

**MINISTERE 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

M^{elle} Sabrina BENDIA

THEME

**Matériaux pour Electrocatalyse: Synthèse, Caractérisation
et Electrochimie des Complexes de Métaux de Transition.
Application à l'Oxydation d'Oléfines**

Soutenue le 23/06/15 devant le Jury composé de :

Djafer BENACHOUR	Prof.	Université Ferhat ABBAS Sétif-1	Président
Kamel OUARI	M.C.A.	Université Ferhat ABBAS Sétif-1	Rapporteur
Mustapha AIT ALI	Prof.	Université Cadi Ayyad (Maroc)	Co-Rapporteur
M^{ed} Salah BELKHIRIA	Prof.	Université Monastir (Tunisie)	Examineur
Abdelaziz BOUCHAMA	M.C.A.	Université Ferhat ABBAS Sétif-1	Examineur
Sofiane BOUACIDA	Prof.	Université Oum-El-Bouaghi	Examineur

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire d'Electrochimie d'Ingénierie Moléculaire et de Catalyse Rédox (LEIMCR) de la Faculté de Technologie de l'Université Ferhat ABBAS-Sétif-1, sous la direction de Monsieur K. OUARI.

J'adresse mes vifs remerciements à mes Directeurs de thèse le Docteur Kamel OUARI et le Professeur Mustapha AIT ALI, de l'Université Cadi AYYAD de Marrakech pour leur encadrement. Grâce à eux que j'ai progressé et acquis la rigueur nécessaire pour appréhender ce projet. Tout en étant toujours présents et disponibles ils ont toujours su me laisser une grande liberté dans mon travail ce qui m'a permis de développer une réelle autonomie. Encore merci !

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

Je suis heureuse de remercier sincèrement Monsieur M^{ed} Salah BELKHIRIA, Professeur à la Faculté des Sciences de Monastir, d'avoir bien voulu examiner cette thèse et de faire partie de mon jury.

Je tiens également à remercier Messieurs Soufiane BOUACIDA, Professeur à l'Université Oum-El-Bouaghi et Abdelaziz BOUCHAMA, Maitre de Conférences, de la Faculté des Sciences de l'Université F. ABBAS- Sétif-1, d'avoir accepté de juger ce travail.

J'ai enfin une tendre pensée pour ma mère pour m'avoir soutenue pendant l'accomplissement de ce travail par son aide, sa grande patience et son amour, ainsi que toute ma famille, mes amis et mes collègues. Je vous remercie.

Liste d'abréviations

AB	Anhydride benzoïque
AN	Acétonitrile
Ar	Aromatique
CCM	Chromatographie sur Couche Mince
COSY	Correlation Spectroscopy
CPG	Chromatographie en Phase Gazeuse
DEPT	Distorsionless Enhancement by Polarization Transfer
DMF	N,N-diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DRX	Diffraction des rayons X
$E_{1/2}$	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
H_2L_{bz}	Ligand symétrique au pont benzène
H_2L_{Cl}	Ligand symétrique au pont dichlorure
HMBC	Hétéronucléaire Multi Band Correlation
HSQC	Hétéronucléaire single Quantum Correlation
I_{pa}	Courant de pic anodique
I_{pc}	Courant de pic cathodique
L	Ligand donneur
M	Métal
m/z	masse/charge en spectrométrie de masse
Me	Méthyle
MeOH	Méthanol
MHz	Méga Hertz
MID	Méthylimédazole
ppm	Partie par million
R	Radical organique
R_f	Rapport frontal
RMN ¹ H	Résonance Magnétique Nucléaire du proton
RMN ¹³ C	Résonance Magnétique Nucléaire du carbone
ROESY	Rotating frame Overhauser Effect Spectroscopy
SM	Spectrométrie de masse
TBAP	Tétrabutylammonium perchlorate
TBHP	Hydroperoxyde de tert-butyle
TMS	Tétraméthylsilane (CH ₃) ₄ Si
UV-Vis	Ultraviolet-Visible
v	Vitesse de balayage
X	Halogénure
Λ	Conductivité molaire
λ	Longueur d'onde
ρ	Rendement molaire

TABLE DES MATIERES

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

I. LES COMPLEXES METAUX DE TRANSITION DANS L'OXYDATION D'OLEFINES

I.1. Introduction.....	5
I.2. Complexes métalloporphyrines.....	6
I.2.1. Oxydation du cyclohexène catalysée par des métalloporphyrines.....	6
I.2.2. Epoxydation du styrène catalysée par des métalloporphyrines.....	8
I.3. Complexe métallophthalocyanine	9
I.3.1. Oxydations d'alcènes catalysées par métallophthalocyanines.....	10
I.3.2. Epoxydation du styrène catalysée par des métalloporphyrines.....	12
I.4. Complexes bases de Schiff.....	14
I.4.1. Bases de Schiff.....	14
I.4.2. Complexes métal de transition bases de Schiff	15
I.5. Complexes de zinc-base de Schiff.....	16
I.5.1. Complexe de zinc non symétrique.....	16
I.5.2. Complexes de zinc symétrique.....	19
I.6. Complexes de fer-base de Schiff.....	20
I.6.1. Complexe de fer non symétrique.....	20
I.6.2. Complexes de fer symétrique.....	21
I.6.3. Oxydation d'oléfines alicycliques catalysés par des complexes de fer	24
I.6.4. Époxydation du styrène catalysé par des complexes de fer.....	26
I.6.5. Electrode modifiée à base du complexe de fer.....	27
I.7. Complexes de manganèse-base de Schiff.....	29
I.7.1. Complexe de manganèse non symétrique.....	29
I.7.2. Complexe de manganèse symétrique.....	30
I.7.3. Dismutation de l'oxygène par des complexes de manganèse.....	33
I.7.4. Oxydation de 3,5-di-tért-butylcatéchol catalysé par des complexes de manganèse.....	35
I.7.5. Epoxydation du styrène catalysé par des complexes de manganèse.....	36
I.7.6. Electrode modifiée à base du complexe de manganèse-salen.....	38
I.8. Complexes d'oxovanadium-base de Schiff.....	40
I.8.1. Complexe d'oxovanadium non symétrique.....	41
I.8.2. Complexe d'oxovanadium symétrique.....	44
I.8.2.1. Cas de l'époxydation du cyclooctène.....	44
I.8.2.2. Cas de l'époxydation du styrène.....	46
I.8.3. Électrode modifiée à base de complexe d'oxovanadium.....	50
I.8.3.1. Détection des nitrites.....	50

I.8.3.2. Détection de la ranitidine.....	52
I.9. Conclusion.....	53
Bibliographie.....	54
 II. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION SPECTROSCOPIQUE DES COMPLEXES SYMÉTRIQUES BASE DE SCHIFF 	
II.1. Mesures physico-chimiques.....	57
II.1.1. Chromatographie sur couche mince.....	57
II.1.2. Température de fusion.....	57
II.1.3. Conductimétrie.....	57
II.1.4. Microanalyse.....	58
II.1.5. Spectroscopie infrarouge.....	58
II.1.6. Spectroscopie d'absorption UV-VIS	58
II.1.7. Spectrométrie de masse.....	59
II.1.8. Résonance magnétique nucléaire.....	59
II.2. Synthèse des ligands.....	59
II.2.1. Réactifs et solvants utilisés.....	59
II.2.2. Synthèse de ligand au pont benzène.....	59
II.2.3. Synthèse du ligand au pont dichlorobenzène.....	60
II.3. Synthèse des complexes de métaux de transition bases de Schiff.....	61
II.3.1. Synthèse des complexes de zinc.....	61
II.3.2. Synthèse des complexes de cadmium.....	62
II.3.3. Synthèse des complexes de Fer.....	62
II.3.4. Synthèse des complexes de manganèse.....	62
II.3.5. Synthèse des complexes d'oxovanadium.....	63
II.4. Caractérisations et identification des structures.....	64
II.4.1. Conductivité molaire.....	64
II.4.2. Microanalyse.....	64
II.4.3. Spectrométrie de masse SM.....	65
II.4.4. Analyse par IR.....	67
II.4.5. Analyse par UV-Vis.....	69
II.4.6. Analyse par ^1H -RMN et ^{13}C	71
II.4.7. RMN bidimensionnelle homonucléaire et hétéronucléaire.....	75
II.4.7.1. RMN ^1H - ^1H -ROESY.....	76
II.4.7.2. RMN ^1H - ^1H -COSY.....	77
II.4.7.3. ^1H - ^{13}C RMN/HMBC.....	78
II.4.7.4. ^1H - ^{13}C RMN/HSQC.....	79
II.5. Conclusion.....	80
Bibliographie.....	83

III. ETUDE PAR DIFFRACTION RX DES STRUCTURES MONOCRISTALLINES

III.1. Introduction.....	84
III.2. Diffraction des rayons X par un cristal.....	85
III.3. Etude cristallographique.....	85
III.4. Etude cristallographique du ligand H ₂ L _{bz}	85
III.4.1. Résolution et affinement de la structure.....	85
III.4.2. Enregistrement des intensités.....	86
III.4.3. Description de la structure.....	86
III.4.3.1. Liaisons et angles.....	89
III.4.3.2. Liaisons hydrogène intramoléculaires.....	90
III.4.4. Maille élémentaire et réseau cristallin.....	92
III.4.4.1. La maille.....	92
III.4.4.2. Le réseau.....	92
III.5. Etude cristallographique du complexe ZnL _{bz}	94
III.5.1. Enregistrement des intensités.....	94
III.5.2. Description de la structure.....	94
III.5.3. Liaisons et angles.....	96
III.5.4. Maille élémentaire et réseau cristallin.....	96
III.5.4.1. La maille.....	96
III.5.4.2. Le réseau.....	97
III.5.5. Polyèdre de coordination.....	97
III.6. Etude cristallographique du complexe VOL _{bz}	99
III.6.1. Enregistrement des intensités.....	99
III.6.2. Résolution et affinement de la structure.....	99
III.6.3. Description de la structure.....	99
III.6.4. Liaisons et angles.....	101
III.6.5. Maille élémentaire et réseau cristallin.....	102
III.6.5.1. La maille.....	102
III.6.5.2. Le réseau.....	102
III.6.6. Polyèdre de coordination.....	103
III.7. Conclusion.....	105
Bibliographie.....	106

IV. COMPORTEMENT VOLTAMPEROMETRIQUE DES COMPLEXES EN MILIEU DMF

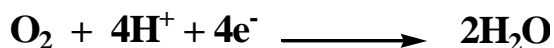
IV.1. Introduction.....	107
IV.2. Principe de la voltampérométrie cyclique.....	107

IV.3. Description des conditions opératoires.....	108
IV.3.1. Dispositifs expérimentaux.....	108
IV.3.2. Conditions opératoires générales.....	108
IV.4. Comportement électrochimique des ligands H_2L_{bz} et H_2L_{Cl}	109
IV.4.1. Ligand H_2L_{bz}	109
IV.4.2. Ligand H_2L_{Cl}	110
IV.5. Comportement électrochimique des complexes métal-base de Schiff.....	111
IV.5.1. Complexes fer-base de Schiff.....	111
IV.5.1.1. Complexe du fer $FeClL_{bz}$	111
1) Effet de la vitesse de balayage sur les potentiels des pics.....	112
2) Effet de la vitesse de balayage sur les intensités de courant.....	113
IV.5.1.2. Complexe du fer $FeClL_{Cl}$	113
1) Evolution des potentiels.....	114
2) Evolution des courants.....	115
IV.5.2. Complexes manganèse-base de Schiff.....	115
IV.5.2.1. Complexe du manganèse $MnClL_{bz}$	115
1) Effet de la vitesse de balayage sur les potentiels des pics.....	116
2) Effet de la vitesse de balayage sur les intensités de courant.....	117
IV.5.2.2. Complexe $MnClL_{Cl}$	117
1) Effet de la vitesse de balayage sur les potentiels des pics.....	118
2) Effet de la vitesse de balayage sur les intensités de courant.....	119
IV.5.3. Complexes oxovanadium-base de Schiff.....	119
IV.5.3.1. Complexe d'oxovanadium $VO(IV)L_{bz}$	119
1) Effet de la vitesse de balayage sur les potentiels des pics.....	120
2) Effet de la vitesse de balayage sur les intensités de courant.....	121
IV.5.3.2. Complexe d'oxovanadium $VO(IV)L_{Cl}$	121
1) Evolution des potentiels.....	122
2) Evolution des courants.....	123
IV.6. Etude du complexe $Zn(II)L_{bz}$ sur électrodes de CV et de Pt.....	124
IV.6.1. Sur électrode de CV.....	124
IV.6.2. Sur électrode de Pt.....	125
IV.7. Conclusion.....	126
Bibliographie.....	127
V. APPLICATION A L'OXYDATION ELECTROCATALYTIQUE DU CYCLOHEXENE	
V.1. Introduction.....	128
V.2. Principe de la chromatographie en phase gazeuse (CPG).....	128

V.3. Réaction d'oxydation du cyclohexène.....	129
V.3.1. Par voie électrochimique.....	129
V.3.2. Par voie chimique.....	129
V.4. Electrocatalyse de l'interaction des complexes avec le dioxygène.....	130
V.4.1. Complexe FeCIL_{bz}.....	130
V.4.2. Complexe FeCIL_{Cl}.....	132
V.4.3. Complexe MnCIL_{bz}.....	133
V.4.4. Complexe MnCIL_{Cl}.....	134
V.4.5. Complexe VOL_{bz}.....	136
V.4.6. Complexe VOL_{Cl}.....	137
V.5. Approche biomimétique dans l'oxydation de substrats organiques.....	138
V.5.1. Oxydation catalytique du cyclohexène.....	138
V.5.1.1. Cas des complexes de fer.....	139
V.5.1.2. Cas des complexes de manganèse.....	140
V.5.1.3. Cas des complexes d'oxovanadium.....	140
V.5.2. Oxydation électrocatalytique du cyclohexène.....	142
V.6. Coefficients de diffusion - Relation de Levich	145
V.7. Conclusion.....	148
Bibliographie.....	149
Conclusion générale et perspectives.....	150

INTRODUCTION GENERALE

Les catalyseurs métalliques jouent un rôle crucial dans les systèmes électrochimiques pour la production d'énergie propre et efficace [1, 2]. Dans la technologie émergente de piles à combustible, les catalyseurs à base de métaux non nobles pour l'oxydation de l'hydrogène et la réduction de l'oxygène sont un domaine de recherche intense [3,4].



Des molécules organiques telles que les porphyrines et les phtalocyanines peuvent trouver des applications pratiques dans divers domaines de la technologie. Nous pouvons citer **la photonique**: les cellules solaires organiques, l'optoélectronique moléculaire, les matériaux optiques non linéaires, **la photomédecine**: photodynamique le diagnostic et la thérapie du cancer et la **photosynthèse**: la modification de leur structure moléculaire par simple procédure chimique peut augmenter la **photoactivité** [5]. De telles structures s'associent avec une variété de métaux pour donner des complexes.

Les procédés d'oxydation nécessitent généralement des oxydants puissants. La mise au point de ces procédés d'oxydation sélectifs respectueux de l'environnement est un enjeu majeur. Pour atteindre cet objectif, une des approches, dite biomimétique consiste à élaborer des systèmes complexes métalliques modèles des métalloenzymes que la nature a développés pour catalyser diverses réactions d'oxydation.

Ces systèmes sont capables d'oxyder une large variété de substrats organiques par activation réductrice de l'oxygène moléculaire pour conduire à l'entité active responsable de l'oxydation. Grâce à la synthèse de composés modèles de ces enzymes, des progrès importants ont été réalisés dans la compréhension du fonctionnement des sites actifs de ces entités. Des intermédiaires clé tels que le fer(III)-peroxo ont été mis en évidence et leur rôle dans le processus d'oxydation démontré.

Des efforts considérables ont été dirigés vers l'activité catalytique utilisant des complexes de porphyrine de fer et de manganèse pour élucider le mécanisme de l'activation dioxygène et la structure des réactifs intermédiaires. Des mécanismes d'oxydation catalytique de divers substrats organiques, alcanes, oléfines..., par le cytochrome **P-450** et ses modèles chimiques à base de complexes métalliques de porphyrine ont été proposés et généralement acceptés [6, 7].

Dans les réactions d'époxydation des oléfines, comme le cyclohexène [8] ou le styrène [9] avec de l'oxygène moléculaire, l'époxydation a été réalisée en utilisant la réduction

électrochimie des porphyrines de manganèse sur des électrodes chimiquement modifiées dans une cellule électrochimique.

L'oxydation électrocatalytique du glucose reste un important sujet de recherche dans plusieurs champs d'application, sa détection dans le sang pour les applications médicales et dans l'industrie alimentaire est primordiale [10]. Le développement des dispositifs de détection, appelés capteurs, pour un contrôle rapide et fiable du glucose pour le traitement et le contrôle du diabète est un sujet central dans la chimie analytique pendant ces dernières décennies [11].

L'oxydation catalytique 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 [12].

En ce sens, les composés organiques de synthèse comme les porphyrines, les phtalocyanines ainsi que les bases de Schiff ont été très utilisés dans le développement de la chimie de coordination de synthèse afin de mimer les caractéristiques structurales et spectroscopiques ainsi que la réactivité d'un nombre important de métalloenzymes.[13,14]

Les complexes base de Schiff se sont avérés être raisonnablement d'excellents catalyseurs dans l'oxydation de substrats organique saturés. Dans la catalyse asymétrique notamment, des complexes chiraux, comme le manganèse et le fer base de Schiff ont émergé comme catalyseurs prometteurs [15,16].

L'utilisation récente des complexes base de Schiff comme matériaux catalytiquement actifs, dans le développement des électrodes modifiées pour des applications dans les domaines des capteurs et des biocapteurs ont également fait l'objet de recherche très avancée [17,18].

Ces travaux de recherche ont stimulé l'utilisation de la voltamétrie cyclique en tant que technique pour étudier les relations structure/réactivité de cette classe de composés, cette relation est d'une importance pour évaluer la réactivité des sites actifs.

Dans le présent travail, nous rapportons la synthèse, la caractérisation spectroscopique et cristallographique et l'activité catalytique et électrocatalytique des complexes de fer, de manganèse et d'oxovanadium à l'oxydation d'oléfines, cette transformation de substrats permet d'obtenir des molécules à plus forte valeur ajoutée.

Le chapitre **I** fait référence aux connaissances bibliographiques actuelles sur quelques systèmes naturels et modèles mononucléaires aux métaux fer, manganèse, oxovanadium et zinc.

Le chapitre **II** présente la synthèse et la caractérisation de nouveaux complexes mononucléaires obtenus avec deux ligands de type **N2O2(NNOO)** tétradentates symétriques.

Dans le chapitre **III**, une étude cristallographique, par **DRX**, des structures monocristallines d'un ligand et de deux complexes de zinc et d'oxovanadium a été menée.

Le chapitre **IV** est consacré au comportement électrochimique par voltamétrie cyclique des ligands et des complexes ainsi que la réactivité des complexes en présence de dioxygène, de la base axial et d'un agent oxydant sur une électrode de carbone vitreux.

Enfin, une application a l'oxydation électrocatalytique du cyclohexène par voie chimique et électrochimique en présence des complexes synthétisés comme catalyseurs sont présentés dans le chapitre **VI**.

Bibliographie

- [1] H. Dau, I. Zaharieva, *Acc. Chem. Res.* **42** (2009) 1861–1870
- [2] E.T. McGuinness, *Chem. Rev.* **110** (2010) 5191–5215
- [3] A. Morozan, B. Jousselme, S. Palacin, *Energy Environ. Sci.* **4** (2011) 1238–1254
- [4] A. Le Goff, V. Artero, B. Jousselme, P.D. Tran, N. Guillet, R. Metaye, *Science*, **326** (2009) 1384–1387
- [5] A. Siejak, D. Wróbel, P. Siejak, B. Olejarz, R.M. Ion, *Dyes and Pigments*, **83** (2009) 281–290
- [6] A.B. Sorokin, A. Tuel, *Catal Today*, **57** (2000) 45–49
- [7] A.B. Sorokin, S. Mangematin, C. Pergrale, *J. Mol. Catal. A Chem.* **182** (2002) 267–281
- [8] E.T. Saka, C. Dilek, Z. Biyiklioglu, H. Kantekin, *Dyes and Pigments*, **98** (2013) 255–262
- [9] E.T. Saka, I. Acar, Z. Biyiklioglu, H. Kantekin, I. Kani, *Synthetic Metals*, **169** (2013) 12–17
- [10] T.M. Cheng, T.K. Huang, H.K. Lin, S.P. Tung, Y.L. Chen, C.Y. Lee, H.T. Chiu, *Appl. Mat. Interfaces*, **2** (2010) 2773–2780
- [11] B.K. Jena, C.R. Raj, *Chem. Eur. J.* **12** (2006) 2702–2708
- [12] J.C. Moutet, A. Ourari, *Electrochimica Acta*, **42** (1997) 2525–2531
- [13] S.C. Gisele, M.H.N. Olsen, D. Valderes, F. Christiane, L. C. Filho, O.A.C. Antunes, *Catalysis Communications*, **8** (2007) 69–72
- [14] J. Obirai, T. Nyokong, *Electrochimica Acta*, **50** (2005) 5427–5434
- [15] F. Miomandre, P. Audebert, M. Maumy, L. Uhl, *J. Electroanal. Chem.* **516** (2001) 66–72
- [16] W. Adam, H.U. Humpf, K.J. Roschmann, C.R. Saha-Moller, *J. Org. Chem.* **66** (2001) 5796–5800
- [17] C.M. Sharaby, *Spectrochimica. Acta Part A*, **66** (2007) 1271–1278
- [18] M. Köse, S. Purtaş, S. A. Güngör, C. Gökhan, E. Akgün, V. McKee, *Spectrochimica Acta Part A*, **136** (2015) 1388–1394

CHAPITRE I

LES COMPLEXES METAUX DE TRANSITION DANS L'OXYDATION D'OLEFINES

I.1. Introduction

Les oxydations catalytiques et sélectives de molécules organiques sont parmi les réactions les plus importantes en chimie. C'est pourquoi la mise au point de nouveaux systèmes métalliques capables de catalyser de telles réactions a connu un développement considérable depuis plus de trente ans.

Les réactions d'oxydation, en particulier d'époxydation d'alcènes, ont donné lieu à de nombreuses recherches afin de concevoir des catalyseurs, modèles de ces enzymes, utilisables dans les processus industriels ou en chimie fine.

Dans les milieux biologiques, on retrouve de façon récurrente deux classes de métalloprotéines impliquées dans les réactions d'oxydation de substrats organiques: les métalloenzymes hémiques comme les cytochromes **P-450**, et les métalloenzymes non-hémiques à site actif bimétallique représentées par la Méthane Monooxygénase.

Les oxydations enzymatiques sont des étapes clés dans de nombreux processus biologiques. Ces réactions d'oxydation sont catalysées dans des conditions douces de pression et de température. Des chercheurs ont développé la chimie biomimétique des réactions enzymatiques qui consiste à étudier la structure et la réactivité des complexes modélisant le site actif des enzymes. Cette approche permet de comprendre la réactivité des systèmes mimés et de mettre au point de nouveaux catalyseurs.

Depuis plusieurs années, de nombreux complexes métaux de transition, modèles d'enzymes monooxygénases, ont été synthétisés et étudiés au laboratoire. Ces études ont notamment porté sur la synthèse de catalyseurs d'oxydation à ligands porphyriniques, phtalocyanines, bases de Schiff... ayant une grande stabilité. Pour cela, une panoplie de ligands était proposée et synthétisée afin de stabiliser le site actif de la structure mononucléaire ou binucléaire au cours du processus catalytique.

Nous nous sommes intéressés dans ce travail aux complexes de métaux de transition bases de Schiff, leur synthèse, caractérisation ainsi que les résultats les plus significatifs rapportés à l'oxydation d'alcènes catalysée par ces complexes seront décrits.

Ce premier chapitre sera une synthèse bibliographique où nous allons exposer les travaux les plus importants relatifs à la synthèse, la réactivité et les applications des complexes bases de Schiff faisant intervenir des métaux de transition comme sites actifs.

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.

Cette synthèse bibliographique sera organisée de la manière suivante :

- Complexes métalloporphyrines
- Complexes métallophtalocyanines
- Complexes bases de Schiff

I.2. Complexes métalloporphyrines

Les porphyrines (**PP**) sont des molécules macrocycliques formées de quatre molécules de pyrrole. En effet, il est possible d'insérer au centre de la cavité formée un ion métallique et l'on parlera alors de métalloporphyrines, comme le montre le schéma réactionnel **1** suivant:

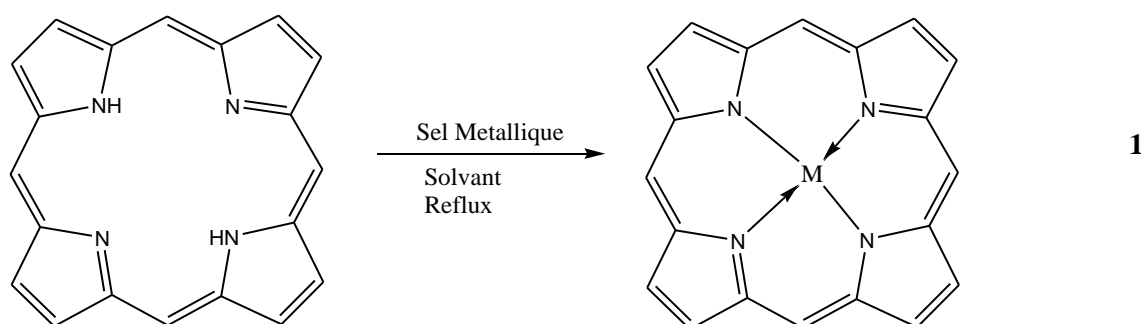


Schéma. I.1. Réaction général de synthèse de métalloporphyrines

Inspirés des réactions enzymatiques catalysées par les cytochromes **P-450**, beaucoup d'efforts ont été concentrés à la recherche des complexes porphyriniques à la fois plus stables et catalytiquement plus efficaces, lesquels sont en mesure de favoriser l'oxydation d'une variété de composés organiques dans des conditions douces en présence de donneurs d'oxygène atomiques [1-3].

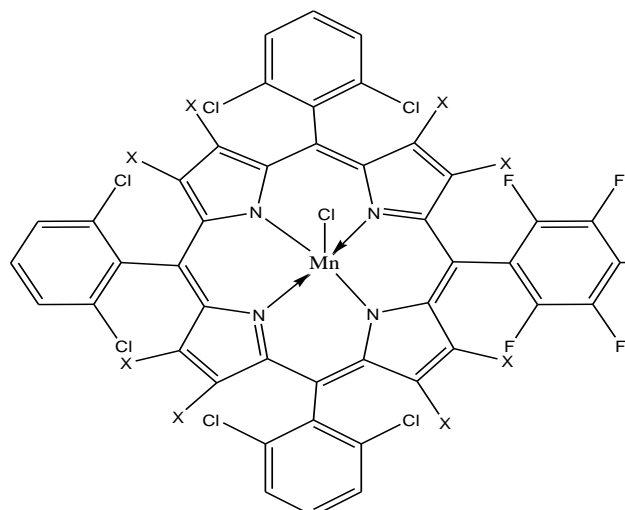
I.2.1. Oxydation du cyclohexène catalysée par des métalloporphyrines

En **2000**, Assis et coll. [4] ont synthétisé et caractérisé deux porphyrines manganèse et les ont utilisés comme catalyseurs dans des oxydations de cyclohexène par iodossylbenzène (**PhIO**) et du peroxyde d'hydrogène (**H₂O₂**). Figure I.1.

Figure I.1. Structure de la métalloporphyrine avec :

$X = H$ $Mn(PFTDCPP)$

$X = Cl$ $Mn(PFTDCCl_8PP)$



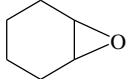
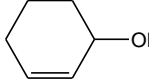
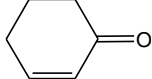
La porphyrine de manganèse **Mn(PFTDCPP)** montre une efficacité plus élevée dans l'époxydation du cyclohexène par **PhIO**, alors que la porphyrine de manganèse perchlorée **Mn(PFTDCCl₈PP)** est plus efficace dans l'hydroxylation du cyclohexane avec le même oxydant.

Les auteurs ont démontré que les porphyrines de manganèse(**III**) montrent la même activité catalytique en milieu supporté (catalyse hétérogène), par greffage de la porphyrine de manganèse sur de la silice aminopropylée, qu'en milieu non supporté (catalyse homogène).

Le tableau **I.1** ci-après résume les rendements d'oxydation du substrat cyclohexène en époxy, alcool et cétone.

Avec du **H₂O₂** en tant que donneur d'oxygène, le **Mn(PFTDCCl₈PP)** est un catalyseur stable et efficace. L'analogue perchloré est inefficace en présence cet oxydant, ceci s'explique que l'addition des huit atomes de chlore sur le cycle de porphyrine stabilisent le **Mn (II)** et défavorise la formation de l'espèce actif, **Mn^V = O**.

Tableau I.1. Rendements de l'oxydation du cyclohexène/PhIO catalysée par Mn-Porphyrines en milieu supporté et non supporté.

Mn-Porphyrines			
Mn(PFTDCPP)	77	8	8
Si-Mn(PFTDCPP)	80	10	9
Mn(PFTDCCl ₈ PP)	73	5	13
Si-Mn(PFTDCCl ₈ PP)	49	17	19

I.2.2. Epoxydation du styrène catalysée par des métalloporphyrines

Haber et coll. [5] ont exploré l'oxydation du styrène en présence de l'iso-butyraldéhyde avec de l'oxygène moléculaire dans l'intervalle de température de 20 à 35 °C. Cette réaction d'oxydation a été étudiée en présence de porphyrines de cobalt, de fer et de manganèse en phase liquide et en phase supportée comme catalyseurs. Ces derniers ont été préparés en plusieurs étapes (réaction 2):

- Préparation de la tétraphénylporphyrine **H₂TPP**
- Chlorosulphonation de la **H₂TPP**
- Formation du tétra [*p*-sulphonylphényl] porphyrine suivi d'une hydrolyse
- Métallation du produit final par le sel d'acétate de métal.

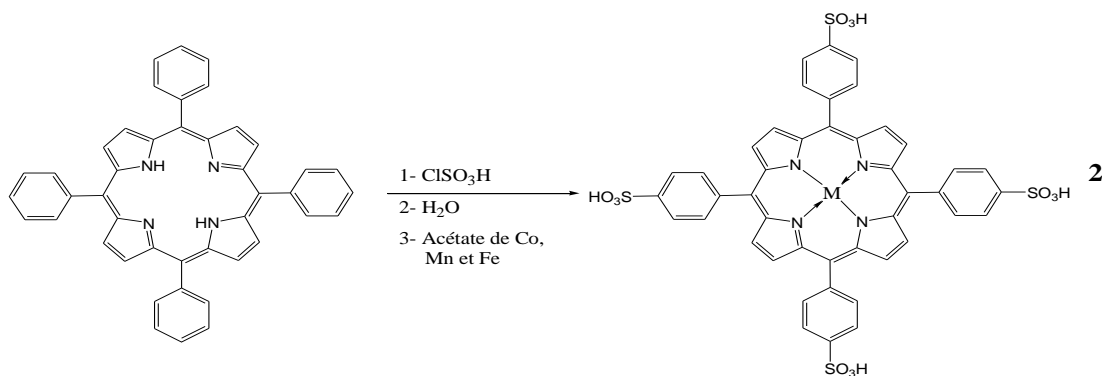


Schéma. I. 2. Différentes étapes de synthèse de métalloporphyrine

L'iso-butyraldéhyde assure la médiation du transfert de l'oxygène moléculaire à travers le styrène et la génération de radicaux par interaction avec les molécules de porphyrine. Afin de modifier les propriétés catalytiques des complexes métalloporphyrine, les auteurs ont supporté ces derniers en sandwich sur un polymère polyaniline comme le montre la figure I.2 suivant :

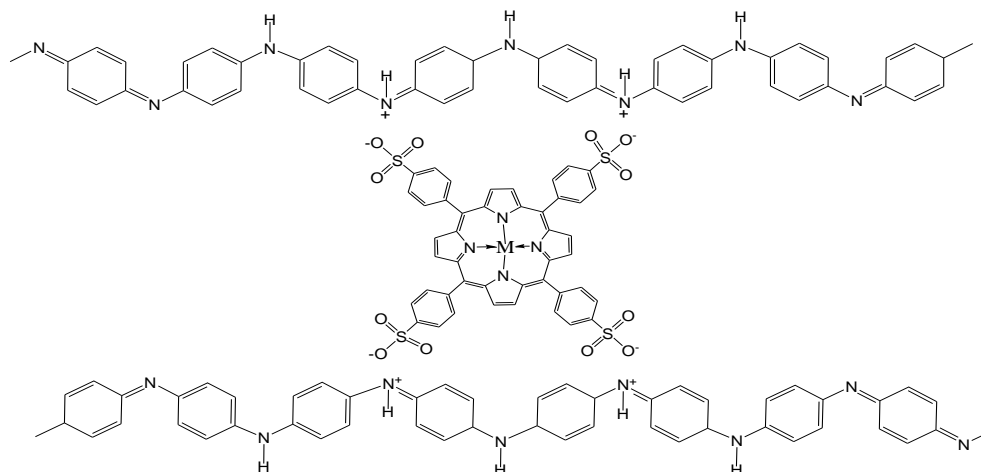


Figure I.2. Structure de la porphyrine tétra-anionique sur le support polyaniline

La réaction **3** suivante d'oxydation se déroule en deux voies parallèles, formation de benzaldéhyde, d'époxy-styrène et phénylacétaldéhyde.

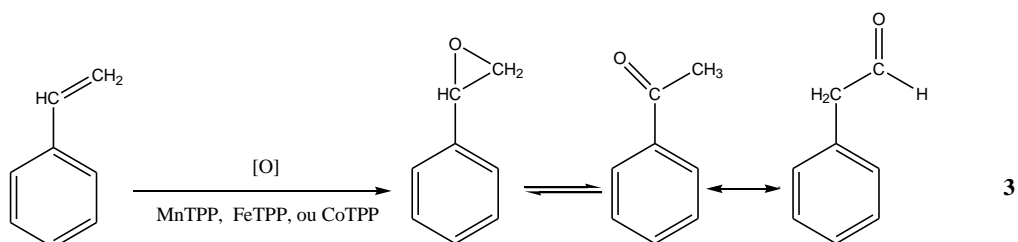


Schéma. I.3. Oxydation catalytique du styrène

Les résultats décrits par les auteurs ont montré que l'activité catalytique de la métalloporphyrine diminue dans l'ordre **Co > Fe > Mn T(p-SO₃H)PP** dans le cas de deux porphyrines dans la phase homogène et supporté par la polyaniline.

Dès que la métalloporphyrine est supportée sur la polyaniline ceci modifie ses propriétés catalytiques. L'activité catalytique du catalyseur Co-porphyrine favorise la formation de l'époxystyrène, alors que l'activité catalytique dans le cas de **Fe** et Mn-porphyrine, la préparation du benzaldéhyde devient dominante. La réaction précédente résume cette oxydation catalytique.

I.3. Complexes métallophthalocyanines

Les phthalocyanines (**Pc**) 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 conjugués et complexent les métaux de transition sous forme dianionique. La figure **I.3** illustre les structures d'une phthalocyanine et d'une métallophthalocyanine.

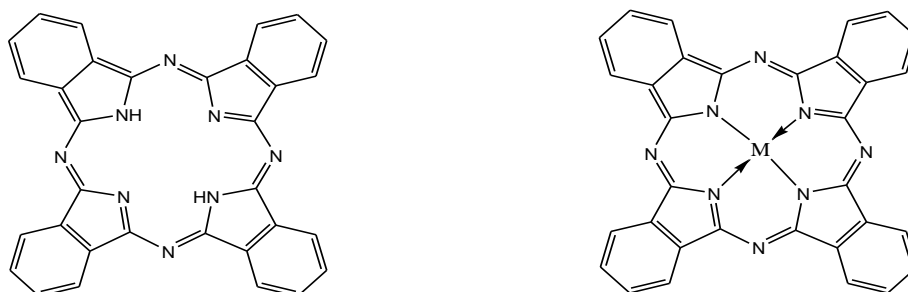


Figure I.3. Structure de la phthalocyanine et de la métallophthalocyanine correspondante.

Les métallophthalocyanines sont connus pour leurs excellentes propriétés par leur stabilité à la chaleur, à la lumière et aux environnements chimiques agressifs. Leurs propriétés optiques et électroniques ont été exploitées dans diverses applications [6].

Ils devraient montrer un rôle plus polyvalent en chimie des matériaux, en raison des propriétés électrochimiques excellentes des métallophthalocyanines ceci leur confère de multiples applications en électrocatalyse. Ils présentent des activités catalytiques redox très élevées dans différentes réactions d'oxydation [7, 8], les complexes de métaux de transition phthalocyanine sont attrayants en tant que catalyseurs d'oxydation potentiels en raison de leur préparation facile.

I.3.1. Oxydation d'alcènes catalysée par métallophthalocyanines

L'étude bibliographique a rapporté de nombreux travaux concernant l'oxydation des alcènes en présence des métallophthalocyanines comme catalyseurs.

En 2004, Sehlotho et coll. [9] ont développé de nouveaux catalyseurs pour l'oxydation du cyclohexène, ils ont montré que l'oxydation de cyclohexène en utilisant le tétr-butyl hydroperoxyde (TBHP) comme oxydant en présence de **Fe(II)Cl₁₆Pc**, **Fe(II)Pc** et **Co(II)Pc** comme catalyseurs (figure I.4) conduit à la formation d'époxycyclohexène, du 2-cyclohexène-1-ol et du 2-cyclohexène-1-one comme produits de la réaction. La sélectivité du produit varie avec la nature du catalyseur.

Les catalyseurs **Fe(II)Cl₁₆Pc** et **Co(II)Pc** montrent une sélectivité vers la formation de la cyclohexène-one, tandis que le **Fe(II)Pc** favorise la formation de cyclohexène-ol.

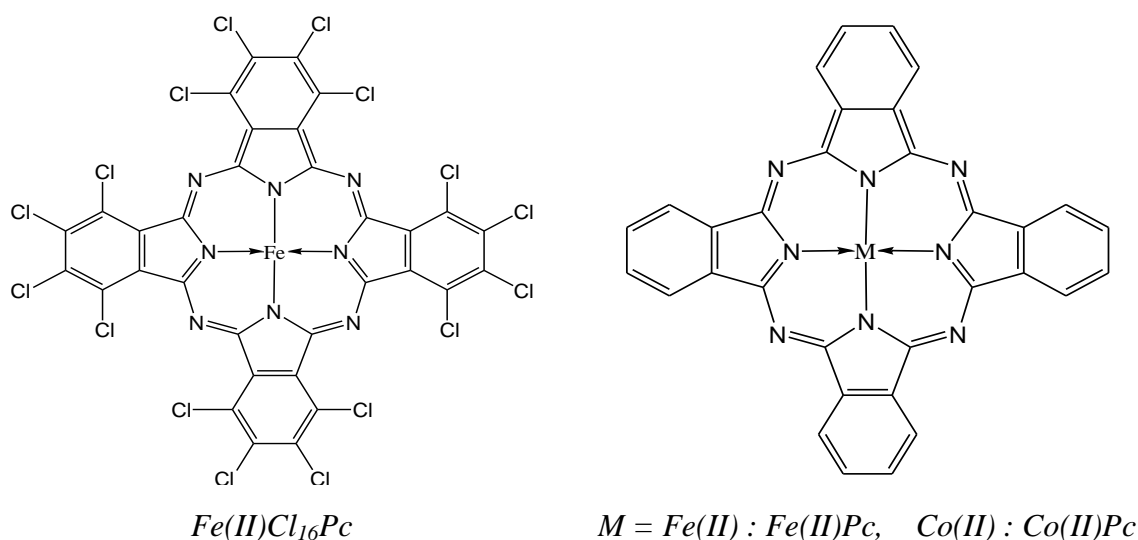


Figure I.4. Structure de la métallophthalocyanine de fer(II) et de cobalt(II)

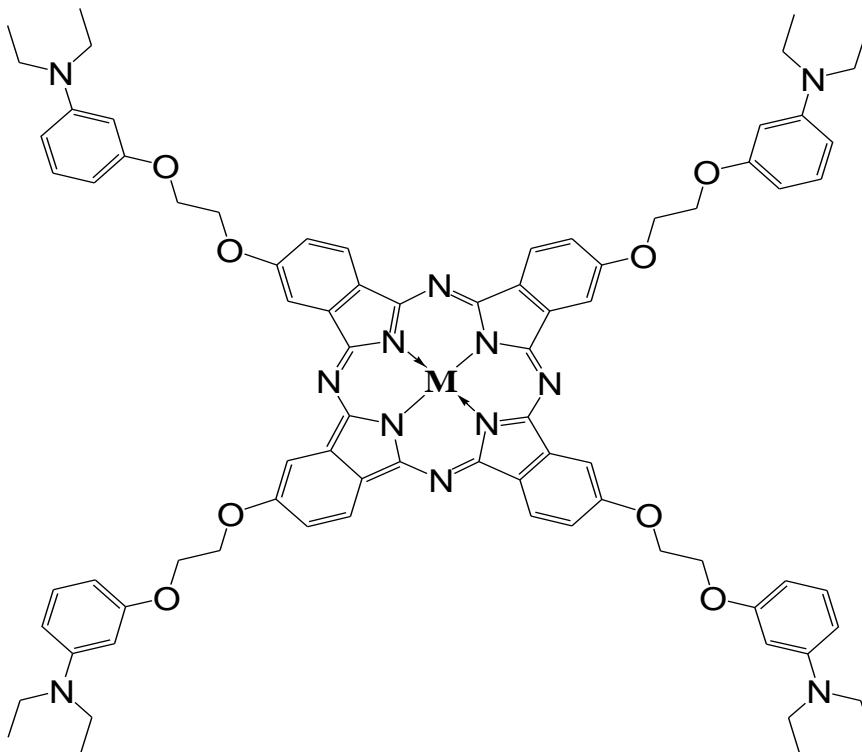
Récemment, en 2013 E.T. Saka et coll. [10] ont suivi la réaction d'oxydation du cyclohexène à partir de deux nouveaux complexes macromoléculaires de fer et de cobalt de phtalocyanine (figure I.5). La phtalocyanine est obtenue à partir du 2-[3 (diéthylamino) phénoxy] éthanol et du 4-nitrophthalonitrile dans le DMF à 60 °C pendant 96 heures.

Figure I.5.

Structure des métallophtalocyanines de fer(II) et de cobalt(II) élaborées par Saka et coll.

$M = Fe$: Fe(II)Pc

$M = Co$: Co(II)Pc



Les nouveaux complexes de fer(II) et de cobalt(II) phtalocyanines **Fe(II)Pc** et **Co(II)Pc** ont été ensuite préparés par métallation de la phtalocyanine, les complexes ont été caractérisés et identifiés par des méthodes spectroscopiques usuelles.

Les auteurs ont mené la réaction d'oxydation du cyclohexène en présence des catalyseurs **Fe(II)Pc** et **Co(II)Pc** en utilisant les oxydants tert-butyl hydroperoxyde (**TBHP**), l'acide *m*-chloro peroxy benzoïque (***m*-CPBA**), le peroxyde d'hydrogène (**H₂O₂**) et l'oxygène moléculaire (**O₂**)

L'équipe de E.T. Saka ont constaté que le complexe **Fe(II)Pc** peut oxyder sélectivement le cyclohexène pour produire du 2-cyclohexène-1-ol comme produit principal, de rendement **99%** (**85%** dans le cas du catalyseur **Co(II)Pc**), le 2-cyclohexène-1-one et l'oxyde de cyclohexène comme sous-produits. Ainsi, le **TBHP** est révélé être le meilleur oxydant pour cette réaction dans le **DMF**. De grandes sélectivités et conversion ont été observées dans les produits. La réaction 4 exprime l'oxydation du cyclohexène, les résultats correspondants sont présentés dans la figure I.6 suivante.

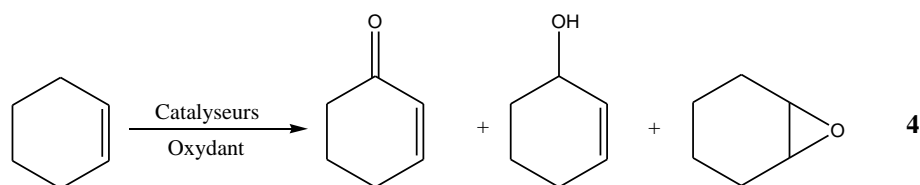


Schéma. I.4. Oxydation catalytique du cyclohexène

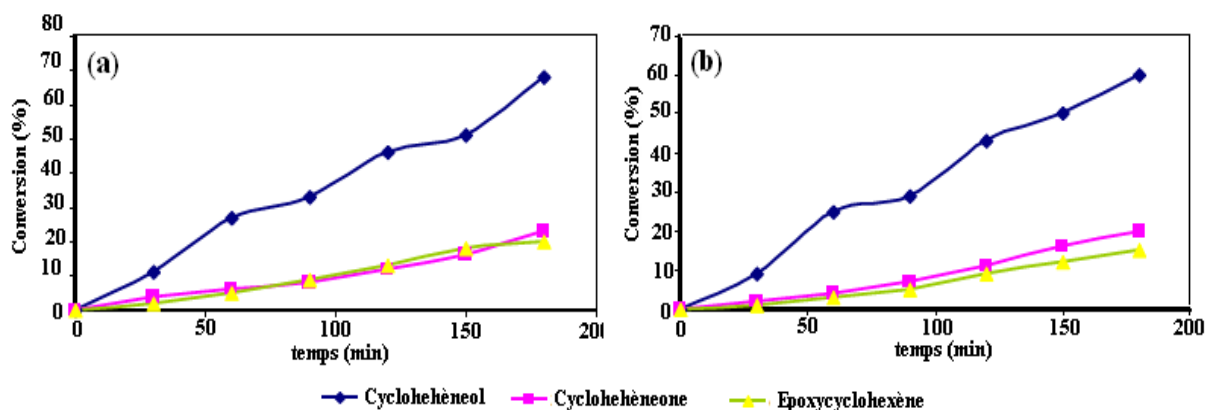


Figure I.6. Conversion du cyclohexène en fonction du temps en présence du TBHP
a) Fe(II)Pc et b) Co(II)Pc

L'effet du rapport substrat/catalyseur, l'effet de la température ainsi que l'effet de la nature de l'oxydant ont été très bien abordés et discutés par les auteurs. Des expériences témoins effectuées sans catalyseur métallophthalocyanine et sans sel métallique comme catalyseur ne donnent aucun produit du mélange réactionnel.

