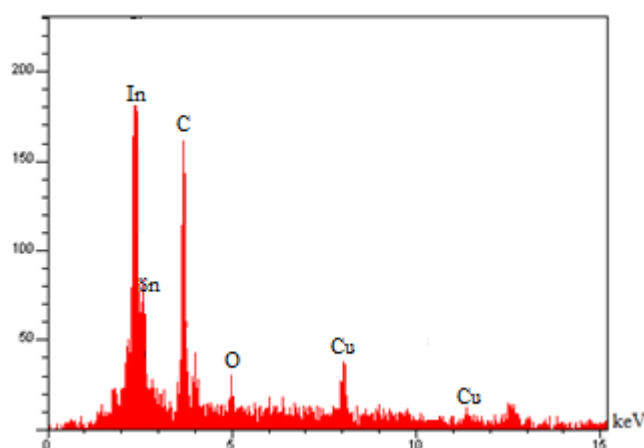


Figure IV.7. Spectre EDX d'un film de poly-[Cu(II)-L] électrodéposé sur une électrode d'oxyde d'indium-étain (ITO).

Ces électrodes modifiées (EMs) sont étudiées en électrocatalyse par la suite.

IV. 3.2.Complexe de cobalt Co(II)-L

IV. 3. 2.1.Electrodéposition sur une électrode de carbone vitreux

L'étude de Savéant et col. a révélé que les nanoparticules de cobalt obtenues par électrodéposition à partir d'un complexe possèdent une forte activité catalytique [14]. Qu'en est-il des dépôts obtenus avec notre complexe cobalt (chapitre III).

L'étude de ce complexe permettra de déterminer si un tel phénomène est généralisable au sein de cette famille de complexes et de rationaliser l'influence du cortège organique sur la nature du dépôt obtenu. Nous aurons ainsi une meilleure idée de comment moduler les ligands de la sphère de coordination du cobalt pour former des nanoparticules actives en catalyse de réduction des halogénures à un potentiel « raisonnable ».

L'électropolymérisation du complexe de Co (II)-L sur deux substrats différents, sur le carbone vitreux et une électrode transparente d'oxyde d'indium-étain.

Selon La polymérisation anodique du complexe de cobalt sur la surface d'une électrode de carbone vitreux fraîchement poli a été explorée par balayage successif de 0 V à 1,5 V puis à -1,8 V/ECS.

Cette figure représente les 10 premiers balayages consécutifs enregistrés, sans interruption, à 100 mV/s dans une solution de DMF contenant 2 mM du complexe de cobalt (II) et 0,10 M TBAP.

Pour le premier cycle , représenté par la courbe en pointillés sur la figure **IV.8(A)**, on voit deux pics anodiques à environ 1,0 et 1,4 V que l'on associe respectivement à l'oxydation du cobalt (II) en cobalt (III) et la polymérisation par oxydation du polymère pour produire un film sur la surface de l'électrode du carbone vitreux; ces caractéristiques semblent ressembler à celles décrites dans les études antérieures de la polymérisation anodique de nickel (II) salen sur une surface de carbone vitreux [15-17].

Pour la partie plus négative toujours pour ce premier cycle (courbe en pointillés), un épaulement cathodique à -1,2 V et un autre à -1,6 V sont observés; cependant ce qui est

intéressant et contrairement au comportement décrit précédemment [18] le film formée par anodisation du poly-[Co (III) salen], ne présente aucun pic cathodique lors du balayage retour de 1,5 à -0,5 V/ECS. On suggère donc que la réaction cathodique dans la région de potentiels de -1 vers -1,8 V est qu'il y a réduction de cobalt (III) en cobalt(II) lié au polymère, suivie par une réduction de cobalt (II) en cobalt (I) lié au polymère.

Au cours du balayage aller de -1,8 à -1,0 V, certaine réoxydation de cobalt (I) en cobalt (II) doit avoir lieu avant le début du deuxième cycle de balayage, il y'a très peu de changement dans l'apparence de la réponse électrochimique

Le balayage répété de 50 cycles entre un potentiel de -2,2 et -0,2V/ECS montre une augmentation continue de l'amplitude des pics d'oxydo-réduction, ce qui indique qu'un film était formé sur la surface de l'électrode de carbone vitreux (figure IV.8(B)).

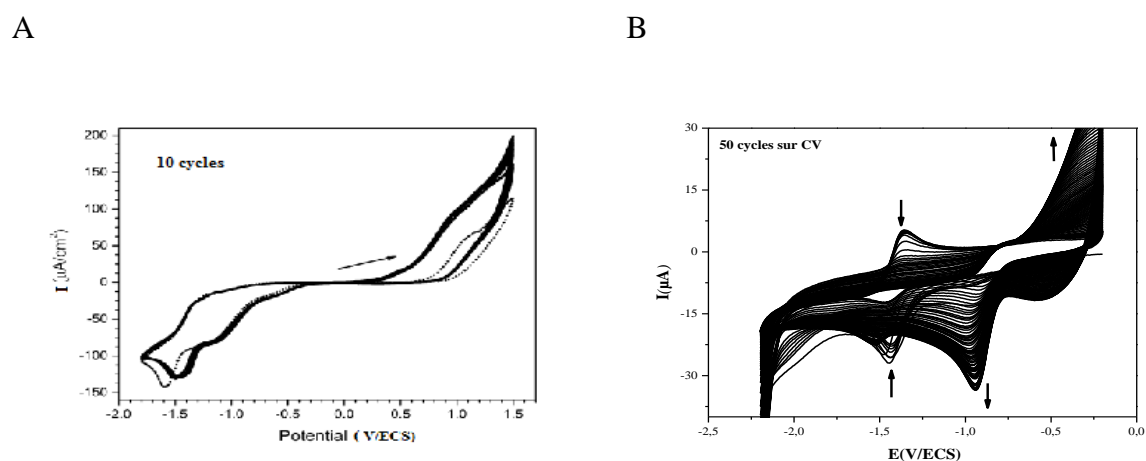


Figure. IV.8 .Electropolymérisation du monomère de Co(II)-L par balayage répétitif, sur électrode de carbone vitreux de diamètre 3mm, dans une solution de DMF contenant $10^{-1}M$ en TBAP et $2.10^{-3}M$ de Co(II)-L
(A:10cycles, B:50 cycles)

On constate aussi que l'amplitude du pic de réduction associées au couple Co(III)/Co(II) évolue avec le nombre de cycles comme il est montré dans la figureIV.10.

Par contre les pics rédox correspondants au système Co(II)/Co(I) diminuent rapidement.

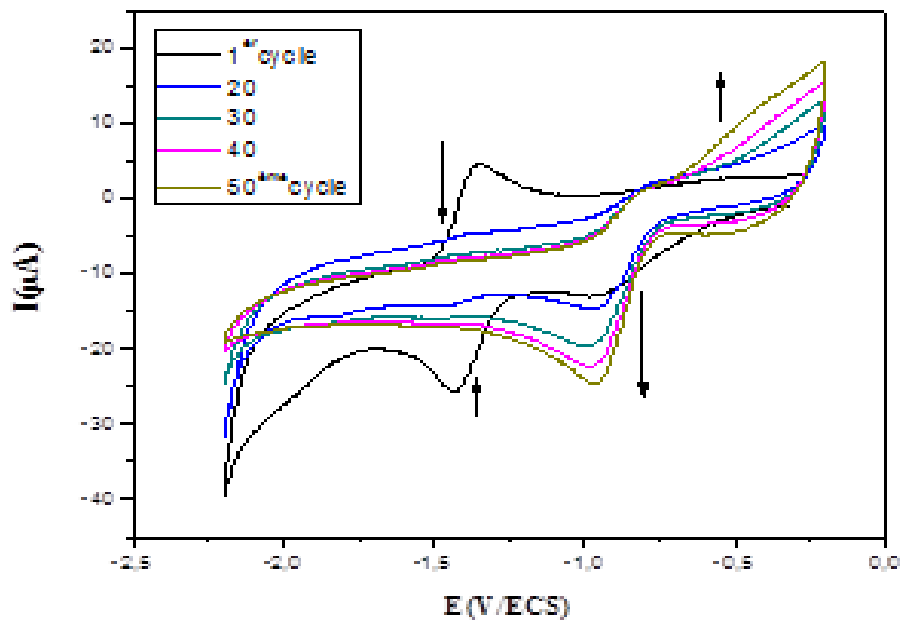


Figure IV.9. Evolution de l'intensité du courant des pics en fonction du nombre de cycles.

La croissance du courant cathodique du couple rédox Co (III)/Co (II) avec l'augmentation du nombre de cycles est observée dans la figure **IV.10**.