En conclusion, des conditions réactionnelles douces, des rendements élevés en produits, temps de réaction court, des réactifs peu coûteux rendent ce système catalytique un procédé d'oxydation utiles pour cyclohexène.

I.3.2. Epoxydation du styrène catalysée par des métalloporphyrines

De nombreuses études [11, 12, 13] ont montré que les complexes de cobalt phthalocyanine sont de remarquables catalyseurs dans les réactions d'oxydation. Ils montrent une grande facilité à transférer l'oxygène, à partir de différents donneurs d'oxygène, sur les substrats organiques alcanes, alcènes, phénols et thiols.

Nous présentons le travail décrit en 2013 par E. T. Saka et coll. [14] qui consiste en la synthèse des catalyseurs Co(II)-phthalocyanines périphériques et non-périphérique (figure I.7) et leurs comportements catalytiques dans l'oxydation du styrène dans différents solvants et oxydants.

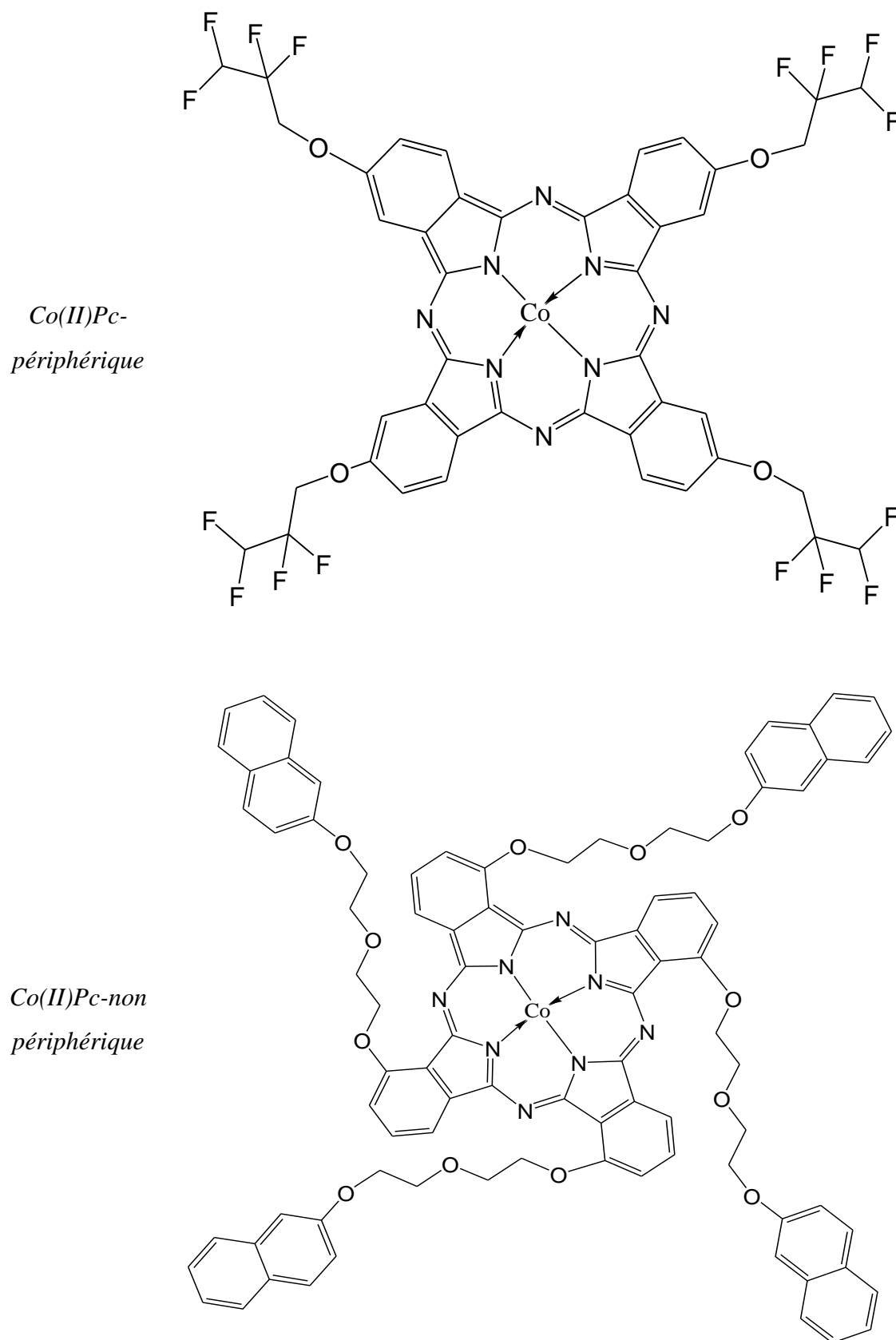


Figure I.7. Structure des métallophthalocyanine de cobalt(II) élaborées par Saka et coll.

Les auteurs ont choisi les solvants toluène et **DMF** avec les oxydants, donneurs d'atomes d'oxygène, le **TBHP**, le *m*-**CPBA** et le **H₂O₂** pour étudier la réaction d'oxydation de styrène illustrée dans la réaction **5** ci-après.

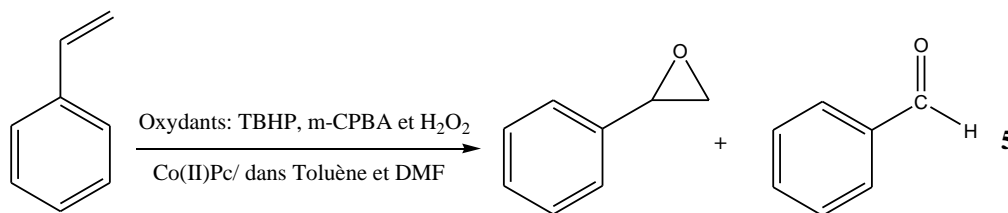


Schéma. I.5. Réaction catalytique d'oxydation du styrène

Les résultats de cette catalyse indiquent que les complexes Co(II)Pc-périphérique et Co(II)Pc-non périphérique sont des catalyseurs très actifs dans l'oxydation du styrène dans des conditions étudiées avec **TBHP**, mais ils étaient moins efficaces en présence de l'oxydant **H₂O₂** que ce soit dans le toluène ou dans le **DMF**.

Les taux de conversion du styrène en époxystyrène et en benzaldéhyde sont de **62,7%** et **27,3%** respectivement avec la Co(II)Pc-périphérique et de **74,6%** et **17,4%**, respectivement avec la Co(II)Pc-non périphérique dans le **TBHP/DMF** à **90 °C** pendant **3 heures**, comme le montre la figure **I.8**.

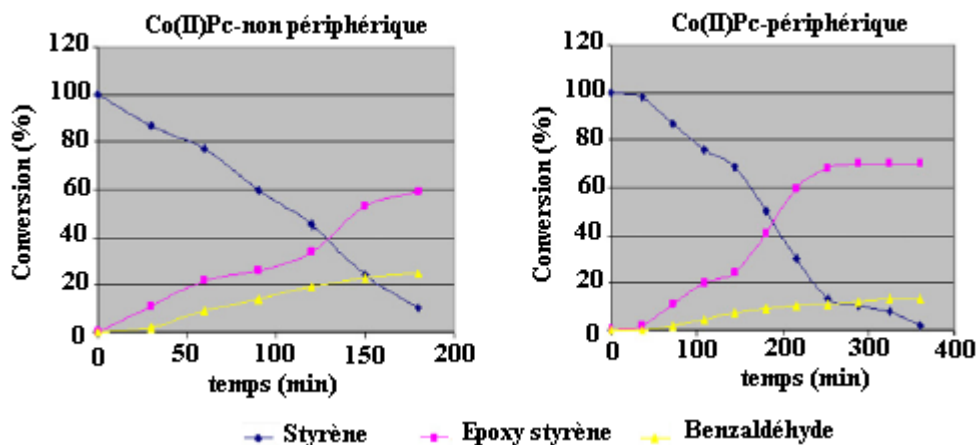


Figure I.8. Conversion en fonction du temps d'oxydation de styrène dans le DMF et le TBHP comme oxydant

I.4. Complexes bases de Schiff

I.4.1. Bases de Schiff

Les bases de Schiff sont formées par la condensation d'une amine primaire et un aldéhyde ou une cétone. Le composé résultant, **R₁R₂C = NR₃**, est appelée une base de Schiff (du nom de Hugo Schiff). Les bases de Schiff contenant des substituants aryle sont

sensiblement plus stables par conjugaison et facilement synthétisables, tandis que ceux contenant des substituants alkyles sont relativement instables et facilement polymérisable [15]. En général, les aldéhydes réagissent plus vite que les cétones dans les réactions de condensation, conduisant à la formation des bases de Schiff.

Les bases de Schiff peuvent se présenter comme des structures bidentates, tridentates, tétradentates ou polydentates capables de former des complexes très stables avec les métaux de transitions.

Ils ne peuvent agir en tant que ligands de coordination si elles portent un groupe fonctionnel ; les groupements hydroxyles, suffisamment près de l'emplacement de la condensation, forment des chélates à cinq ou six chaînons lors de la réaction avec un ion métallique.

Beaucoup d'études, notamment récentes, ont montré que les bases de Schiff jouent un rôle important dans la chimie de coordination, ils forment facilement des complexes stables avec des ions de métaux de transition [16].

I.4.2. Complexes métal de transition bases de Schiff

Les métaux de transition sont les plus usités pour former des complexes base de Schiff intéressants du point de vue de leur stabilité, intérêt et la versatilité de leurs applications, leur synthèse et leur étude dans différents domaines restent encore d'actualité. Il est connu que la présence d'ions métalliques liés à des composés biologiquement actifs peut améliorer considérablement leurs activités [17,18].

Les complexes base de Schiff sont considérés comme étant parmi les principaux modèles stéréochimiques les plus importants dans la chimie, en particulier dans la chimie de coordination en raison de leur accessibilité préparatoire et leur variété structurale.

Un nombre considérable de complexes base de Schiff sont d'un intérêt biologique potentiel, nombreux sont utilisés comme modèles réussis de composés biologiques.

Non seulement ils jouent un rôle majeur dans le développement de la chimie de coordination moderne, mais aussi ils peuvent être trouvés à des points clés dans le développement de la biochimie inorganique, la catalyse et les matériaux optiques.

Les complexes de métaux base de Schiff trouvent des applications industrielles, biologiques, ils sont antifongique, antibactérienne, anticancéreuse, antivirale et herbicide [19-23]. Ils trouvent également des applications dans la catalyse biomimétique. [24,25]

Les complexes de métaux base de Schiff occupent une place centrale dans le développement de la chimie de coordination d'après les travaux de Jorgensen et Werner [26]. Cependant, l'étude systématique n'était pas étendue jusqu'à ce que l'équipe de Pfeiffer y soit associée [27,28], ils ont rapporté une série de complexes bases de Schiff dérivés de l'aldéhyde salicylique et d'éthylènediamine, ce qui est connu sous le nom de « salèn ».

Comme notre travail s'articule sur les complexes métaux de transition bases de Schiff tétradentates de type **N2O2**, la recherche bibliographique qui suit sera consacré à cette famille de composés ainsi, nous aborderons de manière non exhaustive la synthèse, les propriétés physico-chimiques, les caractéristiques spectroscopiques et cristallographiques ainsi que les applications en catalyse chimiques et électrochimiques des complexes de zinc, de fer, de manganèse et d'oxovanadium-bases de Schiff.

I.5. Complexes de zinc-base de Schiff

I.5.1. Complexe de zinc non symétrique

En 2010, dans notre laboratoire, Ouari et coll. [29] ont synthétisé un complexe de zinc base de Schiff (**Zn(II)-BS**) non symétriques utilisant la 2,3-diaminopyridine comme pont. L'unité asymétrique comporte deux complexes mononucléaires de zinc(II), figure I.9.

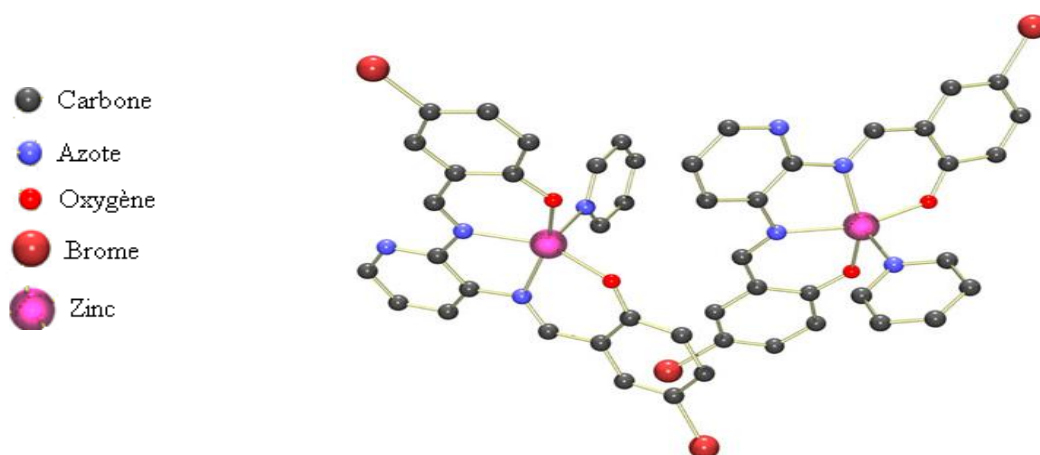


Figure I.9. Structure de l'unité asymétrique comportant les deux complexes de **Zn(II)-BS**

Le complexe possède une géométrie cristalline triclinique et de groupe d'espace **P-1**. L'atome du **Zn** est coordonné aux atomes **N2O2** du ligand et par l'atome **N** d'une molécule de solvant de cristallisation, la pyridine.

Ces cristaux jaunes $[\text{Zn}(\text{N},\text{N}'\text{-bis}(5\text{-bromosalicylidene})2,3\text{-diaminopyridine})]\text{.pyridine}$ ont été caractérisés et identifiés. Le rendement de la formation de ce complexe est très important d'environ **71%**.

D'autres travaux concernant la recherche de nouveaux complexes de zinc non symétrique (**ZnL**) ont été étudiés par Sobha et coll. [30]. Les auteurs ont procédé par la réaction de 1,4-diamino-butane, 2-hydroxy-benzaldéhyde et de l'*o*-acétotoluidine.

Un complexe de zinc $\text{Na}_2[\text{ZnL})(\text{H}_2\text{O})_n]$ avec un nouveau ligand de type base de Schiff, tétradentate de type **N2O2** a été synthétisé par Asadi et coll. [31], caractérisé et identifié par les différentes techniques spectrales. Dans ce complexe la dissymétrie apparaît au niveau du pont.

Mohammadi et coll [32] ont préparé une série des ligands bases de Schiff tétradentates non symétriques (**H₂Ln**) par la condensation de l'acide 3,4-diaminobenzoïque avec des dérivés 2-hydroxy-benzaldéhyde. Les complexes métalliques de **Zn(II)** ont été préparés avec un rendement de **57%**, en réagissant les ligands avec l'acétate de zinc.

Récemment, en **2014**, Ebrahimi et coll. [33] ont étudiés un complexe base de Schiff tétradentate asymétrique de zinc à pont aromatique (**ZnL**) par la réaction de condensation de 4-méthyl-1,2-phenylenediamine et de *o*-vanilline avec un rendement de **88%**.

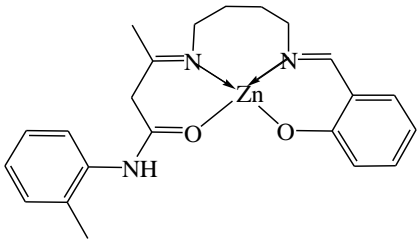
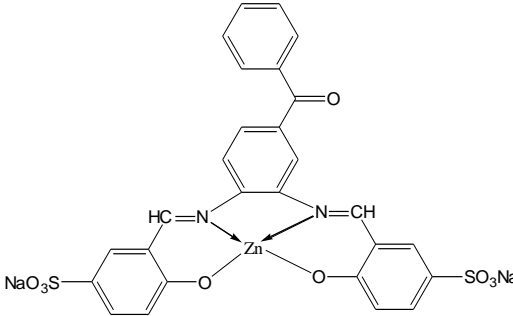
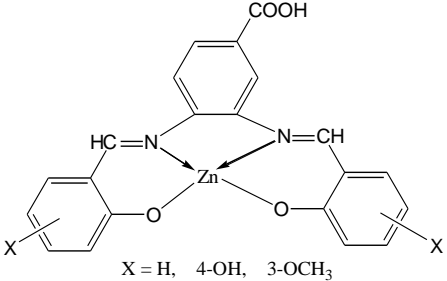
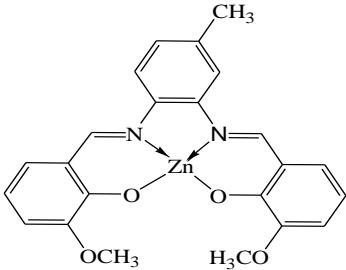
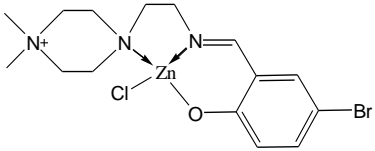
Un autre complexe base de Schiff de zinc(**II**) non symétrique [2-(2-((pipérazin-1-yl)éthylimino)méthyl)-4-bromophénols] a été isolé et caractérisé par Ravichandran et coll. [34]. Sa structure cristalline a été déterminée par **DRX** qui montre une géométrie bipyramidale autour de l'ion zinc(**II**).

Le tableau **I.2** illustre les structures des complexes de zinc et les rendements correspondants des travaux mentionnés précédemment.

Compte tenu des travaux insignifiants des complexes de zinc base de Schiff, l'activité anticancéreuse significative présentée par le zinc, leur implication dans un grand nombre de processus biologiques importants, les auteurs ont synthétisé une variété importante de ces complexes en approfondissant la chimie de coordination de ces ions métalliques **Zn(II)** avec des agents chélatants.

De plus, ces complexes Zn(**II**)-base de Schiff ont suscité un intérêt particulier dans l'imitation, des structures synthétiques, du site actif d'une gamme de métalloenzymes comme nouveaux agents thérapeutiques du cancer.

Tableau I.2. Structures des nouveaux complexes de zinc et rendements selon la littérature

Structure	Rdt %	Référence
	67	Sobha et coll. [30]
	47	Asadi et coll. [31]
 <p>X = H, 4-OH, 3-OCH₃</p>	57	Mohammadi et coll [32]
	88	Ebrahimi et coll. [33]
	82	Ravichandran et coll. [34]

I.5.2. Complexes de zinc symétrique

Dans la suite de ces études sur les complexes de zinc, Liu et coll. [35] ont procédé à la synthèse de deux ligands tétradentates symétriques, N,N'-bis [4(benzeneazo) salicylaldéhyde] -*o*-phénylènediamine et N,N'-bis[4(benzeneazo)salicylaldéhyde]éthylène diamine à partir de la condensation, dans le rapport molaire de **2:1**, de 4(benzeneazo)aldéhyde salicylique avec *o*-phénylènediamine et éthylène diamine. Les réactions de la synthèse ont été réalisées selon le schéma **6** suivant:

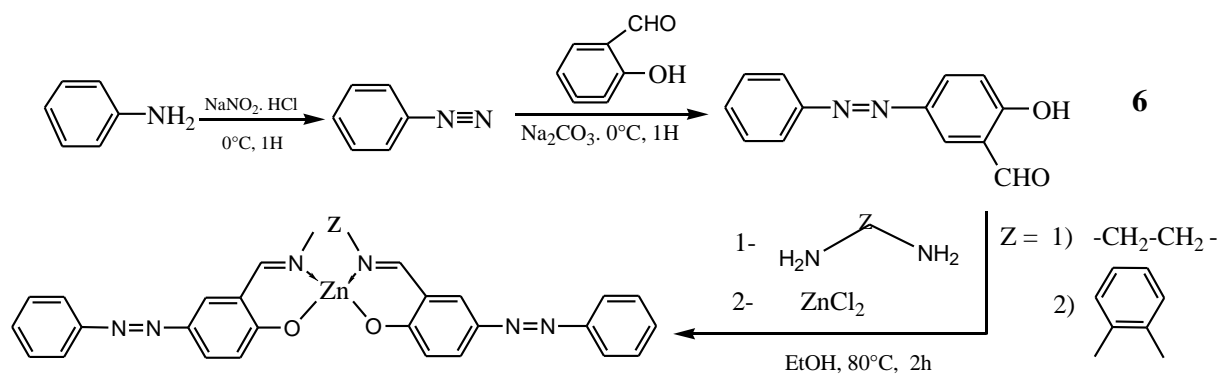


Schéma. I.5. Schéma réactionnel de synthèse des complexes de zinc

Les résultats suggèrent que le métal **Zn(II)** est lié au ligand par l'intermédiaire de des oxygènes phénoliques et des atomes d'azote imines.

Adly et coll. [36] ont mis au point un nouveau complexe base de Schiff du zinc tétradentate symétrique, le (6-hydroxy-5-[N-(2-{[1-(6-hydroxy-2,4-dioxo-3,4-dihydro-2H-1,3-thiazin-5yl) éthylidène]amino}éthyl) éthanimidoyl]-2H-1,3-thiazine-2,4(3H)-dione). Ce dernier a été caractérisé par les différentes techniques spectroscopiques telles que l'**IR**, **UV-Vis**, **RMN ¹H** et spectrométrie de masse. Le complexe de **Zn(II)** forme une géométrie octaédrique.

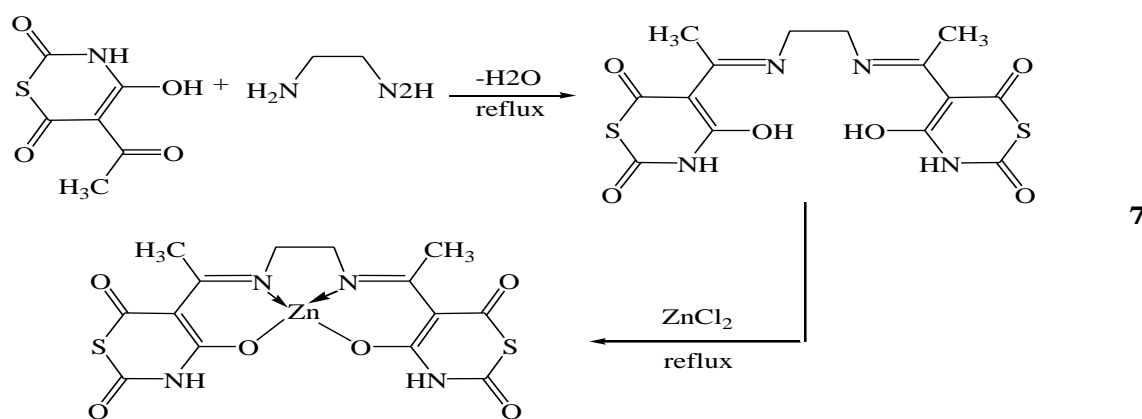


Schéma. I.6. Réaction globale de la synthèse du complexe de zinc

Ces structures sont devenues attractifs pour leurs propriétés photoluminescentes et électroluminescentes exceptionnelles. Leurs activités biologiques sont notamment intéressantes. Les activités antimicrobiennes des ligands et complexes de zinc ont été testés contre des bactéries Gram-positives et négatives ainsi que les souches de champignon. Ces activités antimicrobiennes ont montré néanmoins des activités variables.

I.6. Complexes de fer-base de Schiff

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

Certains complexes de fer(III) mononucléaires ont été préparés pour explorer leur activité de dioxygénase. L'époxydation d'alcène est une réaction clé dans l'industrie de la chimie fine, et les époxydes résultants sont des précurseurs essentiels pour la synthèse de divers plastifiants importantes, de parfums, de résines époxy. Au cours des dernières années, il ya eu un intérêt considérable dans l'utilisation des complexes de manganèse-Salen pour l'époxydation d'alcènes. Il est rare que des études sur l'époxydation d'oléfines soit menées en utilisant des complexes de fer(III)-base de Schiff par rapport aux complexes de Mn(III).

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

I.6.1. Complexe de fer non symétrique

En 2013, Nagajothi et coll. [37] ont synthétisé trois complexes de fer(III) dérivés de ligands base de Schiff, obtenu par condensation de l'*o*-phénylènediamine, l'aldéhyde salicylique et l'isatine /2-hydroxy naphthaldéhyde / acétylacétone dans le méthanol à 70 °C. La structure générale des trois complexes est représentée dans la figure I.10.

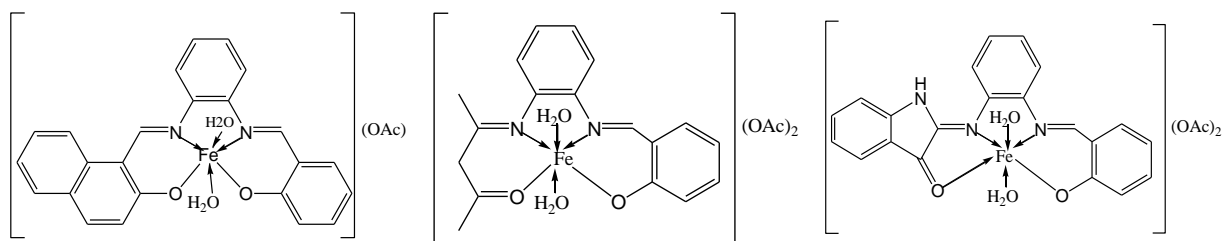


Figure I.10. Structures générales de trois complexes de fer non symétriques

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

I.6.2. Complexes de fer symétrique

Des nouveaux complexes base de Schiff de fer, préparés à partir de trois ligands ($L_1 = N, N'$ -bis (2-hydroxy-1-naphtaldéhyde)-1, 2-phénylène-diamine; $L_2 = N, N'$ -bis (salicylidène)-1,2-phénylène-diamine; $L_3 = N, N'$ -bis(5-Cl-salicylidène)-1,2-phénylène-diamine) ont été initiés par Nabei et coll. [38]. La diffraction **RX** pour ces derniers a révélée une structure dinucléaire pour le complexe FeL_1 et mononucléaire pour les deux autres complexes. La figure **I.11** suivante illustre les structures des monocristaux étudiée par **DRX**.

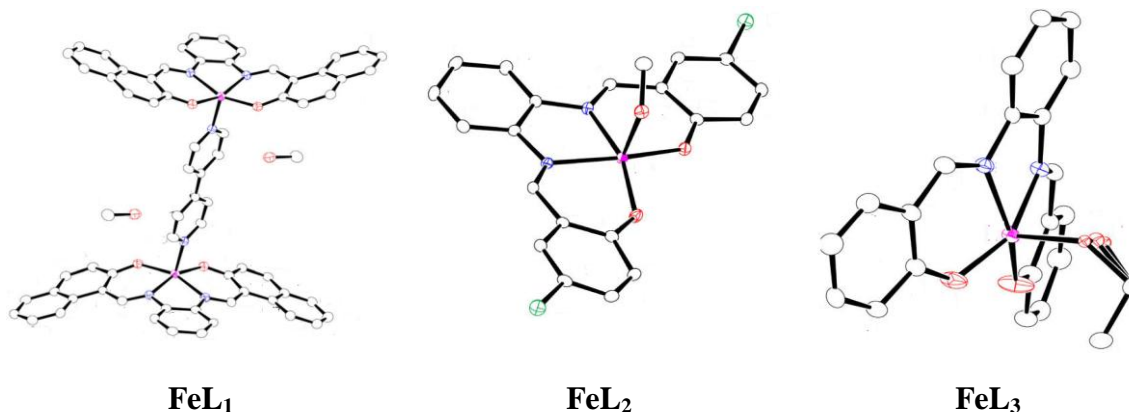


Figure I.11. Présentation ORTEP des monocristaux des complexes de fer-base de Schiff

Deux ligands bases de Schiff ont été préparés par la condensation de la 2-hydroxy-1-naphtaldéhyde avec l'*o*-phénylène-diamine ou l'éthylène-diamine dans un rapport molaire de **2:1** dans le méthanol par Bhattacharjee et coll. [39], avec des rendements de **78** et **73** % respectivement. Les auteurs ont procédé à la métallation des bases de Schiff par les sels de fer avec des rendements molaires de l'ordre de **67** et **62** %. La structure globale des deux

complexes est donnée dans la figure **I.12** ci-après.

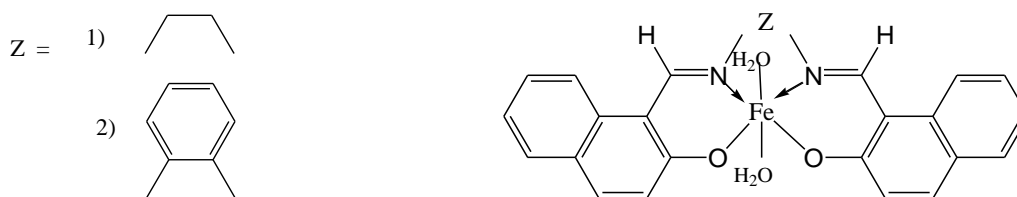
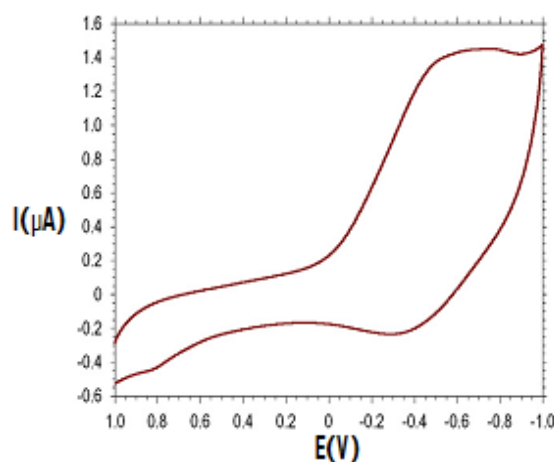


Figure I.12. Structures globales des complexes de fer

Le comportement électrochimique des complexes (**1** et **2**) ont été suivis par voltamétrie cyclique dans une solution d'acétonitrile contenant **0,1 M** de tétrabutylammonium perchlorate (**TBAP**) comme électrolyte support à une vitesse de balayage de **100 mVs⁻¹**. Les ligands n'ont pas montré aucune réponse dans la plage balayée.

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

Figure I.13. voltamogramme cyclique du complexe dans le DMSO contenant 0,1 M TBAHFP.



Deux complexes de fer(II) bases de Schiff **FeL¹** et **FeL²** ont été conçus aussi par Nabei et coll. [40]. La synthèse des ligands correspondants a été initiée en mélangeant avec un rapport molaire de **1:2** l'*o*-phénylènediamine avec *o*-vanilline dans le méthanol pour aboutir au ligand **H₂L¹**. Dans le cas du ligand **H₂L²**, les auteurs ont fait réagir le 2,3-diaminonaphtalène avec l'*o*-vanilline.

En réagissant dans une solution de **CH₂CL₂** contenant **H₂L¹/ H₂L²** et la pyrazine avec une solution méthanolique contenant **Fe(BF₄).6H₂O**. La solution est maintenue au repos pendant deux semaines à **5°C**. Les complexes ainsi obtenus sont des cristaux de couleur

brique foncée ont été formés. Les deux complexes sont insolubles dans les solvants usuels, les auteurs ont avancé qu'ils pouvaient être des structures polymériques.

L'analyse par diffraction **RX** a permis la confirmation des structures des deux complexes.

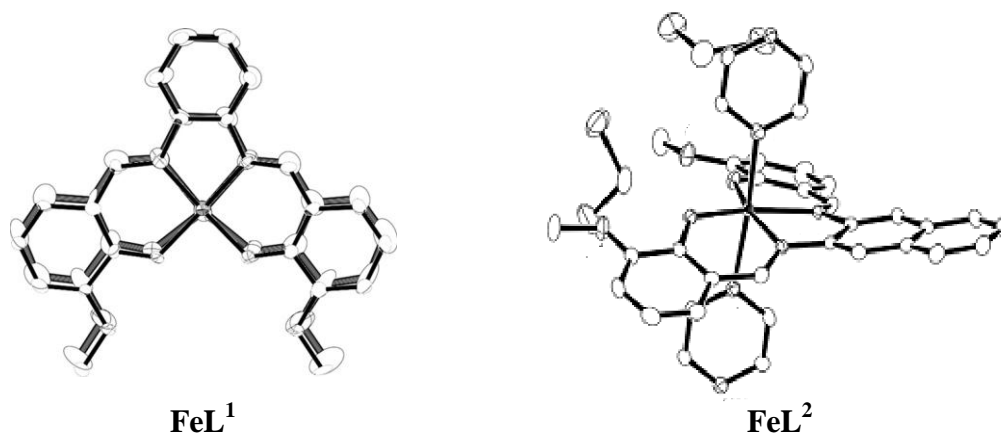


Figure I.14. Présentation en mode ORTEP des complexes (les H ne sont pas présentés)

Deux composés de formule brute $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}(\text{H}_2\text{O})(\text{MeOH})](\text{ClO}_4)$ (**1**) et $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**2**) étaient préparés et caractérisés par les techniques spectrales usuelles par Majumder et coll. [41]. Leurs structures spatiales sont analysées par **DRX**, figure **I.15**. Ce sont des structures mononucléaires de géométrie octaédrique comportant l'ion métallique dans la sphère **N2O2**. Les réseaux cristallins des deux complexes de fer sont assemblés en raison des liaisons hydrogènes impliquant la coordination de molécules d'eau dans les complexes **1** et **2**.

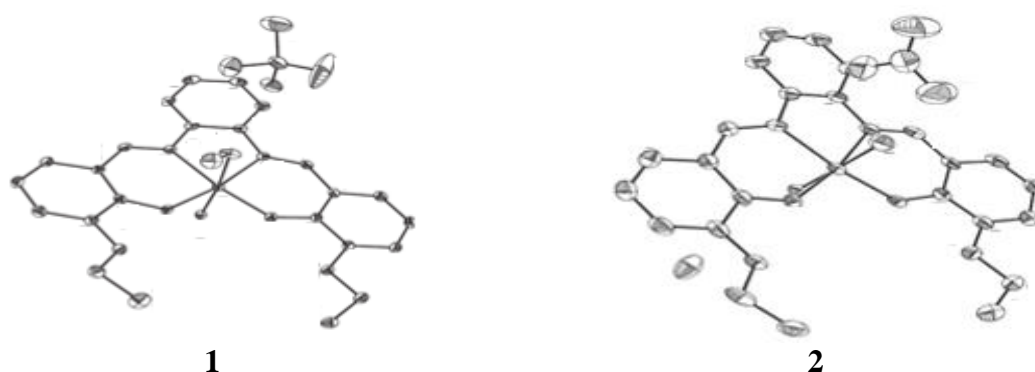
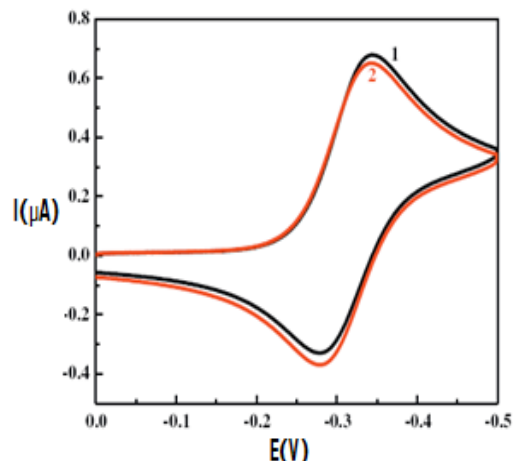


Figure I.15. Structures mononucléaires des complexes de fer **1** et **2**

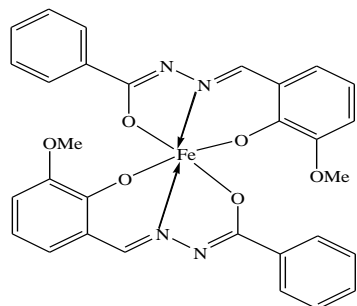
L'étude par voltampérométrie cyclique des deux composés révèle que les complexes **1** et **2** précédents subissent un processus de réduction réversible au même endroit du site actif **Fe(II)/Fe(III)** à $E_{1/2} = -312$ mV (**1**) et -311 mV (**2**) pour les deux contre-ions NO_3^- et ClO_4^- .

Figure I.16. voltamogrammes cycliques des complexes **1** et **2** dans DMSO contenant 0,1 M TBAHFP.

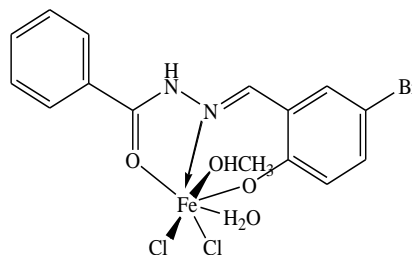


I.6.3. Oxydation d'oléfines alicycliques catalysés par des complexes de fer

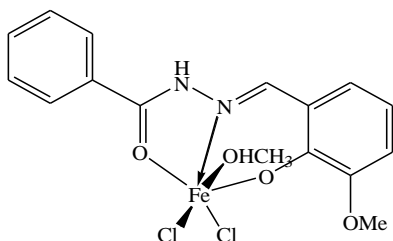
Monfared et coll. [41] ont procédé à la synthèse de ligands base de Schiff dérivés d'aldéhydes et de benzhydrazide aromatiques qu'ils ont associés avec des chlorures de fer sous reflux et sous agitation pour former des complexes de fer : $[\text{Fe}(\text{L}_1)(\text{HL}_1)]$, **1**, $[\text{Fe}(\text{HL}_1)\text{Cl}_2(\text{CH}_3\text{OH})](\text{CH}_3\text{OH})$, **2**, et $[\text{Fe}(\text{HL}_2)\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})]$, **3**. La structure générale des complexes est présentée dans la figure **I.17**. La structure cristalline du complexe **2** a été déterminée par diffraction **RX** après avoir été monocristallisé avec une molécule de méthanol.



Fe(L₁)(HL₁), 1



Fe(HL₂)Cl₂(H₂O), 3



Présentation ORTEP du Fe(HL₁)Cl₂(CH₃OH)]·(CH₃OH), 2

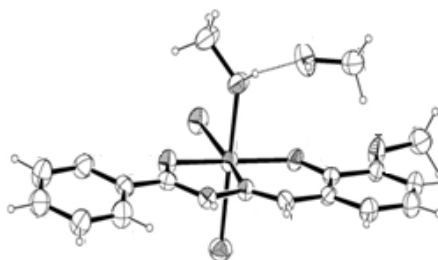


Figure I.17. Structures générale des complexes de fer **1**, **2** et **3**

Les propriétés électrochimiques de ces complexes ont été étudiées par voltampérométrie cyclique dans une solution d'acétonitrile. Cette étude a révélé un système quasi-réversible du couple $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$. Les paramètres d'oxydoréduction des complexes **1** et **2**, figure **I.18**, sont presque identiques. Cependant, le complexe **3** montre un très faible pic d'oxydoréduction dans les mêmes conditions.

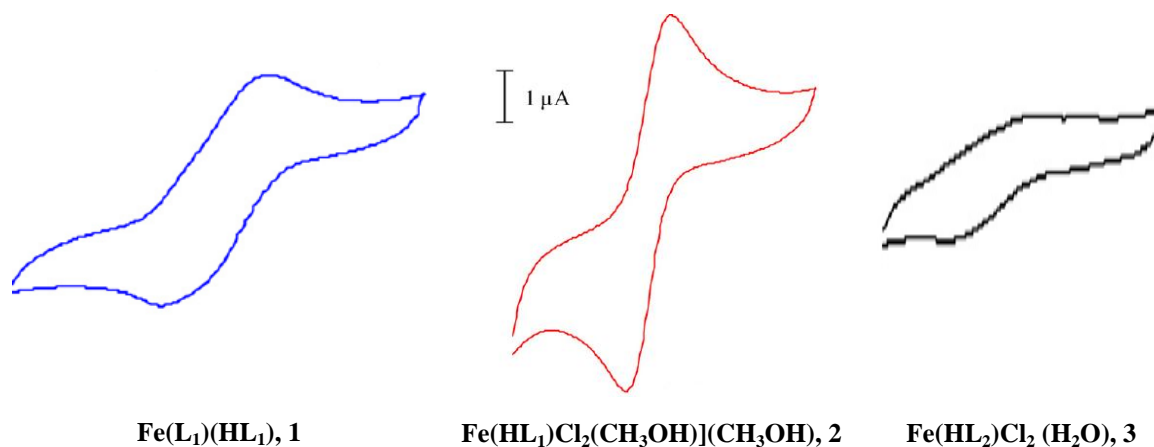
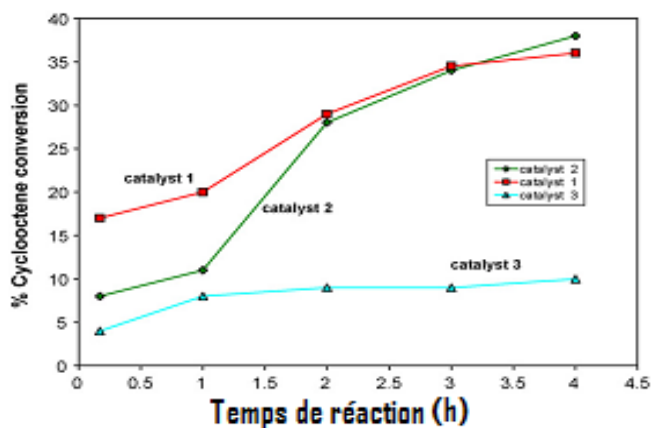


Figure I.18. Voltammogrammes cycliques des complexes de fer **1**, **2** et **3** dans l'acétonitrile

En catalyse, ces complexes ont fait l'objet d'une étude catalytique sur l'oxydation du cyclooctène en présence de t-tert-butyle-hydroperoxyde (**TBHP**) comme oxydant. Les effets du rapport molaire oxydant/substrat, la température, la concentration du catalyseur et le solvant ont été largement étudiés. La figure **I.19** suivante reflète l'exemple de l'étude en fonction de la nature du catalyseur utilisé, à savoir, le **1**, le **2** ou le **3**.


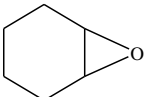
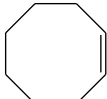
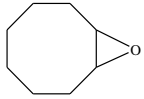
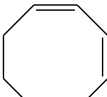
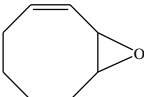
Les auteurs ont remarqué que les taux les plus importants de conversion du cyclooctène en epoxy ont été trouvés pour les catalyseurs **1** et **2**, alors que la réponse du complexe **3** est de l'ordre de **10 %**, de ce fait les auteurs ont conclu que l'encombrement stérique du site actif y est probablement responsable.

Figure I.19. Effets de la nature du catalyseur sur l'oxydation du cyclooctène.



D'excellentes sélectivités ont été obtenues pour l'époxydation du cyclohexène et cyclooctène en présence du complexe **2** sont explicitées dans le tableau **I.3** suivant, les taux de conversion en époxy sont élevés dans le cas du cyclohexène (**80%**) et du cyclooctène (**70%**). Dans le cas d'un système conjugué, le taux de conversion est relativement faible du fait de la délocalisation électronique, il est de **47%** dans le cas du 1,3-cyclooctadiène

Tableau I.3. Rendements et taux de conversion d'époxydation du cyclohexène et cyclooctène catalysée par le complexe de fer **2**, $Fe(HL_1)Cl_2(CH_3OH)] \cdot (CH_3OH)$

Oléfines	Produits	Rendement (temps)	Conversion (%)
		53(80)	80
		55(70)	70
		12(47)	47

I.6.4. Époxydation du styrène catalysé par des complexes de fer

Récemment, En **2010**, **Yang** et coll. [43] avaient rapporté la synthèse, la caractérisation spectroscopique et l'étude des propriétés catalytique d'une série d'hybrides méso-poreux du matériau organo-fonctionnalisé (**SBA-15**) pour trois complexes de fer(III) base de Schiff. Le **SBA-15** a été préparé selon une méthode décrite dans la littérature [44]. Le schéma réactionnel **8** de synthèse est donné ci-après.

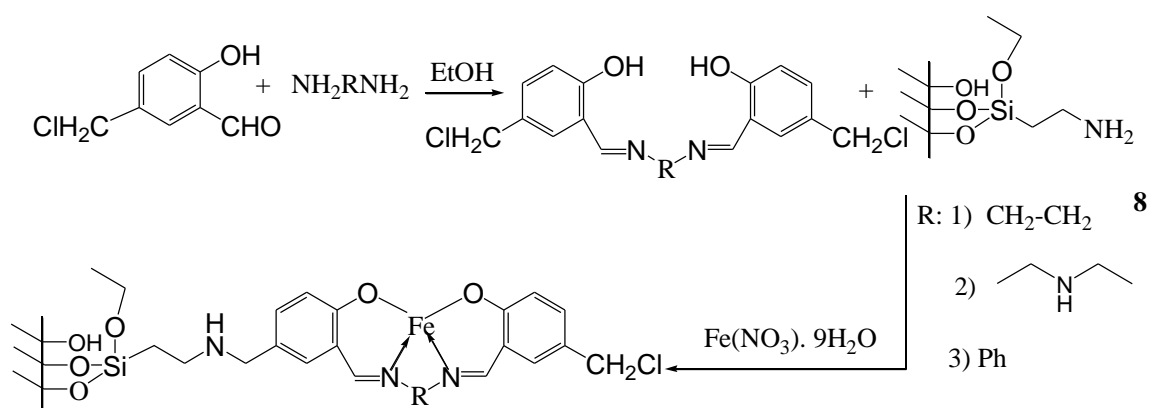


Schéma. I. 7. Schéma réactionnel de la synthèse du fer(SBA)

Les complexes synthétisés étaient soumis aux techniques d'analyse spectrale classique, leur caractérisation a permis d'élucider les structures des complexes.

Le travail entrepris par l'équipe de Yang est de pouvoir étudier l'activité catalytique de ces complexes en milieu supporté dans l'époxydation aérobie du styrène. Cette réaction est décrite selon le cycle catalytique de la figure **I.20** ci-après.

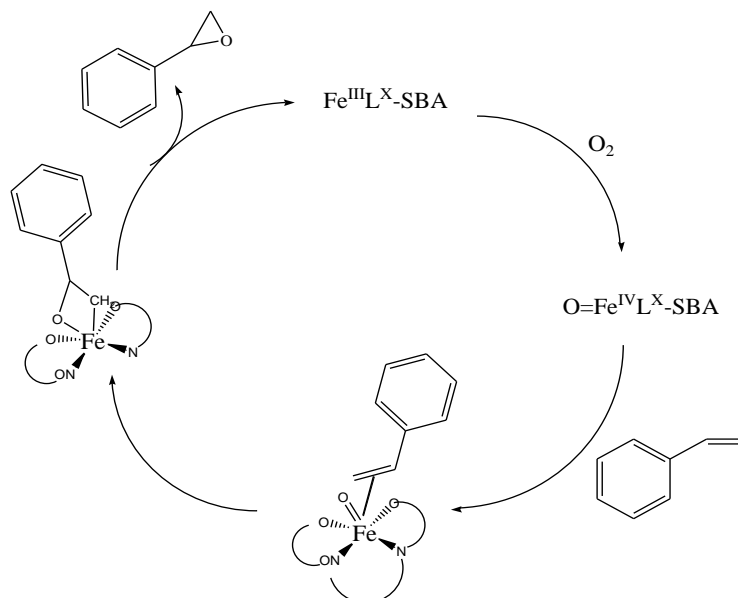


Figure I.20. Cycle catalytique d'époxydation du styrène en milieu aérobie

I.6.5. Electrode modifiée à base des complexes de fer

Le complexe de fer base de Schiff, Fe(III)-base de Schiff étudié sur une surface modifiée a été synthétisé en une seule étape par Saghatforoush et coll. [45], selon le procédé indiqué dans le schéma réactionnel **9** ci-après [46]. La structure du complexe a été confirmée par analyse élémentaire et infrarouge.

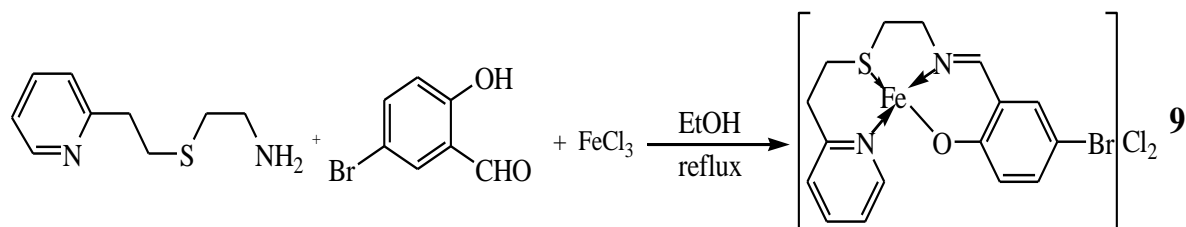
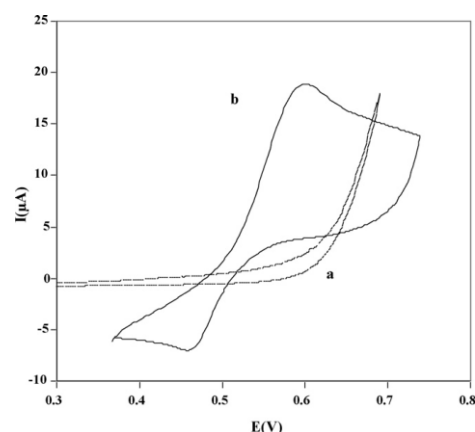


Schéma. I.8. Procédé de synthèse du complexe de fer

La figure **I.21** présente les voltamogrammes cycliques des deux électrodes de carbone vitreux dont l'une était modifiée par l'immobilisation de carbones nano tubes (CNTs) et l'autre par le complexe de Fe(III) base-Schiff dans les CNTs dans une solution tampon (pH = 2), à une vitesse de balayage de 100 mVs⁻¹.

Figure I.21. (a) réponse voltamétrique cyclique de l'électrode modifiés GC, (b) pour le Fe (III)-complexe- électrode de GC modifié, vitesse de balayage 100mVs⁻¹.

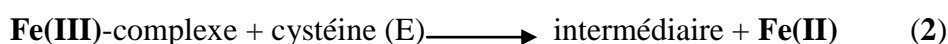


Un seul couple rédox a été obtenu avec des potentiels d'oxydo/réduction de **0.415** et **0.530** mV respectivement.

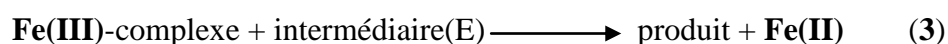
Les espèces du couple redox du fer présent dans le film sont:



La cystéine oxydée sur la surface modifiée est représenté par la réaction suivante:



L'oxydation de l'intermédiaire a donné un produit. Ceci par procédé d'électro-oxydation:



Le processus d'oxydation de l'électrode du complexe **Fe(III)** base-Schiff montre une réponse électrocatalytique pour l'oxydation sélective des acides aminés. Le mécanisme étudié pour l'acide aminé est présenté dans le mécanisme réactionnel **10** ci-dessous.

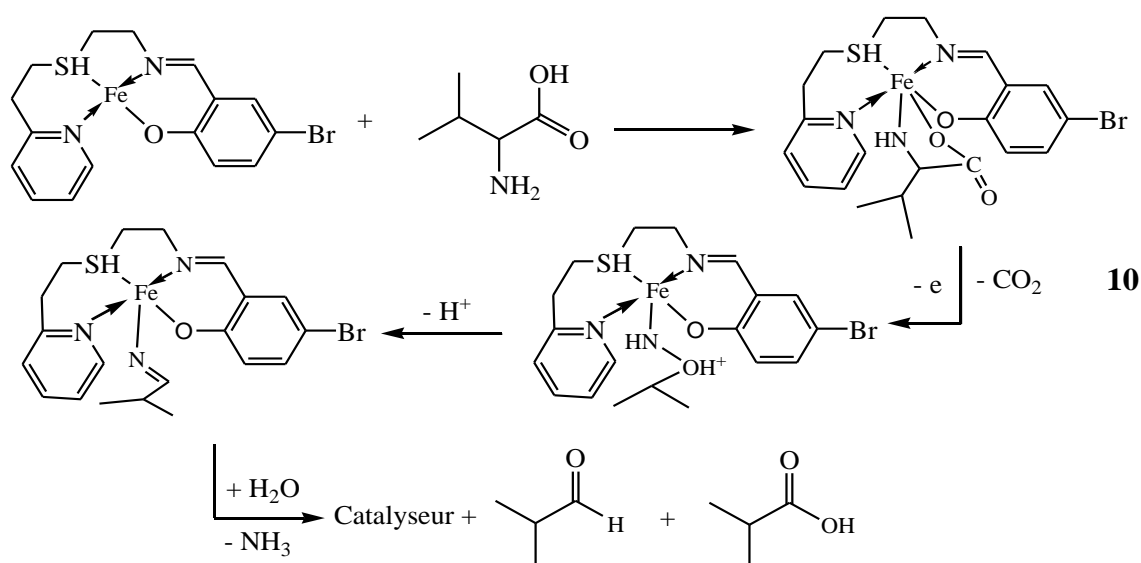


Schéma. I.9. Mécanisme réactionnel d'oxydation de la cystéine

Les électrodes modifiées ont montré une excellente activité catalytique dans le domaine d'oxydation des acides aminés et ceci à des potentiels positifs essentiellement en solution acide.

I.7. Complexes de manganèse-base de Schiff

Les complexes de manganèse base de Schiff sont très bien étudiés, pour leur rôle dans un certain nombre de systèmes biologiques car ils présentent des propriétés biomimétiques pouvant imiter les caractéristiques structurales du site actif. Il est admis que les environnements de coordination des atomes de manganèse dans les systèmes naturels sont constitués d'atomes **O** et **N**. Néanmoins, Il subsiste des doutes quant à leur rôle exact et de nombreux modèles du système naturel continuent d'être proposés.

La chimie des états d'oxydation élevés de manganèse présente un intérêt considérable ces dernières années, principalement en raison de l'apparition de **MnII**, **III** et **IV** états dans les sites biologiques tels que le superoxyde dismutase.

En outre, les complexes de manganèse(**III**) sont très utiles en synthèse organique en raison de leurs puissantes propriétés catalytiques, en particulier dans l'époxydation asymétrique d'oléfines. Afin de développer cette chimie de coordination, il est nécessaire de concevoir des ligands capables de résister à la puissance d'oxydation de ces ions manganèse dans les états d'oxydation élevés.

Nos investigations en chimie de coordination des complexes de manganèse base de Schiff ligands nous ont attirés notre attention sur l'oxydation électrochimique du manganèse.

L'activation électrocatalytique de l'oxygène moléculaire en direction de l'oxydation des hydrocarbures est particulièrement intéressante car elle mime le cycle catalytique du cytochrome **P-450**. Les porphyrines de manganèse et les complexes base de Schiff sont souvent utilisés comme modèles d'enzymes cytochrome **P-450**.

I.7.1. Complexe de manganèse non symétrique

Un nouveau complexe de manganèse [MnIII(salabza)(μ -1,3-N₃)] a été synthétisé par Amirnasr et coll.[47] à partir d'un ligand de type base de Schiff, {**H₂salabza** = N,N'-bis(salicylidène)-2 aminobenzylamine}. Le complexe, renfermant deux groupements azide sur le manganèse, est caractérisé aux moyens de la Diffraction **RX** et électrochimique.

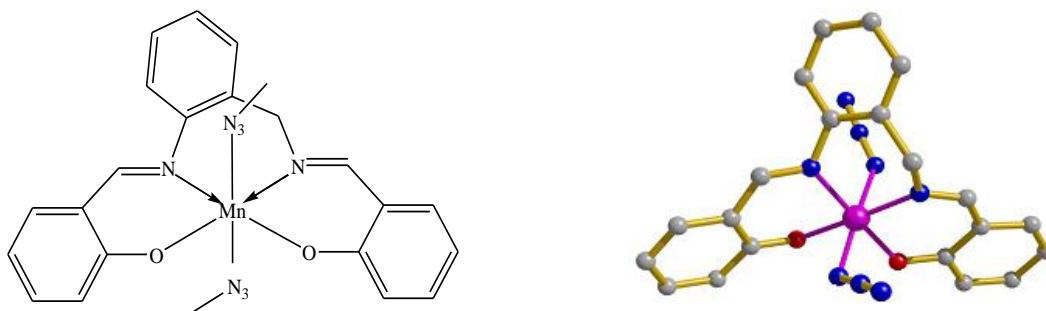
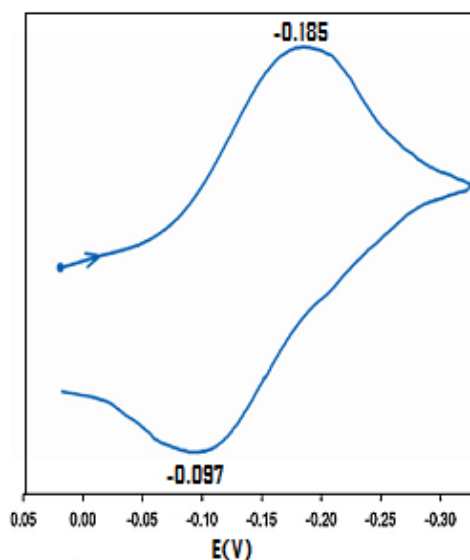


Figure I.22. Structure cristalline du complexe $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{salabza})(\mu\text{-}1,3\text{-N}_3)$

L'analyse **DRX** a montré que le complexe de manganèse cristallise dans le système orthorhombique de groupe d'espace **Pbca**. Chaque atome de **Mn** est dans un environnement octaédrique, composé d'atomes donneurs **N2O2** provenant du ligand en positions équatoriales et deux atomes d'azote des deux groupements azides dans les positions axiales.

Le voltamogramme cyclique de $[\text{Mn}(\text{salabza})(\mu\text{-}1,3\text{-N}_3)]$ montre une vague de oxydoréduction quasi-réversible à $E_{1/2} = -0,141 \text{ V/ECS}$, avec une différence des pics anodique et cathodique $|\Delta E_p| = 0.088 \text{ V}$ attribuable à la réduction de $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{II}}$, figure **I.23**.

Figure I.23. Voltamogramme cyclique du complexe dans le DMF, vitesse de balayage = 100 mV/s .



I.7.2. Complexe de manganèse symétrique

Des complexes mononucléaires base de Schiff de manganèse substitués contenant N, N'-Bis(salicylidène)propane-1,3-diamine ligands, $\text{H}_2(\text{Rsalpn})$ ont été préparés et caractérisés par analyse élémentaire, spectroscopie **IR** et voltamétrie cyclique par l'équipe de Maneiro et coll. [48].

Les structures générales des ligands et des complexes sont représentés dans la réaction **11** ci-dessous:

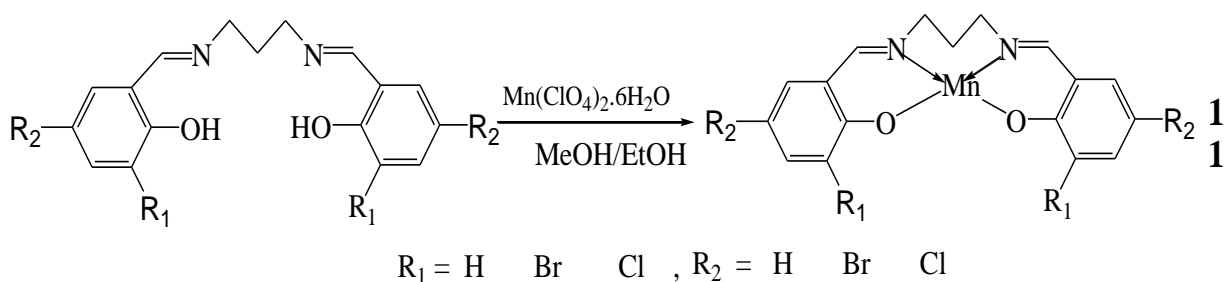
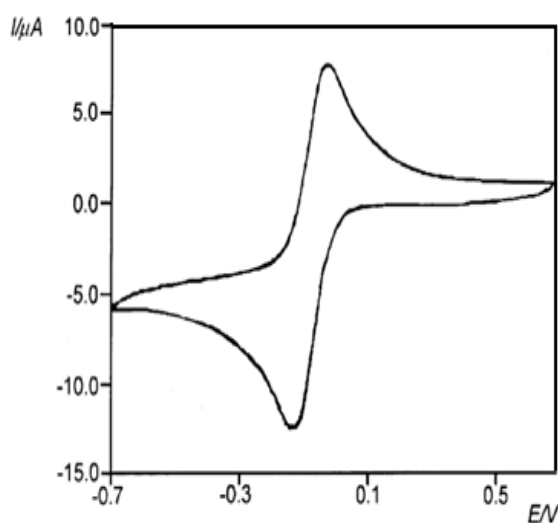


Schéma. 1.10. Structure générales des ligands et des complexes

Le complexe **1** a donné une vague d'oxydoréduction réversible, figure **I.24**. L'analyse de la voltampérométrie cyclique de leurs réponses avec différentes vitesses de balayage de **20** à **50 mVs⁻¹** montre que le rapport **I_{pc}/I_{pa}** tend vers l'unité, avec une légère augmentation pour les vitesses faibles de **5** et **10 mVs⁻¹**. Ceci indique que le système est réversible pour les grandes vitesses. La réversibilité de ces systèmes a été confirmée par voltamétrie impulsionnelle.

Figure I.24. voltamogramme cyclique du complexe **1**, avec une vitesse de balayage $0,02 \text{ V s}^{-1}$.



En **2014** Chakraborty et coll. [**49**] ont synthétisé cinq complexes mononucléaires de manganèse(III) dérivé du ligand base de Schiff N,N'-bis-[3-éthoxy salicylaldimine] éthylène (**H₂L**). La structure générale des complexes est représentée dans la figure **I.25** ci-après.

Les structures des complexes montrent que ce sont des composés mononucléaires dans lequel le centre du manganèse(III) occupe une géométrie octaédrique, la base de l'octaèdre est formée de la base carrée **N₂O₂** du ligand.

Dans toutes les structures, une espèce dimère mononucléaire est formée par des liaisons hydrogène impliquant la coordination d'une molécule d'eau.

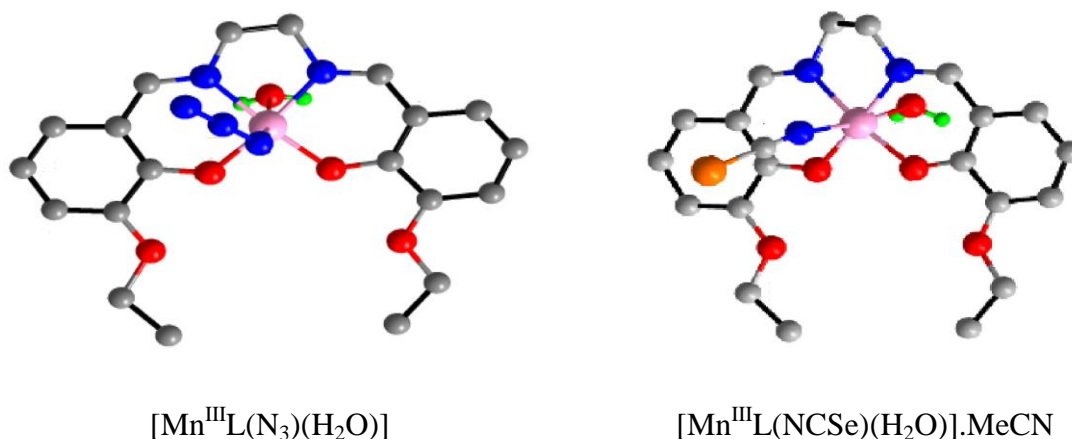
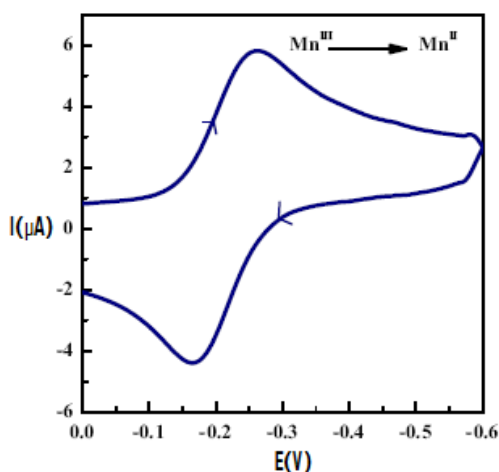


Figure I.25. Structures cristallines de deux complexes de manganèse

L'étude par voltampérométrie cyclique des composés révèle un processus quasi-réversible du couple rédox **Mn(III)/Mn(II)**, avec des valeurs de $E_{1/2}$ très proches de **-200 mV**, figure **I.26**.

Figure I.26. voltamogramme cyclique de $[Mn^{III}L(N_3)(H_2O)]$ (3) dans le DMF à une vitesse de balayage de 100 mV/s



L'influence du solvant sur les valeurs de l'activité de la catéchol-oxydase est également observée. Les cinq complexes mononucléaires du manganèse(III) montrent une activité catécholase avec un nombre de turnover compris entre **17,0** à **41,7 h⁻¹** dans le **DMF** et de **16,9** à **137,3 h⁻¹** dans **MeCN**, Révélant l'existence d'espèces contenant du 3,5 di-tert-butylquinone. Les composés mononucléaire du manganèse sont parmi les quelques exemples des composés présentant une activité catéchol oxydase.

Ángeles et coll. [50] ont préparé une série de complexes de manganèse base de Schiff par condensation d'une diamine appropriée (1,2-diaminoéthane, le 1,2-diamino 2-méthylethane; 1,2-diamino-2,2-diméthyléthane, le 1,2-diphénylenediamine, Le 1,3-diaminopropane, le 1,3-diamino-2,2-diméthylpropane) avec du 3-méthoxy-2-hydroxybenzaldéhyde et 3-éthoxy-2-hydroxybenzaldéhyde.

Les auteures ont procédé à l'étude cristallographique du ligand au pont benzène et son complexe de manganèse correspondant. La structure cristalline du complexe est représentée dans la figure **I.27**, celle-ci cristallise dans le système triclinique.

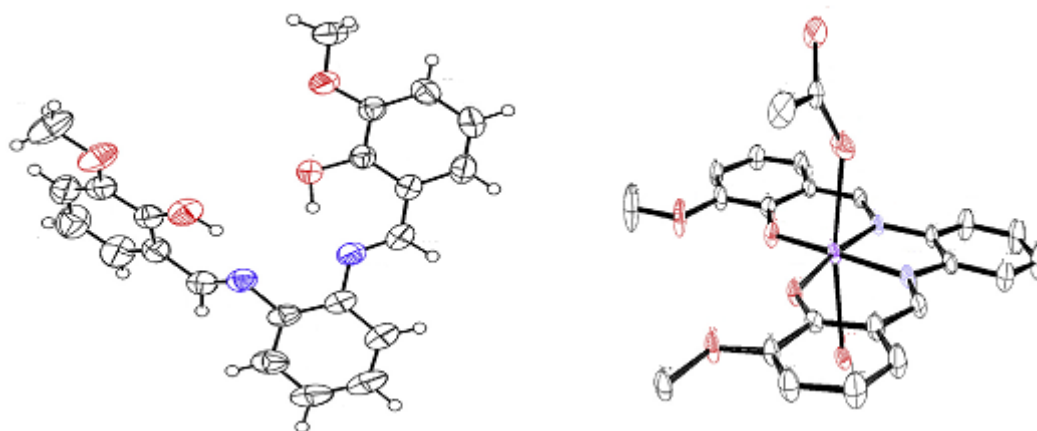
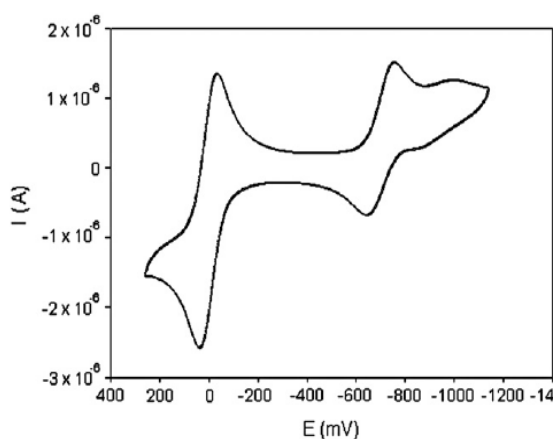


Figure I.27. Présentation ORTEP du ligand au pont benzène et son complexe de manganèse correspondant.

Le comportement électrochimique des complexes a été suivi par voltamétrie cyclique, figure **I.28**, dans le solvant **DMF**. Les propriétés oxydoréductrices des complexes de manganèse(**III**) offrent des systèmes quasi-réversibles du couple rédox $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{II}}$ relatifs à la réduction du $\text{Mn}(\text{III}) \rightarrow \text{Mn}(\text{II})$ et à l'oxydation du $\text{Mn}(\text{II}) \rightarrow \text{Mn}(\text{III})$.

L'activité peroxydase des complexes a été suivie par l'oxydation de l'acide 2,2'-azino bis(3-éthylbenzothiazoline)-6-sulfonique à un **pH** de **6,8** en solution aqueuse.

Figure 1.28. Voltamogramme cyclique du complexe à vitesse de balayage de $0,2 \text{ Vs}^{-1}$, en utilisant du ferrocène comme référence.



I.7.3. Dismutation de l'oxygène par des complexes de manganèse

Deux nouveaux complexes de manganèses(**III**) $\text{Na}[\text{Mn}(5\text{-SO}_3\text{-salpnOH})(\text{H}_2\text{O})].5\text{H}_2\text{O}$ (**1**) et $\text{Na}[\text{Mn}(5\text{-SO}_3\text{-SALPN})(\text{MeOH})].4\text{H}_2\text{O}$ (**2**) ont été préparés à partir d'un mélange équimolaire ligand/ $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ dans du méthanol par Moreno et coll. [51].

Les deux complexes présentent une vague de réduction quasi-réversible à $E_{1/2} = -47.11$ (1) et $-77,80$ mV (2), avec une vitesse de balayage de 100 mV/s légèrement au-dessus de la valeur attendue pour un processus mono-électronique, avec un rapport d'intensité de pic I_{pa}/I_{pc} égal à $0,96$ (1) et $1,12$ (2). Les figures I. 29 et 30 montrent la structure et son voltamogramme dans l'eau.

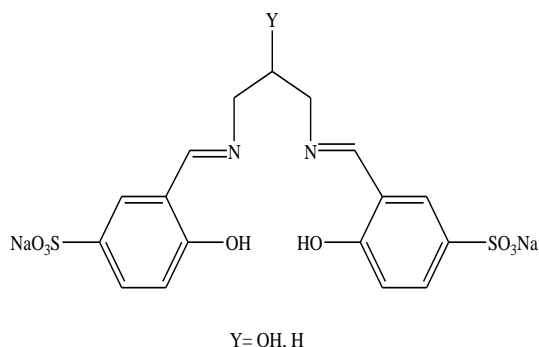


Figure I.29. Structures générales des deux ligands

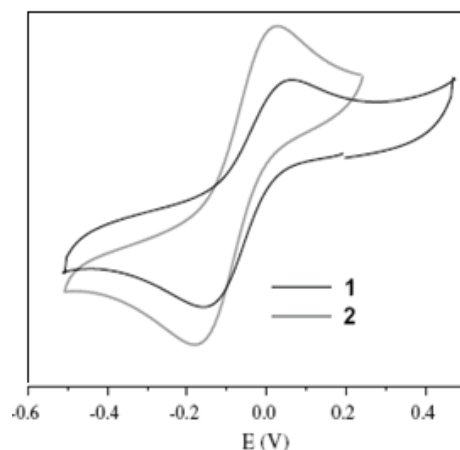


Figure I.30. voltamogrammes cycliques du complexes 1 et 2 dans l'eau; (100 mV s⁻¹)

Les valeurs des potentiels de demi-vague $E_{1/2}$ du couple Mn^{III}/Mn^{II} permet à ces complexes de catalyser efficacement la dismutation de l'oxygène moléculaire.

Deux complexes mononucléaires de manganèse(III) ont été préparés en 2011 par Suzuki et coll. [52]. Ils ont associé un mélange équimolaire de base de Schiff provenant de la réaction du 2-hydroxy-3-méthoxy-benzaldéhyde ou le 2-hydroxy-5-méthoxy-benzaldéhyde sur le 1,2-diamino-propane. Ces complexes ont été obtenus avec de bons rendements allant de **83 à 89%**. La réaction 12 suivante résume la synthèse du complexe de **Mn(III)**.

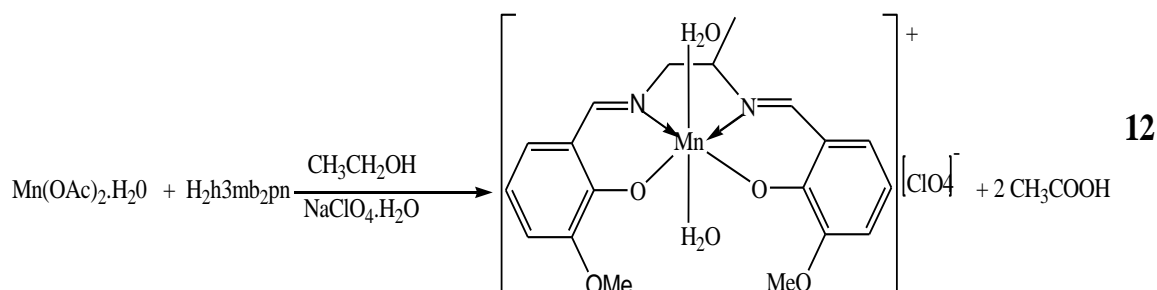


Schéma. I.11. Réaction de la synthèse du complexe de fer

La structure cristalline du complexe indique qu'à l'état solide il adopte un environnement octaédrique légèrement déformée, figure I.31.

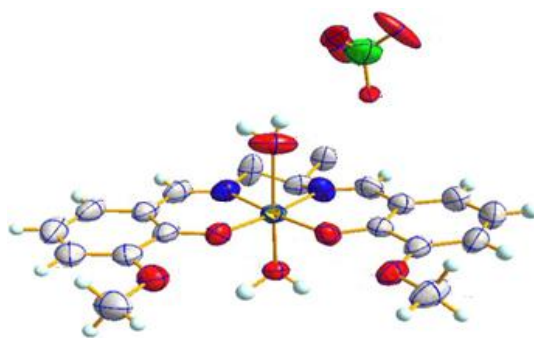


Figure I.31. Présentation ORTEP du complexe de manganèse

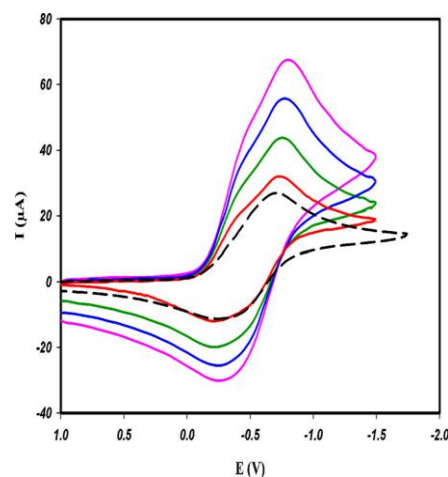


Figure I.32. Voltamogramme cyclique complexe de manganèse à 100 mV/s.

Les voltammogrammes cycliques des complexes sur une électrode de carbone vitreux dans une solution d'acétonitrile ont presque la même forme, indique que le premier couple rédox correspondant à $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{II}}$ est quasi-réversibles.

I.7.4. Oxydation du 3,5-di-tert-butylcatéchol catalysé par des complexes de manganèse

En 2014, Maiti et coll. [53] ont préparé deux ligands de type N2O2 base de Schiff, le N,N'-bis(3-ethoxysalicylidénimino)-1,2-diaminoéthane (H_2L_1) et le N,N'-bis(3-méthoxysalicylidénimino)-1,3-diamino-propane (H_2L_2), ces ligands sont à l'origine de la synthèse deux complexes de manganèse(III), le $[\text{MnL}_1(\text{SCN})(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{MnL}_1(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)$, CH_3CN (**1**) et $[\text{MnL}_2(\text{SCN})(\text{H}_2\text{O})]$ (**2**). La caractérisation structurale par DRX du complexe (**1**) représente a révélée une géométrie tétragonale octaédrique allongé sur la sphère de coordination de manganèse.

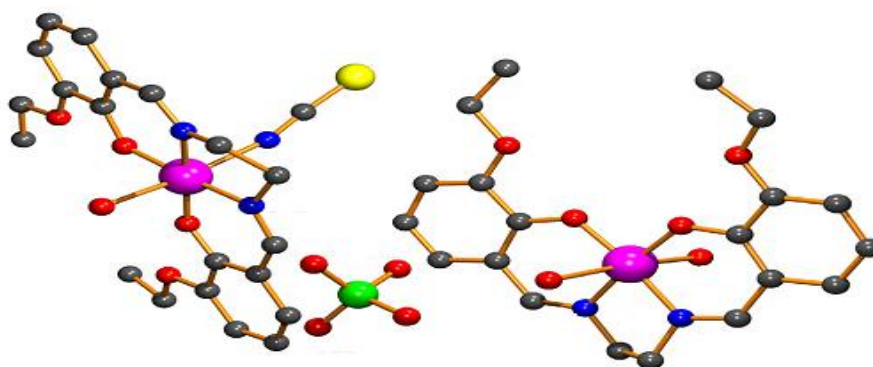
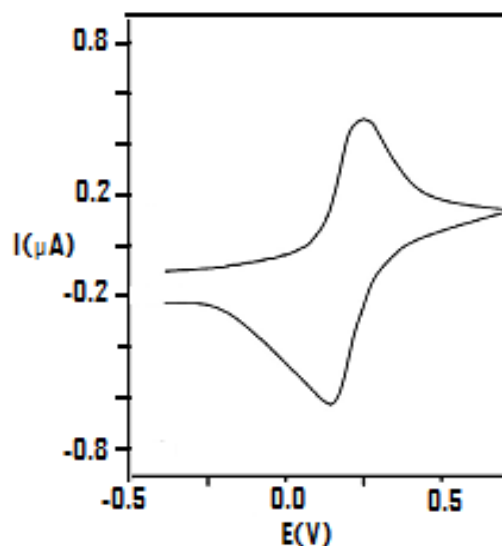


Figure I.33. Présentation ORTEP du complexe de manganèse(III), **1**

La figure **I.34** ci-dessous décrit le voltamogramme cyclique du complexe **1**. Les propriétés d'oxydoréduction du manganèse(III) présentent un comportement analogue à ses homologues rencontrés dans la littérature, consistant à un mécanisme mono-électronique quasi-réversible.

Figure I.34. Voltamogramme cyclique du complexe **1** enregistré à vitesse de balayage de 100 mV s^{-1} .



L'activité catalytique des composés **1** et **2** sur l'oxydation du 3,5-di-*t*-butyl catéchol dans le méthanol saturé en dioxygène a été déterminée par spectrophotométrie en contrôlant l'augmentation de la bande d'absorption de 3,5-di-*t*-butyl-obenzoquinone. Les complexes étaient capables d'oxyder le 3,5-di-*t*-butylcatéchol en *o*-quinone correspondante avec une activité catalytique distincte. La réaction **13** d'oxydation proposée pour le 3,5-di-*t*-butylcatéchol catalysée par le complexe de manganèse(III) est la suivante:

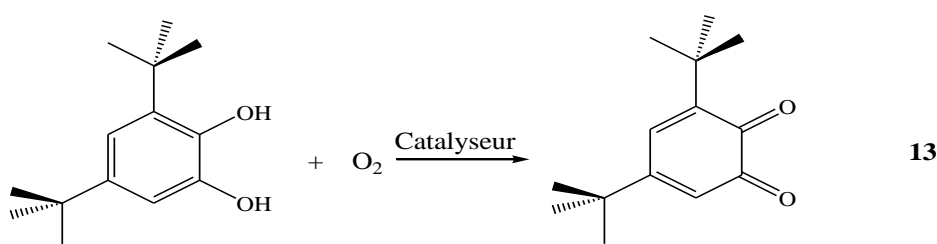


Schéma. I.12. Réaction d'oxydation proposée 3,5-di-*t*-butylcatéchol

I.7.5. Epoxydation du styrène catalysé par des complexes de manganèse

En **2014**, Erdem et coll. [54] ont préparé des ligands base de Schiff par condensation de la 2,2'-diamino-1,1'-binaphtalène avec divers salicylaldehydes substituées. Les ligands ont été coordonnés avec **Mn(III)** comme métal site actif. La réaction **14** globale de la synthèse est donnée ci-après:

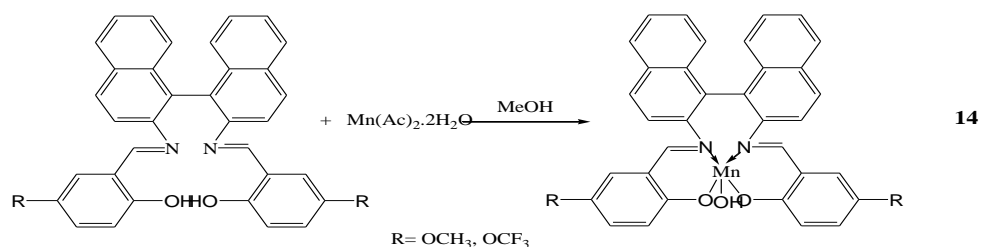


Schéma. I. 13. Réaction globale de la synthèse des complexes de manganèse

L'efficacité catalytique des complexes a été étudiée sur l'époxydation du styrène en présence de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) ou du di-tert-butyle peroxyde (**DTBP**) comme oxydant.

Les auteurs ont étudiés aussi l'influence de certains paramètres sur cette époxydation, le temps de réaction et la position des substituants avec les divers oxydants.

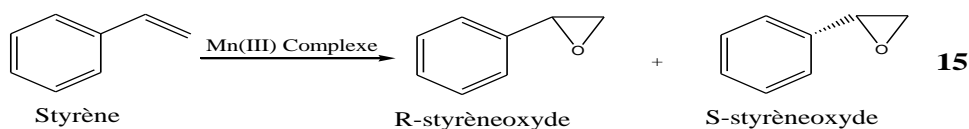


Schéma. I. 14. Réaction d'époxydation du styrène

Selon la figure **I.35**, le rendement le plus élevé a été enregistré à la sixième heure. A la douzième heure le rendement était presque aussi productif que la sixième heure, il est même stabilisé et, dans certains cas diminué. Ceci peut s'expliquer par la transformation en aldéhydes et en cétones de l'époxyde dans la réaction après un certain temps.

Les résultats de l'époxydation du styrène sont similaires dans le cas des oxydants H_2O_2 ou le **DTBP**. Avec le **DTBP**, les catalyseurs ont montré un taux de conversion plus élevée et un énanti-excès dans cette époxydation qu'avec l'oxydant H_2O_2 . En outre, les auteurs ont enregistré que les complexes contenant des groupes fluoro-méthoxy manifeste de bien meilleurs résultats que les complexes possédant des groupes méthoxy en termes de conversion en époxystyrène.

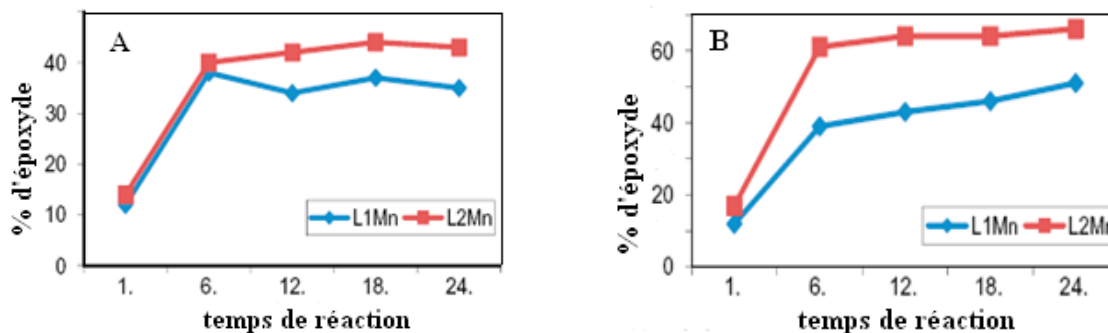
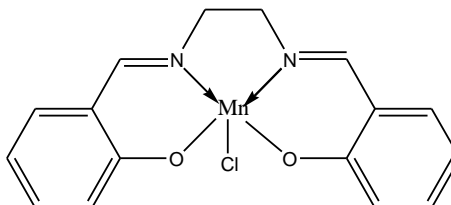


Figure I.35. relation entre le rendement en époxyde et le temps de réaction catalysée par Les complexes de manganèse avec H_2O_2 (A) et **DTBP** (B)

I.7.6. Electrode modifiée par un complexe de manganèse-salen

Zidane et coll. [55] ont suivi un procédé intéressant à la préparation d'une nouvelle électrode modifiée (**EM**) à partir d'un complexe de manganèse dérivé de la base de Schiff N,N'-bis(salicyaldene)éthylènediamine (salen), la structure du complexe est représenté dans la figure **I.36** ci-après.

Figure I.36. Structure du complexe de manganèse salen



Le complexe $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Cl-salen}$ tétradentate base de Schiff a été incorporé dans un premier temps dans des couches d'argile montmorillonite et ensuite introduite dans la cavité d'une microélectrode (**MEC**) en utilisant une méthode décrite dans la littérature [56].

L'étude par voltamétrie cyclique du complexe de manganèse incorporé dans l'argile montre un système rédox réversible bien défini au potentiel de demi-vague $E_{1/2} = -0.165 \text{ V}$.

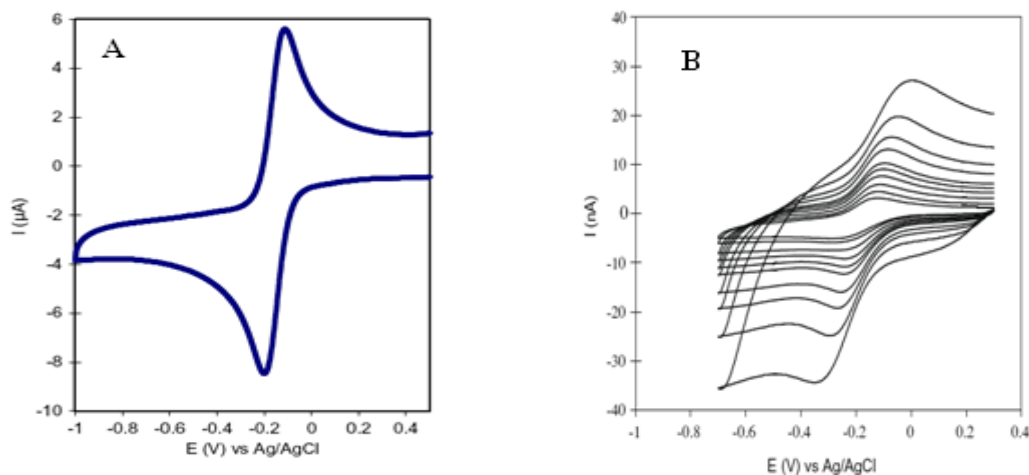
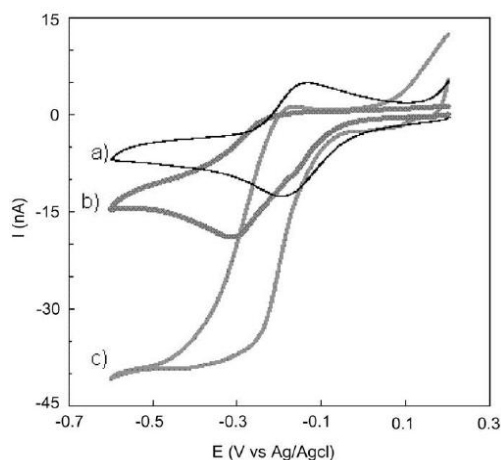


Figure I.37. Voltamogrammes cycliques de $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Cl-salen}$ sur une électrode de carbone vitreux (A) à 100 mV/s , et sur une EM à différentes vitesses de balayage (B).

Afin d'étudier la possibilité du complexe Mn-salen, immobilisé dans l'argile, dans l'activation du dioxygène en oxydation biomimétique; le comportement électrochimique a été examiné dans des conditions catalytiques par les auteurs, en utilisant le 1-méthylimidazole comme base axiale et l'anhydride benzoïque comme activant [57]. La figure **I.38** ci-après montre les voltamogrammes enregistrés avec l'électrode modifiée du complexe de **Mn(III)**-

salen/argile introduit dans la MEC en présence de 1-méthylimidazole en solution, avant et après l'addition de l'oxygène moléculaire et, enfin, en présence à la fois du dioxygène et d'anhydride benzoïque.

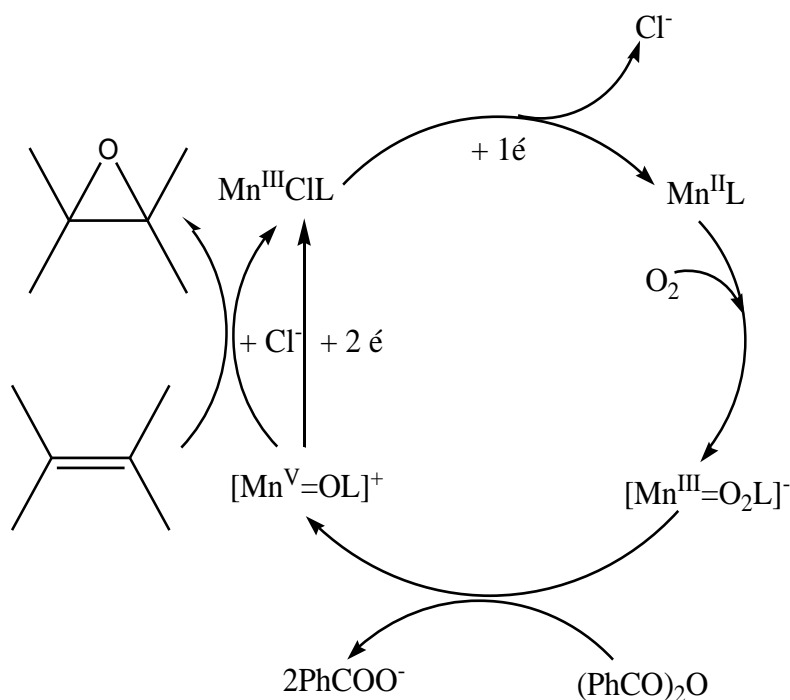
Figure I.38. voltamogrammes cycliques de $Mn^{III}Cl$ -salen + 1-méthylimidazole in CH_3CN à 100 mV s^{-1} : (a) sous N_2 , (b) sous O_2 et (c) en présence de O_2 et de l'anhydride benzoïque.