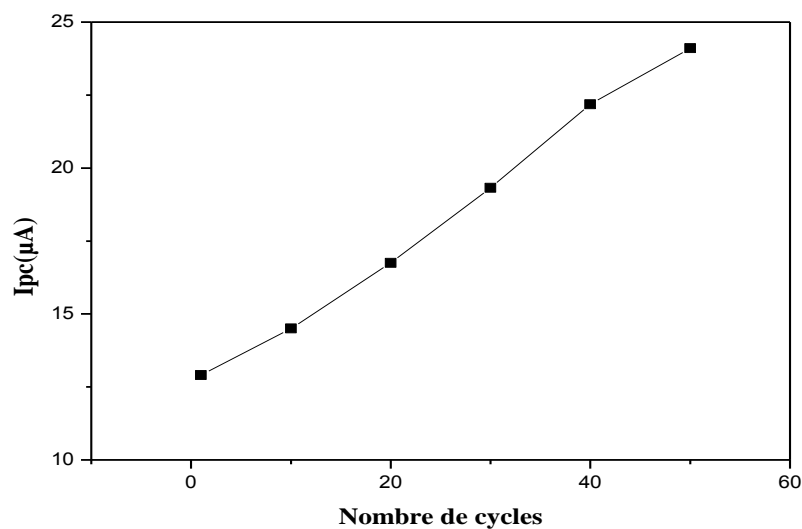


Figure IV.10. Courbe de variation de l'intensité de courant du pic anodique de Co(II)-L en fonction de nombre de cycles

Pour tester la stabilité du film de poly-[Co(II)-L] qui a été électrodéposé sur la surface de l'électrode de carbone vitreux, ce dernier a été abondamment rincé avec de l'eau bidistillée, et le diméthylformamide ensuite transféré dans un électrolyte exempt de monomère.

La modification de la surface de l'électrode par le film de poly-[Co(II)-L] est confirmé par la réponse électrochimique de l'électrode représenté par la figure **IV.11** donnée ci-après.

Ce film de poly-[Co(II)-L] sur carbone vitreux présentent une réponse voltampérométrique typique d'un couple redox Co(II)/Co(I) immobilisé sur la surface de l'électrode.

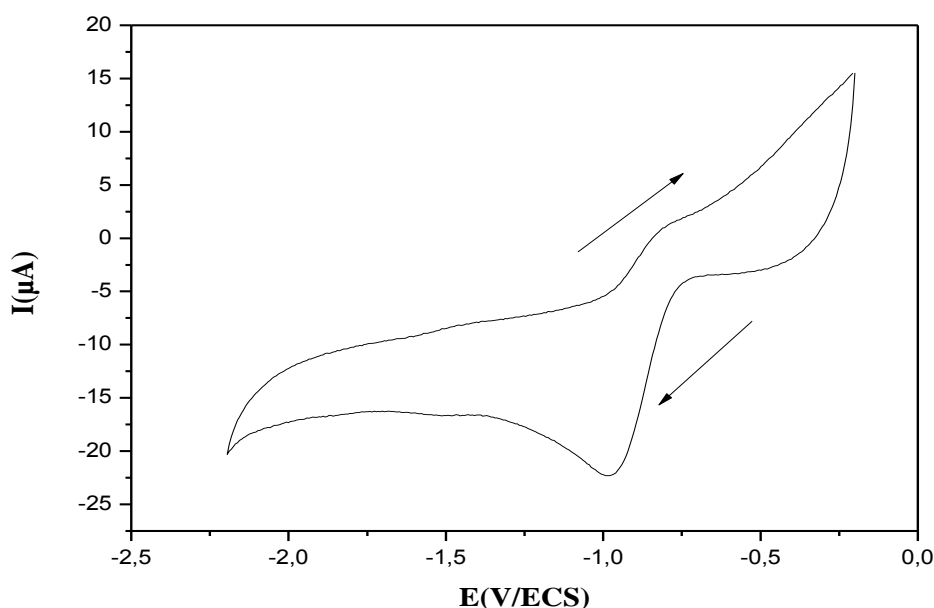


Figure IV.11. Courbe de Voltampérogramme cyclique d'électrode modifiée par un film de poly-[Co(II)-L] (50 cycles), transférée dans une solution exempt de monomère contenant le DMF et 10^{-1} M en TBAP.

IV. 3. 2.2. Electrodéposition sur une électrode de l'ITO

De même, le film de poly-[Co(II)-L] a été électrodéposé sur une électrode d'oxyde d'étain indium (ITO). La croissance du film poly-[Co (II) -L] sur l'électrode de l'ITO a été réalisé et mise en évidence par l'augmentation des courants anodiques et cathodiques (I_{pa} , I_{pc}) du couple rédox.

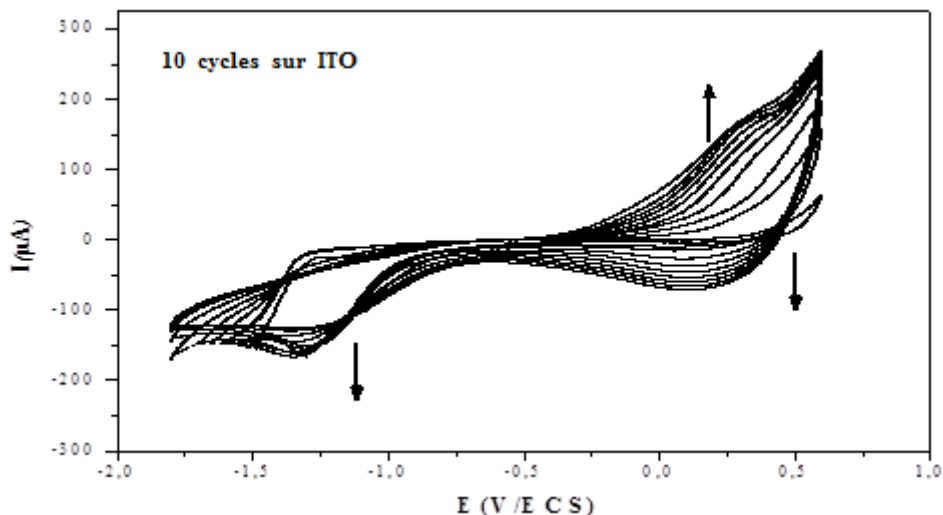


Figure IV.12. Electropolymérisation du monomère de Co(II)-L par balayage répétitif de 10 cycles entre 1,0 et -1,6 V/ECS, sur électrode d'ITO, dans une solution de DMF contenant $10^{-1}M$ en TBAP et $2 \cdot 10^{-3}M$ de Co(II)-L sous atmosphère d'azote

IV. 3. 2.3. Analyse par microscopie électronique à balayage(MEB)

La Figure IV.13 présente les images obtenues par microscopie électronique à balayage de l'électrode de l'ITO modifiée par un film de poly-[Co(II)-L].

Sur les images obtenues par MEB avec ce nouveau complexe, on observe également la présence d'un dépôt sur la surface; l'image de la Figure IV.13(D) enregistrée à de plus forts grossissements met en évidence une morphologie différente.

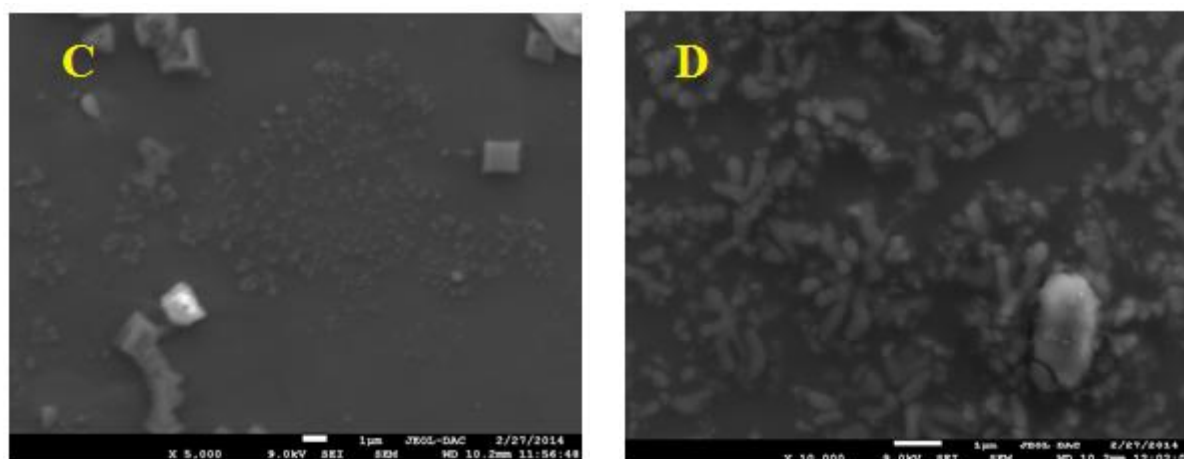


Figure IV.13 . (C) et (D) images MEB à différents grossissements d'une électrode de l'ITO après électrodéposition du film de poly-[Co(II)-L].

L'analyse EDX présentée sur la Figure IV.14 nous montre la présence de l'indium et l'étain qui sont les composants majoritaire de notre électrode d'ITO ainsi que le cobalt, le carbone et l'oxygène.

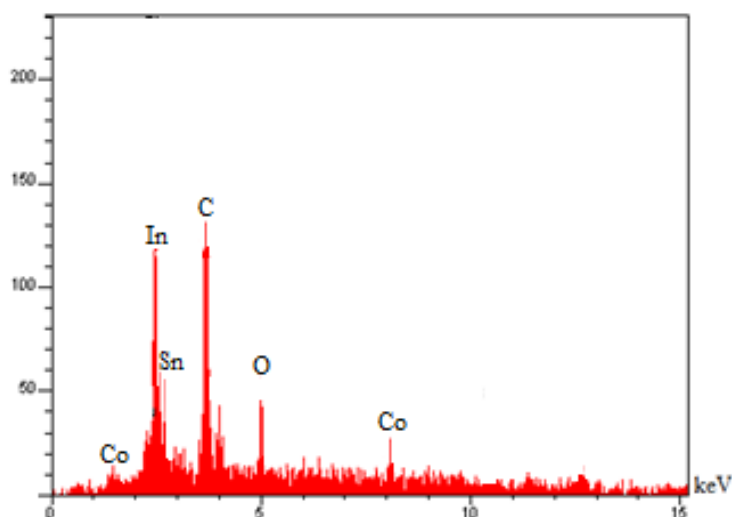


Figure IV.14. Spectre EDX d'un film de poly-[Co(II)-L] électrodéposé sur une électrode d'oxyde d'indium-étain (ITO).

IV. 3.3 Complexe de manganèse Mn(III)Cl-L

IV. 3. 3.1. Electrodéposition sur une électrode de carbone vitreux

Les complexes salen avec des métaux de transition variés ont déjà été testés dans des polymérisations électrochimiques avec succès [19,20]. Un polymère généré à partir des complexes salen de manganèse a été montré comme catalyseur efficace et extrêmement stable [21]. Pour cela, il a donc été choisi comme monomère pour tester la polymérisation électrochimique.

L'analyse de la polymérisation électrochimique du complexe Mn(III)Cl-L par voltampérométrie cyclique a été effectuée dans les mêmes conditions qu'au complexe précédent avec une concentration du complexe de manganèse de 1mM.

La figure **IV.15** présente un balayage successif de 50 cycles, les vagues d'oxydation et de réduction croissent progressivement à chaque balayage.

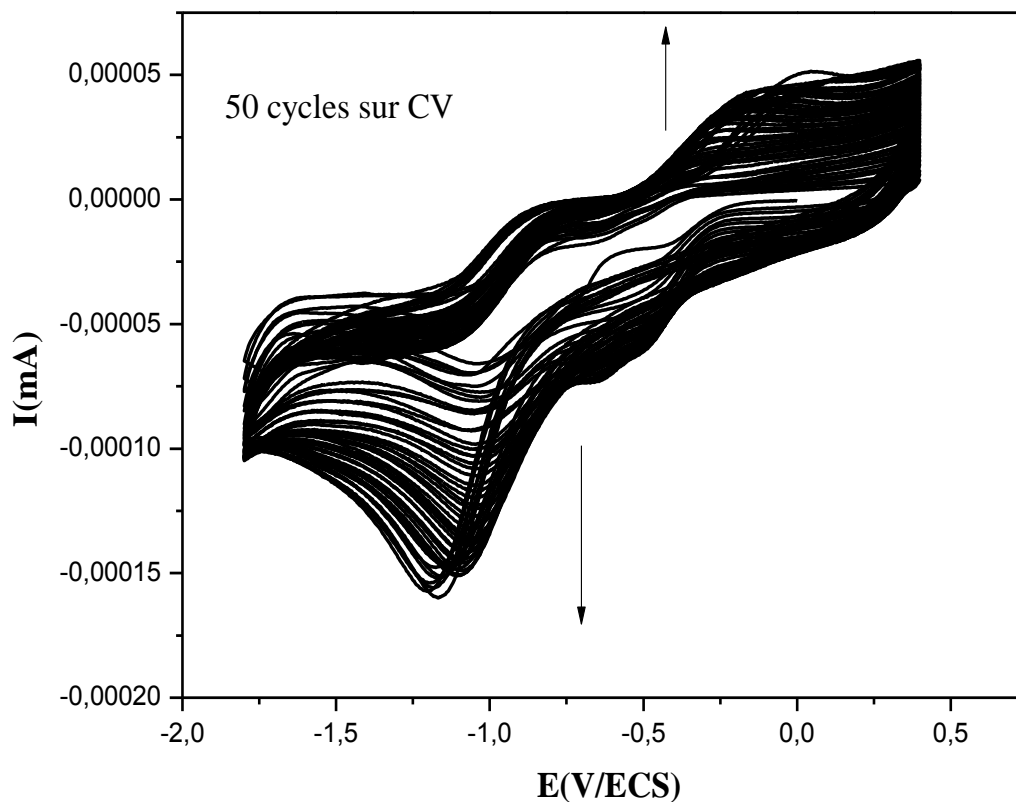


Figure IV.15. *Electropolymérisation de Mn(III)Cl-L par balayage répétitif de 50 cycles, sur électrode de carbone vitreux de diamètre 3mm, dans une solution de DMF contenant $10^{-1}M$ en TBAP et $10^{-3}M$ du monomère sous atmosphère d'azote.*

Ceci est caractéristique de la croissance du polymère conducteur à la surface de l'électrode de carbone vitreux, ainsi le poly-[Mn(III)Cl-L] est formé et l'évolution de l'intensité du courant des pics en fonction du nombre de cycles est illustré dans la figure **VI.16** suivante.

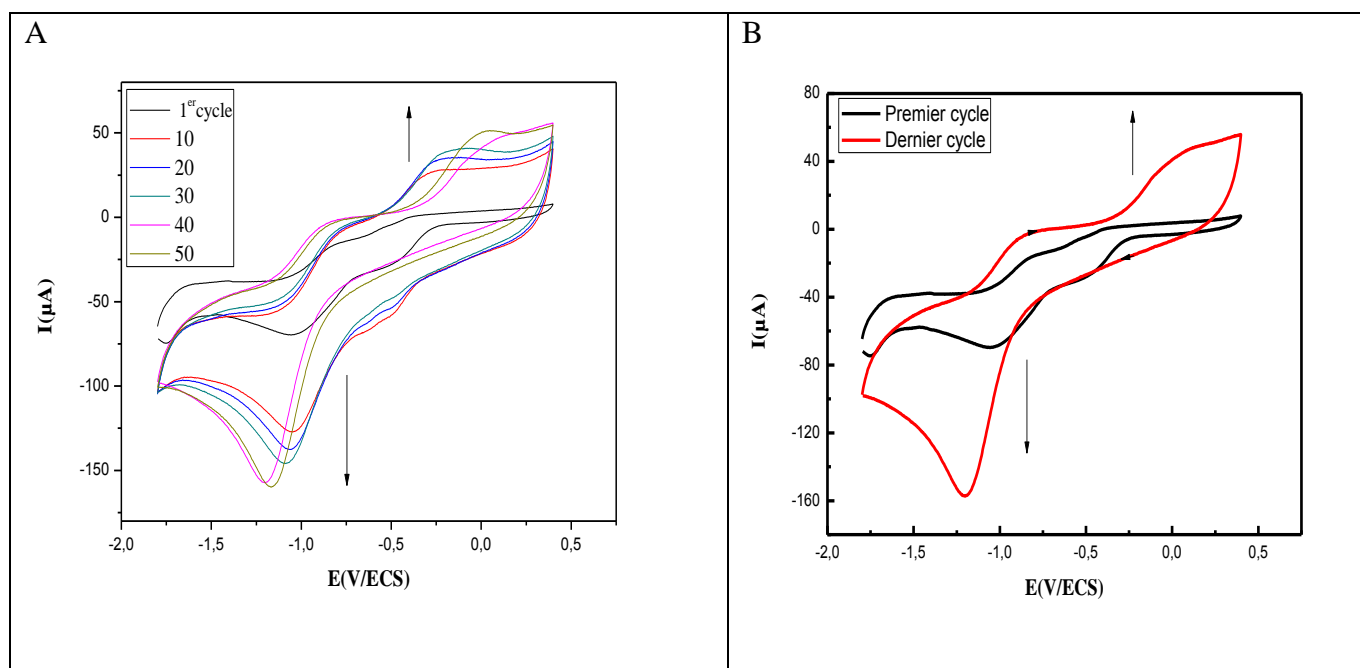


Figure IV.16. *l'augmentation de l'intensité des courants de Mn(III)Cl-L avec le nombre de cycles.*

La croissance du courant cathodique du couple rédox Mn (III)/Mn (II) en fonction du nombre de cycles est donné par la figure IV.17.