Sous N_2 , le comportement rédox du **Mn(III)** n'est pas modifié après l'addition de 1-méthylimidazole. En présence de dioxygène, les auteurs ont constaté une exaltation du pic de réduction de **Mn-salen** (courbe b) et une quasi-disparition du pic d'oxydation correspondant.

Pour mieux expliciter ce résultat électrochimique, les auteurs ont repris le comportement du catalyseur en solution et ont proposé le cycle catalytique présenté sur la figure I.39 suivante.

Figure I.39. cycle électrocatalytique pour l'activation du dioxygène avec le $MnCIL$ ($L=salen$) modèle cytochrome P450.



I.8. Complexes d'oxovanadium-base de Schiff

Une attention particulière a été récemment accordée à la synthèse et l'étude de ce type de complexes de vanadium en raison de leurs diverses caractéristiques cristallographique, structurales et magnétiques, et leur utilisation comme modèles biologiques pour comprendre la structure de biomolécules dans les procédés biologiques.

La pertinence biologique et catalytique du vanadium a incité la synthèse de nombreux composés modèle de vanadium contenant ligands donneurs. L'oxydation catalysée par des complexes oxovanadium-substrats organiques ont une immense importance de point de vue biochimique. La capacité catalytique potentielle des composés de vanadium a conduit à un intérêt croissant en chimie de coordination du vanadium. Une variété de complexes d'oxovanadium a démontré son efficacité quant à la catalyse de l'oxydation des sulfures, des alcools et des alcènes en présence de plusieurs oxydants, le dioxygène (O_2), le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et le t-tert-butyle hydroperoxyde (TBHP).

La chimie de vanadium(IV) est dominée par l'oxovanadium stable qui reste intacte pour de nombreuses réactions. La désoxygénation des complexes oxovanadium(IV) pour former des complexes de vanadium(IV) hétérocoordinés améliore généralement leur réactivité. Étant donné que le vanadium (V) est un oxydant fort, les réactions faisant intervenir les couples redox $V(IV)/V(III)$ et $V(V)/V(IV)$ sont des couples d'intérêt pour l'oxydation des molécules organiques.

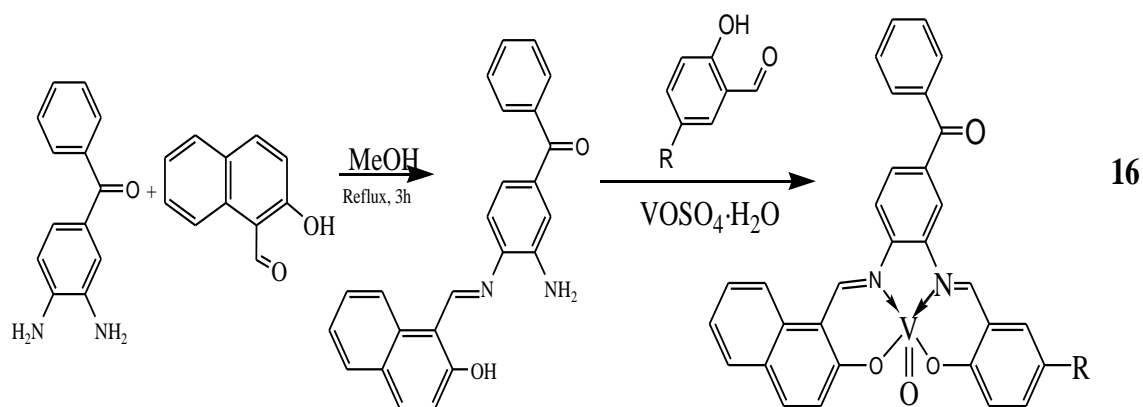
La méthode ampérométrique est fréquemment utilisée dans la détermination des catécholamines utilisant des capteurs électrochimiques, liés à des biocapteurs. Les électrodes modifiées chimiquement, basées sur l'incorporation d'un catalyseur ou d'un médiateur redox, ont étendu leur applicabilité à la technique de détection ampérométrique par injection en flux continu à des fins analytiques en pharmaceutique, alimentaire, médecine légale et en sciences cliniques. Ces catalyseurs ou médiateur redox sont le plus souvent des complexes d'oxovanadium-base de Schiff

Les électrodes modifiées par des complexes d'oxovanadium-base de Schiff sont potentiellement utilisées en analyse par la communauté scientifique, comme nous allons le décrire, pour améliorer les propriétés électrocatalytiques, augmenter la stabilité et la reproductibilité de la réponse de l'électrode et d'améliorer la sélectivité. Comme exemple, La réponse de l'électrode en film mince de complexe d'oxovanadium-salen est démontrée plus efficace que l'électrode en pâte de carbone modifiée.

I.8.1. Complexe d'oxovanadium non symétrique

En 2013 Erçag et coll. [58] ont synthétisé et caractérisé un ligand préparé par la condensation d'une demi-unité d'aldéhyde, le 2-hydroxy-naphtaldéhyde avec le 3,4-diamino-benzophénone et son complexe d'oxovanadium correspondant. Le schéma général de cette synthèse est illustré par la réaction 16 ci-après. Les deux réactifs se condensent dans le méthanol au reflux, un précipité se forme après 3 heures de réaction pour donner le ligand, le rendement de cette réaction est de 85 %.

Les auteurs ont ensuite réagit des quantités équimolaire de sulfate d'oxovanadium hydraté et du ligand sous reflux pendant 30 mn pour obtenir le complexe d'oxovanadium correspondant.



Avec: **R** → H (1), Cl (2), Br (3)

Schéma. I. 15. Réaction général de synthèse du complexe d'oxovanadium

L'étude électrochimique du complexe a pour objectif d'observer les effets de la substitution sur les propriétés redox du complexe de VO^{IV} . La voltampérométrie cyclique a été réalisée dans le dichlorométhane CH_2Cl_2 et le diméthylesulfoxyde **DMSO** en présence du **TBAP** comme électrolyte support à la température ambiante.

Les complexes d'oxovanadium ont montrés un couple redox $\text{V}^{\text{IV}}/\text{V}^{\text{V}}$ réversible au potentiel de demi-vague $E_{1/2}$ avoisinant les **0.70 V/ECS**.

Les rapports du courant de pic anodique sur le courant de pic cathodique **Ipa/Ipc** avoisinent l'unité à différentes vitesses de balayage, par contre les ligands montrent un comportement irréversibles (**Ipa/Ipc=0.4**) à **100 mV/s** avec un $\Delta E_p = |E_{pa} - E_{pc}|$ avoisinant les **80 mV**.

En substituant le groupement salicyaldéhyde par le groupement hydroxy naphthaldéhyde, le processus redox subit un déplacement vers la potentiel positif, la présence de groupement **Cl**, **Br** ou **OH** sur le noyau salicyaldéhyde n'affecte pas la position du couple redox de V^{IV}/V^V .

En 2010, Rayati et coll. [59] deux nouveaux complexes d'oxovanadium(VI) ont été synthétisés à partir de deux ligands base de Schiff de type salen avec des sites donneurs **N2O2**, dans le but de les utiliser comme catalyseurs dans les réactions d'époxydation du cyclooctène et du styrène. Les rendements de ces complexes sont aux environs de 90%. Le schéma réactionnel 17 suivant montre le procédé de cette synthèse:

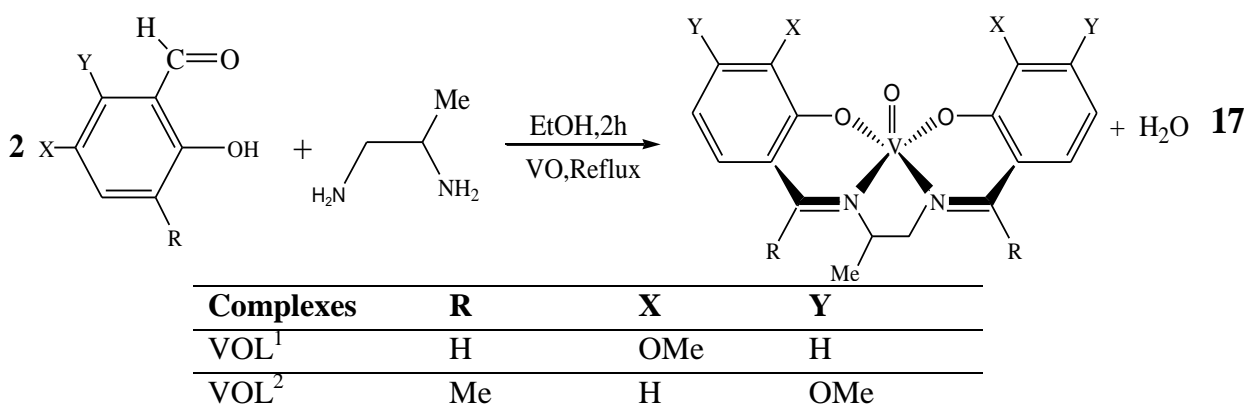


Schéma. I. 16. Schéma réactionnel de synthèse des complexes d'oxovanadium

L'étude électrochimique a été réalisée par voltampérométrie cyclique dans une solution d'acétonitrile contenant 0.01 mmol du complexe VOL¹ (A) ou VOL² (B) et 0.1M du tétra-butylammonium-hexafluoro-phosphate (TBAH) comme électrolyte support à température ambiante. Le voltamogramme du deux complexes d'oxovanadium a montré un couple redox V^{IV}/V^V avec un comportement réversible à différentes vitesses, 20, 50 et 100 mV/s avec un $\Delta E_p = E_{p_a} - E_{p_c}$ avoisinant les 110 mV et $E_{1/2} = 0.55V$, comme il est illustré dans la figure I.40 suivante:

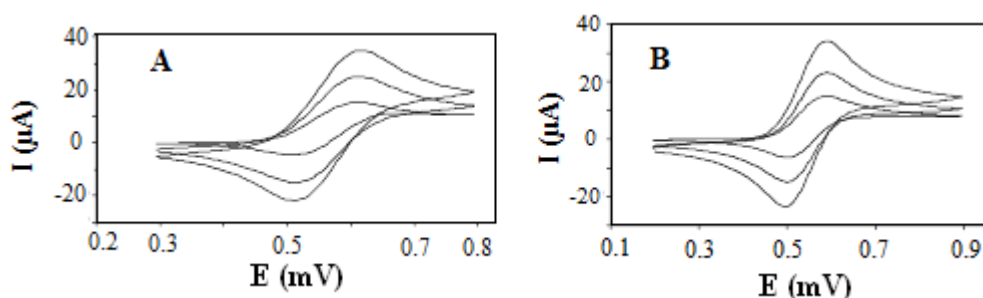


Figure I.40. Voltamogrammes cycliques de VOL¹ (A) et VOL² (B) dans l'acétonitrile, à différentes Vitesses de balayage.

L'oxydation du cyclooctène, catalysée par **VOL¹** et **VOL²**, a été effectuée en utilisant le **TBHP** comme oxydant pour donner l'oxyde de cyclooctène comme produit unique. Pour réaliser le rendement maximum d'époxyde, plusieurs paramètres ont été optimisés comme, les effets de la concentration, de l'oxydant, du solvant et de la température de la réaction.

Les différents rapports molaires de **TBHP/cyclooctène (0.5:1, 1:1, 2:1 et 3:1)** ont été pris en considération tandis que les quantités de cyclooctène (**1,102 g, mmol 10**) et du catalyseur **VOL¹ (0,013 g, 0,032 mmol)** dans **10 ml de CHCl₃ à 60 °C** ont été conservées. Au fur et à mesure que l'on augmente le rapport de **TBHP/cyclooctène de 0.5:1 à 3:1** la conversion augmente de **32% à 94%**, ceci est probablement à la formation rapide de l'intermédiaire active en présence d'une quantité plus élevée d'oxydant.

Le cycle catalytique proposé par les auteurs pour cette réaction d'époxydation est présenté dans la figure **I.41** ci-dessous.

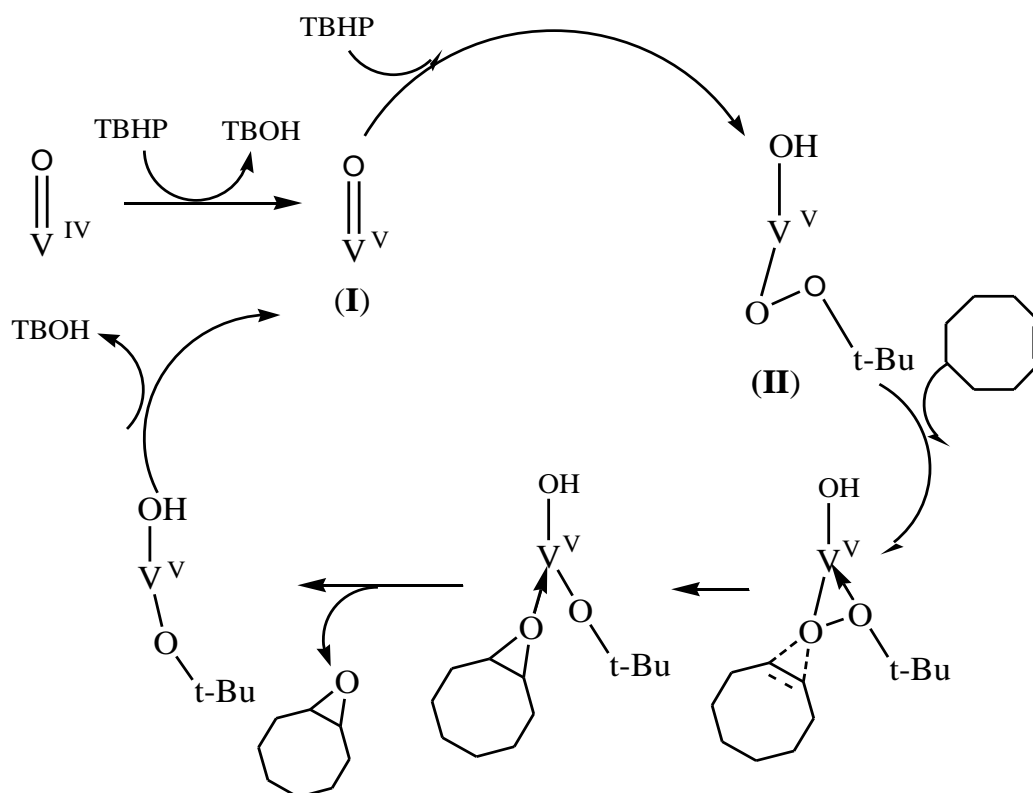


Figure I.41. Cycle catalytique proposé pour l'oxydation du cyclooctène par **VOL¹** ou **VOL²**.

Comme application à l'oxydation du styrène et du cyclooctène avec l'oxydant **TBHP** en présence de **VOL¹** et de **VOL²**, le tableau **I.4** suivant résume les taux de sélectivité en époxyde et en benzaldéhyde comme sous-produit de la réaction.

Tableau I.4. Oxydation de styrène et de cyclooctène avec **TBHP** en présence de **VOL¹** et de **VOL^{2(a)}**

Catalyseur	Oléfine	Conversion(%)	Turnover	Sélectivité de produit (%)	
				Époxyde	Benzaldéhyde
Aucun	Styrène	10	3.1	45	55
VOL ¹	Styrène	48	150	87.5	12.5
VOL ²	Styrène	88	275	99	1
Aucun	Cyclooctène	4	1.2	100	-
VOL ¹	Cyclooctène	94	293	100	-
VOL ²	Cyclooctène	99.8	312	100	-

I.8.2. Complexe d'oxovanadium symétrique

I.8.2.1. Cas de l'époxydation du cyclooctène

De nouveaux dérivés bases de Schiff tétradentate de type **N2O2** issus de la condensation du méso-1,2-diphényl-1,2-éthylène diamine et de dérivés du salicylaldéhyde (X-salicylaldéhyde; X=3-OMe, 4-OMe, 5-OMe, 6-OMe, 5-Cl, 5-Me) ont été les précurseurs à la synthèse des complexes d'oxovanadium (IV) étudiés par l'équipe de Ghaffari et coll. [60].

La réaction **18** suivante illustre la synthèse des ligands et des complexes bases de Schiff:

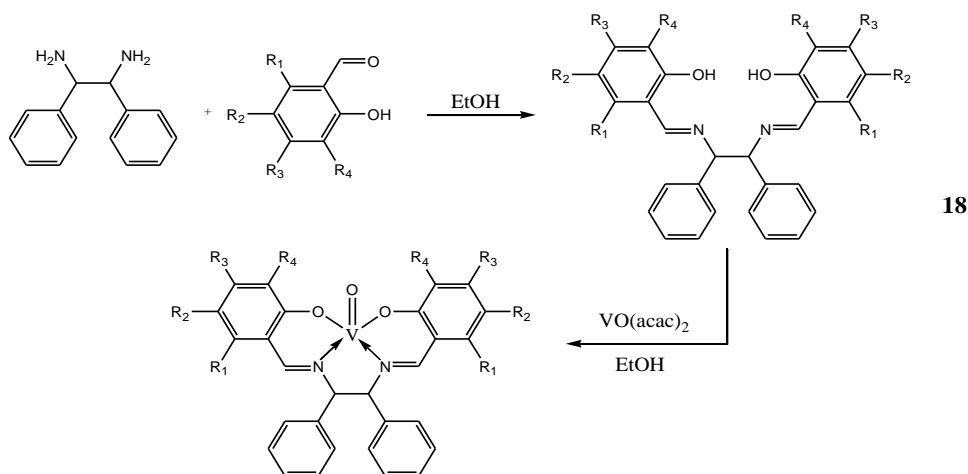


Schéma. I. 17. Réaction de la synthèse des ligands et des complexes

ligand/complexe	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	ligand/complexe	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
H ₂ L ₁ /VOL ₁	H	H	H	OCH ₃	H ₂ L ₄ /VOL ₄	OCH ₃	H	H	H
H ₂ L ₂ /VOL ₂	H	H	OCH ₃	H	H ₂ L ₅ /VOL ₅	H	Cl	H	H
H ₂ L ₃ /VOL ₃	H	OCH ₃	H	H	H ₂ L ₆ /VOL ₆	H	CH ₃	H	H

Les cristaux de deux complexes d'oxovanadium analysés par **DRX** sur monocristaux montre que les complexes sont de structures mononucléaires avec une structure par unité asymétrique, la géométrie du centre métallique est pyramidale à base carrée déformée avec l'oxygène en position apicale.

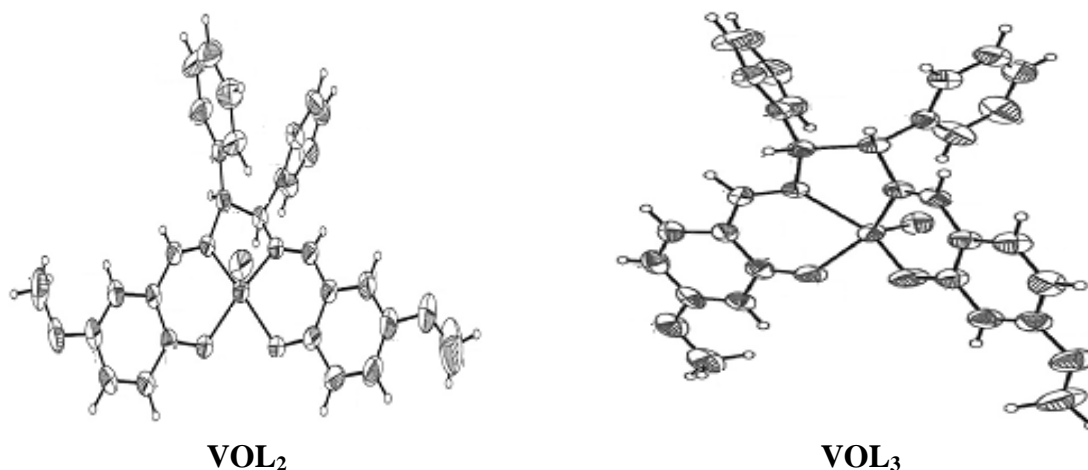
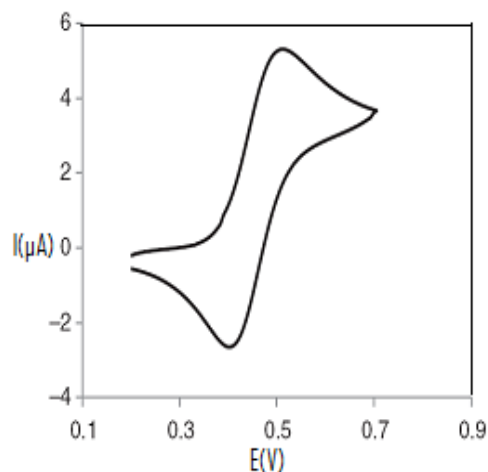


Figure I.42. Présentation ORTEP des complexes **VOL₂** et **VOL₃**

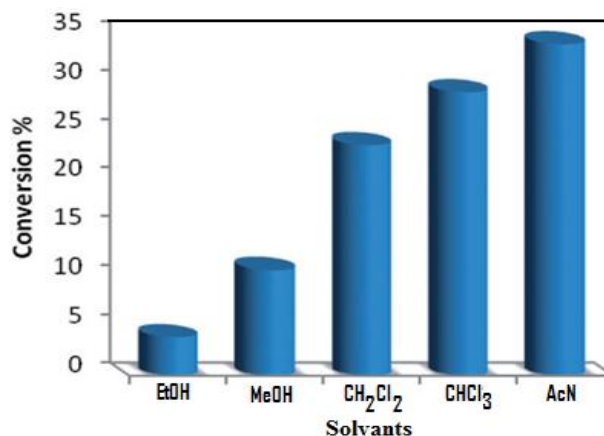
L'étude par voltamétrie cyclique montre un système rédox quasi-réversible V^{IV}/V^V , la présence de groupes électro-attracteurs sur le salicylaldéhyde déplace le potentiel rédox vers des valeurs plus positives.

Figure I.43. voltamogramme cyclique de **VOL₃** dans le **DMSO**, vitesse de balayage de 50 mVs^{-1} .



Les complexes synthétisés ont fait l'objet d'une étude en catalyse et sont utilisés comme catalyseurs pour l'époxydation sélective du cyclooctène avec du **TBHP** comme oxydant dans divers solvants. Des activités catalytiques élevées et une excellente sélectivité a été trouvée dans ces travaux notamment dans le chloroforme et l'acétonitrile, comme le montre la figure **I.44** suivante.

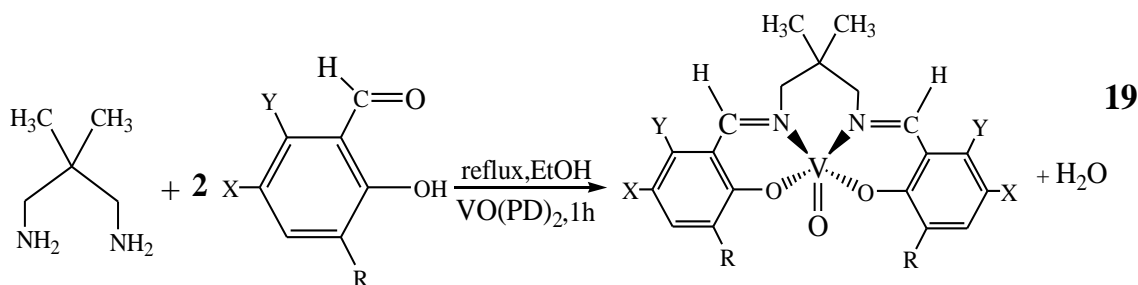
Figure I.44. Résultats de l'optimisation de solvants pour l'époxydation de cyclooctène avec les complexes VOL.



I.8.2.2. Cas de l'époxydation du styrène

Rayati et coll. [61] ont fait la synthèse de deux nouveaux ligands base de Schiff de type salen tétradentate à sites donneurs **N2O2** et de leurs complexes d'oxovanadium(IV) correspondants dans le but de suivre l'époxydation catalytique du cyclooctène et du styrène en présence de ces complexes comme catalyseurs.

La réaction **19** globale de synthèse de ces complexes est décrite ci-dessous:



Avec: VO(PD)₂ → bis(Pentane-2,4-Dionato)OxoVanadium

Complexe	R	XY
VO{salnptn(3-OMe) ₂ }	OMe	H
VO{hnaphnptn}	H	-CH=CH-CH=CH

Schéma. I. 18. Réaction globale de la synthèse des complexes

Les rendements des réactions sont supérieurs de **90 %** pour les ligands et de **70 à 80 %** pour les complexes dans les conditions de réaction.

L'étude électrochimique a été réalisée par voltampérométrie cyclique dans une solution d'acétonitrile (AN) contenant **0.01 mmol** du complexe VO{salnptn(3-OMe)₂} et **0.1M** du tétra-butyl-ammonium-hexafluoro-phosphate (TBAHP) comme électrolyte support à température ambiante.

Le voltamogramme du complexe d'oxovanadium a montré un couple redox V^{IV}/V^V réversible à différentes vitesses de balayage avec un $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$ à voisinant les **90 mV** comme le montre la figure **I.45** ci-dessous:

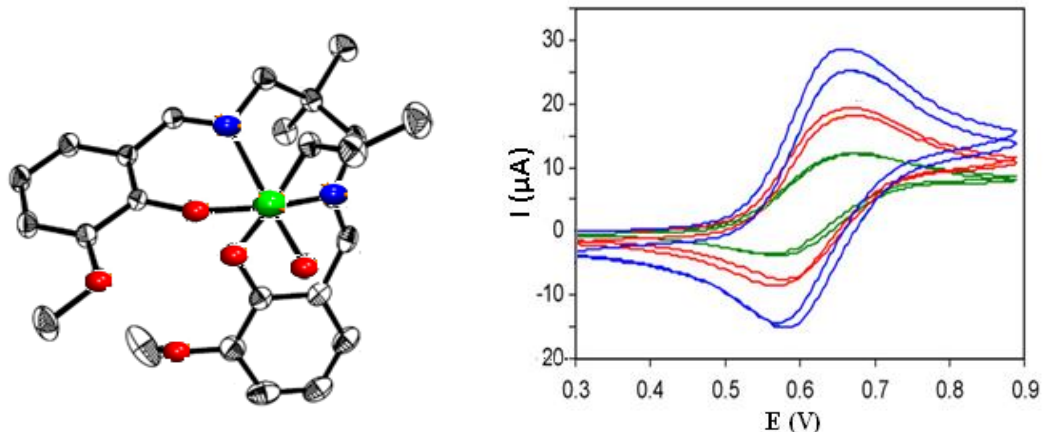


Figure I.45. Présentation ORTEP du complexe $VO\{salnptn(3-OMe)_2\}$ et voltammogrammes cycliques dans l'acétonitrile à différentes vitesses de balayage.

Les performances catalytiques des complexes d'oxovanadium dépendent de plusieurs paramètres, à savoir :

- du solvant utilisé
- de la température de réaction
- du rapport molaire de l'agent d'oxydation à l'oléfine

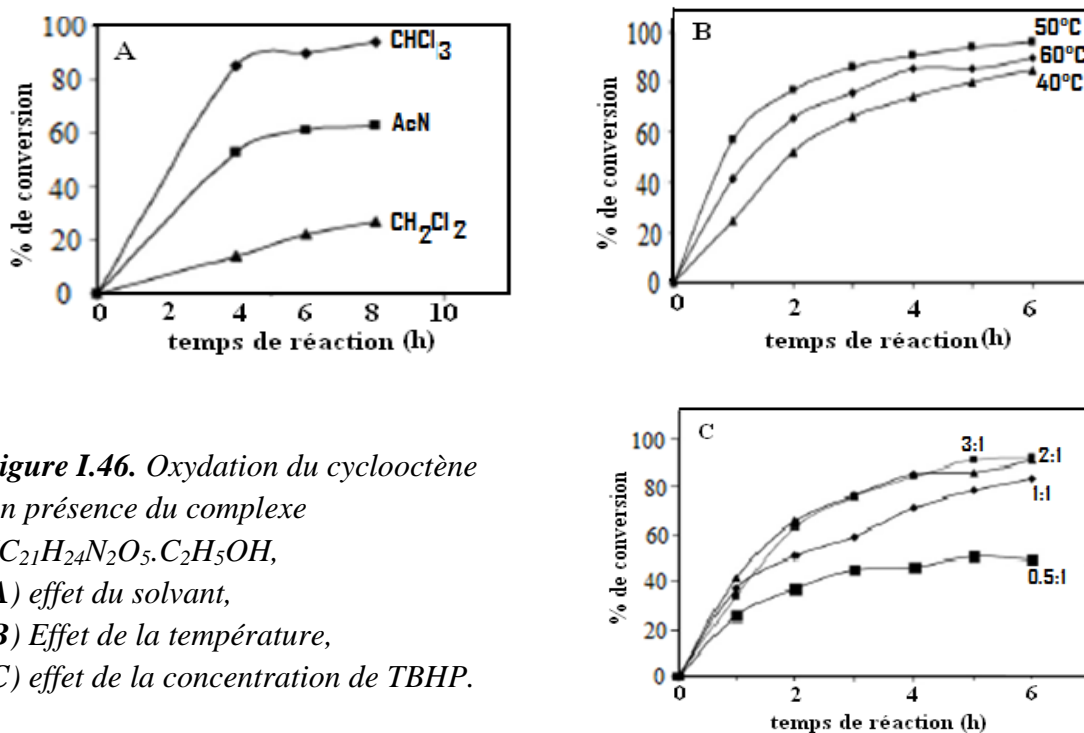


Figure I.46. Oxydation du cyclooctène en présence du complexe $VC_{21}H_{24}N_2O_5 \cdot C_2H_5OH$,
 (A) effet du solvant,
 (B) Effet de la température,
 (C) effet de la concentration de TBHP.

La performance catalytique des complexes de vanadyle dépend du rapport molaire oxydant/styrène, le type de solvant, chloroforme, acétonitrile et le dichlorométhane ainsi que la température de réaction, comme le montre la figure I.46.

Ces complexes présentent des activités potentielles pour l'oxydation du styrène et du cyclooctène. Les auteurs ont trouvé que les taux de conversion du cyclooctène en oxyde de cyclooctène sont de **92%** pour $\text{VO}\{\text{salnptn}(3\text{-OMe})_2\}$ et de **99%** pour $\text{VO}\{\text{hnaphnptn}\}$ et la sélectivité a atteint les **100%** en utilisant le t-tert-butyle hydroperoxyde (**TBHP**) comme agent oxydant. Dans le cas du styrène, le taux de conversion est de **52%** et de **74%** en époxyde et en benzaldéhyde respectivement.

Les auteurs ont proposé un cycle catalytique explicitant les différentes étapes relatif à l'époxydation de cyclooctène, figure I.47.

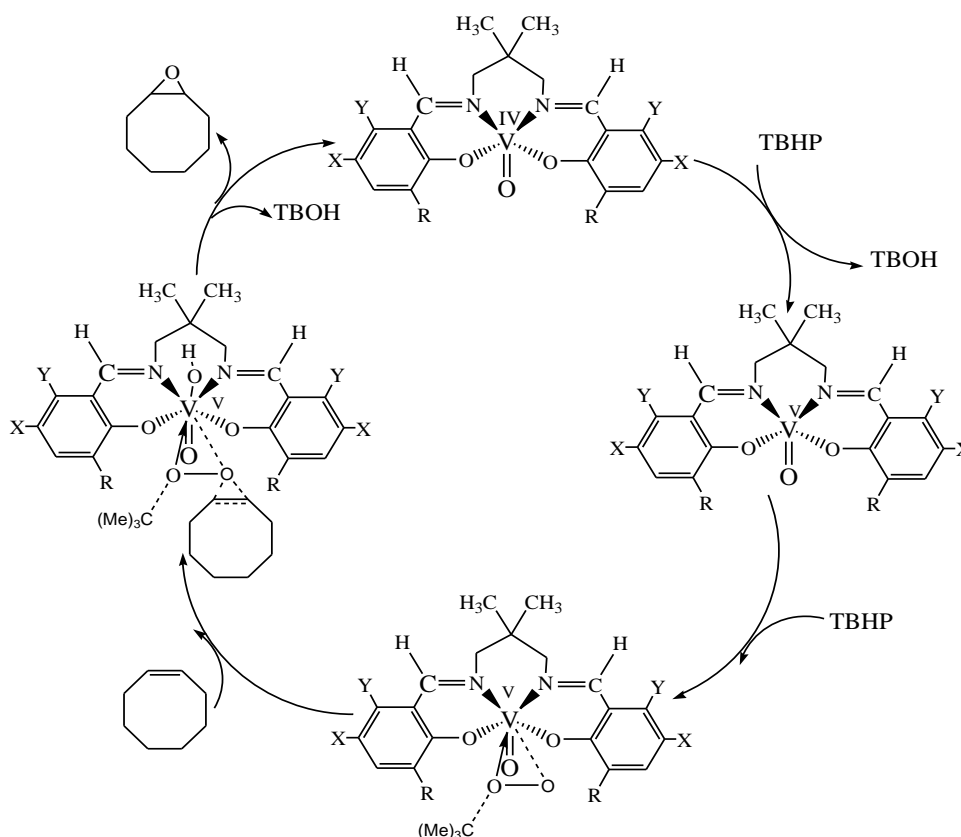
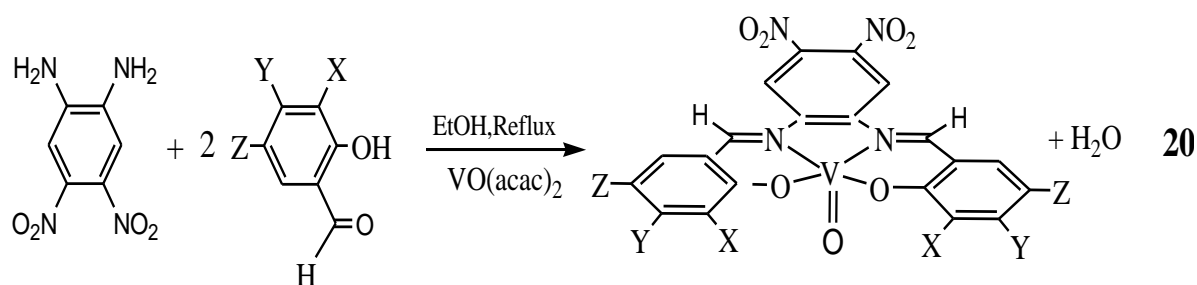


Figure I.47. Mécanisme proposé pour l'époxydation du cyclooctène

En **2011**, Rahchamani et coll. [62] ont synthétisé des ligands et des complexes à partir de diamines et de dérivés de salicylaldéhyde. L'acétylacétate d'oxovanadium $\text{VO}(\text{acac})_2$ a servi de sel métallique à la synthèse des complexes. Les rendements des réactions pour différentes structures sont de **70 à 80 %** pour les ligands et de **30 à 40 %** pour les complexes. La réaction **20** ci-dessous résume la synthèse de ces complexes.



Z	Y	X	VOL
H	H	H	VOL ₁
H	OCH ₃	H	VOL ₂
H	H	OCH ₃	VOL ₃
Br	H	H	VOL ₄

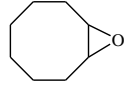
Schéma. I. 19. Réaction général de synthèse des complexes

Les complexes d'oxovanadium ont été employés comme catalyseurs dans la catalyse d'oxydation du cyclooctène en utilisant le **TBHP** et le **H₂O₂** comme agent oxydant dans différents solvants. Le produit de réaction a été suivi par chromatographie en phase gazeuse.

En l'absence des complexe-catalyseurs, très peu de conversion en oxyde de cyclooctène, alors qu'en présence du complexe-catalyseur, l'oxydation du cyclooctène a produit l'époxycyclooctène comme produit unique de la réaction.

Le **TBHP** s'est avéré avoir une meilleure activité catalytique comparée à son homologue **H₂O₂** avec des taux de conversion cinq fois plus élevés. Les turnovers atteignent des valeurs très importantes dans le cas de l'oxydant **TBHP**, comme le résume le tableau **I.5** suivant.

Tableau I.5. Oxydation du cyclooctène avec TBHP/H₂O₂ catalysé par les complexes VOL dans CH₃CN.

Complexe	Conversion (%)	Turnover	% 
VOL ¹	58/16	880/242	100/100
VOL ²	50/11	758/166	100/100
VOL ³	60/16	971/242	100/100
VOL ⁴	64/12	971/182	100/100

La figure **I.49** suivante montre les performances des catalyseurs en comparant leur turnover pour la réaction de l'époxydation du cyclooctène en présence du **TBHP**.

Nous pouvons remarquer que **VOL⁴** ayant le groupe le plus électronégatif, le brome, sur le système auxiliaire du ligand a un plus grand potentiel de demi-vague, **E_{1/2}** et par conséquent, a le plus grand nombre de turnover.

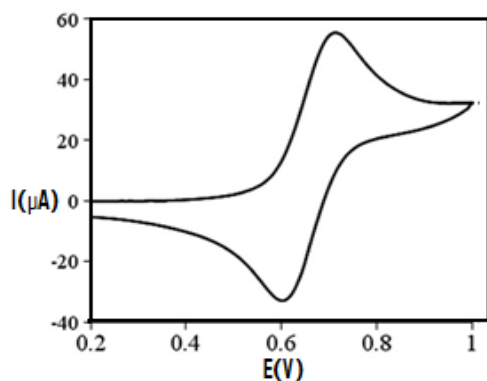


Figure I.48. Le voltammogramme cyclique de **VOL²** dans le DMSO à 50 mV s^{-1} .

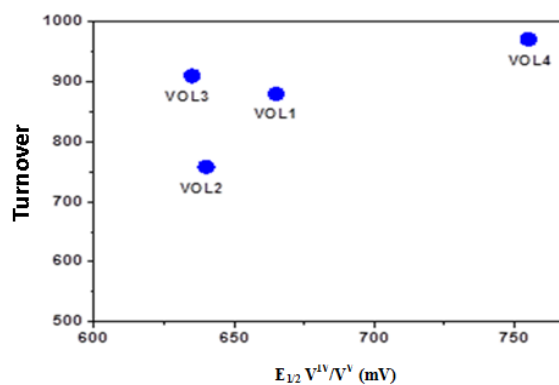


Figure I.49. Turnover dans l'époxydation du cyclooctène/potentiel de demi-vague

Une bonne corrélation entre le **E_{1/2}**, figure **I.48**, et le turnover est observée dans la figure **I.49** pour les trois complexes **VOLⁿ** (**n = 1, 2 et 4**). Le complexe **VOL³**, au potentiel **E_{1/2}** inférieur, montre une plus grande activité catalytique comparée à **VOL²**. Ceci prouve que d'autres paramètres électroniques et stériques joueraient des rôles importants. La présence des groupes méthoxy près du centre actif du complexe **VOL³** peut donner des effets électroniques spéciaux tels que les ponts hydrogène et des effets stériques. Une étude supplémentaire est nécessaire pour comprendre entièrement un tel mécanisme de réaction d'époxydation.

1.8.3. Électrode modifiée à base de complexe d'oxovanadium

1.8.3.1. Détection des nitrites

Kamyabi et coll. [64] ont préparé une électrode modifiée à partir du complexe base de Schiff N'-N-bis- [(salicyaldéhyde)- 4-méthyl-1,2-phenylenediimino] oxovanadium(IV) ([**VO(SB)**]). L'électrode modifiée a été préparée par le mélange composite homogène contenant de la poudre de graphite et à une quantité appropriée d'huile de paraffine avec le complexe **VO(SB)**. La surface de l'électrode modifiée, de **0,065 cm²**, a été évaluée par voltampérométrie cyclique.

L'étude par voltamétrie cyclique a montré une seule réponse réversible à $E = 0.62 \text{ V}$, correspondant au couple rédox V^{IV}/V^V : $V^{IV}O(SB) \longrightarrow V^VO(SB)^+ + e.$

La figure **I.60** ci-après décrit le voltamogramme réversible du complexe $VO(SB)$ non symétrique dans l'acétonitrile sur carbone vitreux.

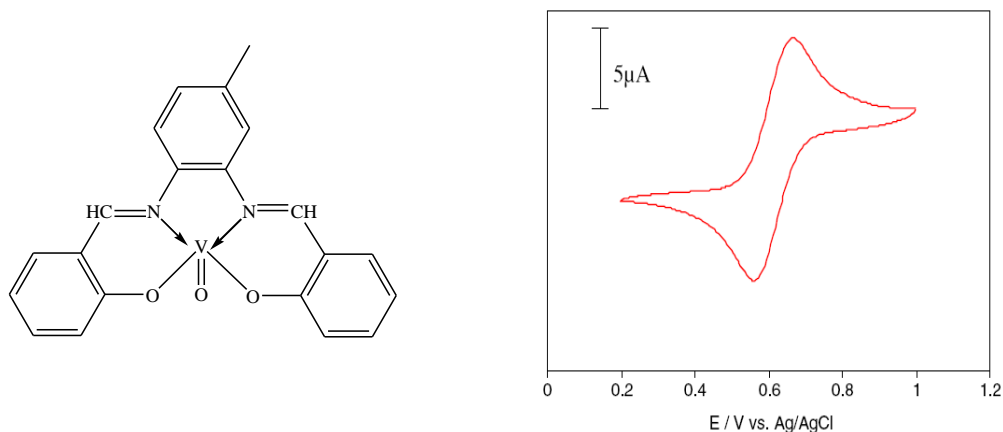
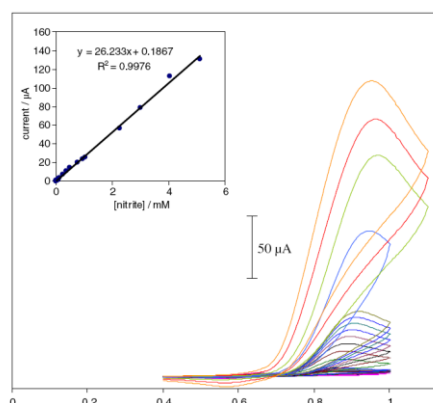


Figure I.60. Structure du complexe d'oxovanadium $VO(SB)$
Voltamogramme cyclique du complexe

L'électrode modifiée conçue à partir de la pâte de carbone a été utilisée dans la détection des nitrites. La Figure **I.61** ci-après illustre les voltamogrammes cycliques de différentes concentrations de l'ion nitrite, les potentiels de pic se déplacent vers les potentiels plus positifs, comme il existe une bonne relation linéaire entre le courant de pic d'oxydation et de la concentration de nitrite.

Figure I.61. Voltamogrammes cycliques de diverses concentrations de l'ion nitrite.



Les travaux des auteurs révèlent donc que le complexe $VO(SB)$ a une meilleure activité électrocatalytique vis-à-vis de l'oxydation des ions nitrites dans une solution acide de **pH 4**, la sensibilité est augmentée à ce **pH** au cours duquel le courant est maximal. Pour des **pH** inférieurs à **4**, ces courants sont diminués à cause de la protonation des ions nitrites ou de la

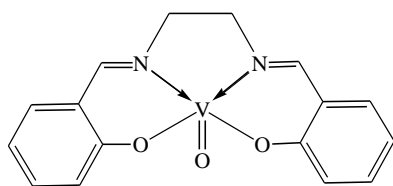
faible conversion de NO_2^- à NO à des **pH** très bas. La dérive observée dans actuelle à **pH** élevé (> 4) peut être due à la réduction de l'espèce $\text{V}^{\text{IV}}(\text{SB})$ en $\text{V}^{\text{III}}(\text{SB})$, c'est-à-dire que la réaction est disproportionnée par rapport à au complexe d'oxovanadium(IV) correspondant ($\text{V}^{\text{IV}}\text{O}(\text{SB})$) qui ne peut pas se produire à des **pH** élevés.

Les auteurs ont montré que ces électrodes modifiées exhibent de bonnes activités catalytiques dans l'oxydation de nitrites avec bonne sensibilité sur une large plage de concentrations en nitrite (3.90×10^{-6} - 4.05×10^{-3} M) et une limite de détection de 6.13×10^{-7} .

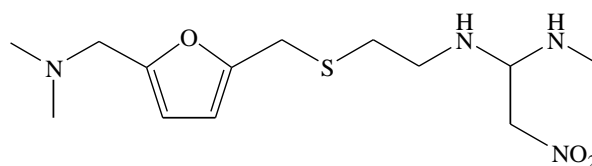
Bien avant ces travaux, en 2006, l'équipe de Salimi [64] ont procédé à la fabrication d'électrodes modifiées par déposition d'un complexe de vanadium base de Schiff dans des nanotubes à la surface d'une électrode comme capteur d'ions inorganiques à très bas potentiel de détection. Les auteurs ont appliqué ces électrodes modifiées sur les ions iodates, periodates, bromates et nitrites.

I.8.3.2. Détection de la ranitidine

En 2013, Pereira et coll. [65] ont décrit la conception et le fonctionnement d'une électrode modifiée par le complexe $[\text{VO}(\text{Salen})]$ synthétisé en 2004 par Teixeira [66] dans la détection d'une espèce organique de ranitidine, un antagoniste des récepteurs **H2** largement utilisé dans le traitement des ulcères gastriques et inhibe la sécrétion des acidité au niveau de la paroi gastrique.