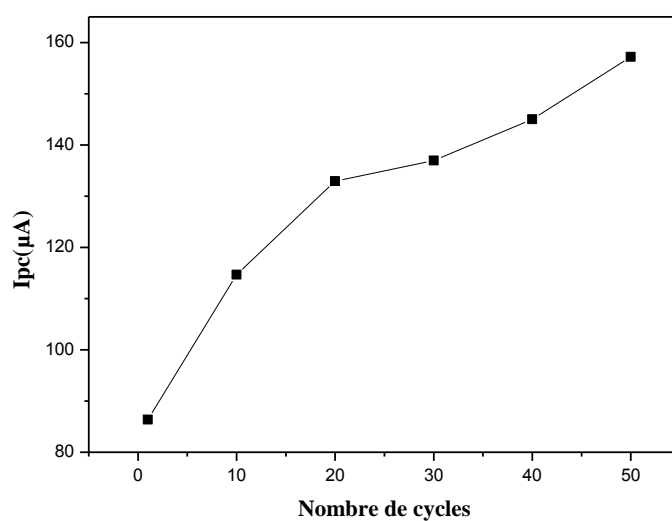


Figure IV.17. *Courbe de variation de l'intensité du courant cathodique du couple rédox Mn(III)/Mn(II) en fonction du nombre de cycles.*

Pour tester la stabilité du film de poly- [Mn(III)Cl-L] qui a été électrodéposé sur la surface de l'électrode de carbone vitreux, ce dernier a été abondamment rincé avec de l'eau bi-distillée, et le diméthylformamide ensuite transféré dans un électrolyte exempt de monomère.

La modification de la surface de l'électrode par le film de poly- [Mn(III)Cl-L] est confirmé par la réponse électrochimique de l'électrode représenté par la figure VI.18 donnée ci-après.

Ce film de poly-[Mn(III)Cl-L] sur carbone vitreux présentent une réponse voltamétrique typique d'un couple redox Mn(III)/Mn(II) immobilisé sur la surface de l'électrode.

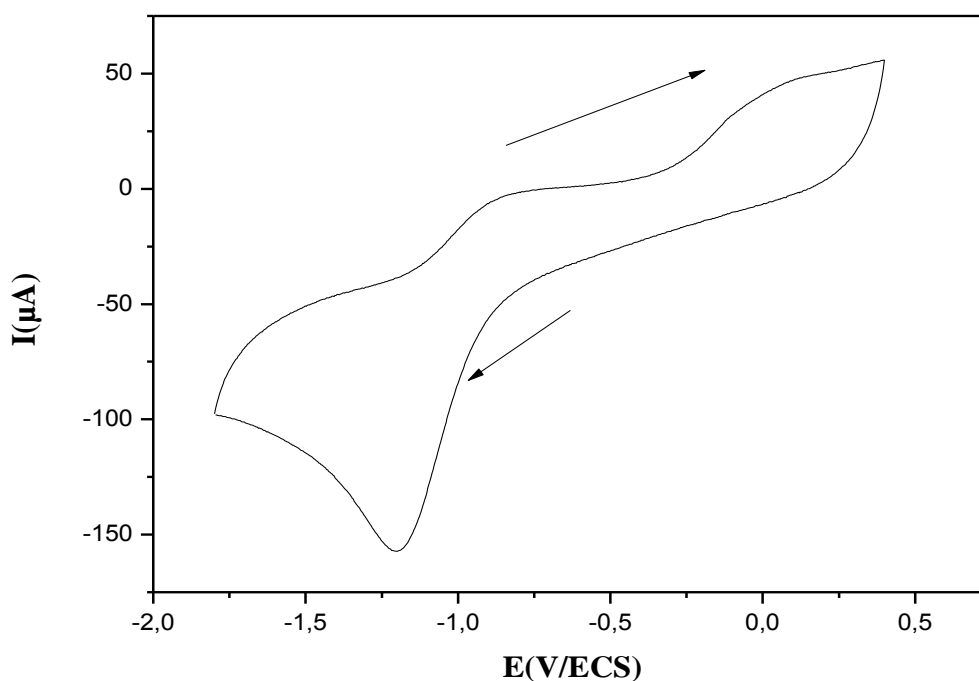


Figure VI.18. Courbe de voltampérogramme cyclique d'électrode modifiée de Mn(III)Cl-L (50 cycles), transférée dans une solution exempte de monomère contenant le DMF et $10^{-1}M$ en TBAP.

Concernant l'électrodéposition du polymère de manganèse sur l'ITO n'était pas assez stable comme dans le cas des deux premiers complexes.

IV.4. Applications des complexes de base de Schiff en électrocatalyse

IV.4.1. Complexe de cuivre Cu(II)-L

• Réduction du bromo-acétate d'éthyle (BrAEt) en hétérogène

La figure .IV.19 représente le voltammogramme cyclique d'une électrode de carbone vitreux modifiée par un film de poly-[Cu(II)-L] dans une solution de DMF contenant 10^{-1} M TBAP exempt de monomère, sous atmosphère d'azote avec une vitesse de balayage $v=100\text{mV/s}$, avec quatre autres voltammogrammes dont on a ajouté différentes concentrations de l'halogénure d'alkyle le BrAEt.

Dès l'ajout de 2mM du BrAEt, une diminution importante de l'intensité du courant d'oxydation anodique du système rédox Cu(II)/Cu(I) au potentiel $E_{pa}=-0,76\text{V/ECS}$ est observée accompagné d'une augmentation de l'intensité du courant de réduction cathodique de Cu(II) en Cu(I) au potentiel $E_{pc}=-0,85\text{V/ECS}$ avec un décalage vers un potentiel plus négatif $E_{pc}=-0,92$.

En continuant d'ajouter l'halogénure jusqu'à 10mM, une disparition complète du pic anodique et une croissance remarquable de l'intensité de courant I_{pca} sont observées sans aucun changement de potentiel.

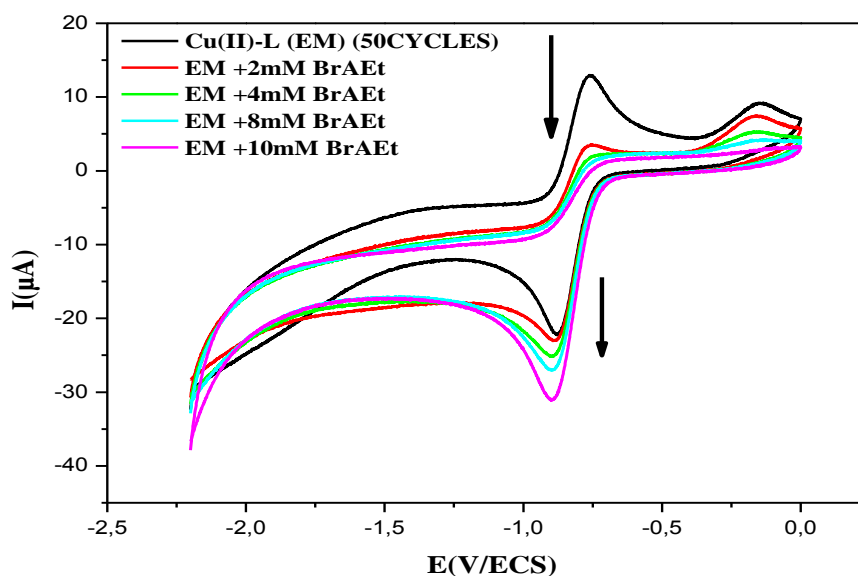


Figure .IV.19. Voltammogrammes Cycliques sur électrode de carbone vitreux modifiée par un film de poly-[Cu(II)-L] dans une solution de DMF+0,1M TBAP, sous atmosphère d'azote avec une vitesse de balayage $v=100\text{mV/s}$ en absence et en présence du bromo-acétate d'éthyle.

IV.4.2. Complexe de cobalt Co(II)-L

IV.4.2. 1. Réduction des halogénures d'alkyles

- *Réduction du bromocyclopentane en homogène*

La figure. **IV.20.** illustre l'enregistrement de trois voltammogrammes cycliques dont le potentiel est compris entre -1,00 et -2,00 V/ECS.

La courbe(A) représente le voltammogrammes cycliques de la réduction de 2mM du complexe de Co(II)-L sur une électrode de carbone vitreux dans une solution de DMF contenant 0,1M en TBAP.

La courbe (B) a été enregistrée après l'ajout de 1,5mg du bromocyclopentane, et la troisième, courbe (C) après l'ajout de 3 mg du même halogénure dans un milieu saturé d'azote.

La comparaison entre la courbe A (Courbe obtenue en absence du bromocyclopentane) avec les courbes B, révèle que le pic cathodique concernant la réduction du complexe Co(II)-L en Co(I)-L a subi une diminution du courant avec un petit déplacement de potentiel de -1,44 à -1,40V/ECS.

Par contre la disparition complète du pic anodique de la réoxydation du complexe de cobalt (I) en cobalt(II) a été remarqué accompagnée de l'apparition d'un grand pic cathodique irréversible à un potentiel plus négatif (-1,88 V/ECS), ce qui est attribuable à l'interaction entre le complexe de Co(I)-L électrogénéré et le bromocyclopentane.

Selon la courbe C de la figure **IV.20**, l'augmentation de la concentration de bromocyclopentane à 3 mg a provoqué une augmentation du courant pour le pic situé à -1,88 V/ECS, avec une diminution du pic de réduction situé au potentiel -1,40V/ECS.

Ces observations imitent ceux rapportés dans les travaux antérieurs traitant la réduction des iodoéthane avec des catalyseurs tels que le cobalt (I)-salen [22].

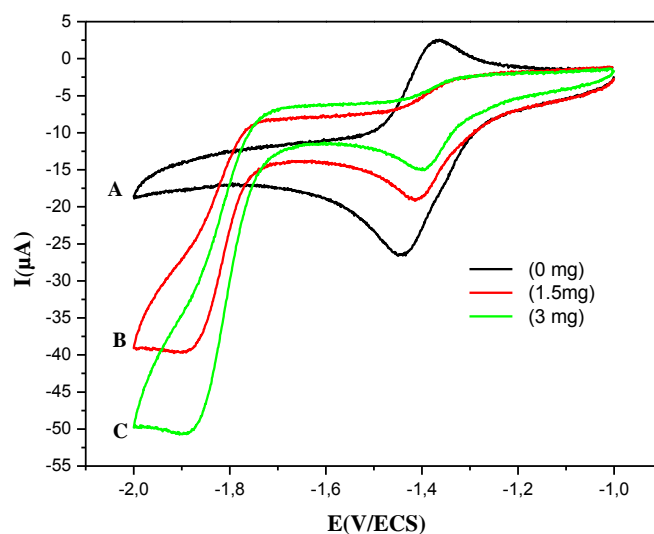


Figure.IV.20. Voltammogrammes cycliques enregistrées à 100 mV/s dans une solution de 2 mM du complexe cobalt (II)-base de Schiff sur une électrode de carbone vitreux (diamètre=3mm) dans le DMF, sous atmosphère d'azotes contenant 0,10 M de TBAP avec différentes concentrations de bromocyclopentane: (A) absence du bromocyclopentane; (B) 1,5mg et (C) 3 mg avec des balayages de potentiel entre -1V et -2V/ECS.

• Réduction du bromocyclopentane en hétérogène

D'après la figure IV.21, on observe une augmentation de l'intensité des pics de courant de réduction avec l'ajout des quantités de l'halogénure d'alkyle sans aucun changement de potentiel, ainsi que la disparition complète du pic anodique de la réoxydation du cobalt(I) en cobalt(II) situé à -1,4V/ECS.

Ces résultats suggèrent que l'ion métallique catalyse le transfert électronique entre le bromocyclopentane et électrode modifiée indiquant qu'une bonne communication électronique a été réalisée entre les ions métalliques incorporés au cœur du film de poly-[Co(II)-L] et le bromocyclopentane.

Ainsi, nous pouvons dire que l'effet catalytique causé par le film de poly-[Co(II)-L] joue un rôle important dans l'amélioration de l'activité catalytique du cobalt vis-à-vis la réduction des halogénures [23,24].

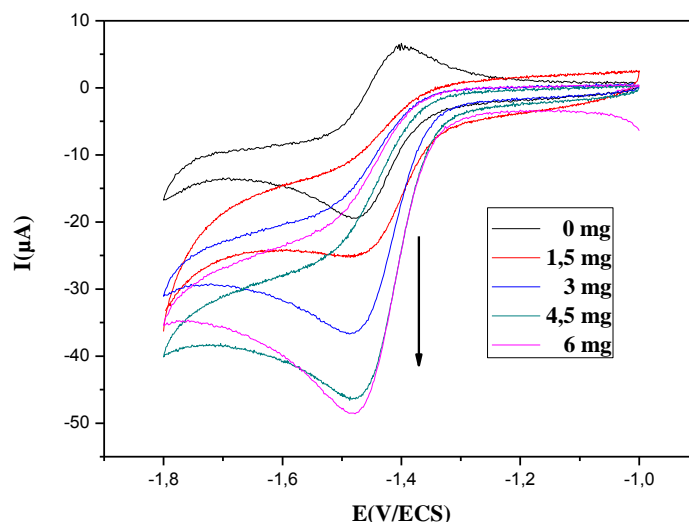


Figure IV.21. Voltammogrammes cycliques sur électrode de carbone vitreux modifiée par un film de poly-[Co(II)-L] dans le DMF, sous atmosphère d'azotes contenant 0,10 M de TBAP avec différentes concentrations de cyclopentane: (A) absence du cyclopentane; (B) 1,5 mg ; (C) 3 mg ;(D) 4,5mg et (E) 6mg.

Avec des balayages de potentiel de -1V à -1,8V/ECS.

- **Réduction de 2,3-dibromo-3-phenyl propanoate d'éthyl (DiBrPPE) en homogène**

Une étude plus détaillé du comportement électrocatalytique de 2,0 mM de Co (II)-L en présence de diverses concentrations du 2,3-dibromo-3-phenyl propanoate d'éthyl a été accompli avec l'ensemble des voltammogrammes cycliques enregistrées à 100 mV/s de la figure.IV.22.

La courbe (A) illustre le couple d'oxydoréduction réversible de 2,0 mM du complexe de Co (II)-L aux potentiels situé à $E_{pc} = -1,40$ V et à $E_{pa} = -0,79$ V/ECS. La courbe B représente le comportement d'une solution contenant 2,0 mM de Co (II)-L et 2,0 mM de DiBrPPE.

Ce voltammogramme présente un près pic à -1,26 V suivi par la réduction de l'électron de cobalt (II)-L à Co (I)-L avec une diminution importante de l'intensité du courant du pic anodique.

Les courbes C-F, obtenue pour des solutions contenant 2mM de cobalt(II)-L avec 4; 6; 10 et 12 mM de DiBrPPE respectivement, montrent que le courant cathodiques pour les près pics augmente, et les pointes des potentiels se déplacent vers des potentiels plus négatifs avec la concentration du substrat.

Ainsi le cobalt(I)-L se trouvant dans la couche de diffusion est consommé par le substrat catalyse la réduction de l'halogénure, des études similaires ont été réalisées sur le nickel(I)-salen qui a montré à son tour un effet catalytique vis-à-vis d'autres halogénures [25]

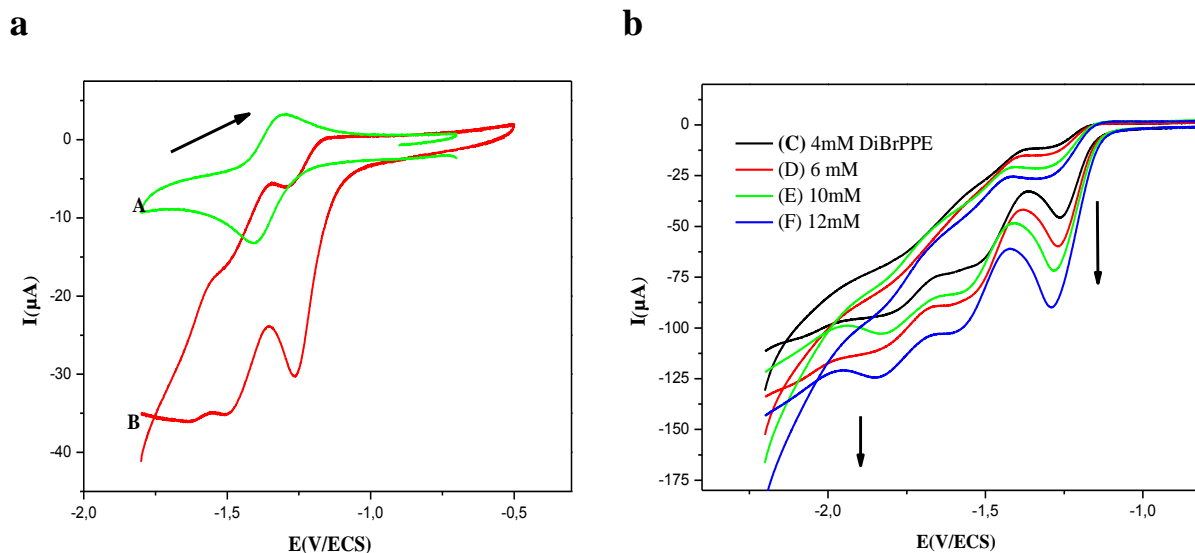


Figure.IV.22. Voltampérométries cycliques enregistrées sur une électrode de carbone vitreux dans une solution de DMF contenant 0,1M TBAP avec une vitesse de balayage de $v=100\text{mV/s}$: (a): (A): 2mM de Co(II)-L, (B): 2mM Co(II)-L + 2mM (DiBrPPE) ; (b) Co(II)-L avec différentes concentrations de (DiBrPPE).

- **Réduction du bromo-acétate d'éthyl (BrAEt) en homogène**

Comme tous les autres halogénures précédents, le complexe de cobalt Co(II)-L présente un effet catalytique en homogène vis-à-vis de l'halogène BrAEt. Les voltamogrammes enregistrés entre 0,0 et $-2,2\text{V/ECS}$ sur carbone vitreux en milieu organique contenant 10^{-3}M du complexe de Co (II)-L dissout dans du DMF et 0,1 M de TBAP avec une vitesse de balayage $v=100\text{mV/s}$ illustrés par la figure. IV.23 en absence et en présence du bromo-acétate d'éthyle montrent l'évolution de l'intensité du courant de réduction cathodique du couple Co(II)/Co(I) avec l'augmentation de la concentration de l'halogénure. On observe aussi un déplacement des potentiels des pics cathodiques vers des potentiels plus négatifs. Concernant le côté anodique, la disparition totale du pic de réoxydation de Co(I) en Co(II) dès l'ajout de 2mM de BrAEt.