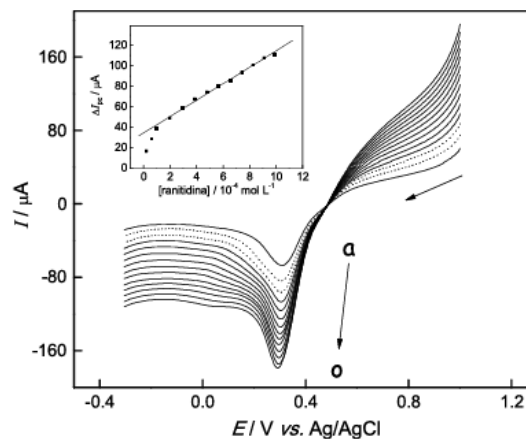
Structure du complexe VO(Salen)



Structure du Substrat Ranitidine

Après optimisation des conditions de fonctionnement de l'électrode de carbone modifiée avec une pâte contenant le complexe $[\text{VO}(\text{Salen})]$, les mesures électrochimiques ont été réalisées voltampérométrie à balayage linéaires sur des solutions contenant différentes concentrations de ranitidine afin d'obtenir une courbe d'analyse. Figure I.62 montre que le pic de courant cathodique est linéairement dépendant de la ranitidine pour des concentrations allant de 9.9×10^{-5} à 1.0×10^{-3} M et une limite de détection de 6.6×10^{-5} M à **pH 5.5**.

Figure I.62. Voltamogrammes à balayage linéaire obtenus à 25 mV/s pour l'électrode modifiée avec [VO(Salen)] sur différentes [ranitidine]. La courbe analytique est obtenue à partir des courants de pic cathodique



Compte tenu de sa bonne sensibilité, la stabilité, le faible potentiel de travail, la simplicité et le faible coût de la conception, le capteur à base du complexe [VO(Salen)] montre des caractéristiques prometteuses pour les travaux futurs sur le développement de nouveaux capteurs pour d'autres analyses dans des formulations pharmaceutiques ainsi qu'en analyse chromatographique.

I.9. Conclusion

Au cours de cette étude bibliographique nous avons montré l'importance et l'intérêt des bases de Schiff et leurs complexes de zinc, fer, manganèse et d'oxovanadium en catalyse homogène, principalement dans les réactions d'oxydation de substrats organiques, en particulier dans l'époxydation d'oléfines.

La stabilité et l'efficacité catalytique offrent à ces structures de potentielles applications, dans le cas de leur utilisation comme électrodes modifiées, dans la détection d'ions en solution en catalyse hétérogène comme capteurs ou biocapteurs, ce qui fait que leur synthèse ne cesse de s'accroître.

Il est à noter que dans la littérature les complexes métaux de transition-bases de Schiff symétriques sont plus présents que leurs homologues non symétriques.

Bibliographie

- [1] D. Mansuy, *Comptes Rendus Chimie*, **10** (2007) 392–413
- [2] W. Nam, Y.O. Ryu, W.J. Song, *J. Biol. Inorg. Chem.* **9** (2004) 654–660
- [3] J.T. Groves, *J. Inorg. Biochem.* **100** (2006) 434–447
- [4] F.G. Doro, J.R. L. Smith, A.G. Ferreira, M.D. Assis, *J. Mol. Cat. A*, **164** (2000) 97–108
- [5] J. Haber, M. Kłosowski, J. Połtowicz, *J. Molecular Catalysis*, **201** (2003) 167–178
- [6] A. Bilgin, B. Ertem, Y. Gök, *European J. Inorganic Chemistry*, **12** (2007) 1703–1705
- [7] C.N. Kato, M. Ono, T. Hino, T. Ohmura, W. Mori, *Catal. Comm.* **7** (2006) 673–677
- [8] A. Ebadi, N. Safari, M.H. Peyrovi, *Applied Catalysis A-General*, **321** (2007) 135–140
- [9] N. Sehlotho, T. Nyokong, *Journal of Molecular Catalysis A*, **209** (2004) 51–57
- [10] E.T. Saka, D. Çakır, Z. Bıyıklıoğlu, H. Kantekin, *Dyes and Pigments*, **98** (2013) 255–262
- [11] F. Yilmaz, M. Özer, I. Kani, Ö. Bekaroglu, *Catalysis Letters*, **130** (2009) 647–653
- [12] H. Turk, Y. Cimen, *Journal of Molecular, Catalysis A: Chemical*, **234** (2005) 19–24
- [13] Y. Cimen, H. Türk, *Applied Catalysis A*, **340** (2008) 52–58
- [14] E.T. Saka, I. Acar, Z. Biyiklioglu, H. Kantekin, I. Kani, *Synthetic Met.* **169** (2013) 12–17
- [15] T. McKee, J. McKee, *Biochemistry*, Wm. C. Brown Publishers, Dubuque, 1996.
- [16] C. Spinu, M. Pleniceanu, C. Tigae, *Turk. J. Chem.* **32** (2008) 487–493
- [17] Z. Cimerman, S. Miljanic, N. Galic, *Croatica Chemica Acta*, **73** (1) (2000) 81–95
- [18] A. Elmali, M. Kabak, Y. Elerman, *J. Mol. Struct.* **477** (2000) 151–158
- [19] K. Singh, M.S. Barwa, P. Tyagi, *Eur. J. Med. Chem.* **42** (2007) 394–402
- [20] P.G. Cozzi, *Chem. Soc. Rev.* **33** (2004) 410–421
- [21] S. Chandra, J. Sangeetika, *J. Indian Chem. Soc.* **81** (2004) 203–206
- [22] E. Canpolat, M. Kaya, *J. Coord. Chem.* **57** (2004) 1217–1223
- [23] M. Yildiz, B. Dulger, S.Y. Koyuncu, B.M. Yapici, *J. Indian Chem. Soc.* **81** (2004) 7–12
- [24] J.N. Rebilly, O. Bistri, B. Colasson, O. Reinaud, *Inorg. Chem.* **51** (2012) 5965–5974
- [25] G. Thiabaud, G. Guillemot, I. Schmitz-Afonso, B. Colasson, O. Reinaud, *Angew. Chem. Int. Ed.* **48** (2009) 7383–7386
- [26] C.K. Jørgensen, *Acta Chem. Scand.* **11** (1957) 73–85
- [27] P. Pfeiffer, T. Hesse, H. Pfitzinger, W. Scholl, H., *J. Prakt., Chem.* **149** (1937) 217–295
- [28] P. Pfeiffer, E. Buchholz, O., *J. Prakt. Chem.* **129** (1931) 163–177
- [29] K. Ouari, A. Ourari, J. Weiss, *J. Chem. Crystallogr.* **40** (2010) 831–836
- [30] S. Sobha, R. Mahalakshmi, N. Raman, *J. Spectrochimica Acta Part A*, **92** (2012) 175–183

- [31] M. Asadi, Z. Asadi, S.B. Sadi, L. Zarei, F.M. Baigi, Z. Amirghofran, *Spectrochimica Acta Part A*, **122** (2014) 118–129
- [32] K. Mohammadi, M. Niad, T. Jafari, *Spectrochimica Acta Part A*, **122** (2014) 179–185
- [33] H. P. Ebrahimi, J. S. Hadi, Z. A. Abdulnabi, Z. Bolandnazar, *Spectrochimica Acta Part A*, **117** (2014) 485–492
- [34] J. Ravichandran, P. Gurumoorthy, C. Karthick, A. Kalilur Rahiman, *Journal of Molecular Structure*, **1062** (2014) 147–157
- [35] J-N. LIU, B-W. WU, B. Zhang, Y. LIU, *Turk .J. Chem.* **30** (2006) 41–48
- [36] M.I.O. Adly, A. Taha, A.F. Shery, *J. Molecular Structure*, **1054** (2013) 239–250
- [37] A. Nagajothi, A. Kiruthika, S. Chitra, K. Parameswari, *Research Journal of Chemical Sciences*, **3** (2013) 35–43
- [38] A. Nabei, T. K. Sowa, T. Shimizu, T. Okubo, M. Maekawa, M. Munakata, *Polyhedron*, **28** (2009) 1734–1739
- [39] C.R. Bhattacharjee, P. Goswami, P. Mondal, *Inorganica Chimica Acta*, **387** (2012) 86–92
- [40] A. Nabei, T.K. Sowa, T. Okubo, M. Maekawa, M. Munakata, *Inorganica Chimica Acta*, **361** (2008) 3489–3493
- [41] S. Majumder, S. Dutta, L. M. Carrella, E. Rentschler, S. Mohanta, *Journal of Molecular Structure*, **1006** (2011) 216–222
- [42] H.H. Monfareda, S. Sadighiana, M-A. Kamyabia, P. Mayer, *Journal of Molecular Catalysis A*, **304** (2009) 139–146
- [43] Y. Yang, J. Guan, P. Qiu, Q. Kan, *Transition Met Chem.* **35** (2010) 263–270
- [44] M.W. Mckittrick, C.W. Jones, *Chem Mater*, **15** (2003) 1132–1139
- [45] L. Saghatforoush, M. Hasanzadeh, N. Shadjoua, B. Khalilzadeh, *Electrochimica Acta*, **56** (2011) 1051–1061
- [46] N. Daneshvar, A.A. Entezami, A.A. Khandar, L.A. Saghatforoush, *Polyhedron* **22** (2003) 1437–1445
- [47] M. Amirnasr, M. Bagheri, K. Mereiter, *C. R. Chimie*, **16** (2013) 1091–1097
- [48] M. Maneiro, M.R. Bermejo, M. Fondo, A.M. Gonzalez, J. Sanmartin, J.C. Garcia-Montegudo, R.G. Pritchard, A.M. Tyryshkin, *Polyhedron*, **20** (2001) 711–719
- [49] P. Chakraborty, S. Majumder, A. Jana, S. Mohanta, *Inorg. Chim. Acta*, **410** (2014) 65–75
- [50] V.F. M. Ángeles, R.M.M. Bermejo, F.G. Isabel, G.R. Gustavo, R.D.M. Jesús, M. Maneiro, *Journal of Inorganic Biochemistry*, **105** (2011) 1538–1547

- [51] D. Moreno, V. Daier, C. Palopoli, J-P. Tuchagues, S. Signorella, *Journal of Inorganic Biochemistry*, **104** (2010) 496–502
- [52] M.H. Habibi, E. Askari, M. Amirnasr, A. Amiri, Y. Yamane, T. Suzuki, *Spectrochimica Acta Part A*, **79** (2011) 666–671
- [53] M. Maiti, D. Sadhukhan, S. Thakurta, E. Zangrando, G. Pilet, A. Bauzá, A. Frontera, B. Dede, S. Mitra, *Polyhedron*, **75** (2014) 40–49
- [54] E. Ozlem, G. Bilgehan, *Inorganica Chimica Acta*, **418** (2014) 153–156
- [55] Y. Zidane, A. Ourari, T. Bataille, P. Hapiot, D. Hauchard, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **641** (2010) 64–70
- [56] I. Kuzniarska-Biernacka, A.R. Silva, A.P. Carvalho, J. Pires, C. Freire, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **278** (2007) 82–91
- [57] J.C. Moutet, A. Ourari, *Electrochim. Acta*, **42** (1997) 2525–2531
- [58] A. Erçağ, M. Şahin, A. Koca, *Coordination Chemistry*, **66** (2013) 1635–1649
- [59] S. Rayati, A. Ghaemi, *Catalysis Communications*, **11** (2010) 792–796
- [60] A. Ghaffari, M. Behzad, G. Dutkiewicz, M. Kubicki, M. Salehi, *Journal of Coordination Chemistry*, **65** (2012) 840–855
- [61] S. Rayati, M. Koliaei, F. Ashouri, S. Mohebbi, A. Wojtczak, A. Kozakiewicz, *Applied Catalysis*, **346** (2008) 65–71
- [62] J. Rahchamani, M. Behzad, A. Bezaatpour, V. Jahed, G. Dutkiewicz, M. Kubicki, M. Salehi, *Polyhedron*, **30** (2011) 2611–2618
- [63] M.A. Kamyabi, F. Aghajanloo, *J. Electroanalytical Chemistry*, **614** (2008) 157–165
- [64] A. Salimi, H. Mamkhezri, S. Mohebbi, *Electrochemistry Communications*, **8** (2006) 688–696
- [65] P.A. Raymundo-Pereira, M.F.S. Teixeira, O. Fatibello-Filho, E.R. Dockal, V.G. Bonifácio, L.H. Marcolino-Junior, *Materials Science and Engineering*, **33** (2013) 4081–4085
- [66] M.F.S. Teixeira, L.H. Marcolino-Junior, O. Fatibello-Filho, E.R. Dockal, E.T.G. Cavalheiro, *J. Braz. Chem. Soc.* **15** (2004) 803–808

CHAPITRE II

SYNTHESE ET CARACTERISATION SPECTROSCOPIQUE DES COMPLEXES SYMETRIQUE BASE DE SCHIFF

Dans cette partie, nous focaliserons nos travaux sur la préparation de nouveaux ligands à partir de la condensation d'une diamine primaire et du naphthaldéhyde. Les ligands ainsi obtenus, appelés base de Schiff, montrent d'énormes potentialités à former des chélates en présence de métaux de transition. Très attractifs, ces ligands possèdent l'avantage de pouvoir être façonnés par de multiples fonctions chimiques et de groupements donneurs selon les applications souhaitées.

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.

Après dépôt du soluté sur la phase stationnaire, les substances migrent à une vitesse dépendante de leur nature et de celle du solvant caractérisée par un rapport frontal (**Rf**) défini par l'expression:

$$\mathbf{Rf} = \mathbf{d}_{\text{substance}} / \mathbf{d}_{\text{solvant}}$$

- \mathbf{d}_{sub} : Distance parcourue par le composé
- \mathbf{d}_{sol} : Distance parcourue par le solvant

II.1.2. Température de fusion

La table chauffante de Köfler-7797, appelée en pratique **banc Köfler** est un appareil de mesure permettant d'estimer la température de fusion d'une matière. Il s'agit d'une plaque chauffante présentant un gradient de température, la température varie de **40°C** à **250°C**, sur laquelle on déplace un échantillon. La détermination du point de fusion est une donnée physique importante d'une substance.

II.1.3. Conductimétrie

La conductimétrie permet de mesurer les propriétés conductrices d'une substance en solution. En pratique, on détermine la conductance **G** d'un volume d'une solution à l'aide d'une cellule de mesure constituée de deux plaques parallèles de surface immergée **S** et séparées d'une distance **I**. La conductance a été mesurée avec un appareil Conductivity Meter MeterLab **CDM-210**.

II.1.4. 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 élémentaire ont été effectuées sur un analyseur Elementar Vario EL-III CHNSO.

II.1.5. Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge (**IR**) est une technique analytique permettant de déterminer la présence ou l'absence des groupes fonctionnels. Elle exprime l'interaction des radiations électromagnétiques avec les différentes parties de la molécule.

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.

Le spectre **IR** d'une substance organique affiche plusieurs raies exprimant chacune l'absorption d'énergie. 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 (cm^{-1}) présentant l'avantage d'être proportionnel à l'énergie absorbée ΔE . Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur un Shimadzu FTIR IR-Affinity-1 spectrophotomètre.

II.1.6. Spectroscopie d'absorption UV-VIS

La spectroscopie d'absorption ultra-violette et visible est à la fois une méthode d'analyse quantitative et qualitative. Elle repose essentiellement sur le phénomène d'absorption d'énergie lumineuse par une substance. Lorsqu'une molécule absorbe une partie d'énergie de la radiation électromagnétique, elle est automatiquement accompagnée d'une transition électronique d'un niveau fondamental à un niveau d'énergie supérieur.

Ces transitions électroniques, se produisant à l'échelle moléculaire, concernent les électrons de valences. Les absorptions énergétiques sont exprimées par la loi de BEER-LAMBERT. Les spectres électroniques ont été effectuées sur un Shimadzu Spectrophotomètre UV-1800

II.1.7. Spectrométrie de masse

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 et pics moléculaires et par conséquent, de caractériser 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 dans pratiquement tous les domaines scientifiques : physique, astrophysique, chimie en phase gazeuse, chimie organique, dosages, biologie, médecine.

II.1.8. Résonance magnétique nucléaire

Les spectres ^1H -RMN, ^1H - ^1H -RMN, homonucléaire, et la ^1H - ^{13}C -RMN, hétéronucléaire, unidimensionnelle (**1D**) et bidimensionnelle (**2D**) des ligands et des complexes diamagnétiques de **Zn(II)** et de **Cd(II)** ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Bruker Avance (**300** et **400 MHz**) à **297 K**. Le solvant deutéré le mieux adapté pour nos complexes est le **DMSO- d_6** à cause de leur solubilité et stabilité dans ce solvant, d'autant plus que les signaux du résidu du solvant non deutéré apparaissent loin de ceux de l'échantillon ce qui permet leur discernement. Les déplacements chimiques sont donnés en ppm par rapport à la référence interne le tétraméthylsilane (**TMS**). Les constantes de couplage, notées **J**, sont exprimées en Hertz (**Hz**). La multiplicité des signaux est rapportée à l'aide des abréviations: singulet (*s*), doublet (*d*), triplet (*t*), quadruplet (*q*), multiplet (*m*).

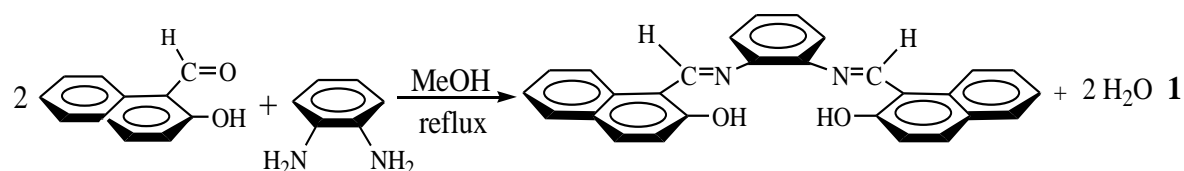
II.2. Synthèse des ligands

II.2.1. Réactifs et solvants utilisés

Tous les produits chimiques, réactifs et solvants, utilisés pour la préparation des ligands 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: 2-hydroxynaphthaldehyde, 2,3-diamino-benzène, 1,2-diamino-4,5-dichlorobenzène, acétate de zinc(II), acétate de cadmium(II), chlorure de fer, chlorure de manganèse, oxovanadium acétyl-acétonate, méthanol, dichlorométhane, diméthylformamide, diméthylsulfoxyde.

II.2.2. Synthèse de ligand au pont benzène

Le schéma réactionnel global de la réaction de synthèse de la base de Schiff **H₂L_{bz}** est représenté ci-après:



Structure de H_2L_{bz} : *N,N'*-bis(2-hydroxy-1-naphthalidène)-1,2-diaminobenzène.

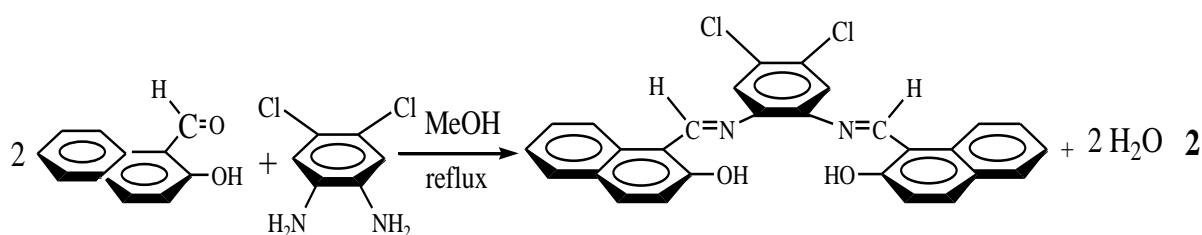
Dans un ballon de **50 ml**, contenant **1 mmole (0.096 g)** de 2,3-diaminobenzène dissoutes dans **5 ml** de méthanol. Une solution de **2 mmole (0.344 g)** de 2-hydroxynaphtaldéhyde dans **5 ml** de méthanol sont ajoutés goutte à goutte à l'aide d'une pipette pasteur. Le mélange, sous atmosphère d'argon, est porté au reflux sous agitation continue.

Au bout d'une heure, un précipité jaune est observé, la réaction est poursuivie pendant deux heures. Le brut réactionnel est filtré, lavé **2** fois au méthanol, 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 (**9.5/0.5**) comme éluant.

Le ligand est séché sous vide pendant une nuit. La température de fusion du ligand H_2L_{bz} mesurée est de **221°C**.

II.2.3. Synthèse du ligand au pont dichlorobenzène

Le schéma réactionnel de la synthèse du ligand H_2L_{Cl} est représenté par la réaction **2** suivante:



Structure de H_2L_{Cl} : *N,N'*-bis(2-hydroxy-1-naphthalidène)-1,2-diamino-4,5-dichlorobenzène

Dans les mêmes conditions que précédemment, **1 mmol (0.088 g)** de 1,2-diamino-4,5-dichlorobenzène sont dissoutes dans **5 ml** de méthanol, **2 mmol (0.172 g)** de 2-hydroxynaphtaldéhyde, dissoute dans le même solvant, sont ajoutés. Le mélange est agité pendant **30 mn** sous atmosphère d'argon. Un précipité orange est observé à la fin de la réaction.

Le brut réactionnel est filtré, lavé **2** fois au méthanol, puis **3** fois à l'éther diéthylique, la pureté du ligand est contrôlée par **CCM** en utilisant le même éluant que précédemment, le

ligand est séché sous vide pendant une nuit. La température de fusion du ligand $\text{H}_2\text{L}_{\text{Cl}}$ est supérieure à 250°C .

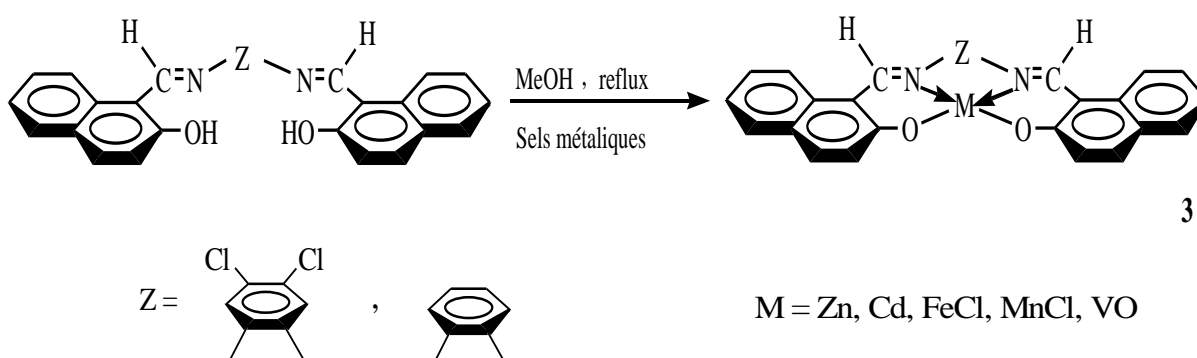
Les caractéristiques physiques et chimiques des ligands $\text{H}_2\text{L}_{\text{bz}}$ et $\text{H}_2\text{L}_{\text{Cl}}$ sont portées dans le tableau II.1 suivant:

Tableau II.1. Caractéristiques physico-chimiques des ligands $\text{H}_2\text{L}_{\text{bz}}$ et $\text{H}_2\text{L}_{\text{Cl}}$.

Composé	Couleur	Formule brute	ρ (%)	R_f (%)	T_f ($^\circ\text{C}$)	Λ ($\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$)
$\text{H}_2\text{L}_{\text{bz}}$	Orange	$\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$	66	43	221	11.98
$\text{H}_2\text{L}_{\text{Cl}}$	Orange	$\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_2$	93	58	>250	1.48

II.3. Synthèse des complexes de métaux de transition bases de Schiff

La préparation des complexes (ML_{bz} et ML_{Cl}) à partir d'un rapport équimolaire de ligand $\text{H}_2\text{L}_{\text{bz}}$ ou $\text{H}_2\text{L}_{\text{Cl}}$ et de sel de métaux de transition de zinc, cadmium, fer, manganèse et d'oxovanadium, est illustrée par la réaction 3 principale ci-après:



II.3.1. Synthèse des complexes de zinc

Dans un ballon de **50 ml** surmonté d'un réfrigérant contenant **0.5 mmole** du ligand $\text{H}_2\text{L}_{\text{bz}}$ (**0.208g**) ou $\text{H}_2\text{L}_{\text{Cl}}$ (**0.242 g**) dans 5 ml de méthanol, sont ajoutés **0.5 mmole (0.109 g)** d'acétate de zinc hydraté $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Le mélange est porté au reflux sous agitation et sous atmosphère d'azote. Un précipité est observé immédiatement de couleur nettement différente du ligand, la réaction est poursuivie pendant une heure.

Le précipité est récupéré par filtration, lavé **2x2ml** au méthanol puis **2x3ml** à l'éther diéthylique. La pureté des deux complexes est contrôlée par **CCM**. Les complexes sont recristallisés avec le mélange de solvants **DMSO/CH₂Cl₂ (1/3, v/v)**. Le séchage des complexes est effectué sous vide pendant une nuit.

Les points de fusion des deux complexes de zinc tétradentates sont supérieurs à **250 °C**.

II.3.2 Synthèse des complexes de cadmium

Dans un ballon de **50 ml** muni d'un réfrigérant contenant **0.5 mmole** de ligand **H₂L_{bz}** (**0.208 g**), ou de **H₂L_{Cl}** (**0.242g**) dans **5 ml** de méthanol, sont ajoutés **0.5 mmole (0.133 g)** de **Cd(OAc)₂·2H₂O**. Le mélange est porté au reflux sous agitation et sous atmosphère d'azote pendant une heure. Le produit formé est récupéré par filtration, lavé **2x2ml** de méthanol et **3x2ml** d'éther. Les complexes sont recristallisés avec le mélange de solvants **DMSO/CH₂Cl₂ (1/3, v/v)**. Le séchage des complexes est effectué sous vide pendant une nuit. Les points de fusion des deux complexes de cadmium tétradentates sont supérieurs à **250 °C**.

II.3.3 Synthèse des complexes de Fer

Dans les mêmes conditions que précédemment, on a utilisé **0.5 mmole** de **H₂L_{bz}** (**0.208g**) ou **H₂L_{Cl}** (**0.242 g**) dans **5 ml** de méthanol, sont ajoutés **0.5 mmole (0.099 g)** du chlorure de fer tétrahydraté **FeCl₂·4H₂O** dissout dans **5 ml** de méthanol. La solution, sous atmosphère d'azote, est portée au reflux, sous une agitation magnétique.

Il faut noter que dans le cas de sel de fer, la réaction est initiée à l'air libre pendant une demi-heure dans le but d'oxyder le métal bivalent en trivalent, à cause de la stabilité élevée de ce dernier: **Fe(II) → Fe(III)**. La réaction est poursuivie pendant une heure sous atmosphère d'azote.

Egalement, un précipité de couleur différente du ligand est apparu. Le brut réactionnel du produit de la réaction a subi le même traitement que celui des complexes précédents. Les complexes sont recristallisés avec le mélange de solvants **DMF/H₂O (1/3, V/V)**. Les points de fusion des complexes tétradentates de fer sont supérieurs à **250 °C**.

II.3.4. Synthèse des complexes de manganèse

Les réactions, avec le métal manganèse, sont réalisées dans les mêmes conditions opératoires que précédemment. Nous avons fait réagir **0.5 mmole** du ligand **H₂L_{bz}** (**0.208g**)/**H₂L_{Cl}** (**0.242 g**) dissout dans **5 ml** de méthanol et **0.5 mmole** de chlorure de manganèse **MnCl₂ (0.063 g)** également dissout dans **5 ml** du même solvant, les deux réactions sont initiées à l'air libre pendant une demi-heure. Un traitement du brut réactionnel au méthanol et à l'éther est effectué de la même manière qu'auparavant. Les complexes ont été recristallisés différemment, le complexe **MnCIL_{bz}** dans un mélange **CH₂Cl₂/Ether de pétrole (1/3.v/v)** alors que la recristallisation du complexe **MnCIL_{Cl}** s'est faite dans le

mélange **DMSO/H₂O (1/3.v/v)**. La température de fusion des deux complexes de manganèse est supérieure à **250 °C**.

II.3.5. Synthèse des complexes d'oxovanadium

Enfin, la synthèse des deux complexes d'oxovanadium, **VOL_{bz}** et **VOL_{Cl}**, consiste à dissoudre dans un ballon de **50 ml** muni d'un réfrigérant, le ligand **H₂L_{bz} (0.208g)/H₂L_{Cl} (0.242 g)** dans **5 ml** du méthanol. **0.5 mmole (0.132 g)** de la solution du sel de vanadium sous forme acétylacétonate (**VO(acac)₂**); dissoute dans **5 ml** de méthanol sont ajoutés goutte à goutte à la solution.

Le mélange réactionnel est laissé sous agitation magnétique et au reflux pendant une heure. Le précipité formé est récupéré par filtration, lavé **2x3ml** au méthanol puis **2x3ml** à l'éther diéthylique, Les complexes sont recristallisés avec le mélange de solvants **DMF/H₂O (1/3, V/V)**.

Les points de fusion des complexes d'oxovanadium sont supérieurs à **250 °C**.

Le tableau **II.2** ci-après regroupe les caractéristiques physico-chimiques des complexes de métaux de transition-bases de Schiff (**M = Zn, Cd, Fe, Mn, VO**).

Tableau II.2. Caractéristiques physico-chimiques des complexes **ZnL, CdL, FeCIL, MnCIL** et **VOL** où (**L = L_{bz}, L_{Cl}**).

Composés	Formule brute	Couleur	ρ (%)	R _f (%)	T _f (°C)	$\Lambda(\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mole}^{-1})$
ZnL _{bz}	C ₂₈ H ₁₈ O ₂ N ₂ Zn	Jaune	83	60	>250	2.87
ZnL _{Cl}	C ₂₈ H ₁₆ O ₂ N ₂ ZnCl ₂	Jaune	94	55	>250	8.37
CdL _{bz}	C ₂₈ H ₁₈ O ₂ N ₂ Cd	Jaune	80	51	>250	4.93
CdL _{Cl}	C ₂₈ H ₁₆ O ₂ N ₂ CdCl ₂	Rouge	90	58	>250	3.14
FeCIL _{bz}	C ₂₈ H ₁₈ O ₂ N ₂ ClFe	Marron	80	52	>250	11.67
FeCIL _{Cl}	C ₂₈ H ₁₆ O ₂ N ₂ Cl ₃ Fe	Marron	83	56	>250	20.41
MnCIL _{bz}	C ₂₇ H ₁₈ O ₂ N ₂ ClMn	Marron	68	54	>250	26.41
MnCIL _{Cl}	C ₂₈ H ₁₆ O ₂ N ₂ Cl ₃ Mn	Marron	79	57	>250	6.76
VOL _{bz}	C ₂₈ H ₁₈ O ₃ N ₂ V	Vert	89	55	>250	5.12
VOL _{Cl}	C ₂₈ H ₁₆ O ₃ N ₂ VCl ₂	Vert	92	56	>250	1.5

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

Les rendements des synthèses des ligands et des complexes sont remarquables, ils sont de l'ordre de **83%**. Il est à noter que les températures de fusion de tous les complexes dépassent les **250°C**, ce qui certainement confère une à la stabilité des structures complexes.

II.4. Caractérisations et identification des structures

Après purification et séchage des ligands et des complexes correspondants, les caractérisations spectroscopiques étaient une étape déterminante à l'identification de nos structures. Par conséquent, des analyses élémentaires, les spectroscopies d'absorption dans l'Ultraviolet et le Visible (**UV-Vis**) et l'Infrarouge à transformée de Fourier (**FT-IR**), la spectrométrie de masse, ainsi que la **RMN** uni- et bidimensionnelle homonucléaire et hétéronucléaire ont été mises en œuvre afin de confirmer les structures proposées.

Nous avons également envisagé des mesures de la conductivité molaire dans le **DMF** de toutes les structures afin d'évaluer leur aptitude à conduire l'électricité.

II.4.1. Conductivité molaire

Les résultats des conductivités molaires pour des solutions de concentration de **10⁻³M** dans le **DMF** des ligands et des complexes sont consignés dans les tableaux **II.1** et **II.2** respectivement.

Les conductivités molaires des solutions fraîchement préparées sont comprises entre **1.5** et **26.5 $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mole}^{-1}$** . Ces valeurs sont faibles. Elles montrent que les solutions des bases de Schiff ainsi que leurs complexes correspondants ne sont pas des électrolytes [1]. Les solutions sont relativement neutres et les complexes sont stables en solution. La littérature a montré qu'une conductivité est significative pour une structure quelconque en solution liquide si sa valeur serait supérieure à **75 $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mole}^{-1}$** [2].

II.4.2. Microanalyse

Tous les complexes sont obtenus à partir d'un ligand dianionique. Nous devons juste signaler que les complexes de zinc et de cadmium sont des espèces neutres, ceux au fer, du manganèse et d'oxovanadium sont plutôt cationiques, avec l'anion chlorure dans le cas du **Fe** et **Mn** et l'oxygène dans le cas de **VO** jouant le rôle de base axiale.

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 les ligands et certains complexes. Ceci est naturellement lié à l'association de molécules de solvant de synthèse ou de recristallisation. On note la présence d'une molécule d'éthanol dans le cas du ligand **H₂L_{bz}** et une demi-molécule d'eau dans le cas du ligand **H₂L_{Cl}** et son complexe **VOL_{Cl}**.

Une molécule d'eau est associée aux complexes de **ZnL_{bz}**, de **CdL_{Cl}** et de **FeCIL_{bz}**, et une demi-molécule d'eau pour le **MnCIL_{bz}**. Il est à noter que l'atome de chlore est volatilisé sous forme de **Cl₂** dans les complexes chlorés.

Les résultats d'analyse élémentaire des ligands et complexes de métaux de transition sont présentés dans le tableau **II.3** ci-après:

Tableau II.3. Résultats de la microanalyse des ligands et des complexes.

Composés	%C	%H		%N
		trouvé (calculé)		
H₂L_{bz}. EtOH	78.47 (78.07)	5.14 (5.45)	6.29 (6.06)	
ZnL _{bz} .H ₂ O	67.59 (67.55)	4.205 (4.09)	5.97 (5.63)	
CdL _{bz}	63.51 (63.83)	3.68 (3.44)	5.20 (5.32)	
[FeCIL _{bz}]-Cl +H ₂ O	68.98 (68.87)	4.30 (4.13)	5.59 (5.74)	
[MnCIL]-Cl +0.5H ₂ O	69.89 (70.30)	4.26 (4.00)	5.47 (5.86)	
VOL _{bz}	69.03 (69.86)	3.94 (3.76)	5.73 (5.82)	
H₂L_{Cl}.1\2H₂O	68.62 (68.30)	3.98 (3.48)	5.86 (5.69)	
ZnL _{Cl}	61.33 (61.28)	3.20 (2.93)	5.20 (5.10)	
CdL _{Cl} . H ₂ O	54.90 (54.79)	3.27 (2.95)	4.53 (4.56)	
[FeCIL _{Cl}]-Cl	63.03 (62.37)	3.42 (2.99)	5.22 (5.20)	
MnCIL _{Cl}	-	-	-	
VOL _{Cl} .1\2H ₂ O	60.85 (60.13)	3.16 (3.06)	5.11 (5.01)	

II.4.3. Spectrométrie de masse SM

Le pic parent **M⁺** correspondant aux masses moléculaires du ligand **H₂L_{bz}** et du complexe de cadmium correspondant, **CdL_{bz}**, sont mis en évidence par spectrométrie de masse (SM) en mode **MALDI-TOF** en utilisant le **DMSO** comme solvant et le dithranol comme matrice de support. Il faut rappeler que l'analyseur **TOF** (Time Of Flight: Temps de

Vol) est très adapté à ce genre de composé, c'est une technique facile et rapide de mise en œuvre, la précision de masse est meilleure pour les grande masse moléculaire.

La figure II.1 suivante illustre les spectres de masse du ligand H_2L_{bz} et son complexe de cadmium CdL_{bz} . Le pic apparaissant à $m/z = 417.16$ correspond à la masse du ligand protoné ($M^+ + H$) et celui à $m/z = 529$ correspond à la masse du complexe tri-protonés ($M^+ + 3H$).

De l'analyse des spectres de masse, nous confirmons que les masses moléculaires des pics parents sont en parfaites accord avec les masses moléculaires de nos composés.

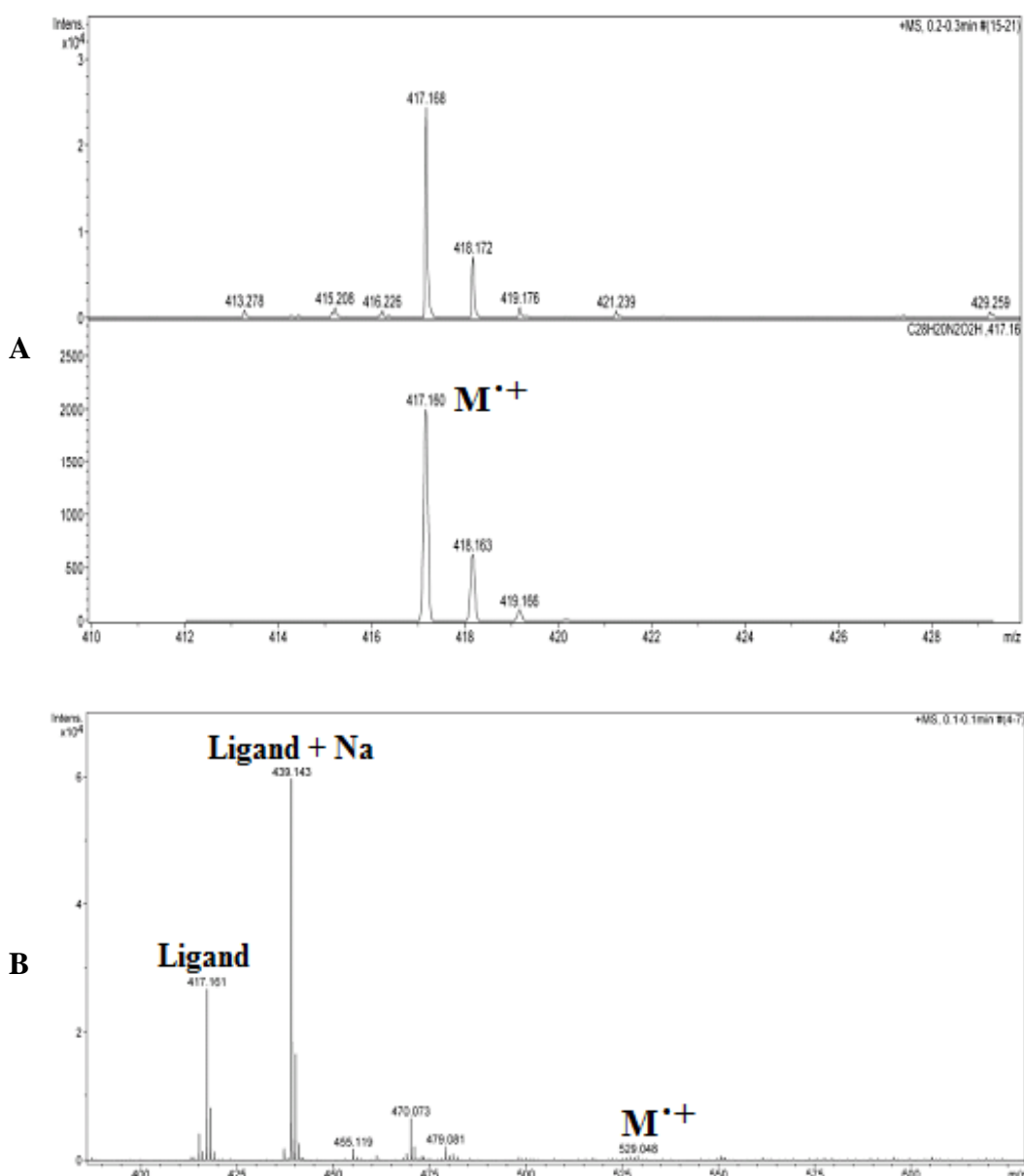


Figure II.1. Spectres de masse MALDI-TOF du ligand H_2L_{bz} (A) et du complexe CdL_{bz} (B)

II.4.4. Analyse par IR

Les principales bandes de vibration des différents chromophores au sein des structures sont présentées dans le tableau **II.4** ci-après. Les vibrations choisies dans le tableau sont les plus importantes, il s'agit des vibrations d'élongation des groupements fonctionnels constituant les structures moléculaires.

La figure **II.2** illustre les spectres **IR** du ligand **H₂L_{Cl}** et son complexe d'oxovanadium correspondant **VOL_{Cl}**.

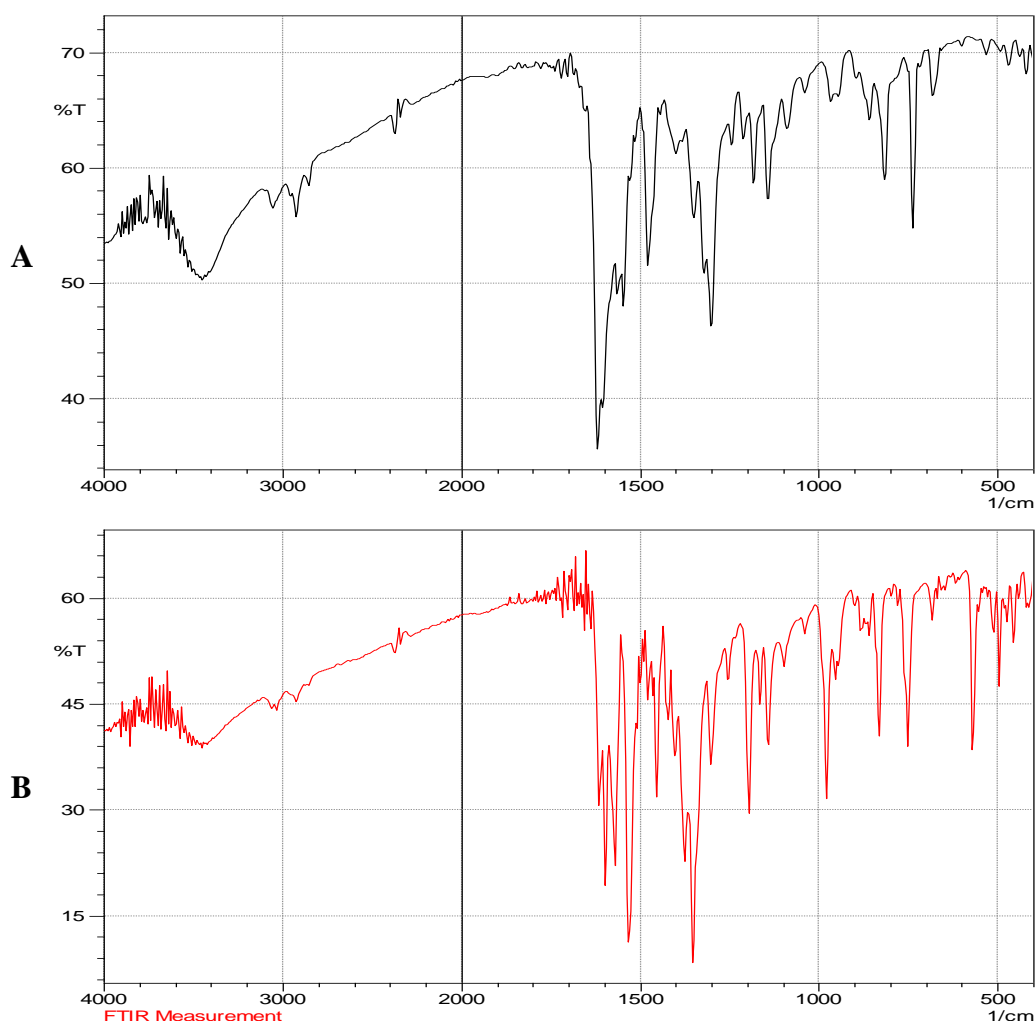


Figure II.2. Spectres IR dans KBr du ligand **H₂L_{Cl}** (A) et du complexe **VOL_{Cl}** (B)

Les vibrations de valence (stretchings) des groupements hydroxyle **O—H**, pour les deux ligands **H₂L_{bz}** et **H₂L_{Cl}**, sont observées vers **3440** et **3428 cm⁻¹** dans le spectre électromagnétique [3], sous forme de bandes larges à cause des interactions intramoléculaires entre l'hydrogène de l'hydroxyle et de l'azote.

En ce qui concerne dans les spectres des complexes de zinc, de cadmium, de fer, de manganèse et d'oxovanadium, les bandes observées dans la région $3470 - 3400 \text{ cm}^{-1}$ sont liées à la présence d'une eau superficielle absorbée par ces derniers. Ces molécules d'eau sont également confirmées par analyse élémentaire.

Il faut noter que les complexes bases de Schiff sont des structures à caractère hygroscopique. Selon la littérature, cette bande est pratiquement observable dans tous les complexes de cette classe [4].

Les bandes d'absorption des groupements imines ou azométhines ($\text{C}=\text{N}$) sont observées à 1616 et à 1620 cm^{-1} , celles des groupements ($\text{C}-\text{O}$) du naphtholates sont situées à 1179 et à 1180 cm^{-1} [5, 6].