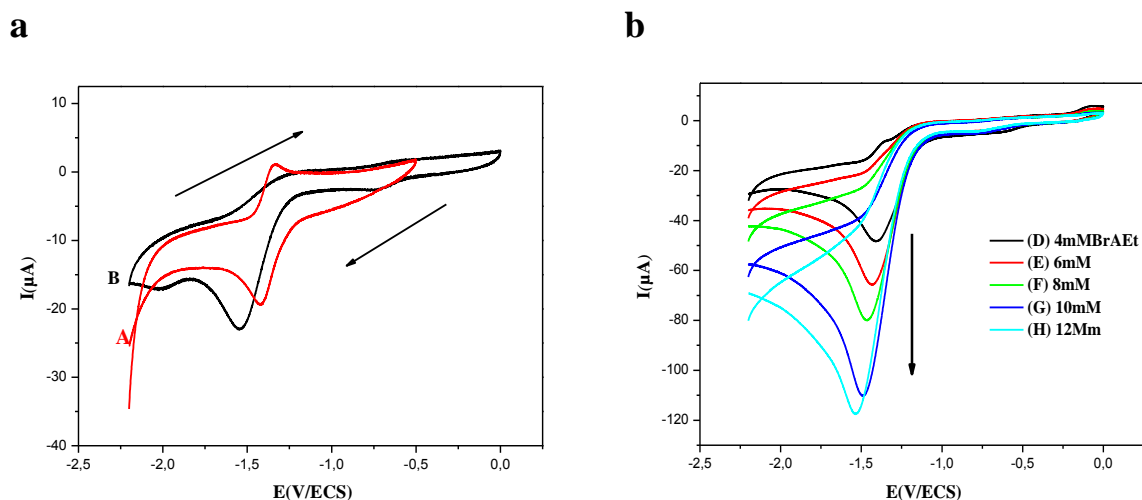


Figure.IV.23. Voltampérogrammes cycliques enregistrés sur une électrode de carbone vitreux dans une solution de DMF contenant 0.1M TBAP avec un vitesse de balayage de $v=100\text{mV/s}$: (a): (A): 2mM de Co(II)-L, (B): 2mM Co(II)-L + 2mM (DiBrPPE); (b): (D), (E), (F), (G)et(H): 2mM Co(II)-L + différentes concentration de (DiBrPPE).

• Réduction du 1-iododécane en homogène

Le complexe de Co(II)-L (1,25mM) a été réduit à la surface d'une électrode de carbone vitreux fraîchement polie en présence de 2,00 mM du 1-iododécane dans le DMF contenant 0,1 M en TBAP. La réponse électrochimique est donnée par le voltamogramme cyclique représenté par la courbe B de la figure.IV.24. qui a été enregistré.

La comparaison de la courbe A (Courbe obtenue en absence du 1-iododécane) avec la courbe B, révèle que le pic cathodique pour la réduction du complexe Co(II)-L n'a subi aucune augmentation de courant sauf un petit déplacement de potentiel de -1,39 à -1,30 V/ECS, ce qui est attribuable à l'interaction entre le complexe de Co(I)-L électrogénéré et le 1-iododécane pour donner les espèces decylcobalt (III) [26].

Après l'ajout de 2mM de 1-iododécane à la solution de DMF contenant 1,25 mM du complexe de Co(II)-L et 0,1M en TBAP, on a remarqué que le pic anodique pour réoxydation du complexe de cobalt (I) disparaît et un grand pic irréversible, dû à la réduction intermédiaire du decylcobalt (III) est observée à un potentiel plus négatif (- 1,81 V/ECS).

Comme il est illustré sur la courbe C de la figure. **IV.24**, l'augmentation de la concentration de 1-iododécane à 5,00 mM a provoqué une augmentation du courant pour le pic situé à -1,81 V/ECS, sans aucun changement concernant le pic de réduction situé au potentiel -1,30V/ECS.

ces observations imitent ceux rapportés dans les travaux antérieurs traitant la réduction des iodoéthane avec des catalyseurs tel que le cobalt (I)-salen [27].

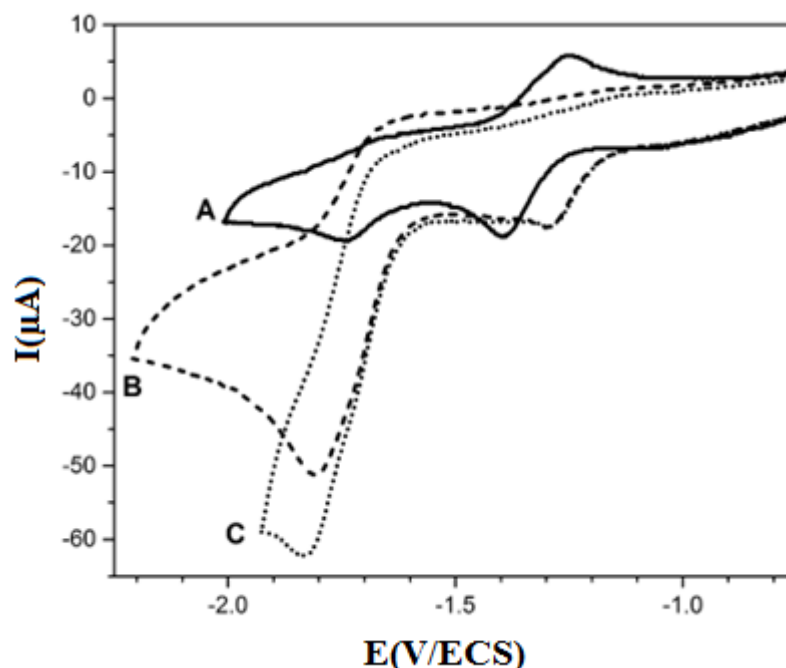


Figure. IV. 24 . Voltammogrammes cycliques enregistrées à 100 mV/s dans une solution de 1,25 mM du complexe cobalt (II)-base de Schiff sur une électrode de carbone vitreux (diamètre =3mm) dans le DMF exempt d'oxygène contenant 0,10 M de TBAP avec des concentrations de 1-iododécane: (A) absence du 1-iododécane; (B) 2,00 mM du 1-iododécane et (C) 5,00 mM du 1-iododécane

IV.4.2. 2.Réduction de O₂ et de H₂O₂

• Comportement électrochimique de Co (II)-L en présence de l'oxygène

Le comportement électrochimique de Co (II) -L dans le DMF en l'absence (a) et en présence d'oxygène moléculaire (b) est représentée sur la figure. **IV.25**.

Comme on le voit sur une plage de potentiel de 0,2 à -1,6 V/ECS, la voltamétrie cyclique d'une solution de DMF contenant 0,1mM en TBAP et le complexe de cobalt sous atmosphère d'oxygène moléculaire saturé O₂, montre un seul pic de réduction et un pic d'oxydation correspondant.

L'aptitude des complexes de cobalt (II) pour lier le dioxygène moléculaire est connue depuis assez longtemps [28]. Il semble que le produit d'addition formé en présence de O₂ est non électroactif au potentiel négatif (courbe b de la figure. IV.25) et aucun pic n'est apparu avec le cobalt (II)/cobalt (I) aux environs de -1,4 V.

On se basant sur les résultats ci-dessus, on peut conclure que le couple redox observée sur une plage de potentiel de 0,2 à -1,6 V/ECS est attribué à la réaction d'oxydo-réduction de l'oxygène moléculaire.

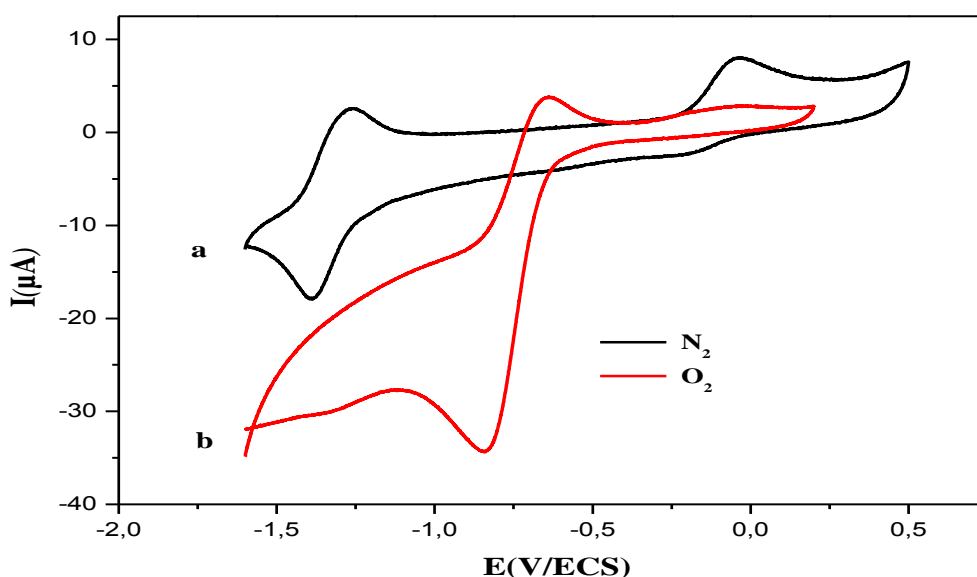


Figure.IV.25. Voltammogrammes cycliques enregistrés sur une électrode de CV dans une solution de DMF contenant 2,0 mM de Co(II)-L ; 0,1 M de TBAP (a) en l'absence et (b) en présence de l'oxygène avec une vitesse de balayage $v=100\text{mV/s}$.

- **Comportement électrochimique de Co(II)-L en présence du peroxyde d'hydrogène.**

La figure IV.26. présente les voltammogrammes enregistrés dans une solutions de DMF contenant 10⁻¹M TBAP et 2mM de Co(II)-L (a) en absence et (b) en présence de 1 mM de H₂O₂ respectivement.

Il est à noter que le courant amélioré représenté par les deux voltammogrammes cycliques de Co(II)-L lors de l'addition de H₂O₂ est supérieur à celui mesuré sous atmosphère d'azote.

Cela prouve que le complexe Co(II)-L(Co-salen) a un effet électrocatalytique vis-à-vis la réduction de H_2O_2 , des résultats similaires en électrocatalyse en hétérogène avec un complexe de Co(salen) ont été obtenues par Jing Lu [29].

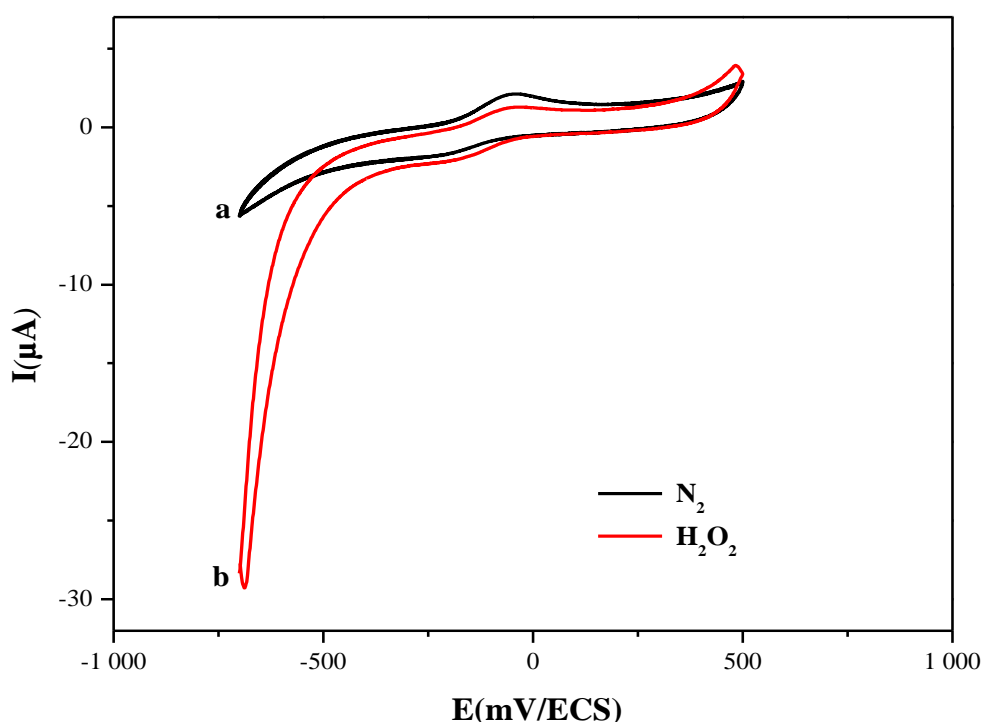


Figure.IV.26. Voltammogrammes cycliques enregistrés sur une électrode de CV dans une solution de DMF contenant 2 mM de Co (II)-L ; 0,1 M de TBAP (a) en l'absence et (b) en présence de H_2O_2 avec une vitesse de balayage $v=100mV/s$.

IV.4.3. Complexe de manganèse Mn(III)Cl-L

La synthèse du complexe de manganèse utilisé dans cette étude a été décrite dans le chapitre II

Afin de mener une analyse électrocatalytique optimale, nous avons opéré comme suit :

1. Etude par voltampérométrie cyclique du complexe de manganèse sous atmosphère d'azote et sous atmosphère d'oxygène, afin de mettre en évidence sa réactivité électrochimique avec l'oxygène moléculaire.

2. Etude de l'effet de la base axiale, le 2-méthylimidazole (2-Me.Im) sur le comportement électrochimique du complexe.

3. Etude du comportement électrochimique en présence de l'anhydride benzoïque

Généralement l'interaction des métaux de transition avec les molécules d'oxygène moléculaire conduit à la formation des espèces oxydantes telles que les espèces peroxydases ou les espèces métal-oxo.

Malheureusement notre complexe n'a montré aucun effet que ça soit avec l'atmosphère d'oxygène moléculaire ou avec l'ajout de 2-imidazole comme il est montré dans la figure IV.27.

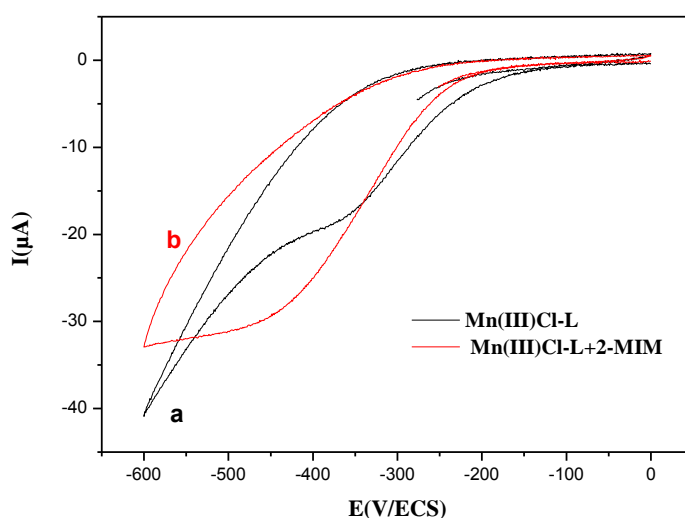


Figure.IV.27. Voltammogrammes cycliques enregistrés sur une électrode de CV dans une solution de DMF contenant 1 mM de Mn(III)Cl-L ; 0,1 M de TBAP (a) en absence et (b) en présence de 2-MIM avec une vitesse de balayage $v=100\text{mV/s}$ sous atmosphère d'azote.

IV.5. Conclusion

Comme conclusion pour ce chapitre on note :

- Dans la première partie nous avons essayé de trouver les conditions optimales pour l'électropolymérisation des trois nouveaux complexes et d'étudier l'évolution des films formés sur deux électrodes: l'une en carbone vitreux et l'autre en ITO.
- La deuxième partie est réservée à l'application de ces complexes à la réduction électrocatalytique.
- Le premier complexe de cuivre Cu(II)-L possède un effet électroréducteur vis-à-vis l'halogénure bromocyclopentane en hétérogène.
- Le deuxième complexe de cobalt Co(II)-L qui a montré un pouvoir électroréducteur en catalyse homogène et hétérogène pour différents halogénures ainsi que pour le peroxyde d'hydrogène.
- En ce qui concerne le cas du complexe de manganèse, comme on le sait tous l'aptitude des complexes de manganèse (III) pour lier le dioxygène moléculaire est connue depuis assez longtemps. Il semble que le produit d'addition formé en présence de O₂ est non électroactif à notre potentiel négatif.
- Son comportement électrochimique en présence de la base axiale 2-méthylimidazole n'a pas montré un effet significatif. Ceci est dû probablement à l'existence des groupements aniline présente dans le complexe de manganèse.