Tableau II.4. Principales bandes de vibration en IR des ligands H_2L et complexes ML

Composé	Infra rouge ν (cm^{-1})					
	$\nu\text{O}-\text{H}$	$\nu\text{C}=\text{N}$	$\nu\text{C}=\text{C}$	$\nu\text{C}-\text{O}$	$\text{M}-\text{N}$	$\text{M}-\text{O}$
$\text{H}_2\text{L}_{\text{bz}}$	3440	1616	1537	1179	-	-
ZnL_{bz}	3398	1594	1536	1181	459	561
CdL_{bz}	3419	1608	1532	1186	477	419
FeClL_{bz}	3452	1598	1535	1187	493	552
MnClL_{bz}	3439	1607	1536	1181	417	664
VOL_{bz}	3470	1600	1535	1190	500	422
$\text{H}_2\text{L}_{\text{Cl}}$	3428	1620	1550	1180	-	-
ZnL_{Cl}	3442	1599	1535	1187	461	681
CdL_{Cl}	3441	1618	1536	1183	443	419
FeClL_{Cl}	3451	1608	1526	1193	478	562
MnClL_{Cl}	3349	1600	1535	1181	549	672
VOL_{Cl}	3448	1600	1540	1189	493	457

Dans le cas des complexes, où les métaux de transition forment des chélates à six membres par coordination avec les deux hétéroatomes de type tétradentate N_2O_2 , un déplacement bathochrome des bandes de vibration d'élongation des liaisons azométhine $\text{C}=\text{N}$

et un déplacement hypsochrome des bandes de vibration d'élongation de **C—O** des naphtholates par rapport aux ligands sont observés [7, 8].

Ces déplacements s'expliquent par la fragilisation de la bande **C=N** par la diminution de sa constante de raideur et le renforcement de cette constante pour la bande **C—O** qui reçoit une densité électronique supplémentaire à travers le métal ce qui explique la métallation des ligands par les complexes.

Egalement, une bande aux alentours de **1540 cm⁻¹** est à relevée pour les ligands et les complexes, elle constitue la vibration de valence des doubles liaisons **C=C** du squelette hydrocarboné [9].

La nature de la liaison métal-ligand est confirmée par l'apparition de nouvelles bandes dans les régions de **541 à 614** et **448 à 483 cm⁻¹** dans les spectres des complexes métalliques qui sont attribués à **v (M-O)** et **v (M-N)**, respectivement, [10, 11]. Ces bandes sont absentes dans les spectres des ligands.

Une bande significative est observé dans les spectres infrarouge des complexes d'oxovanadium par rapport aux ligands correspondants, il s'agit d'une forte bande d'absorption relative au groupement (**V=O**) à **979-981 cm⁻¹**[12], ce qui est cohérent avec les structures des monomères à géométrie pyramidales carrés.

II.4.5. Analyse par UV-Vis

Pour les deux séries de complexes, les bandes d'absorption sont résumées dans le tableau II.5 ci-après. Nous remarquons tout de même une concordance claire entre les résultats **UV-Vis** avec ceux de l'**IR**.

Les spectres électroniques 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 **DMF**. Les bandes, se situant au voisinage de **270 nm** pour les complexes sont attribuables aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ des chromophores azométhine (**CH=N**) [13].

Ci-après, deux exemples, figures II.3 et II.4, de **MnCl₂L₂** et de **FeCl₂L₂** montrant les maximums d'absorption en **UV-Vis**.

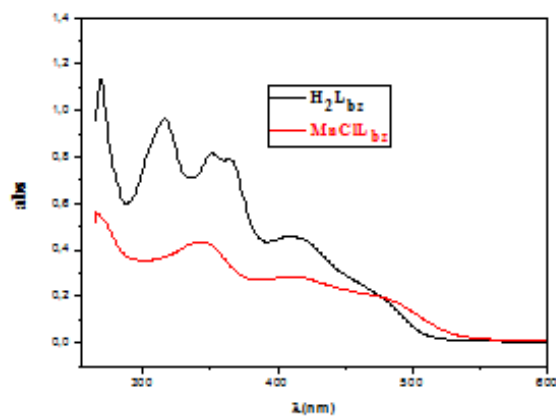


Figure II.3. Spectres UV-Vis du (H_2L_{bz}) et du ($MnCIL_{bz}$) dans le DMF

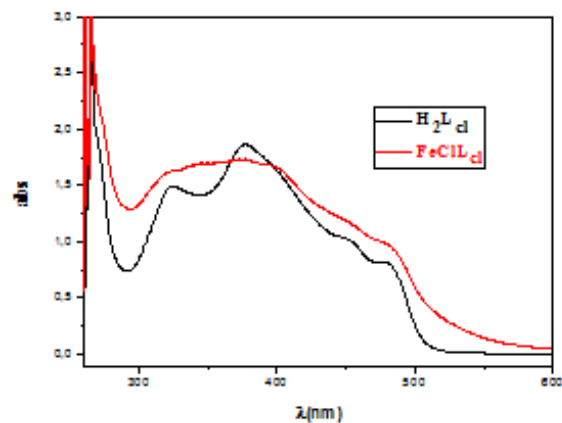


Figure II.4. Spectres UV-Vis du (H_2L_{Cl}) et du ($FeCIL_{Cl}$) dans le DMF

Les bandes d'absorption en UV-Vis du ligand et leurs complexes sont données dans le tableau II.5 ci-après.

Tableau II.5. Bandes d'absorption en UV-Vis des ligands H_2L et des complexes ML

Composés	λ_{max} (nm) [ϵ] ($l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)
H_2L_{bz}	269[11300], 316[9650], 350[8130], 364[7880], 410[4580]
ZnL_{bz}	273[7800], 331[3760], 414[6010], 463[3490]
CdL_{bz}	277[15400], 329[7200], 415[10900], 460[6900]
$FeCIL_{bz}$	266[3750], 341[2770], 409[1790], 476[1240]
$MnCIL_{bz}$	340[4350], 412[2850], 472[2030]
VO_{bz}	271[22790], 313[8400], 346[11560], 419[17090], 449[13580]
H_2L_{Cl}	269 [48750], 322 [37250], 376 [46500], 450 [25750], 479 [20250]
ZnL_{Cl}	275[77000], 333[45000], 424[72000], 470[46000]
CdL_{Cl}	278[12100], 337[6200], 379[7000], 423[6500], 487[5200]
$FeCIL_{Cl}$	322[16100], 374[17000], 436[12700], 481[9800]
$MnCIL_{Cl}$	324[13000], 377[15200], 450[9400], 478[7800]
VO_{Cl}	269 [20250]; 314 [8012]; 353 [10170]; 430 [16000]; 462 [13135]

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**) [14]. Ces bandes sont dues aux transitions $\pi(\text{imine}) \rightarrow \text{métal}$ [15].

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 $d \rightarrow \pi^*$ [16], 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 pour les concentrations étudiées.

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

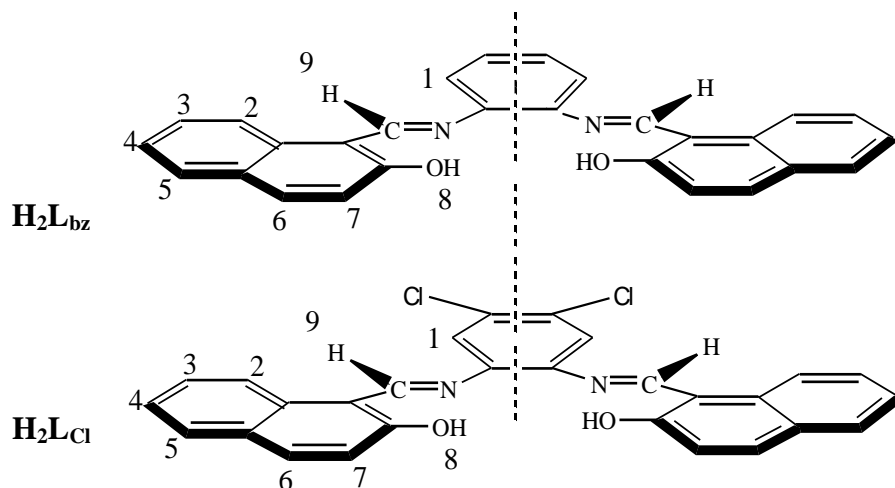
II.4.6. Analyse par ^1H -RMN et ^{13}C

Pour confirmer la structure des échantillons synthétisés, des analyses structurales des ligands et des complexes diamagnétiques (zinc et cadmium), ont été menés par résonance magnétique nucléaire du proton sur un spectromètre Bruker **300 MHz**, pour confirmer leurs structures.

La figure **II.5** représente les spectres ^1H -RMN du ligand $\text{H}_2\text{L}_{\text{bz}}$ et du $\text{H}_2\text{L}_{\text{Cl}}$ lesquels sont tracés dans une plage de **15 ppm** en utilisant le **TMS** comme référence interne et le **DMSO- d_6** comme solvant.

Le tableau **II.6**, ci-après, regroupe les principaux déplacements chimiques des protons qui constituent nos molécules.

Les structures globales des deux ligands synthétisés sont données ci-après, avec numérotation des protons:



Les spectres RMN ^1H des ligands présentent principalement des signaux entre **6.50** et **9.80 ppm** car tous les carbones de toutes les structures sont hybridés en sp^2 , par conséquent les protons sont déblindés et apparaissent aux champs faibles. Il faut mentionner que le signal du solvant protoné résiduel n'est pas mélangé à ceux des protons aromatiques, il apparait vers **2.50 ppm** celui de l'eau est présent à **3.33 ppm**.

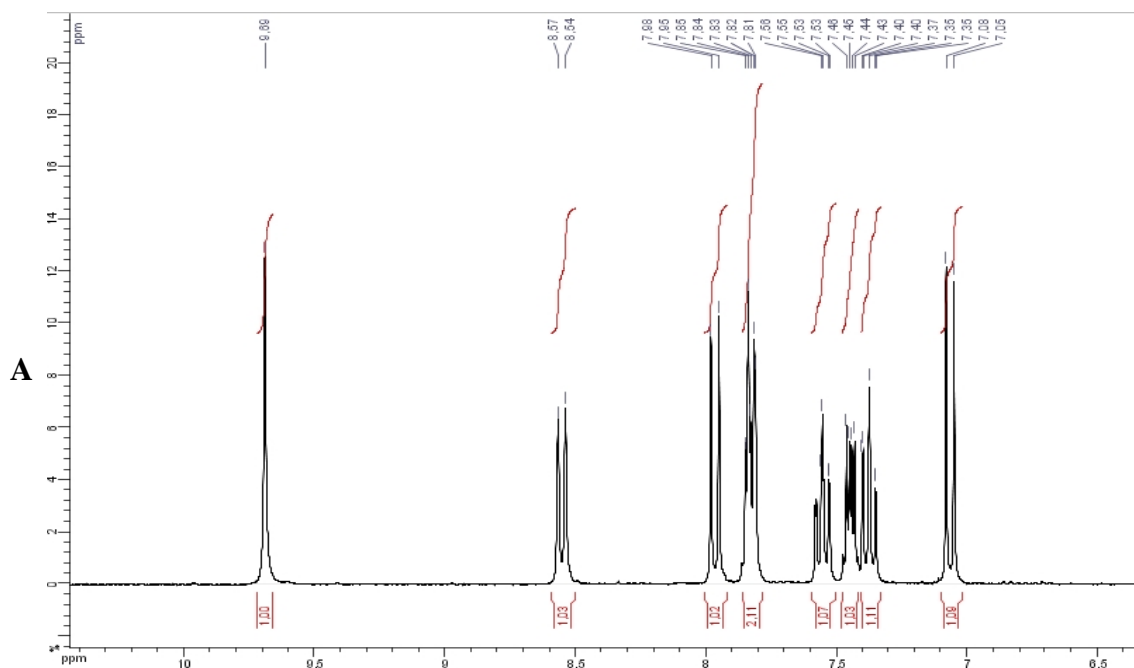
Tableau II.6. Déplacements chimiques (en ppm) des protons des ligands et leurs complexes dans le DMSO- d_6 (300MHz).

Composé	H ₈ (OH)	H ₉ (CH=N)	H ₁₋₇ (Ar)
H ₂ L _{bz}	Non observé	9.69	7.05 - 8.55
ZnL _{bz}	-	9.80	6.60 - 8.50
CdL _{bz}	-	9.48	6.85 - 8.21
H ₂ L _{Cl}	14.90	9.72	6.80 - 8.80
ZnL _{Cl}	-	9.75	6.80 - 8.80
CdL _{Cl}	-	9.42	6.80 - 8.30

Pour les deux ligands, le signal du proton de l'hydroxyle, **O—H (H8)**, de la demi-unité du ligand **H₂L_{bz}** n'est pas observé à cause de l'échange de ce proton avec l'eau présente dans le **DMSO**, par contre le signal du proton **O—H** de la demi-unité du ligand **H₂L_{Cl}** est observé à **14.90 ppm**, ce proton à caractère acide est fortement déblindé.

Les signaux des protons azométhines (**H9**) pour les deux ligands **H₂L_{bz}** et **H₂L_{Cl}** apparaissent sous forme de singulet à **9.69** et **9.72 ppm** [17] respectivement, il faut signaler que la plage de ces signaux est plus élargie dans le cas des complexes de cadmium et zinc que dans les ligands à cause de la redistribution de la densité électronique dans les complexes, il faut noter que les protons azométhines sont déblindés par rapport aux protons aromatiques, comme il est indiqué dans la littérature [18].

En ce qui concerne les spectres des complexes de zinc et de cadmium diamagnétiques, on observe la déprotonation des hydroxyles des deux naphthaldéhydes. Les anions oxygènes ainsi formés forment des liaisons de coordination avec l'ion métallique bivalent. Ce phénomène est certainement lié à la rigidité des structures qui sont constituées d'un squelette **sp²** coplanaire ainsi que du plan carré généralement observé pour les complexes de zinc et de cadmium. Toutes ces observations constituent encore une confirmation supplémentaire de la métallation des ligands.



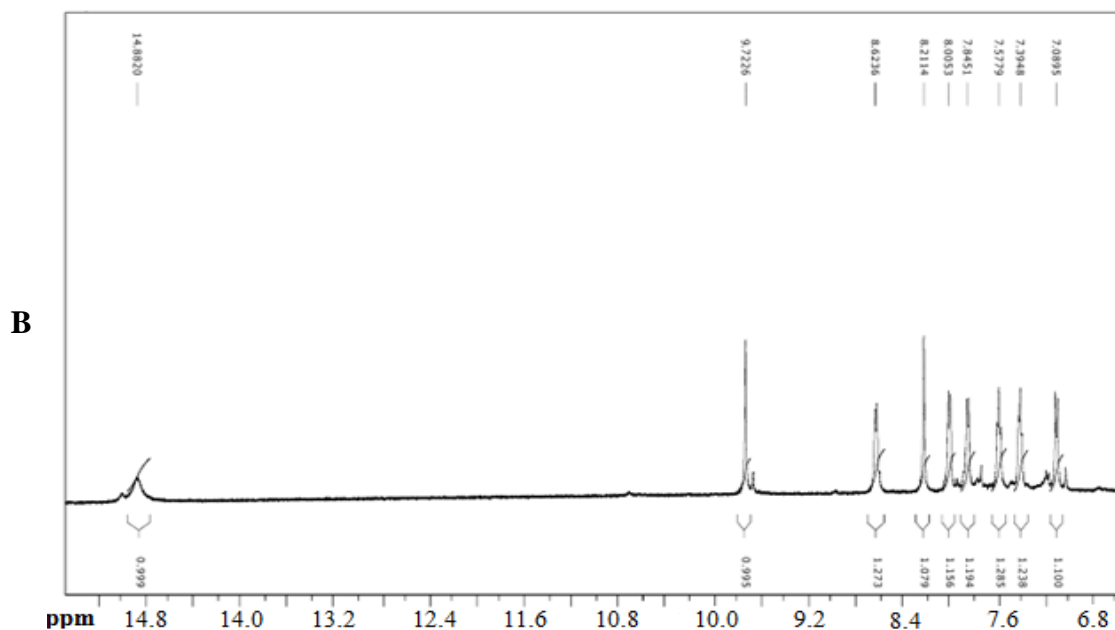


Figure II.5. Spectre RMN¹H dans le DMSO-d₆ (300MHz) de **H₂L_{bz}** (A) et **H₂L_{Cl}** (B)

Tous les protons aromatiques (**H1-H7**) des ligands et des complexes résonnent sous forme d'un massif complexe entre **6.60** et **8.80 ppm** [19]. Les courbes intégrales sont quasiment en accord avec le nombre de protons dans chaque structure, ce qui confirme bien-entendu les structures proposées des composés synthétisés.

Un spectre ¹³C-RMN DEPT-135 pour le complexe **ZnL_{bz}** montre la disparition des résonances à **109.01**, **125.63**, **135.76**, **140.15** et **173.57 ppm** comme le montre les spectres superposés ¹³C-RMN et DEPT-135 dans la figure II.6.

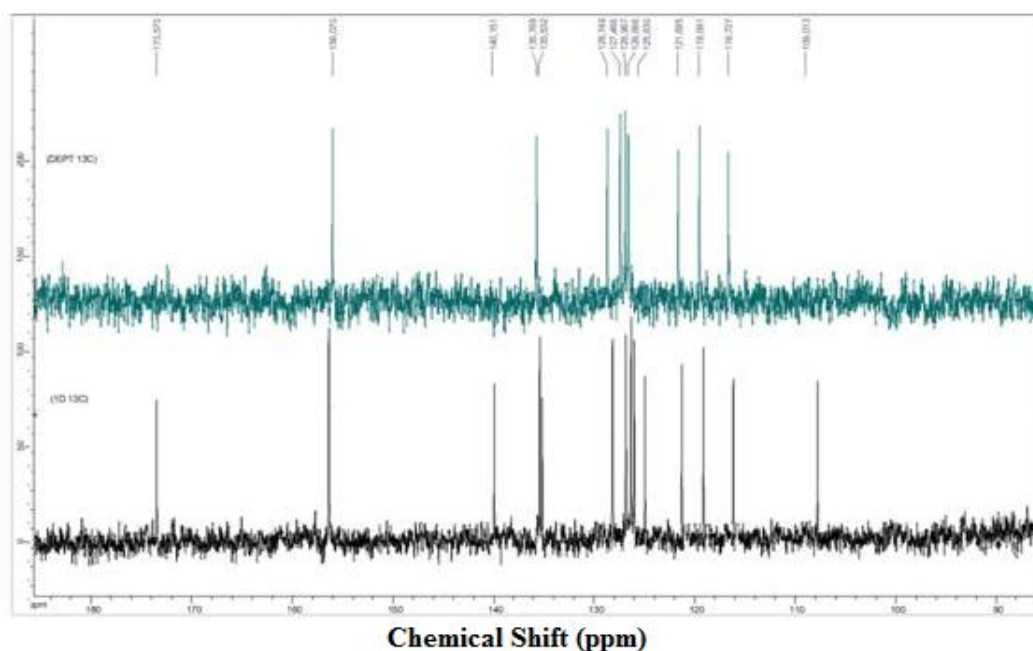


Figure II.6. Superposition des spectres ¹³C-RMN et DEPT-135 du complexe **Zn(II)L_{bz}**.

Pour une meilleure compréhension des multiplicités et des couplages des signaux des protons aromatiques des structures étudiées, nous avons exploré le massif délimitant ces protons. Ainsi, nous nous sommes focalisés sur la **RMN** multidimensionnelle qui s'avère être un excellent outil pour étendre les potentialités déjà importantes de la **RMN** à une dimension.

II.4.7. RMN bidimensionnelle homonucléaire et hétéronucléaire

Les méthodes expérimentales en **RMN 1D** ont été utilisées pour accéder aux relations de proximité, elles sont à l'usage d'un emploi fastidieux et d'une efficacité parfois limitée. Le passage à plusieurs dimensions permet non seulement de mieux séparer les informations mais aussi d'établir des corrélations entre ces informations: entre les couplages et les déplacements chimiques ou entre les spectres obtenus pour différents noyaux par exemple.

Les expériences de corrélation **2D** permettent de faire le lien entre certains noyaux de la molécule. Elles sont couramment utilisées pour la détermination de structure des grosses molécules. Nous obtenons une carte symétrique par rapport à une diagonale qui représente le spectre conventionnel, sur deux fréquences où l'on trouve la formation de taches diagonales d'autocorrélation et des taches d'intersection ou de corrélation entre noyaux adjacents.

Des spectres **¹H-RMN**, **¹³C-RMN**, **DEPT-135** et de corrélation homonucléaire **¹H-¹H-ROESY** et **¹H-¹H-COSY** entre protons adjacents et hétéronucléaire **HMQC/HSQC** et **HMBC** entre protons et carbones adjacents ont été enregistrés pour le complexe **Zn(II)L_{bz}** afin de mettre en évidence les différentes corrélations dans l'intervalle aromatique (Figure II.7).

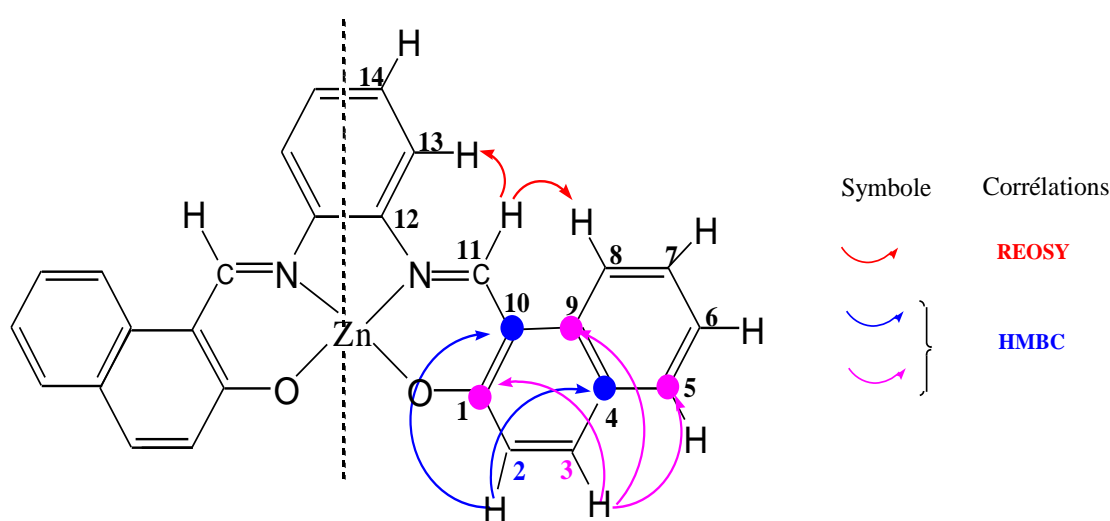


Figure II.7. Représentation structurale de **Zn(II)L_{bz}** présentant la numérotation et les corrélations employées dans **RMN 1et 2D**

II.4.7.1. RMN ^1H - ^1H -ROESY

Le complexe Zn(II)L_{bz} a été étudié par RMN ROESY (Rotationg frame Overhauser Enhancement Spectroscopy), qui permet d'observer les différentes interactions dipolaires directe entre protons géométriquement proches dans l'espace.

Les taches de corrélation dipolaire hors diagonale permettent de montrer l'effet Overhauser nucléaire (NOE) qui se manifeste entre protons de proximité spatiale inférieure à 5 Å. Figure II.8.

En observant la carte ROESY, le proton azométhine **H11 (9.80 ppm)** de la diagonale est en corrélation spatiale avec deux protons en dehors de la diagonale, qui sont les protons **H8 (8.44 ppm)** et **H13 (8.13 ppm)**. A partir de ces attributions en ROESY H11/H8/H13, il est possible de remonter à tous les autres protons en utilisant la carte COSY.

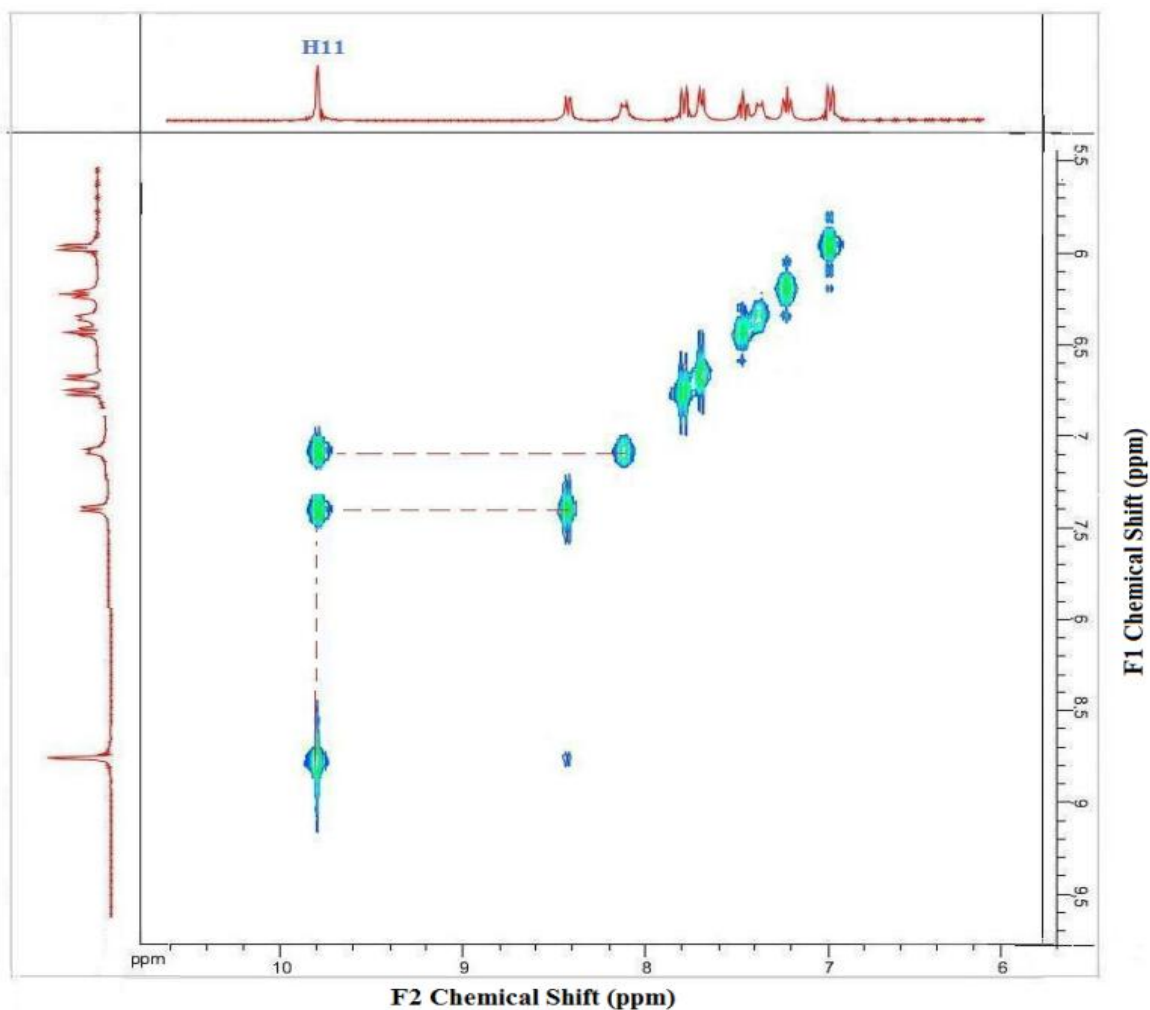


Figure II.8. Carte RMN-2D ROESY de Zn(II)L_{bz} dans le DMSO-d_6 (Bruker 400MHz)

II.4.7.2. RMN ^1H - ^1H -COSY

La carte **COSY** (COrrélation SpectroscopY) introduit les couplages scalaires indirecte entre les différents protons (en $^3\text{J}_{\text{H-H}}$) de la structure, ces couplages s'expriment par les points d'intersection hors diagonale. Ainsi, une attribution des protons voisins est possible.

Sur la carte **COSY**, le proton **H13**, il est en interaction scalaire avec son adjacent **H14** (**H13**↔**H14**: 8.13/7.38 ppm). Le proton **H8** est couplé avec son voisin **H7** (**H8**↔**H7**: 8.44/7.47 ppm) lequel est connecté à **H6** (**H7**↔**H6**: 7.47/7.23 ppm), qui est à son tour couplé avec son voisin le proton **H5** (**H6**↔**H5**: 7.23/7.70 ppm), comme il est illustré sur la figure **II.9**.

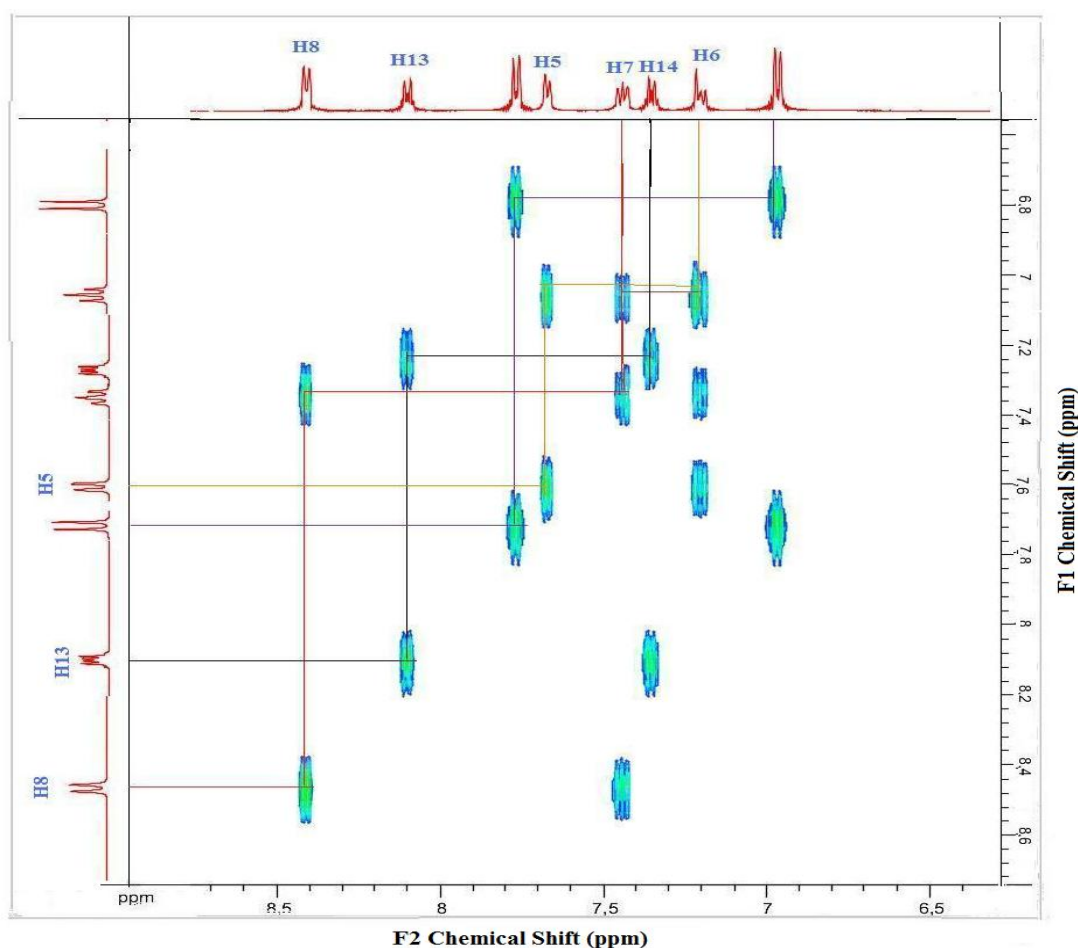


Figure II.9. Carte RMN-2D ^1H - ^1H -COSY de **Zn(II)L_{bz}** dans le DMSO-*d*₆ (Bruker 400MHz)

Il est à signaler que pour établir la corrélation entre les protons voisins **H3** et **H2** du cycle naphthalène, une carte **HMBC** hétéronucléaire est explorée pour examiner les corrélations de longues distances $^3\text{J}_{\text{H-13C}}$.

II.4.7.3. ^1H - ^{13}C RMN/HMBC

L'expérience **RMN/HMBC** (Heteronuclear Multiple Bond Coherence) permet de détecter des interactions entre deux noyaux différents, le ^1H et le ^{13}C séparés l'un de l'autre avec deux ou plusieurs liaisons. Il s'agit de corrélation hétéronucléaire de type longue distances $^2\text{J}_{\text{H-}^{13}\text{C}}$ et $^3\text{J}_{\text{H-}^{13}\text{C}}$, le plus souvent nous observons la corrélation $^3\text{J}_{\text{H-}^{13}\text{C}}$.

Dans la carte **HMBC**, le proton **H3** a montré un fort couplage de trois liens avec **C1** ($\delta\text{c } 173,70 \text{ ppm}$), **C5** ($\delta\text{c } 136,17 \text{ ppm}$) et **C9** ($\delta\text{c } 140,15 \text{ ppm}$). En outre, le proton **H2** « voit » deux atomes de carbone quaternaires, **C4** ($\delta\text{c } 135,78 \text{ ppm}$) et **C10** ($\delta\text{c } 109,01 \text{ ppm}$) comme il est explicité dans la figure **II.10** ci-après. Les corrélations sont en parfaite conformité avec la structure proposée du complexe **Zn (II)L_{bz}**, et par extrapolation avec les autres complexes.

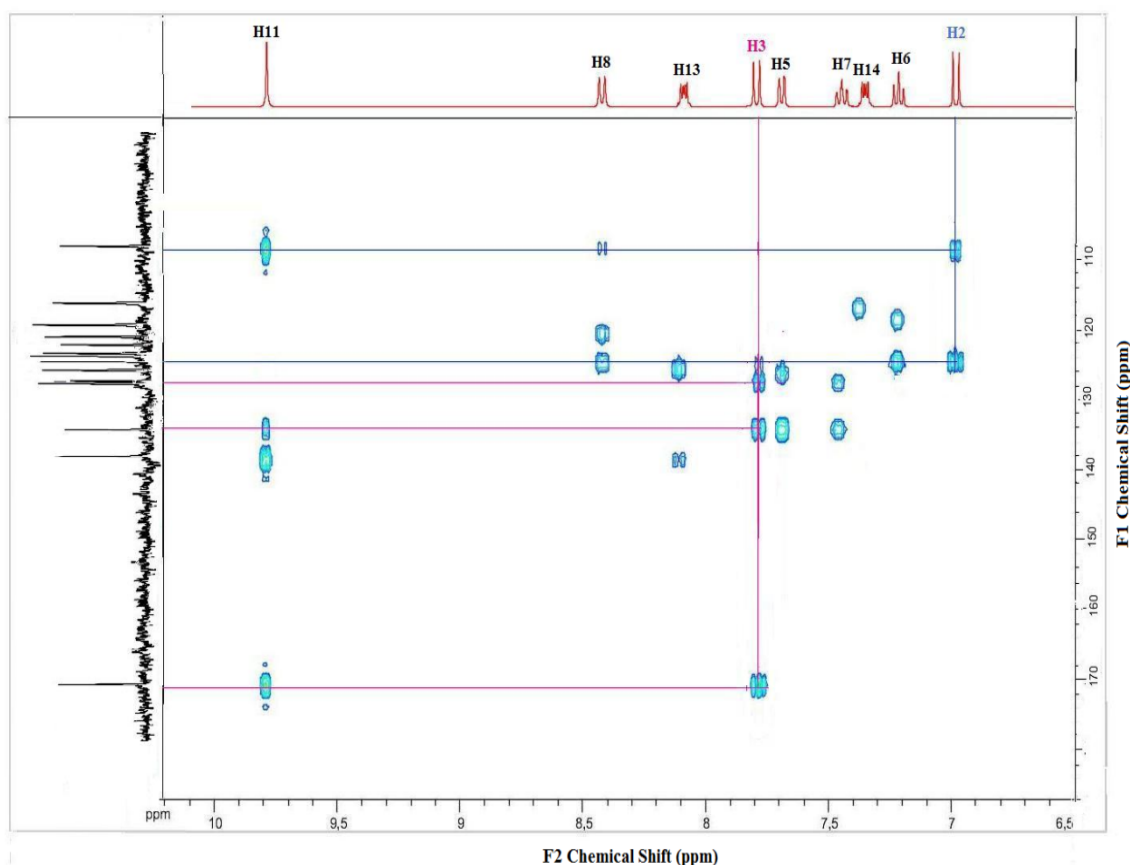


Figure II.10. Carte RMN-2D ^1H - ^{13}C HMBC de **Zn(II)L_{bz}** dans le $\text{DMSO-}d_6$ (Bruker 400MHz)

Les corrélations obtenues pour les signaux dans la carte **HMBC** sont donnés dans le tableau **II.7** ci-après.

II.4.7.4. ^1H - ^{13}C RMN/HSQC

L'expérience RMN/HSQC (Heteronuclear Single Quantum Coherence) permet d'affecter le signal de chaque proton à celui de son carbone correspondant, on parle de couplage magnétique direct en $^1\text{J}_{\text{H-}^{13}\text{C}}$. Ces attributions en déplacements chimiques sont schématisées et présentées dans la figure II.7.

Les corrélations directes $^1\text{J}_{\text{H-}^{13}\text{C}}$, entre les protons et les carbones de la structure $\text{Zn(II)L}_{\text{bz}}$ se présentent comme suit, à savoir: le carbone **C14**, connecté au proton **H14**, apparait au déplacement chimique de $\delta=126,66$ ppm, le **C13** à $\delta=117,27$ ppm, le **C11** à $\delta=156,07$ ppm, le **C8** à $\delta=120,13$ ppm, le **C7** à $\delta=127,46$ ppm, le **C6** à $\delta=121,69$ ppm, le **C5** à $\delta=128,74$ ppm, le **C3** à $\delta=135,53$ ppm et enfin le **C2** apparait à $\delta=126,94$ ppm.

C'est attribution par HSQC sont aussi conformes à la configuration de la structure. La carte HSQC du complexe est donnée dans la figure II.11. Le tableau II.7 regroupe les principales corrélations en RMN deux dimensions.

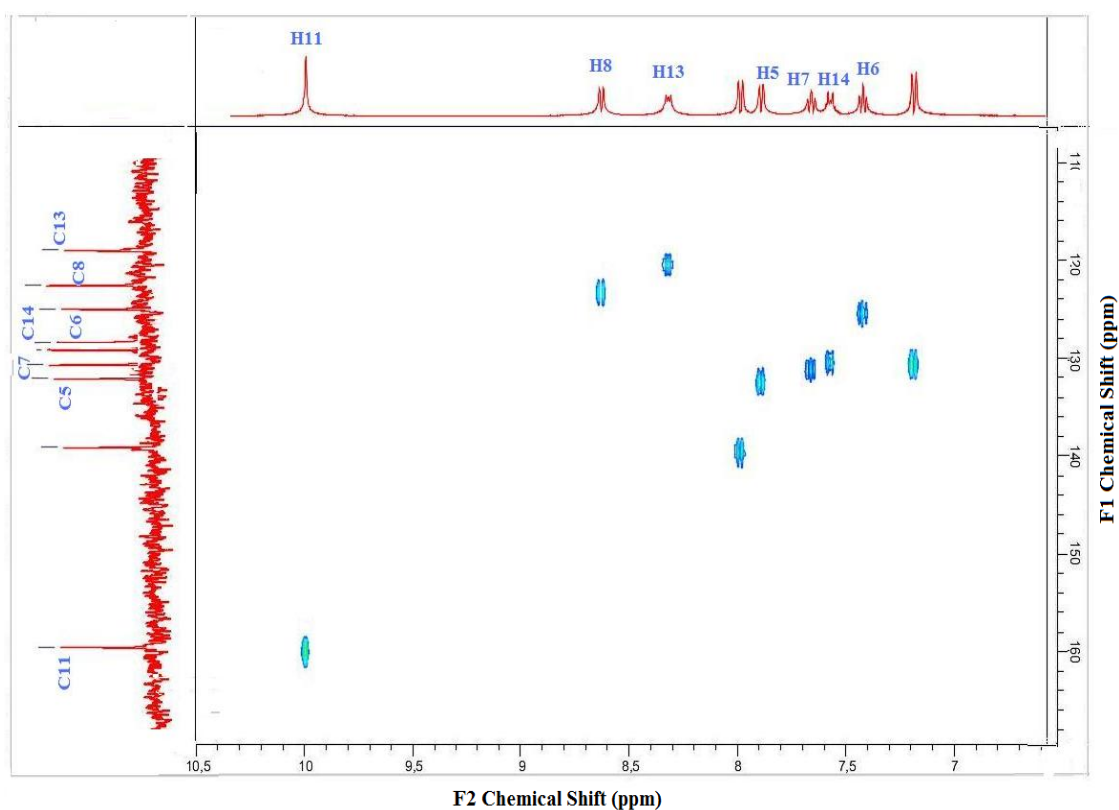


Figure II.11. Carte RMN-2D ^1H - ^{13}C HSQC de $\text{Zn(II)L}_{\text{bz}}$ dans le $\text{DMSO-}d_6$ (Bruker 400MHz)

Le tableau ci-après résume les principaux déplacements chimiques d'RMN uni (1D) et bidimensionnelle (2D).

Tableau II.7. Déplacements chimiques (ppm) en RMN ^1H et ^{13}C , ainsi que les corrélations **COSY**, **ROESY**, **HMBC** et **HSQC** pour $\text{Zn(II)}\text{L}_{bz}$

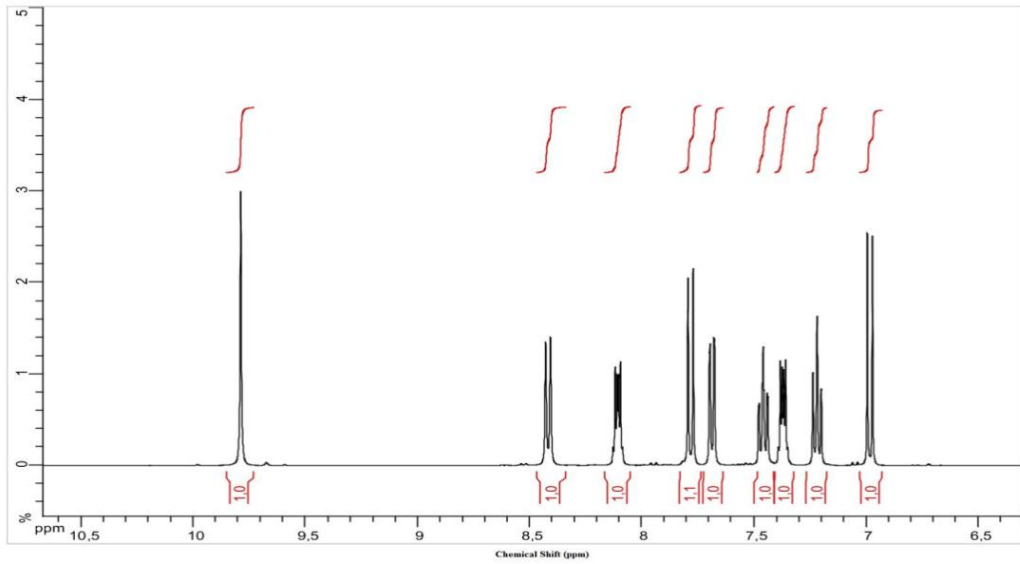
C	δC (ppm)	H	δH (ppm)	$^1\text{H}-^{13}\text{C}$ HMBC	$^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY	$^1\text{H}-^{13}\text{C}$ HSQC	$^1\text{H}-^1\text{H}$ ROESY
1	156.07	-	-	-	-	-	-
2	126.94	2	6.99(d)	C-4,10	H-3	H-2	-
3	135.53	3	7.80(d)	C-1,5,9	H-2	H-3	-
4	135.78	-	-	-	-	-	-
5	128.74	5	7.70(d)	C-3,9	H-6	H-5	-
6	121.69	6	7.23(t)	C-4,8	H-7,5	H-6	-
7	127.46	7	7.47(t)	C-5,9	H-8,6	H-7	-
8	120.13	8	8.44(d)	C-4,6,10	H-7	H-8	-
9	140.15	-	-	-	-	-	-
10	109.01	-	-	-	-	-	-
11	173.70	11	9.80(s)	C-1,9,12	-	H-11	H-8,13
12	125.63	-	-	-	-	-	-
13	117.27	13	8.13 (dd)	C-11,14	H-14	H-13	-
14	126.66	14	7.38 (dd)	C-12	H-13	H-14	-

s Singlet, *d* doublet, *t* triplet

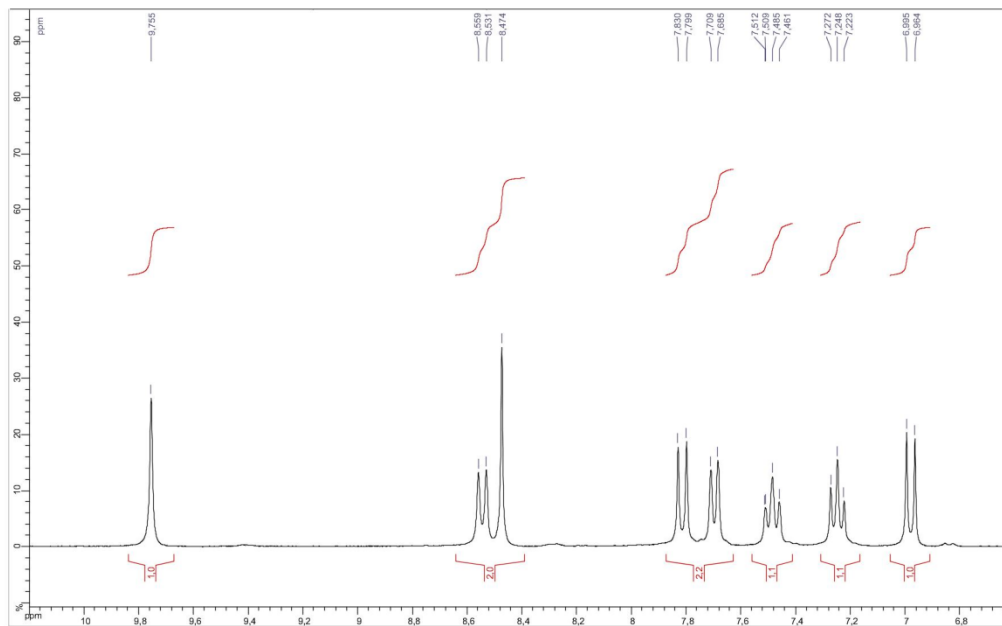
II.5. Conclusion

Deux types de complexes bases de Schiff tétradentates symétriques aux ponts benzène et dichlorobenzène et aux demi-unités hydroxynaphtaldéhyde ont été synthétisés avec d'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 carbone **13**, **COSY** et **ROESY**, **HMBC**, **HSQC** nous ont permis de caractériser et d'identifier toutes les structures. L'interprétation des différents spectres des ligands et complexes est conforme aux structures proposées. D'autant plus que la carte **ROESY** met en évidence la proximité spatiale entre certains protons dans le complexe, ce qui leur confère une géométrie plane.