Références bibliographiques

- [] L. R. Faulkner, *Chem. Inorg. News*, 62 (1984) 28.
- [2] R. W. Murry, *J. Electroanal. Chem.*, 13 (1984).
- [3] R. F. Lane, A. T. Hubbard, *J. Phys. Chem.* 77 (1973) 1401.
- [4] L. L. Miller, R. F. Watkins, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 3549.
- [5] P. R. Moses, L. Wier, R. W. Murry, *Anal. Chem.* 47 (1975) 1982.
- [6] P. J. Burt, G. J. Leigh, C. J. Pickett, *J. Am. Chem. Soc.* (1976) 940.
- [7] P. J. Burt, G. J. Leigh, C. J. Pickett, *J. Am. Chem. Soc.* (1976) 940.
- [8] A. Zouaoui, thèse de magister, Université Ferhat ABBAS Sétif-1, (1991).
- [9] K. Mesfar, B. Carre, J. Devynck, F. Bedioui. *Electrochimica Acta*, 40, (1995), 253-254
- [10] C. Degrand, L. L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 5728.
- [1] A. Mertz, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 3222.
- [2] M. Kaneto, D. Workle, Springer Verlag Berlin, 84 (1988) 141
- [3] Darius. Matoga. Janusz Szklarzewicz Ryszard Grybo. Katarzyna Kurpiewska, Wojciech Nitek |*Inorg. Chem.* 50 (2011) 3501–3510
- [4] Anxolabéhère-Mallart, E. Costentin, C. Fournier, M. Nowak, S. Robert, M.Savéant, J.-M. *J. Am. Chem. Soc.* 134(2012) 6104.
- [5] F. Bedioui, E. Labbe, S. Gutierrez-Granados, J. Devynck, *J. Electroanal. Chem.* 301 (1991) 267.
- [6] C.E. Dahm, D.G. Peters, *Anal. Chem.* 66 (1994) 3117.
- [7] C.E. Dahm, D.G. Peters, J. Simonet, *J. Electroanal. Chem.* 410 (1996) 163.
- [8] Didem Deletioğlu, Süleyman Yalçinkaya, Cahit Demetgül, Mahir Timur, Selahattin Serin *Materials Chemistry and Physics*, 128, (2011)500-506
- [9] Yujie Sun. J. P. B., Nicholas A. Piro, Ming Lee Tang, Jeffrey R. Long, Chang, a. C. J. *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 9212
- [20] M. R. Bermejo, A. Castineiras, G. Monteagudo, M. Rey, A. Sousa, M. Watkinson, C. A. McAlife, R. G. Pritchard and R. L. Beddoes, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1996).2936
- [2] Jaramillo.T. F., Jorgensen.K. P., Bonde. J., Nielsen. J. H., Horch. S., Chorkendorff. I. *Science* (2007) 317, 100.
- [22] K.S. Alleman, D.G. Peters, *J. Electroanal. Chem.* 451 (1998) 121.

- [23] A. Leone, W. Marino, B.R. Scharifker, , J. Electrochem. Soc. 139 (1992) 438–443
- [24] D. Bhattacharya, M.J. Samide, D.G. Peters, J. Electroanal. Chem. 441 (1998) 103–107.
- [25] Elizabeth R. Wagoner. Jonathan A. Karty, Journal of Electroanalytical Chemistry. 706(2013)55-63
- [26] K.S. Alleman, D.G. Peters, J. Electroanal. Chem. 451 (1998) 121.
- [27] Lee J Klein, Kent S Alleman, , Jonathan A Karty, James P Reilly Journal of Electroanalytical Chemistry, 481, (2000)24-33
- [28] S. Tang, X. Wang, J. Lei, Z. Hu, S. Deng, H. Ju, Biosens. Bioelectron. 26(2010) 432.
- [29] Jing Lu, Jian Ju, Xiangjie Bo, Huan Wang, Liping Guo Electroanalysis 25(2013) 2531 – 2538.

**CONCLUSION GENERALE
ET PERSPECTIVES**

Conclusion générale et perspectives

Au terme de ce manuscrit, nous allons rappeler les principaux résultats obtenus au cours de cette thèse qui avait pour but de synthétiser et d'étudier les propriétés électrochimiques et électrocatalytiques de nouveaux complexes bases de Schiff de métaux de transition.

Dans un aperçu introductif, nous avons défini les aspects théoriques sur les thèmes ligands bases de Schiff, complexes base de Schiff et électrocatalyse ayant une importance pour la compréhension des résultats présentés ensuite.

Différents exemples de la littérature ont été décrits pour illustrer la richesse de la chimie de coordination pour obtenir ce type de composés mais aussi pour les organiser dans le but d'obtenir des propriétés nouvelles et/ou améliorées.

Cependant, l'interprétation des propriétés électrochimiques restent le point primordial puisqu'il fait le lien entre la synthèse et les applications potentielles, comme par exemple la réduction électrocatalytique des halogénures et l'oxydation des alcools.

En passant du côté expérimentale, nous avons synthétisé et caractérisé des nouveaux composés organiques type bases de Schiff. Ainsi, nous avons focalisé nos efforts sur la synthèse et la caractérisation des complexes mononucléaires de cuivre, de cobalt et de manganèse tétradentates symétriques dont le ligand est le N,N-bis(5-(N,N-méthylphénylaminométhyl)méthylsalicylidyne)1,2 diaminoéthane contenant un noyau aniline dans sa structure.

Ces composés sont identifiés et caractérisés au moyen des méthodes physico-chimiques habituelles comme l'ultraviolet-visible, l'infrarouge, la microanalyse, la résonance magnétique nucléaire (H^1 et C^{13}) et la spectrométrie de masse. Pour approfondir nos connaissances dans les techniques d'analyse électrochimiques entre autre la voltampérométrie cyclique était présente. Lors de la mise en œuvre de ces techniques d'analyse, nous avons pu mettre en évidence les structures des complexes synthétisés tout en appréciant leur pureté.

Dans cette même optique, nous nous sommes également intéressés au phénomène d'électropolymérisation de nos complexes sur la surface de l'électrode de travail. La caractérisation des dépôts par MEB/EDX a permis d'observer la morphologie des particules ainsi que la composition chimique propre pour chacun des complexes.

Ce travail de thèse nous a permis de mettre en évidence de nouvelles propriétés originales prometteuses propres aux complexes de cuivre, de cobalt et de manganèse pour la catalyse d'électroréduction des halogénures d'alkyles. Il apparaît que de nombreux paramètres sont à notre disposition pour la réduction ces halogénures d'alkyles à faibles potentiels .

Comme perspectives à ce travail :

Nous proposons d'étudier

- la synthèse d'une autre classe de complexes polydentates symétriques et non symétriques par greffage covalent de résidus moléculaires électropolymérisables.
- L'aniline, le pyrrole et le thiophène peuvent être aussi utilisés comme substrats, dans le but de préparer des électrodes modifiées (EM), notamment dans le sens de réaliser des applications, en électrocatalyse en phases homogène et hétérogène.
- la réduction d'autres halogénures d'alkyles ainsi que l'oxydation des alcools.

Résumé

Le présent travail porte sur la synthèse et la caractérisation de nouveaux complexes de métaux de transition (cuivre, cobalt et manganèse) bases de Schiff, préparés à partir d'un ligand : N,N-bis[5(N, Nméthylphénylaminométhyl) méthylsalicylidyne] -1,2-diaminoéthane (H₂L).

Pour la caractérisation de ces complexes nous avons utilisé les méthodes de caractérisation usuelles telles que l'IR, l'UV-Vis, la RMNH¹, la spectroscopie de masse, l'analyse élémentaire et la technique électrochimique.

Ces composés jouent un rôle important dans la catalyse homogène comme l'électroréduction des halogénures d'alkyls dans les milieux organique.

L'électropolymérisation de ces composés sur le carbone vitreux donne des films redox actives et stables. Ces électrodes modifiées présentent une activité puissante dans la catalyse hétérogène persistant l'électroréduction des halogénures d'alkyls.

Mots clés: Base de Schiff tétradentate, complexe, voltampérométrie cyclique, électrocatalyse, métaux de transition. halogénures d'alkyls,

Abstract

This work focuses on the synthesis and characterization of new transition metal complexes (copper, cobalt and manganese) Schiff bases prepared from a ligand N, N-bis [5 (N, N méthylphénylaminométhyl) méthylsalicylidyne] -1,2-diaminoethane (H₂L).

For characterization of these complexes we used the usual characterization methods such as IR, UV-Vis, the RMNH¹, mass spectroscopy, elemental analysis and the electrochemical technique. These compounds are important in homogeneous catalysis as electroreduction of alkyl halide in the organic media .

The electropolymerization of these compounds on the glassy carbon provides redox active and stable films. These modified electrodes exhibit potent activity in heterogeneous catalysis persistent electroreduction alkyl halides

Keywords: Base tetradentate Schiff, complex, cyclic voltammetry, electrocatalysis, transition metals. alkyl halides

ملخص

يركز هذا العمل على تركيب وتوصيف المعقدات الجديدة للمعادن الانتقالية (النحاس والكوبالت والمنغنيز) قواعد شيف أعدت من، N,N-bis[5(N Nméthylphénylaminométhyl) méthylsalicylidyne] -1,2-diaminoéthane

لتوصيف هذه المعقدات استخدمنا أساليب توصيف المعتادة مثل الأشعة تحت الحمراء والأشعة فوق البنفسجية ، و RMNH¹، التحليل الطيفي الشامل، تحليل العناصر وتقنية الكهروكيميائية. هذه المركبات تلعب دورا هاما في الحوافز المتجانسة في ارجاع هالوجينات الالكيل في وسط عضوي و تعتبر بلمرة هذه المركبات على الكترود الكربون الزجاجي يعطي الكترود مركب نشط و مستقر في التحفيز الغير متجانس لتفاعلات الإرجاع هالوجينات الالكيل .

الكلمات المفتاحية: قواعد شيف، المعقدات، المعادن انتقالية. هاليدات الألكيل؛ وتقنية الكهروكيميائية .