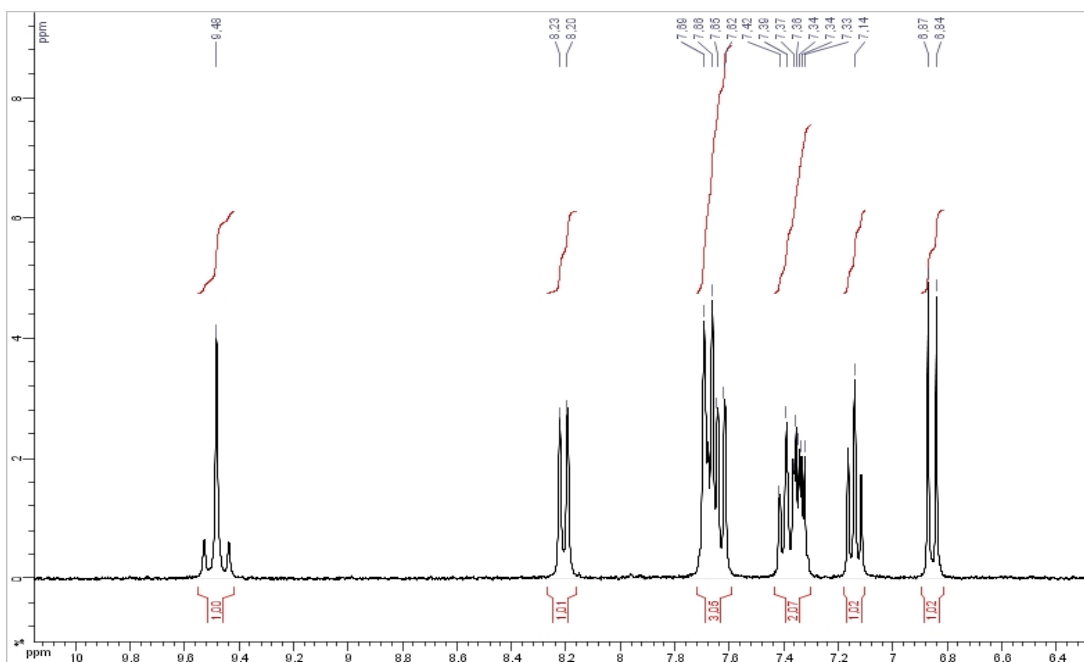
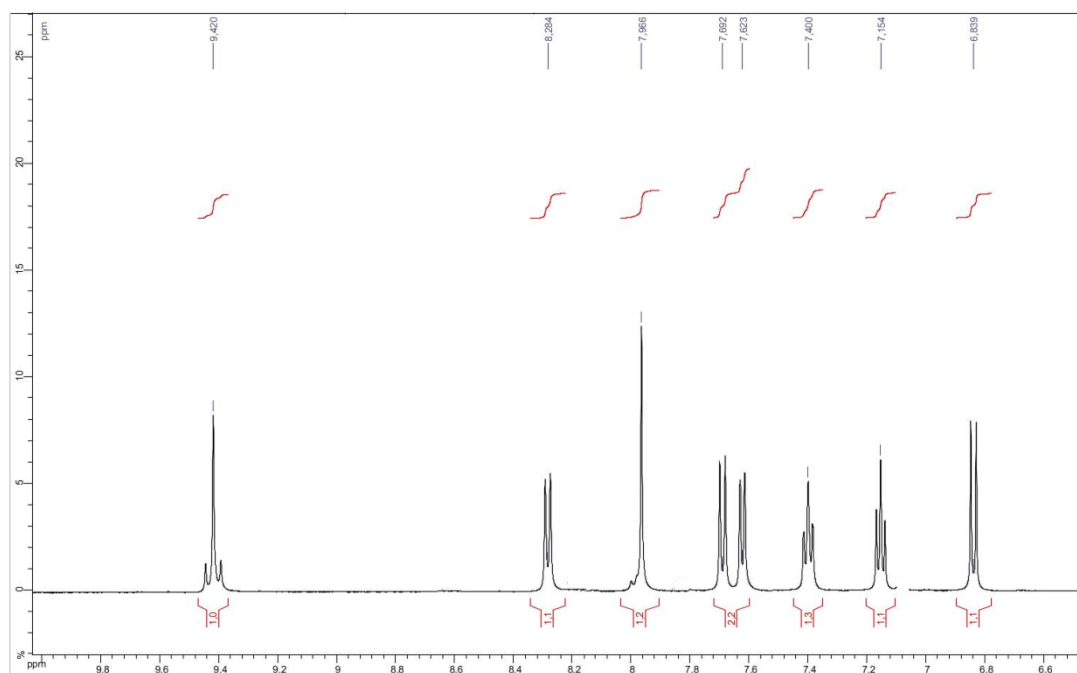
Spectres RMN¹H dans DMSO-d₆ (300 MHz)
des complexes de zinc et de cadmium



Complexe **Zn(II)L_{bz}**



Complexe **Zn(II)L_{Cl}**

Complexe $\text{Cd(II)L}_{\text{bz}}$ Complexe $\text{Cd(II)L}_{\text{cl}}$

Bibliographie

- [1] R. Natarajan, P. Narayanaperumal, *Spectrochimica Acta Part A*, **118** (2014) 867–882
- [2] A.A. Osowole, *E-Journal of Chemistry*, **5** (2008) 130-135
- [3] I. Sheikhshoaie, V. Saheb, *Spectrochimica Acta Part A*, **77** (2010) 1069–1076
- [4] I.V. Korendovych, E.V. Rybak-Akimova, *Acta. Cryst. C*, **C60** (2004) 82-84
- [5] P. Talukder, S.S.S. Mitra, L. Dahlenberg, C Desplanches, J.P. Sutter, *Eur J Inorg Chem.* **329** (2006) 329-333
- [6] N. Padma Priya, S. Arunachalam, A. Manimaran, D. Muthupriya, C. Jayabalakrishnan, *Spectrochim. Acta Part A*, **72** (2009) 670-676
- [7] A.A. Osowole, G.A. Kolawole, O.E. Fagade, *Inorg. Met. Org. Chem.* **35** (2005) 829-836
- [8] M.M. Abd-Elzar, *J. Chin. Chem. Soc.* **48** (2001) 153-158
- [9] R. Karvembu, K. Natarajan, *Polyhedron*, **21** (2002) 1721-1727
- [10] S.F. Hung, X.H. Liang, H.C. Fang, X.L. Zhan, Z.Y. Zhou, L. Chen, Y.P. Cai, *Transition Met Chem.* **34** (2009) 115–120
- [11] M.A. Prasad, K.K. Aravindakshan, *E.J. of Chem.* **6** (2009) 449-458
- [12] C. Cordelle, D. Agustin, J.C. Daran, *Inorg. Chim. Acta.* **364** (2010) 144-149
- [13] M.R. Maurya, A. Kumar, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **250** (2006) 190-198
- [14] M. Tumer, *Inorg. Met. Org. Chem.* **30** (2000) 1139-1158
- [15] G. Abolfazl, B. Mahdi, D. Grzegorz, K. Maciej, S. Mehdi, *J. of Coordination Chem.* **65** (2012) 840–855
- [16] M. Asadi, Z Asadi, N. Savaripoor, M. Dusek, V. Eigner, M. Ranjkesh Shorkaei, M. Sedaghat, *Spectrochimica Acta Part A*, **136** (2015) 625–634
- [17] G. Karthikeyan, P. Pitchaimani, *Transition Metal Chem.* **28** (2003) 482–486
- [18] K. Ouari, A. Ourari, J. Weiss, *J. Chem. Crystallogr.* **40** (2010) 831-836
- [19] N. Raman, A. Kulandaisamy, C. Thangaraja, *Transition Metal Chem.* **29** (2004) 129–135

CHAPITRE III

ETUDE PAR DIFFRACTION RX DES STRUCTURES MONOCRISTALLINES

III.1. Introduction

La cristallographie est la science qui se consacre à l'étude des substances cristallines à l'échelle atomique. Les propriétés physico-chimiques d'un cristal sont étroitement liées à l'arrangement spatial des atomes dans la matière. L'état cristallin est défini par un caractère périodique et ordonné à l'échelle atomique ou moléculaire. Le cristal est obtenu par translation dans toutes les directions d'une unité de base appelée maille élémentaire. Elle est en rapport avec des disciplines aussi diverses que la physique, la chimie, les mathématiques, la biophysique, la biologie, la médecine, la science des matériaux, la métallurgie ainsi que les sciences de la terre.

Le cristal est un solide à structure constituée d'atomes ordonnés dans un réseau périodique et symétrique. Il a des propriétés de symétrie avec des axes de rotation directs et inverses, des miroirs, des plans et des centres de symétrie. La maille élémentaire est le plus petit volume cristallin construit sur trois translations les plus courtes indépendantes du cristal. Elle est définie par trois vecteurs qui génèrent ainsi six paramètres de maille: les trois longueurs des vecteurs **a**, **b**, **c** et les trois angles entre ces vecteurs **α** , **β** , **γ** .

La diffraction des rayons **X (DRX)** est une technique expérimentale de choix pour caractériser la structure tridimensionnelle d'un composé à l'état cristallin. Bien entendu, la diffraction des rayons **X** sur un échantillon monocristallin reste la technique la plus efficace quant à la détermination de sa structure cristallographique, car l'information structurale ne peut être obtenue complètement à partir de la diffraction sur poudre. Il faut tout de même noter qu'il n'est toujours pas facile d'obtenir le monocristal désiré pour une étude fondamentale.

La diffraction des rayons **X** sur monocristal permet la localisation des positions atomiques constituant l'édifice moléculaire cristallin, elle permet également, d'une part, de décrire la géométrie d'une conformation stable du système en terme de longueur de liaison, d'angle de valence et d'angle de torsion, d'autre part, l'examen des forces intermoléculaires (interactions électrostatiques, ponts hydrogène, interactions de Van Der Waals...) assurant la cohésion cristalline, fournit des indications sur les liaisons faibles susceptibles d'être mises en jeu lors de l'interaction intermoléculaire [1] du ligand avec le récepteur.

III.2. Diffraction des Rayons X par un cristal

Principe

Un faisceau de rayons X parallèles tombe sur la surface d'un cristal et pénètre profondément dans le cristal. Les nœuds du réseau cristallin, ou les atomes renvoient dans toutes les directions les rayons qui les frappent. On dit que les Rayons X sont diffractés. C'est pourquoi qu'on peut observer des rayons X diffractés dans plusieurs directions correspondant aux différents plans réticulaires de l'arrangement cristallin. L'intensité du rayon diffracté dans une direction donnée n'est importante que si le plan réticulaire correspondant contient un grand nombre de nœuds susceptibles de renvoyer les rayons X.

III.3. Etude cristallographique

Des ligands et des complexes synthétisés au laboratoire étaient soumis à de nombreux essais de cristallisation dans différents mélanges de solvants et d'anti-solvants en utilisant différentes techniques de cristallisation afin de faire croître des monocristaux. Cette croissance de monocristaux ne fut observée que pour le ligand $\text{H}_2\text{L}_{\text{bz}}$ et les complexes correspondants de zinc et d'oxovanadium au pont benzène.

L'obtention des monocristaux pour le ligand $\text{H}_2\text{L}_{\text{bz}}$ et les complexes ZnL_{bz} et VOL_{bz} nous a permis de déterminer les structures moléculaires par DRX à l'aide du diffractomètre Bruker Apex-II CCD ou Kappa CCD. Ainsi, nous avons pu connaître sans ambiguïté la géométrie des structures moléculaires et, par conséquent, conclut les structures des autres complexes base de Schiff, ainsi que la nature des atomes coordinateurs, les oxygènes des deux fonctions hydroxyles et les azotes des deux fonctions azométhine.

Dans cette partie, nous présentons et discutons la résolution structurale pour le ligand $\text{H}_2\text{L}_{\text{bz}}$ et les complexes ZnL_{bz} et VOL_{bz} ayant donné des monocristaux. Les résultats obtenus nous permettent d'appuyer les propositions structurales des autres complexes non-cristallisés, étudiés par les techniques spectroscopiques usuelles.

III.4. Etude cristallographique du ligand $\text{H}_2\text{L}_{\text{bz}}$

III.4.1. Résolution et affinement de la structure

La structure a été déterminée après traitement de l'ensemble des données de diffraction du ligand par les méthodes directes au moyen du programme SHELX [2].

SHELX est un logiciel pour la résolution, l'analyse et l'affinement des structures. Il utilise les données expérimentales de la diffraction des rayons **X** ou des neutrons, par les monocristaux, il est largement utilisé et peut aussi servir comme interface à d'autres programmes.

Après une série d'affinement par la méthode du moindre carré grâce au programme SHELXL-97 [2]. Tous les atomes, autres que les hydrogènes, ont été affinés anisotropiquement, alors que les atomes d'hydrogène ont été placés sur des positions géométriques sans affinement.

Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermiques anisotropes, les distances interatomiques et les angles de liaisons du ligand **H₂L_{bz}** sont consignés respectivement en annexe de ce chapitre.

III.4.2. Enregistrement des intensités

Les intensités diffractées par un monocristal de dimensions (**0.40 x 0.38 x 0.28 mm³**) ont été mesurées à l'aide du diffractomètre automatique Bruker **APEX-II CCD** utilisant la radiation monochromatique **K α** de **Mo** ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) à la température **173 K**. Les mesures ont été effectuées dans le domaine angulaire allant de **1.53 – 28.00°**.

III.4.3. Description de la structure

Le ligand **H₂L_{bz}** a été cristallisé par évaporation lente du diméthyle-sulfoxyde (**DMSO**) à température ambiante. La durée de cristallisation était de trois jours à température ambiante. Le ligand **H₂L_{bz}** cristallise dans un système monoclinique de groupe d'espace **P2₁/c**. Les paramètres de maille sont: $a = 13.3535(4) \text{ \AA}$, $b = 7.5618(2) \text{ \AA}$, $c = 24.3500(8) \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90.00^\circ$, $\beta = 90.9590(10)^\circ$, de volume $V = 2458.43(13) \text{ \AA}^3$ et $Z = 4$ (nombre de motifs par maille).

La structure du ligand **H₂L_{bz}** révèle qu'elle cristallise avec une molécule du solvant de cristallisation, le **DMSO**.

La figure **III.1** ci-après montre deux représentations en modes:

(a) **ORTEP** (Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot)

(b) **ORTEP POV-Ray** (Persistence Of Vision Raytracer)

Le monomère est formé d'une molécule **H₂L_{bz}.DMSO** par unité asymétrique. Les principaux paramètres cristallins de la structure sont portés dans le tableau **III.1**.

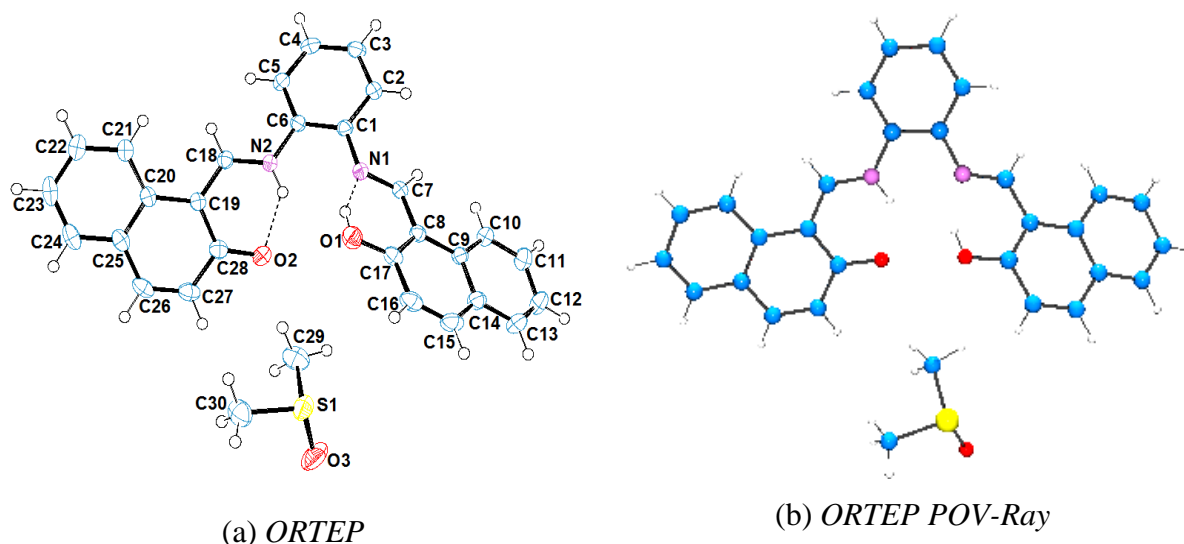


Figure III.1. Représentation de la molécule montrant les liaisons intramoléculaires.

La détermination des structures cristallines consiste en général à comparer les intensités des réflexions observées expérimentalement, avec les intensités des réflexions calculées à partir d'un modèle proposé. Pour vérifier la convergence des deux modèles, des facteurs de reliabilités sont définis par:

$$R1 = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|} \quad wR2 = \left[\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2} \right]^{1/2}$$

Plus la concordance entre le F_o et le F_c est meilleure plus les valeurs de R_1 et de wR_2 tendent vers l'unité, c'est-à-dire qu'au cours des affinements, les facteurs de reliabilité R_1 et R_2 doivent être minimisés. Le facteur de pondération w est utilisé pour mieux juger la convergence entre le modèle expérimental et le modèle théorique proposé. Son expression est donnée pour le ligand $H_2L_{bz} \cdot DMSO$:

$$w = \frac{1}{[\sigma^2(F_o^2) + (0.0500P)^2 + 1.4757P]} \quad \text{où } P = \frac{(F_o^2 + 2F_c^2)}{3}$$

Le facteur défini par **Goof** (Goodness of Fit) permet d'apprécier la qualité de l'affinement effectué. Plus sa valeur est petite plus l'affinement est bon.

Tableau III.1: Données Cristallographiques du ligand H_2L_{bz} .DMSO

Formule Moléculaire	$C_{28}H_{20}N_2O_2.C_2H_6SO$
Masse Moléculaire	494.59
Température (K)	173(2)
Radiation λ	Mo-K α (0.71073 Å)
Système Cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/c$
$a/\text{Å}$	13.3535 (4)
$b/\text{Å}$	7.5618(2)
$c/\text{Å}$	24.3500(8)
α°	90.00
β°	90.9590(10)
γ°	90.00
$V/\text{Å}^3$	2458.43(13)
Z	4
D_{calc} (g cm^{-3})	1.336
Dimension du cristal (mm^3)	0.40 x 0.38 x 0.28
Description du cristal	Prisme
Couleur du cristal	Rouge
Coefficient d'absorption (mm^{-1})	0.168
F(0 0 0)	1040
Réflexions mesurées/indépendantes	17304/5917 [$R_{\text{int}} = 0.0173$]
Borne de variation (h, k, l)	-16, 17; -9, 9; -32, 32
θ_{limit}	1.53 – 28.01
Nombre de données observées, $I > 2\sigma(I)$	4939
Nombre de variables	328
Nombre de contraintes	0
GooF on F^2	1.032
Maximum; minimum $\Delta\rho$ (e Å^{-3})	0.302 and -0.380
R_1, wR_2 [$I \geq 2\sigma(I)$] ^a	0.0434, 0.1090
R_1, wR_2 (all data) ^a	0.0543, 0.1196

III.4.3. 1. Liaisons et angles

Les liaisons et les angles entre les atomes du ligand ainsi, que le **DMSO** de solvation sont donnés dans le tableau **III.2** ci-après.

Les liaisons et les angles sont du même ordre que celles établies par [3]. Les distances courtes observées au niveau des liaisons **C-N** indiquent le caractère de la double liaison **C=N** d'une part et d'autre part que la base de Schiff renferme la fonction iminium. Les liaisons imines (**C=N**) sont distantes de **1.2982(17)** et **1.3111(17)** pour **C7-N1** et **C18-N2** respectivement. Ces courtes distances du ligand confirment que les liaisons imine et iminium sont délocalisées.

On constate dans cette étude que tous les angles de la structure **H₂L_{bz}** sont compris entre **117** et **124°** ceci est conforme avec l'état d'hybridation **sp²** de tous les carbones constituant la structure cristalline sans le **DMSO** de solvation

Tableau III.2. Longueur des liaisons et angles du ligand **H₂L_{bz}.DMSO**

Longueurs des liaisons (Å)			
C1 — C2	1.3953(19)	C16 — C17	1.419(2)
C1 — C6	1.4022(19)	C29 — S1	1.777(2)
C1 — N1	1.4104(17)	C30 — S1	1.7795(19)
C2 — C3	1.387(2)	O3 — S1	1.4998(15)
C3 — C4	1.388(2)	C17 — O1	1.3275(18)
C4 — C5	1.382(2)	C18 — N2	1.3111(17)
C5 — C6	1.3906(19)	C18 — C19	1.4103(19)
C6 — N2	1.4098(17)	C19 — C28	1.434(2)
C7 — N1	1.2982(17)	C19 — C20	1.4538(19)
C7 — C8	1.4352(18)	C20 — C21	1.414(2)
C8 — C17	1.408(2)	C20 — C25	1.418(2)
C8 — C9	1.4477(19)	C21 — C22	1.384(2)
C9 — C10	1.412(2)	C22 — C23	1.400(3)
C9 — C14	1.4204(19)	C23 — C24	1.366(3)
C10 — C11	1.374(2)	C24 — C25	1.411(2)
C11 — C12	1.399(3)	C25 — C26	1.432(2)
C12 — C13	1.359(3)	C26 — C27	1.347(2)
C13 — C14	1.413(2)	C27 — C28	1.437(2)
C14 — C15	1.420(2)	C28 — O2	1.2908(18)
C15 — C16	1.353(2)		

Angles (°)			
C2 – C1 – C6	119.71(12)	O1 – C17 – C16	117.18(13)
C2 – C1 – N1	122.70(12)	C8 – C17 – C16	120.29(14)
C6 – C1 – N1	117.52(12)	N2 – C18 – C19	122.15(13)
C3 – C2 – C1	119.81(13)	C18 – C19 – C28	119.21(13)
C2 – C3 – C4	120.07(14)	C18 – C19 – C20	120.74(12)
C5 – C4 – C3	120.73(13)	C28 – C19 – C20	120.05(13)
C4 – C5 – C6	119.68(13)	C21 – C20 – C25	117.74(13)
C5 – C6 – C1	120.00(13)	C21 – C20 – C19	123.32(13)
C5 – C6 – N2	122.26(13)	C25 – C20 – C19	118.92(13)
C1 – C6 – N2	117.69(12)	C22 – C21 – C20	121.04(15)
N1 – C7 – C8	121.31(13)	C21 – C22 – C23	120.45(16)
C17 – C8 – C7	119.58(13)	C24 – C23 – C22	119.80(14)
C17 – C8 – C9	119.43(12)	C23 – C24 – C25	121.01(15)
C7 – C8 – C9	120.99(12)	C24 – C25 – C20	119.95(15)
C10 – C9 – C14	117.64(13)	C24 – C25 – C26	120.93(14)
C10 – C9 – C8	123.64(12)	C20 – C25 – C26	119.10(14)
C14 – C9 – C8	118.72(13)	C27 – C26 – C25	122.32(14)
C11 – C10 – C9	121.18(15)	C26 – C27 – C28	121.23(15)
C10 – C11 – C12	120.67(17)	O2 – C28 – C19	122.81(13)
C13 – C12 – C11	119.70(16)	O2 – C28 – C27	118.91(14)
C12 – C13 – C14	121.17(16)	C19 – C28 – C27	118.28(14)
C13 – C14 – C15	121.22(15)	C7 – N1 – C1	120.95(12)
C13 – C14 – C9	119.58(15)	C18 – N2 – C6	124.23(12)
C15 – C14 – C9	119.19(14)	O3 – S1 – C29	106.52(10)
C16 – C15 – C14	122.22(14)	O3 – S1 – C30	105.61(9)
C15 – C16 – C17	120.10(15)	C29 – S1 – C30	96.91(10)
O1 – C17 – C8	122.53(13)		

III.4.3. 2. Liaisons hydrogène intramoléculaires

Le cristal de l'ensemble de la molécule du composé base de Schiff **H₂L_{bz}.DMSO**, **C₂₈H₂₀N₂O₂.C₂H₆SO** est formé d'une molécule par unité asymétrique. L'atome d'azote **N2** est protoné, il forme un cation iminium et l'oxygène **O2**, chargé négativement, est donc sous forme de naphtolate. Inversement, l'azote **N1** est resté sous forme d'imine et le proton est porté par l'oxygène **O1** pour former l'hydroxyle (**O1H**), la structure est par conséquent, un composé mono-zwitterionique à l'état solide.

On définit la liaison hydrogène par trois variables:

La distance donneur-hydrogène: **D-H**.

L'interaction hydrogène-accepteur: **H...A**.

L'angle donneur-hydrogène-accepteur: **D-H...A**.

La molécule monocristalline montre deux forte liaison intramoléculaire entre l'hydrogène de l'iminium et l'oxygène naphtholate $\text{N2—H}\cdots\text{O2}$, est entre l'imine et l'hydroxyle $\text{O1}\cdots\text{H—N1}$, comme le montre la figure **III.1** précédentes.

Ces liaisons hydrogène assurent la cohésion et la stabilité de l'édifice cristallin. Les différents types de liaisons hydrogène sont liés à la distribution de la densité d'électrons π dans les deux parties. Les distances et les angles des atomes mettant en jeu ces interactions intramoléculaires sont résumés dans le tableau **III.3**.

Il existe une relation entre l'interaction $\text{H}\cdots\text{A}$ et l'angle $\text{D—H}\cdots\text{A}$; plus l'interaction $\text{H}\cdots\text{A}$ est forte, longueur de liaison faible, plus l'angle $\text{D—H}\cdots\text{A}$ est grand et plus la liaison hydrogène est faible, longueur de liaison grand, plus l'angle est petit.

Tableau III.3 Paramètres des liaisons et angles avec les hydrogènes intermoléculaires (Å , $^\circ$).

$\text{D—H}\cdots\text{A}$	D—H	$\text{H}\cdots\text{A}$	$\text{D}\cdots\text{A}$	$\text{D—H}\cdots\text{A}$
$\text{N2—H2N}\cdots\text{O2}$	0.88	1.84	2.5499(16)	135.7
$\text{O1—H1}\cdots\text{N1}$	0.84	1.79	2.5384(16)	147.6

Calligaris et coll. [4], Inabe et coll. [5] ont montré que le transfert de proton de l'atome d'oxygène d'hydroxyle à l'atome d'azote iminium demande une petite quantité d'énergie, mais cause de remarquables changements structuraux au sein de la molécule, en particulier dans la distribution des électrons π . Évidemment, de tels changements sont étroitement liés à la variation de couleur de la substance, connue sous le nom de thermochromisme et de photochromisme.

La figure **III.2** suivante, représente les plans passant par les cycles aromatiques naphthalènes et le pont les reliant. La figure **III.2a** montre que l'angle entre les plans des deux demi-unités hydroxynaphtalène (**Napht1**: plan **C11C12C16C17**) et naphtolate (**Napht2**: plan **C22C23C27C28**) est de **40.99°**.

Les plans dans les figures **III.2b** et **III.2c** relient les plans **Napht1** et **Napht2** respectivement avec le pont benzène (plan **C2C3C5C6**), les angles décrivant ces plans sont respectivement de **30.87** et **29.37°**. On remarque que la molécule adopte une forme de selle à cheval, par conséquent la molécule n'est pas géométriquement plane.

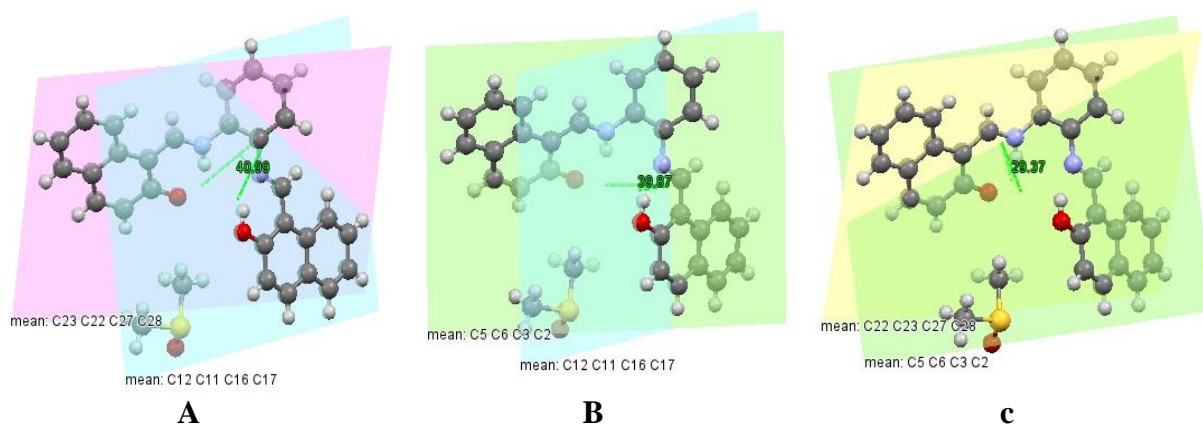


Figure III.2. Angles des plans passant par les différents cycles aromatiques.

III.4.4. Maille élémentaire et réseau cristallin

III.4.4.1 La maille

La maille de $\text{H}_2\text{L}_{\text{bz}}\cdot\text{DMSO}$, permettant de reconstituer le cristal par répétition périodique du motif dans les trois directions de l'espace, contient quatre molécules dont l'empilement suivant les trois directions conduit à une structure tridimensionnelle riche en liaisons hydrogène. Il faut noter les liaisons intermoléculaires de Van Der Waals entre les atomes d'oxygènes et des hydrogènes dans les structures adjacentes comme le montre la figure III.3 ci-dessous.

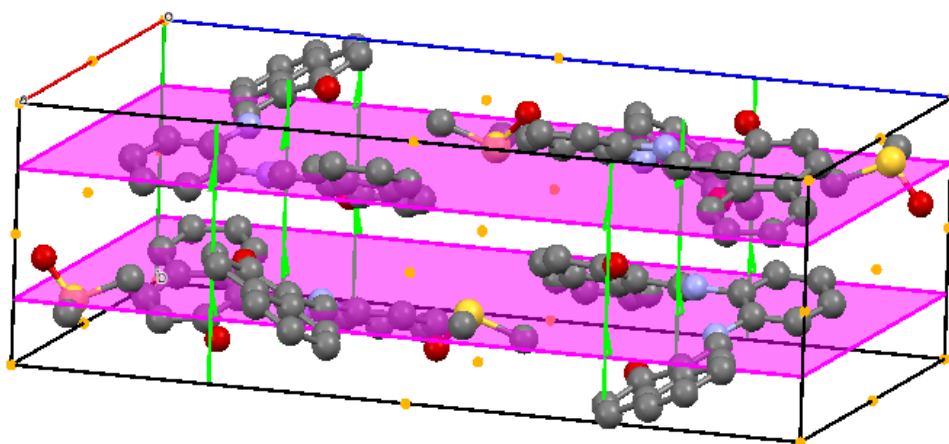


Figure III.3. Maille élémentaire du ligand $\text{H}_2\text{L}_{\text{bz}}\cdot\text{DMSO}$ ($Z=4$)

III.4.4.2. Le réseau

Un réseau cristallin est constitué par un arrangement triplement périodique de particules dans trois directions de l'espace. La figure III.4a, ci-après représente une projection en perspective du réseau de $\text{H}_2\text{L}_{\text{bz}}$, on observe que les atomes sont ordonnés de manière à former un empilement de lignes parallèles pour chaque groupe d'atomes identiques.

Une vue le long des trois plans du réseau cristallin montre que l'empilement des molécules adopte une forme en zigzag par rapport au plan (100), cette empilement est parallèle et alterné par rapport au DMSO de solvation dans le cas du plan (010). En ce qui concerne le plan (001), l'empilement des molécules est croisé. Les figures III.4b, III.4c et III.4d illustrent ces différents plans dans le réseau cristallin.

Toutes ces dispositions ont certainement pour effet de minimiser les interactions spatiales entre molécules ou les effets stériques.

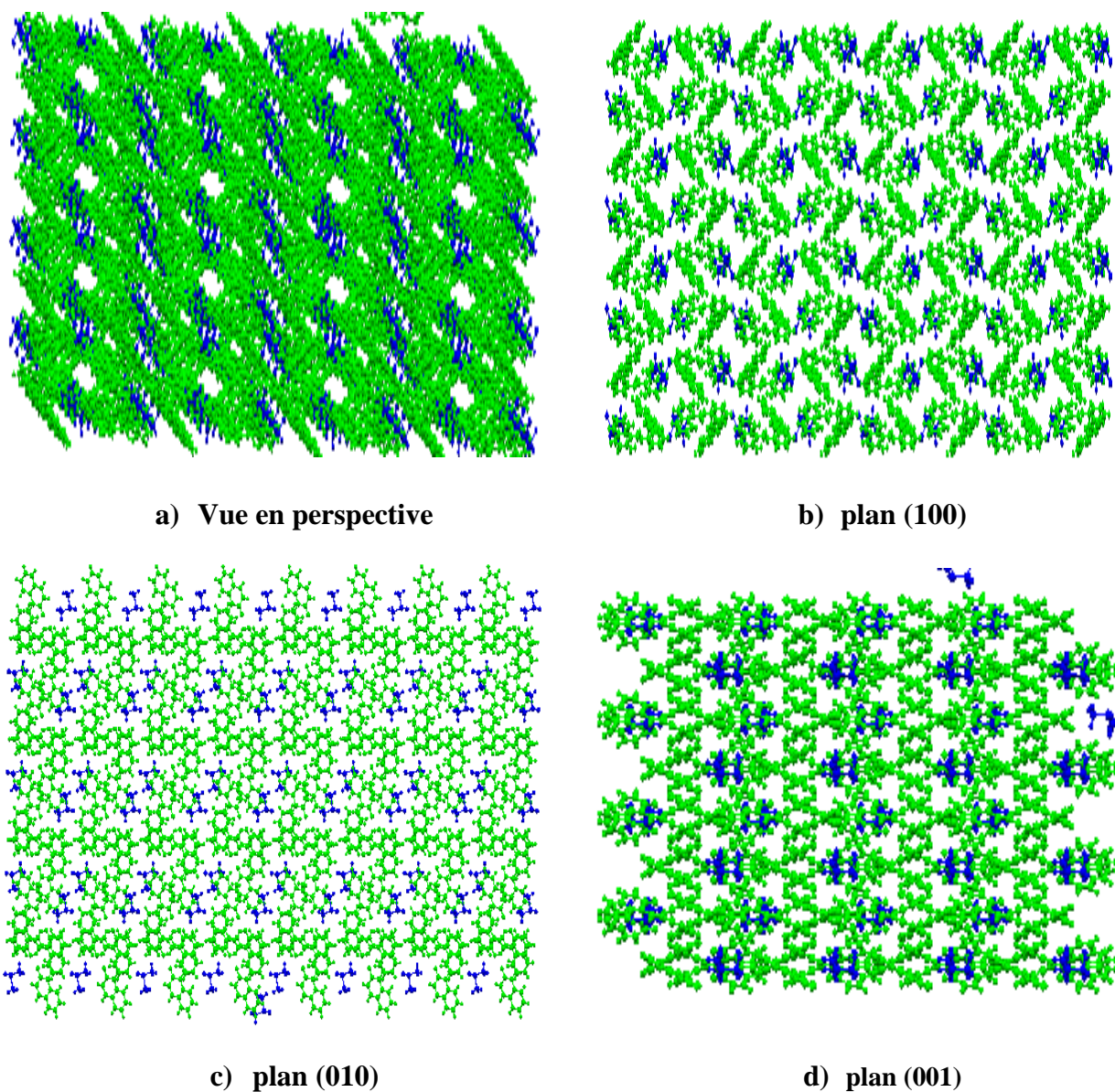


Figure III.4. Vue sur différents plans du réseau cristallin du ligand H_2L_{bz} , DMSO.

III.5. Etude cristallographique du complexe ZnL_{bz}

III.5.1. Enregistrement des intensités

Les intensités diffractées ont été collectées à **173 K** sur un diffractomètre Bruker **APEX-II** équipé d'un détecteur bidimensionnel de type **CCD**. Le diffractomètre est également muni d'un système cryoscopique à azote liquide et d'un monochromateur à lame de graphite selon le mode de balayage $\omega/2\theta$ utilisant la radiation K_{α} de **Mo** ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) dans un domaine angulaire en θ allant de **2.7** à **25.9°**.

III.5.2. Description de la structure

Le complexe de zinc ZnL_{bz} a été cristallisé par évaporation lente du diméthyle sulfoxyde (**DMSO**) à température ambiante. La durée de cristallisation était d'une semaine. Le complexe ZnL_{bz} cristallise dans un système orthorhombique ayant le groupe d'espace **Pmn2₁**. Les paramètres de maille sont les suivants: $a = 22.5833 (17) \text{ \AA}$, $b = 9.9151 (8) \text{ \AA}$, $c = 5.2354 (4) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90.00^\circ$, $V = 1172.29(16)$ et $Z = 2$.

La figure **III.5** suivante montre deux représentations en modes **ORTEP** (a) et **ORTEP POV-Ray** (b) du monomère formé d'une molécule ZnL_{bz} par unité.

Les principaux paramètres cristallins de la structure sont portés dans le tableau **III.4**.

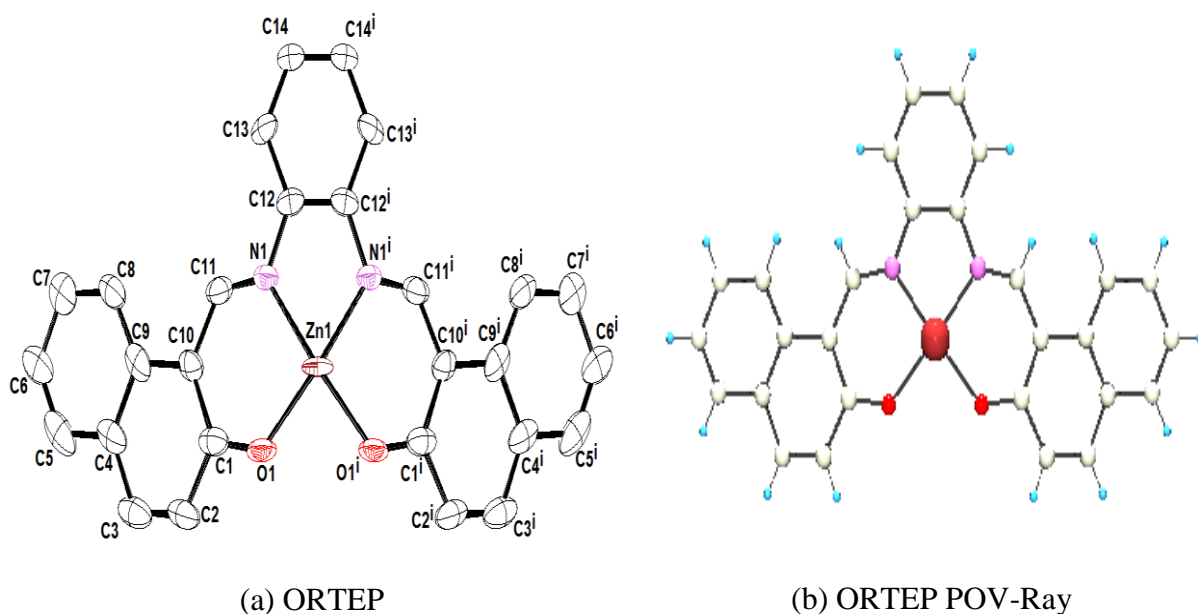


Figure III.5. Représentation de la molécule ZnL_{bz}

Tableau III.4. Données Cristallographiques du complexe Zn(II)L_{bz}

Formule moléculaire	C ₂₈ H ₁₈ N ₂ O ₂ Zn
Masse moléculaire	479.81
Température (K)	173(2)
Radiation	Mo-K (0.71073 Å)
Système de cristallisation	Orthorhombique
Groupe d'espace	<i>Pmn</i> 2 ₁
<i>a</i> /Å	22.5833 (17)
<i>b</i> /Å	9.9151 (8)
<i>c</i> /Å	5.2354 (4)
<i>alpha</i> °	90.00
<i>Beta</i> °	90.00
<i>gamma</i> °	90.00
<i>V</i> /Å ³	1172.29 (16)
<i>Z</i>	2
<i>D</i> _{calc} (g cm ⁻³)	1.359
Dimension du cristal (mm ³)	0.50 x 0.08 x 0.04
Description du cristal	Aiguille
Couleur du cristal	Orange
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	1.074
<i>F</i> (0 0 0)	492
Reflexions mesurés/indépendantes	8185/2542 [<i>R</i> _{int} = 0.0397]
Borne de variation (<i>h, k, l</i>)	-29, 26; -13, 13; -6, 6
Té _{limit}	1.80 – 27.88
Nombre de données observées, <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	2037
Nombre de variables	151
Nombre de restreintes	1
Goodness of fit on <i>F</i> ²	1.061
Maximum; minimum Δρ (e Å ⁻³)	2.369 and -1.328
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ [<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>)] ^a	0.0931, 0.2533
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (all data) ^a	0.1106, 0.2641

Avec: $w=1/[\sigma^2(F_o)^2 + (0.1440P)^2 + 5.4516P]$

III. 5. 3. Liaisons et angles

Les longueurs de liaison et les angles liés à l'atome de **Zn** sont comparables aux valeurs observées dans d'autres complexes similaires de zinc(II) base de Schiff [6,7].

Les angles mettant en jeu des carbones de la molécule sont voisins de 120° , montrant une hybridation **sp²** des carbones correspondants. Le tableau **III.5** ci-dessous résume les distances et les angles de liaisons dans le complexe.

*Tableau III.5. Longueurs des liaisons et angles du complexe **ZnL_{bz}***

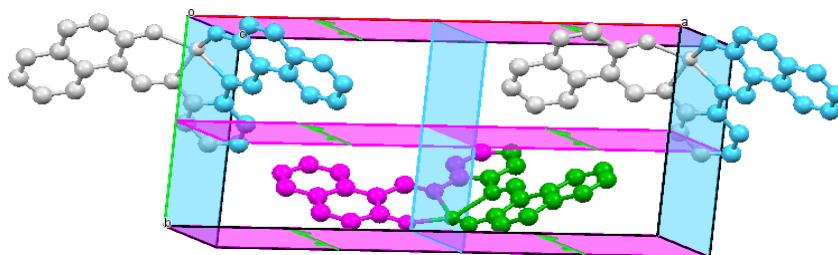
Longueur d'onde (Å)				Angles (°)			
C1-C10	1.427 (12)	C10-C11	1.441 (12)	O1-C1-C2	117.6 (8)	C11-N1-Zn1	126.0 (6)
C1-C2	1.433 (14)	C12-C13	1.388 (12)	C10-C1-C2	117.9 (10)	N1-C11-C10	127.0 (8)
C2-C3	1.374 (16)	C12-N1	1.397 (10)	C3-C2-C1	123.0 (10)	C1-O1-Zn1	131.4 (5)
C3-C4	1.427 (15)	C13-C14	1.376 (13)	C2-C3-C4	118.9 (11)	C1-O1-Zn1	131.4 (5)
C5-C6	1.316 (17)	Zn1-O1	1.986 (7)	C8-C9-C4	118.5 (9)	O1-Zn1-N1	88.2 (3)
C8-C9	1.394 (15)	Zn1-N1	2.081 (7)	C8-C9-C10	123.8 (8)	O1-Zn1-N1	151.8 (3)
C9-C10	1.459 (14)			C4-C9-C10	117.7 (9)	O1-Zn1-O1	91.6 (4)
				C13-C14-C14	119.5 (5)	N1-Zn1-N1	79.0 (4)
				C11-N1-C12	121.6 (7)		

III.5.4. Maille élémentaire et réseau cristallin

III.5.4.1 La maille

La figure **III.6** ci-dessous représente la maille élémentaire ainsi que les éléments de symétrie du complexe **ZnL_{bz}**. Le motif représente le complexe **ZnL_{bz}**, il y'a une-demi molécule par unité asymétrique et deux molécules par maille (**Z=2**). Les liaisons intermoléculaires de Wan Der Waals entre les atomes d'oxygènes et des hydrogènes dans les structures adjacentes ne sont pas représentées dans la figure **III.6**.

Figure III.6. Les éléments de symétrie dans la maille élémentaire du complexe **ZnL_{bz}**



III.5.4.2. Le réseau

La figure **III.7a** suivante représente une projection en perspective du réseau cristallin du complexe, on observe que les molécules sont dans un empilement ordonnées de manière à former des lignes parallèles pour chaque groupe d'atomes identiques.

Les figures **III.7b**, **III.7c** et **III.7d** montrent, selon les trois principaux plans **a**, **b** et **c**, les représentations du réseau cristallin du complexe **ZnL_{bz}**. On remarque que dans le plan **a**, les molécules du réseau cristallin adoptent une forme en zigzag. Dans le plan **b**, les molécules sont dressées en ligne parallèle l'une de l'autre. Une forme parallèle plutôt alternée et inversée des molécules du réseau dans le plan **c** créant des tunnels à l'intérieur du réseau.

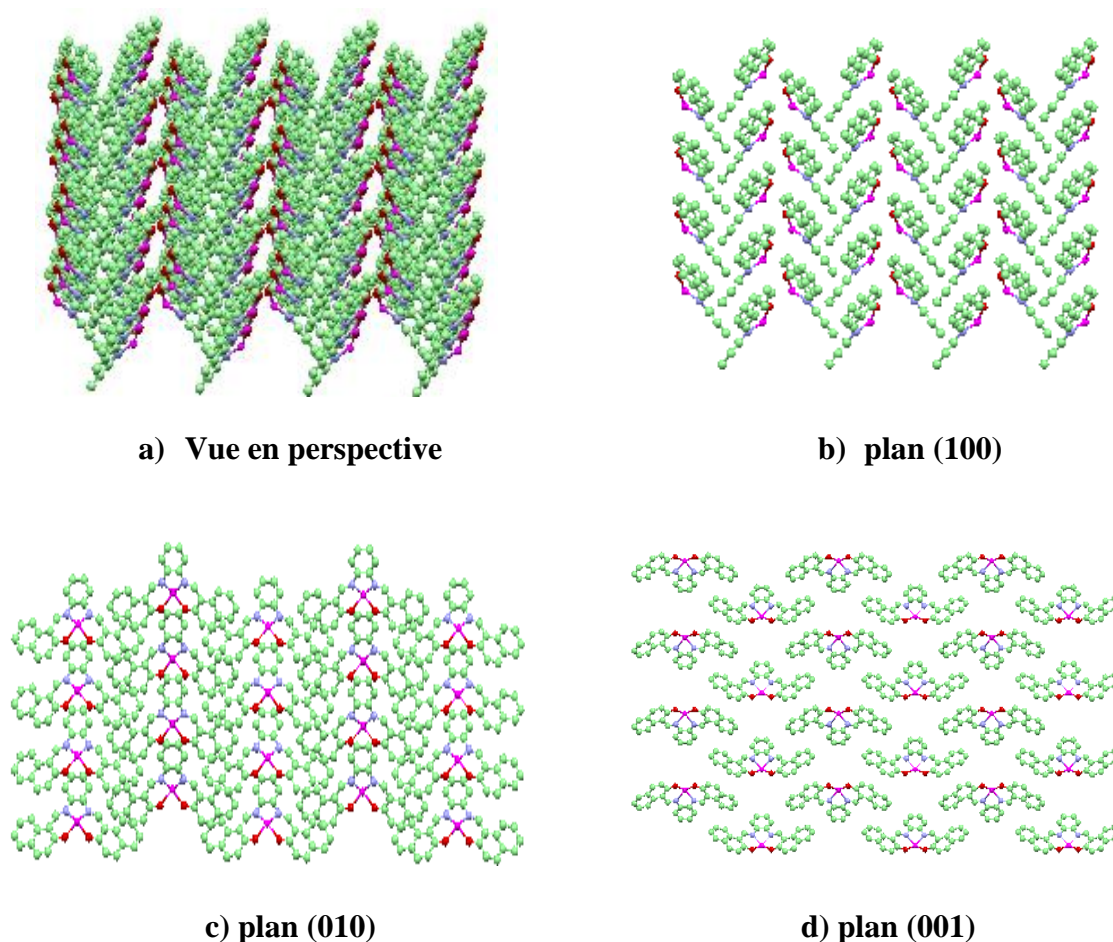


Figure III.7. Vu du réseau cristallin sur différents plans.

III.5.5. Polyèdre de coordination

La géométrie du centre métallique se présente comme un plan carré déformé, dont les dimensions des cotés sont mentionnées sur la figure **III.8**. Le centre métallique est coordonné avec quatre atomes, deux atomes d'azotes et deux d'oxygènes de la base de Schiff, qui

constitue le plan équatorial N_2O_2 , ce qui montre que le centre métallique Zn est tétracoordiné avec des longueurs de liaison plus grandes que le reste des liaisons.

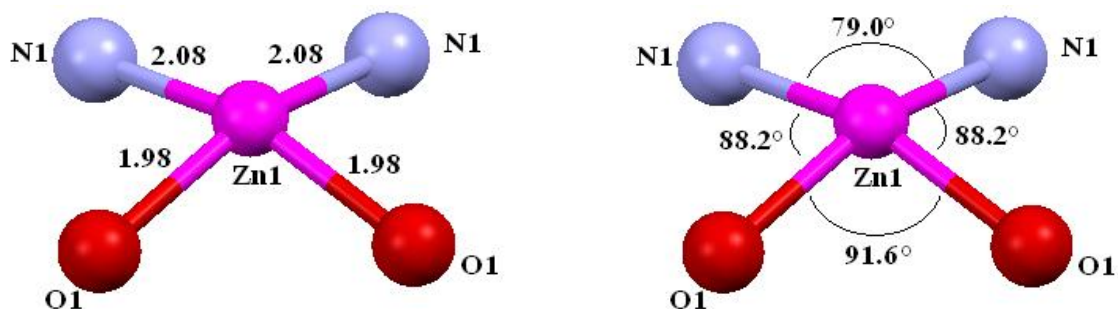


Figure III.8. Distances et angles caractérisant le centre métallique zinc

Les deux angles diagonaux passant par l'atome central, (N1-Zn1-O1) sont égaux à $151.8(3)^\circ$, ce qui indique d'une part une géométrie carrée déformée et d'autre part que l'atome de zinc est soulevé de la base de ce dernier. On a observé que les distances des liaisons entre le zinc et les deux atomes d'azote sont identiques, ainsi que celles avec les deux atomes d'oxygènes. Elles sont respectivement de $2.081(7) \text{ \AA}$ et $1.986(7) \text{ \AA}$ pour N1-Zn1 et O1-Zn1 .

La figure III.9 suivante, représente les plans passant par les deux cycles aromatiques des naphthalènes, on observe que les deux plans ne sont pas superposables, ce qui signifie que le complexe n'est pas de géométrie plane, ce qui confirme la forme déformé du plan carrée N_2O_2 . L'angle entre les deux plans est déterminée, il est de 29.24° .

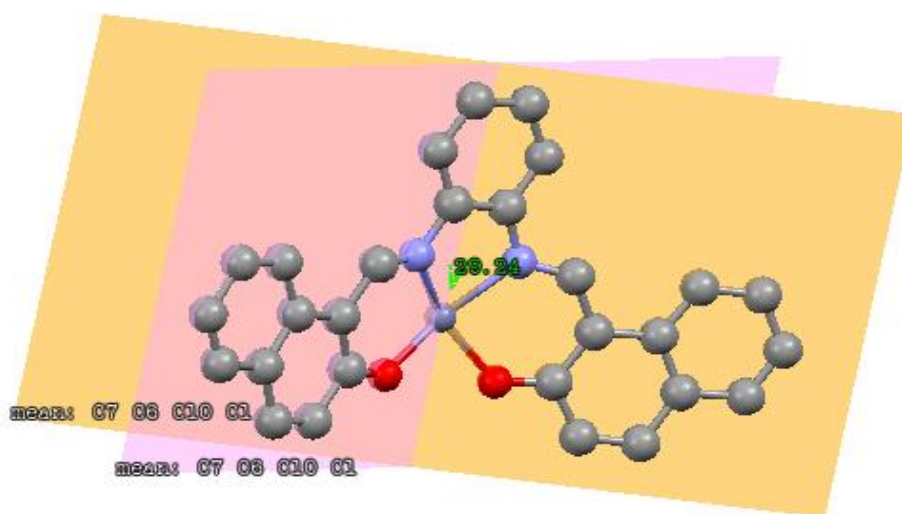


Figure III.9. Angle des plans aromatiques des deux demi-unités naphthalènes ($29,24^\circ$)

III.6. Etude cristallographique du complexe VOL_{bz}

III.6.1. Enregistrement des intensités

La collection des données a été réalisée sur un monocristal de dimensions (**0.40 x 0.12 x 0.05 mm**) à **298 K** sur un diffractomètre différents des deux premiers, il s'agit d'un Kappa-CCD utilisant la radiation monochromatique **K α** du molybdène ($\lambda=0.71073 \text{ \AA}$) dans un domaine angulaire allant de **1.94** à **27.82°**. Les conditions d'enregistrement et les paramètres de la maille sont présentés dans le tableau **III.6**.

III.6.2. Résolution et affinement de la structure

La structure du complexe VOL_{bz} est résolue par les méthodes directes dans le groupe d'espace **P2₁/c** du système monoclinique. L'affinement final en tenant compte des facteurs d'agitation thermique anisotropes a conduit aux facteurs de reliabilité non pondéré et pondéré suivants: **R = 0.071**, **R_w = 0.214**. Tous les atomes autres les atomes d'hydrogène ont été affinés anisotropiquement. Les positions des atomes d'hydrogène ont été calculées en accord avec la stéréochimie et affinées en modèle rigide avec SHELXL97 [2].

III.6.3. Description de la structure

Le complexe d'oxovanadium VOL_{bz} a été cristallisé par évaporation lente du diméthyl formamide (DMF) à température ambiante. La durée de cristallisation était d'une semaine.

La structure cristallise dans le système monoclinique avec le groupe d'espace **P2₁/c**. Le solvant de cristallisation DMF n'est pas associé à l'atome du métal, selon l'étude **DRX**. Les principaux paramètres cristallins de la structure sont portés dans le tableau **III.6**. La figure **III.10** suivante montre deux représentations en modes **ORTEP** (a) et **ORTEP POV-Ray** (b) du complexe VOL_{bz}.

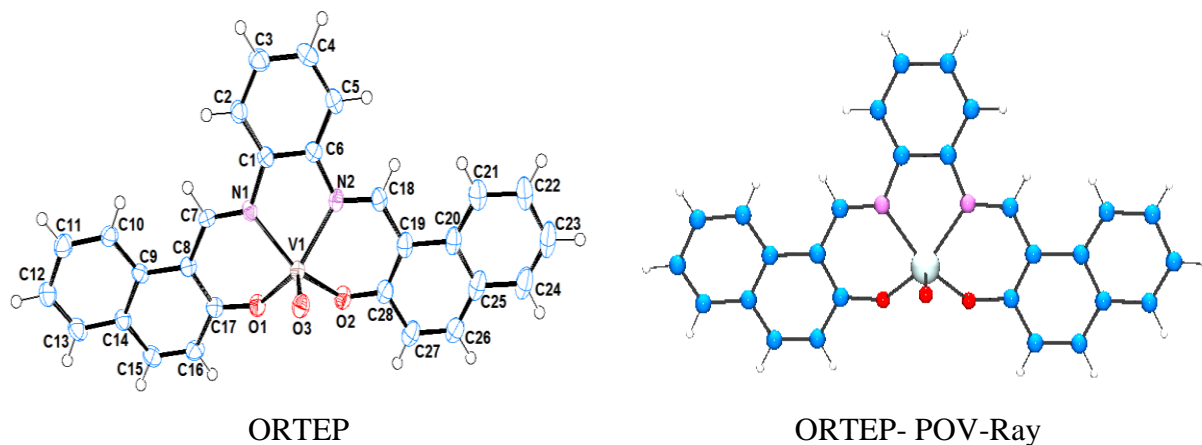


Figure III.10. Structures moléculaires du complexe VOL_{bz}

Tableau III.6. Données cristallographiques du complexe **VOL_{bz}**

Formule Moléculaire	C ₂₈ H ₁₈ N ₂ O ₃ V
Masse Moléculaire	481.38
Température (K)	173 (2)
Radiation λ	Mo-K α (0.71073)
Système de Cristallisation	Monoclinique
Groupe d'Espace	P2 ₁ /c
a/ Å	10.8582(5)
b/ Å	16.6420(14)
c/ Å	13.9673(11)
α°	90.00
β°	110.893(4)
γ°	90.00
Volume occupé /Å ³	2358.0 (3)
Z	4
D _{calc} (g cm ⁻³)	1.356
Dimension du Cristal (mm ³)	0.40 × 0.12 × 0.05
Description Cristal	Plaquette
Couleur du Cristal	marron
Coefficient d'Absorption (mm ⁻¹)	0.45
F(0 0 0)	988
Réflexions mesurées/indépendantes	16328/5369 [R _{int} = 0.087]
Borne de variation (h, k, l)	-13, 14; -21, 19; -15, 18
Teta _{limit}	0.998- 27.485
Nombre de données observées, I >	3434
2 σ (I)	307
Nombre de variables	133
Nombre de contraintes	0
Goodness of fit on F ²	1.087
Maximum; minimum $\Delta\rho$ (e Å ⁻³)	0.53 and -0.58
R ₁ , wR ₂ [I ≥ 2 σ (I)] ^a	0.1153, 0.2141
R ₁ , wR ₂ (all data) ^a	0.0713, 0.1965

$$w=1/[\sigma^2(\text{Fo})^2 + (0.1149\text{P})^2 + 0.0159\text{P}]$$

III. 6. 4. Liaisons et angles

Les distances des liaisons et les angles dans le complexe d'oxovanadium-base de Schiff, **VOL_{bz}** sont très proches les uns des autres, ils sont également comparables à ceux observés dans la littérature pour d'autres complexes d'oxovanadium bases de Schiff [9,10]. Les distances des liaisons **V-N1** et **V-N2** sont égales à **2,044(3)** et **2,057(3)** Å respectivement. Ces longueurs sont comparables à celles du complexe d'oxovanadium obtenu par Rayati et coll. [11,12], mais supérieures à celles obtenues par Liang et coll. [14]. Cette différence peut s'expliquer par le fait de la délocalisation des électrons dans les cycles aromatiques constituant le complexe **VOL_{bz}** synthétisé, car la structure électronique du complexe est totalement conjuguée, comme le montre les angles du tableau **III.7** ci-après.

Tableau III.7. Longueurs des liaisons et angles du complexe **VOL_{bz}**

Longueurs des liaisons (Å)			
C1—C2	1.390 (5)	C16—C17	1.427 (5)
C1—N1	1.434 (5)	C17—O1	1.317 (4)
C2—C3	1.383 (5)	C18—N2	1.301 (4)
C4—C5	1.387 (5)	C19—C20	1.463 (5)
C5—C6	1.388 (5)	C20—C25	1.430 (6)
C7—N1	1.304 (5)	C22—C23	1.410 (7)
C8—C9	1.463 (5)	C24—C25	1.416 (6)
C9—C14	1.418 (5)	C25—C26	1.415(7)
C10—C11	1.378 (5)	C26—C27	1.364 (6)
C11—C12	1.402 (6)	C27—C28	1.435 (6)
C12—C13	1.364 (6)	C28—O2	1.314 (5)
C13—C14	1.399 (5)	N2—V1	2.057 (3)
C14—C15	1.432 (5)	O2—V1	1.928 (3)
C15—C16	1.344 (5)	O3—V1	1.599 (3)
Angles (°)			
C2—C1—C6	119.6 (3)	N2—C18—C19	126.1 (4)
C3—C2—C1	120.1 (4)	C28—C19—C18	121.2 (4)
C2—C3—C4	120.3 (4)	C21—C20—C25	118.1 (4)
C5—C4—C3	120.4 (4)	C22—C21—C20	121.9 (4)
C4—C5—C6	119.7 (4)	C21—C22—C23	119.8 (5)
C5—C6—N2	124.8 (3)	C24—C23—C22	119.5 (4)
N1—C7—C8	126.2 (3)	C23—C24—C25	122.2 (5)
C7—C8—C17	120.7 (3)	C26—C25—C24	121.3 (4)
C7—C8—C9	120.7 (3)	C26—C25—C20	120.2 (4)
C7—N1—C1	120.4 (3)	C24—C25—C20	118.5 (5)
C17—C8—C9	118.5 (3)	C27—C26—C25	121.7 (4)
C10—C9—C14	117.3 (3)	C26—C27—C28	120.4 (4)
C11—C10—C9	121.5 (4)	O2—C28—C19	123.3 (4)
C10—C11—C12	120.5 (4)	C13—C12—C11	119.1 (4)

III.6.5. Maille élémentaire et réseau cristallin

III.6.5.1 La maille

La maille contient quatre molécules du complexe qui occupent un volume de **2358.0(3) Å³/maille**, l'étude montre que l'unité asymétrique est constituée d'une molécule de complexe. La maille et les éléments de symétrie sont représentés dans la figure **III.11** ci-après. Les paramètres de la maille sont donnés dans le tableau **III.6**.

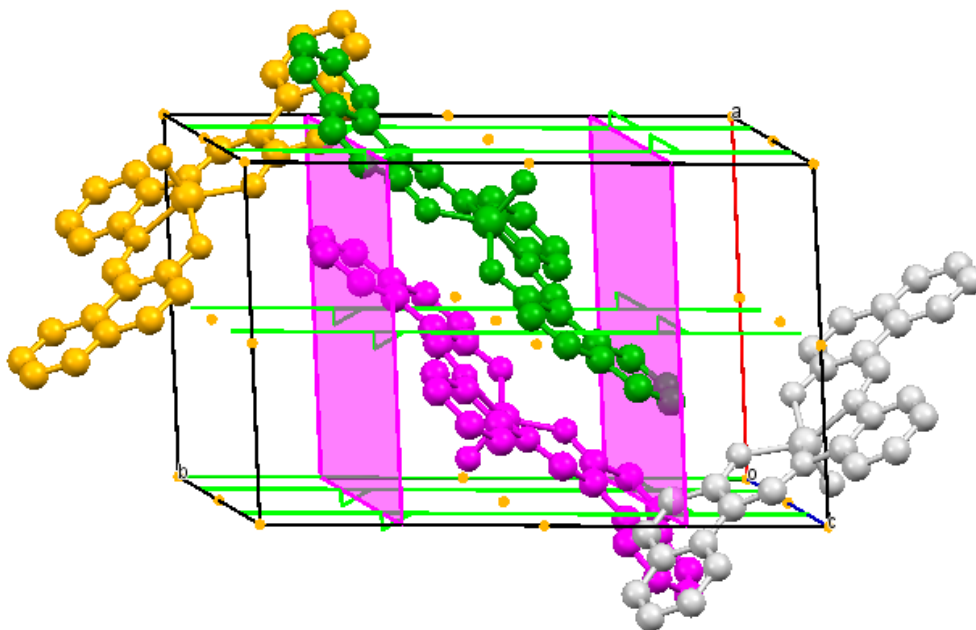


Figure III.11. Les éléments de symétrie dans la maille élémentaire du complexe VOL_{bz}

III.6.5.2. Le réseau

La figure **III.12** montre des représentations du réseau cristallin du complexe selon les trois principaux plans **a**, **b** et **c**.

La figure **III.12a** représente une projection en perspective du réseau du complexe VOL_{bz}, les atomes sont ordonnés de manière à former des lignes parallèles pour chaque groupe d'atomes identiques. Le réseau cristallin de ce complexe d'oxovanadium nous montre que le système cristallin est formé d'empilement de lignes parallèles. Les liaisons hydrogènes assurent la cohésion du réseau cristallin.

Dans le plan **a**, les molécules du réseau cristallin adoptent une forme parallèle alternées en créant des tunnels à l'intérieur du réseau. Dans le plan **b**, une forme également alternée et ordonnée par rapport à la position à la géométrie de l'oxovanadium est à relevée. Les

molécules adjacentes adoptent dans le cas du plan **c** une forme en zigzag alternée, comme il est illustré dans la figure **III.12**.

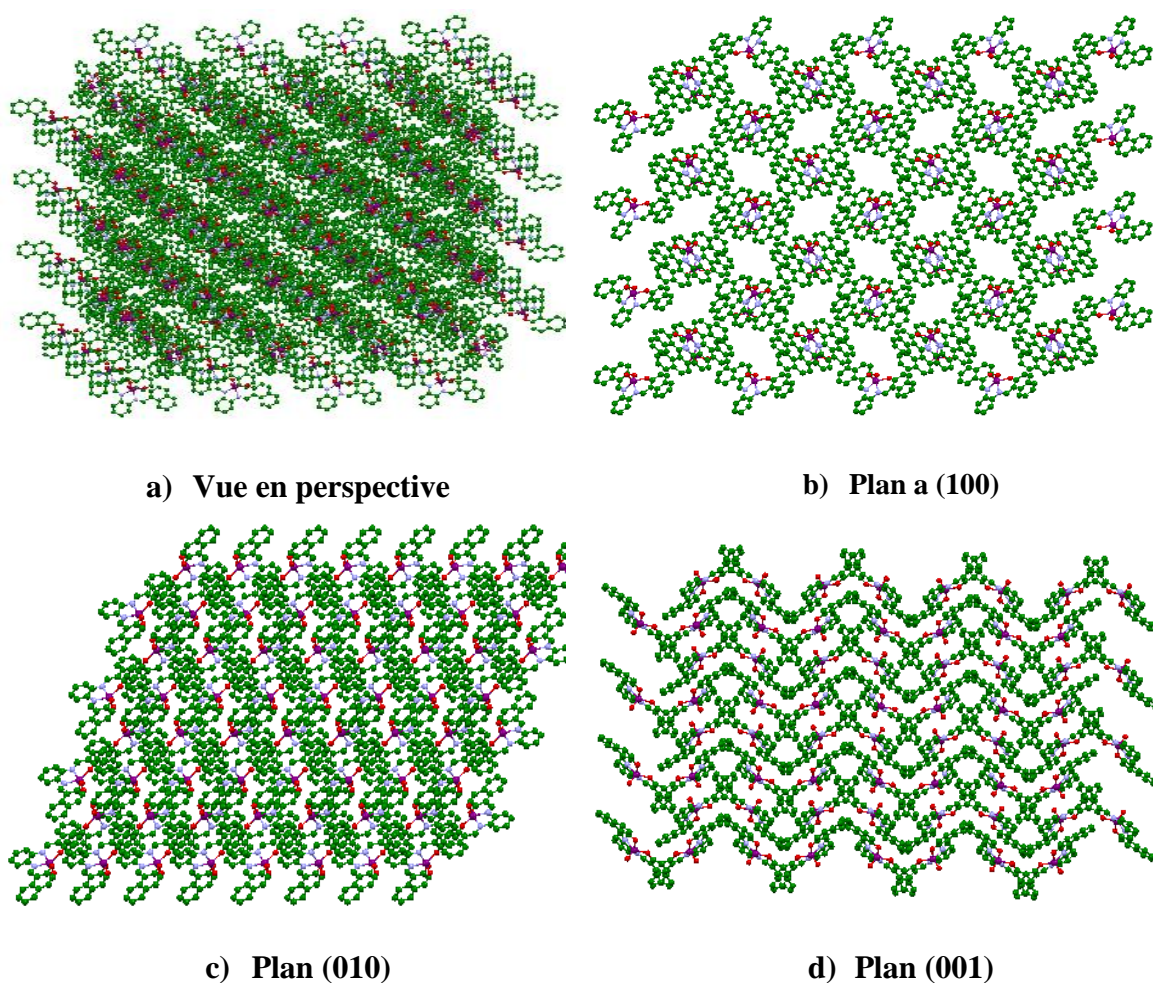


Figure III.12. Représentation du réseau cristallin du complexe VOL_{bz} .

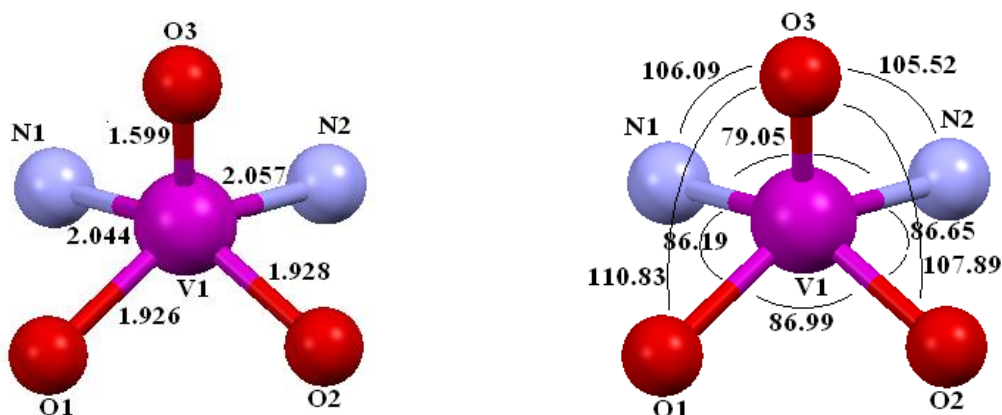
III.6.6. Polyèdre de coordination

L'atome de vanadium **V** est entouré par trois atomes d'oxygène et deux atomes d'azote, il adopte une géométrie pyramidale déformée à coordinence cinq. Les distances **V-O** varient entre 1.599 \AA et 1.928 \AA , celles de **V-N** sont de $N1= 2.044 (3) \text{ \AA}$ et $V-N2= 2.057 (3) \text{ \AA}$. Ces distances sont en accord avec celles de la littérature [13]. L'enchaînement du polyèdre $[VO_3N_2]$ est représenté dans la figure **III.13**.

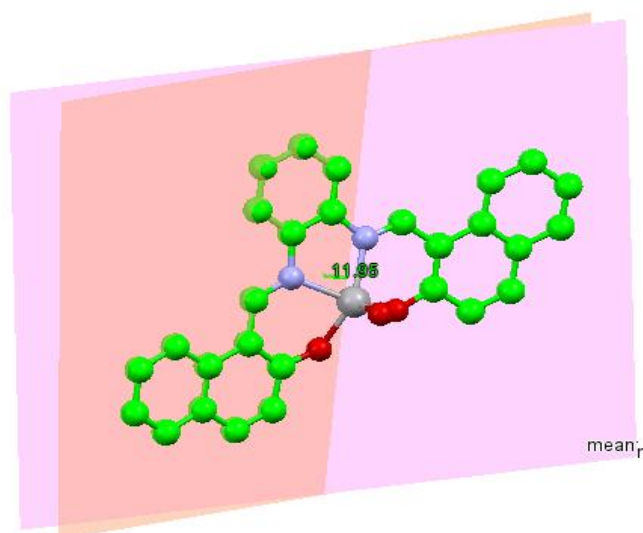
La géométrie pyramidale tordue du centre métallique est due aux différences des distances des liaisons et des angles reliant les atomes de la base de la pyramide et l'atome d'oxygène axiale de l'oxovanadium. Ces dimensions sont portées dans le tableau **III.7** et illustrées la figure **III.13**.

Tableau III.7. Distances interatomiques et angles de liaisons du polyèdre de VOL_{bz}

Distances		Angles			
N1—V1	2.044 (3)	O3—V1—O1	110.82 (13)	O2—V1—N1	145.55 (12)
N2—V1	2.057 (3)	O3—V1—O2	107.90 (12)	O3—V1—N2	105.52 (13)
O1—V1	1.926 (3)	O1—V1—O2	87.00 (11)	O1—V1—N2	143.30 (12)
O2—V1	1.928 (3)	O3—V1—N1	106.08 (12)	O2—V1—N2	86.66 (12)
O3—V1	1.599 (3)	O1—V1—N1	86.17 (11)	N1—V1—N2	79.04 (12)

**Figure III.13.** Distances et angles caractérisant le centre métallique vanadium

Il est à noter que la structure du complexe n'est pas plane par rapport aux plans des deux noyaux naphthalène. L'angle séparant les deux plans passant par ces deux noyaux aromatiques a été déterminé, il est de 11.95° , ce qui explique probablement la géométrie tordue de la pyramide renfermant le vanadium. La figure **III.14** suivante montre l'intersection des deux plans formés par les deux cycles aromatiques naphthalènes.

**Figure III.14.** Angle séparant les plans des deux noyaux naphthalènes.

III.7. Conclusion

Seul trois produits, le ligand $\mathbf{H}_2\mathbf{L}_{bz}$ et deux complexes mononucléaires \mathbf{ZnL}_{bz} et \mathbf{VOL}_{bz} sont obtenu sous forme de monocristaux et ont fait l'objet d'une étude structurale détaillée. L'étude du ligand a montré qu'il est sous forme de zwitterion et qu'une molécule \mathbf{DMSO} est associée à sa structure cristalline qui cristallise dans le groupe d'espace $\mathbf{P2}_1/\mathbf{c}$ dans le système monoclinique.

Le complexe de zinc, de couleur orange, cristallise dans le système orthorhombique avec le groupe d'espace $\mathbf{Pmn2}_1$, l'unité asymétrique contient une-demi molécule. L'ion métallique est dans un environnement plan carré. Pour ce qui est du troisième complexe, \mathbf{VOL}_{bz} , de couleur marron et adopte une géométrie pyramidale déformée, cristallise dans le système monoclinique de groupe d'espace $\mathbf{P2}_1/\mathbf{c}$. La cohésion et la stabilité de ces structures sont assurées par des liaisons hydrogène intramoléculaires et intermoléculaires.

Bibliographies

- [1] Monaco, H. L. and Artioli, G. (2002) *Fundamentals of Crystallography. Edition 2 (Ed. C. Giacovazzo)*. Oxford University Press. pp.344-347
- [2] G.M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **A64** (2008) 112–122
- [3] N.E. Eltayeb, S.G. Teoh, J.B-J. Teh, H-K. Fun, K. Ibrahim, *Acta Cryst.* **E63** (2007) o117–o119
- [4] M. Calligaris, L. Randaccio, *pergamon press, London*, **2** (1987) 715–738
- [5] T. Inabe, N. Hoschino, T. Mitani, Y. Maruyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **62** (1989) 2245–2251
- [6] J. Gradinaru, A. Forni, V. Druta, F. Tessore, S. Zecchin, S. Quici, N. Garbalau, *Inorg. Chem.* **46** (2007) 884–895
- [7] 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
- [8] G. Romanowski, M. Wera, A. Sikorski, *Acta Crystallogr.* **E65** (2009) m190
- [9] V.T. Kasumov, F. Koksai, M. Aslanoglu, Y. Yerli, *Synthesis. Acta A*, **77** (2010) 630–637
- [10] S. Rayati, N. Torabi, A. Ghaemi, S. Mohebbi, A. Wojtczak, A. Kozakiewicz, *Inorganica Chimica Acta*, **361** (2008) 1239–1245
- [11] S. Rayati, M. Koliaei, F. Ashouri, S. Mohebbi, A. Wojtczak, A. Kozakiewicz, *Applied Catalysis A: General*, **346** (2008) 65–71
- [12] S. Liang, D.V. Derveer, S.Y. Qian, B. Sturgeon, X.R. Bu, *Polyhedron*, **21** (2002) 2021–2025
- [13] G. Romanowski, M. Wera, *Polyhedron*, **29** (2010) 2747–2754

CHAPITR IV

Comportement Voltampérométrique des Complexes en Milieu DMF

IV.1. Introduction

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

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

Les complexes bases de Schiff synthétisés dans notre cas ont fait l'objet de cette étude électrochimique par voltampérométrie cyclique dans la **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.

IV.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 **IV.1** suivante 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

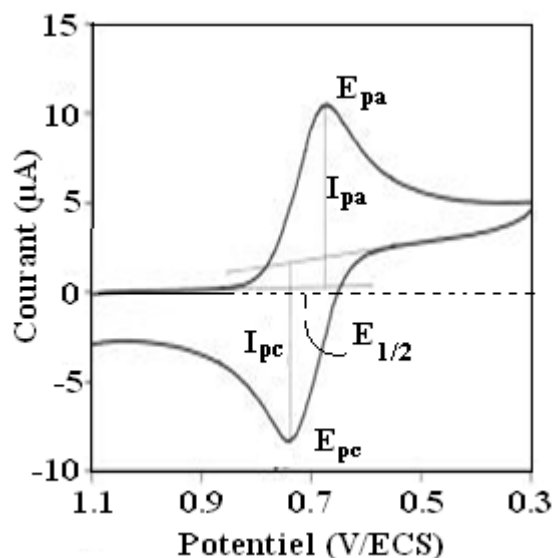


Figure IV.1. Grandeurs expérimentales mesurées par voltamétrie cyclique pour un processus réversible

IV.3. Description des conditions opératoires

IV.3.1. Dispositifs expérimentaux

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

- potentiostat/galvanostat VoltaLab **PGZ-301**,
- potentiostat Tacussel type **PJT 16-0.6** à temps de réponse rapide muni d'un pilote Tacussel type POLYVIT-NUM et d'un enregistreur EGG X-Y modèle **RE 0089**.

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

- l'électrode de travail (**ET**) est une électrode de carbone vitreux (**CV**) ou une électrode de platine (**Pt**) de 3 et 2 mm de diamètre respectivement. Les électrodes sont polies avant chaque utilisation à l'aide d'une pâte diamantée, lavée à l'acétone, à l'eau distillée et essuyée.
- l'électrode auxiliaire (**EA**) est constituée d'un fil de platine en spiral pour avoir une grande surface.
- comme électrode de référence (**ER**), nous avons utilisé une électrode au calomel en solution aqueuse saturée en **KCl (ECS)**.

IV.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**.

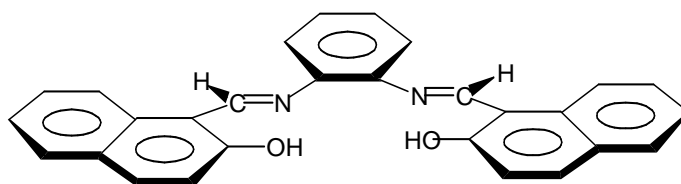
La vitesse de balayage utilisé pour les tracés des voltamogrammes cycliques était constante et égale **100 mV/s**.

La référence électrochimique utilisée comme standard interne dans ce travail est le couple ferrocène/ferrocérium (**Fc/Fc⁺**). Les potentiels de demi vague **E_{1/2}** valent **472** et **476 mV/ECS** avec les électrodes de carbone vitreux et de platine respectivement.

IV.4. Comportement électrochimique des ligands **H₂L_{bz}** et **H₂L_{Cl}**

IV.4.1. Ligand **H₂L_{bz}**

La structure chimique du ligand tétradentate **H₂L_{bz}** est la suivante:



Selon le voltampérogramme du ligand **H₂L_{bz}** présentée dans la figure **IV.2** et tracé à **100 mV/s**. On remarque qu'au cours du balayage aller, nous observons trois vagues anodiques localisées à **E_{pa1} = -1600**, **E_{pa2} = +1020** et **E_{pa3} = +1250 mV/ECS**. Seule la première vague d'oxydation donne un système redox bien défini, Par contre, les deux autres **E_{pa2}** et **E_{pa3}** ne sont pas réversibles. Ces vagues irréversibles sont habituellement attribuées à l'oxydation des positions ortho des deux groupements naphthalates [1].

Quant aux pics observés au balayage retour, en réduction, les potentiels sont **E_{pc1} = +1140**, **E_{pc2} = +910**, **E_{pc3} = -1500** et **E_{pc4} = -1680 mV/ECS**. Cependant, le système redox observé à **E_{1/2} = -1640 mV/ECS** est bien défini.

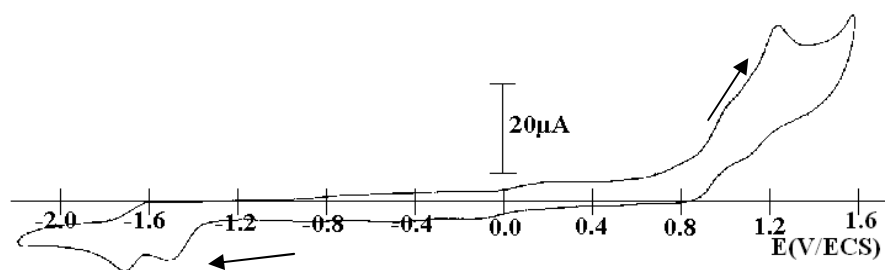
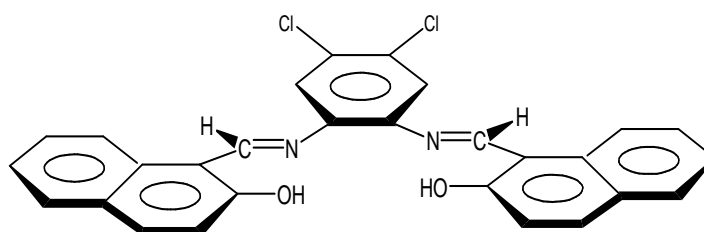


Figure IV.2. Voltammogramme de H_2L_{bz} ($10^{-3}M$) dans la DMF + TBAP ($10^{-1}M$) sous atmosphère d'argon à une vitesse de balayage de 100 mV/s

IV.4.2. Ligand H_2L_{Cl}

La structure moléculaire du ligand tétradentate H_2L_{Cl} est la suivante:



Le comportement électrochimique de H_2L_{Cl} est présenté par le voltampérogramme de la figure IV.3 ci-après. Au cours du balayage aller nous observons une seule vague anodique localisée à $E_{pa1} = +1233$ mV/EC et n'est pas réversible.

Cette vague irréversible est due à l'oxydation des positions ortho- des deux groupements naphtholates. Au balayage retour nous observons aussi une seule vague cathodiques localisées à $E_{pc1} = -1509$ mV/ECS est attribué à la réduction des groupements azométhines.

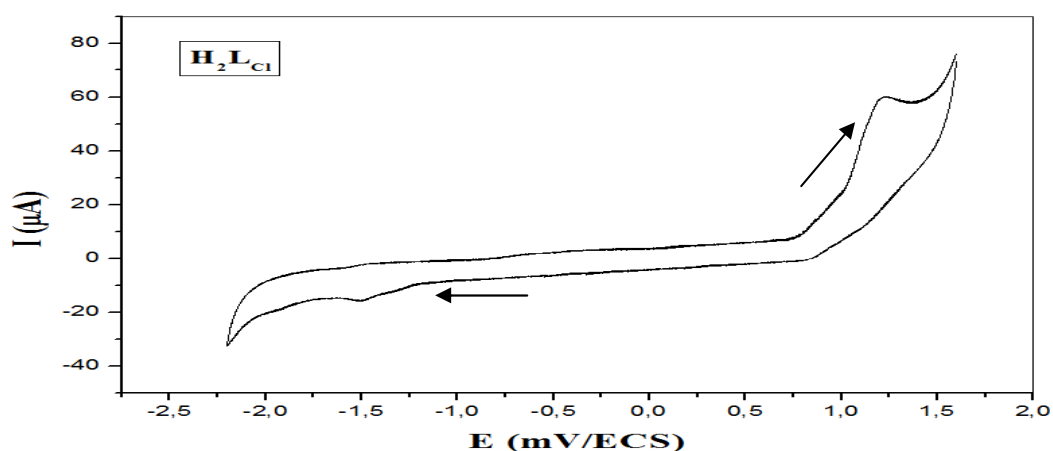


Figure IV.3. Voltammogramme de H_2L_{Cl} ($10^{-3}M$) dans la DMF+ TBAP ($10^{-1}M$) sous l'atmosphère d'argon à une vitesse de balayage de 100 mV/s

IV.5. Comportement électrochimique des complexes métal-base de Schiff

Dans cette étude, nous allons essayer d'étudier les propriétés rédox des complexes tétradentates, synthétisés à partir de deux ligands H_2L_{py} et H_2L_{ph} à base d'une série de métaux de transition fer, manganèse et oxovanadium comme centre métallique.

Complexes de fer (**FeL**): **Fe(III)CIL_{bz}** et **Fe(III)CIL_{Cl}**

Complexes de manganèse (**MnL**): **Mn(III)CIL_{bz}** et **Mn(III)CIL_{Cl}**

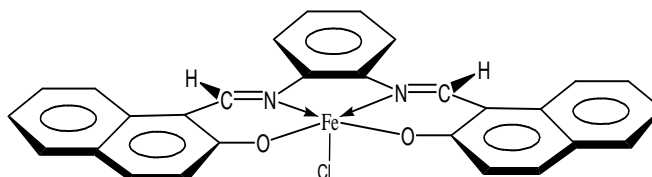
Complexes d'oxovanadium (**VOL**): **VO(IV)L_{bz}** et **VO(IV)L_{Cl}**

Il faut noter aussi que les complexes de zinc et de cadmium ne donnent aucun signal dans les gammes de potentiel usuellement étudiées. 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.

IV.5.1. Complexes fer-base de Schiff

IV.5.1.1. Complexe de fer **FeCIL_{bz}**

La structure ci-dessous représente le complexe de fer **FeCIL_{bz}**



La figure **IV.4** suivante représente le voltamogramme du complexe de fer sous atmosphère d'azote. Il est enregistré entre **-2000** et **+1400 mV/ECS** avec une vitesse de balayage de **100 mV/s**.

Dans ce cas, on observe du côté anodique lors du balayage aller, quatre pics d'oxydation à **Epa1 = -1840**, **Epa2 = -1550**, **Epa3 = -280** et enfin **Epa4 = 1460 mV/ECS**. En ce qui est de la première vague, la deuxième et la dernière, sont attribués à l'oxydation de l'entité ligand [2], la troisième est due au passage de **Fe(II)** en **Fe(III)** [3].

Du côté cathodique lors du balayage retour, on observe également trois pics cathodiques qui apparaissent à **Epc1 = -1920**, **Epc2 = -1580** et à **Epc3 = -360 mV/ECS**.

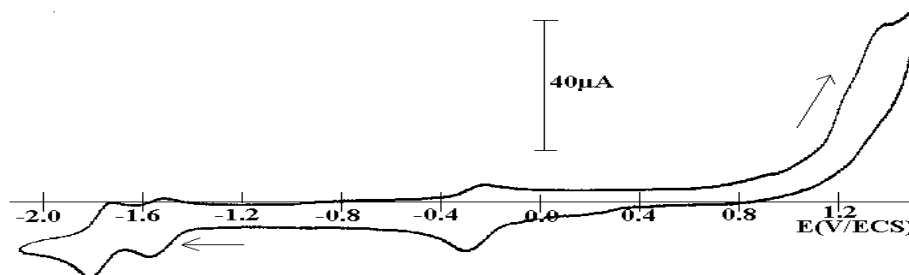
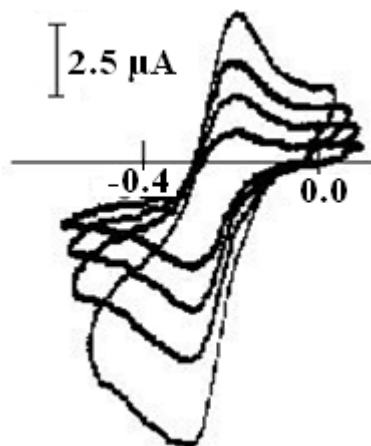


Figure IV.4. Voltammogramme du complexe FeCIL_{bz} (10^{-3} M) dans la DMF sous atmosphère d'azote à 100 mV/s .

Après avoir cerné le système rédox du centre métallique Fe(III) à $E_{1/2} = -320 \text{ mV}$ [4], donné dans la figure IV.5, nous avons observé l'évolution des potentiels et des rapports des courants anodiques et cathodiques en fonction des vitesses de balayage entre -600 et $+200 \text{ mV}$, sous atmosphère d'azote.

Figure IV.5. Voltammogramme de Fe(III)CIL_{bz} (10^{-3} M) dans la DMF + TBAP (10^{-1} M), sous atmosphère d'azote à différentes vitesses de balayage : $100, 50, 25, 10 \text{ mV/s}$.

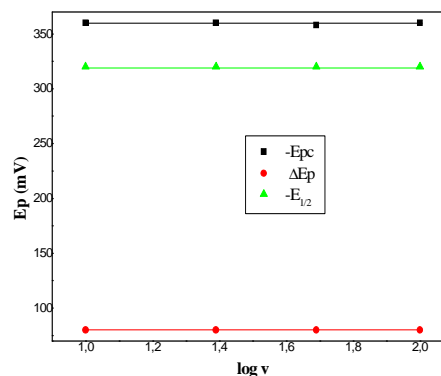


1) Effet de la vitesse de balayage sur les potentiels des pics

Le centre métallique fournit un couple rédox dont le potentiel de demi vague $E_{1/2} = -320 \text{ mV/ECS}$. Ce potentiel est invariable en fonction de la vitesse de balayage. On note aussi que la différence des potentiels de pic à pic $|\Delta E| = |E_{pc} - E_{pa}|$ sont stables au fur et à mesure que la vitesse de balayage diminue [5] pour la vitesse de 100 à 10 mV/s . Ce qui fait converger le système vers un couple rédox réversible.

La figure IV.6 suivante montre l'évolution des potentiels caractéristiques du complexe en fonction de la vitesse de balayage.

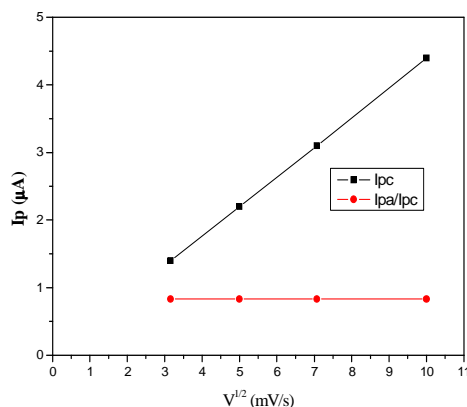
Figure IV.6. Evolution des potentiels E_{pc} , ΔE_p et $E_{1/2}$ du complexe $Fe(III)CIL_{bz}$ en fonction des vitesses de balayages sous atmosphère d'azote



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

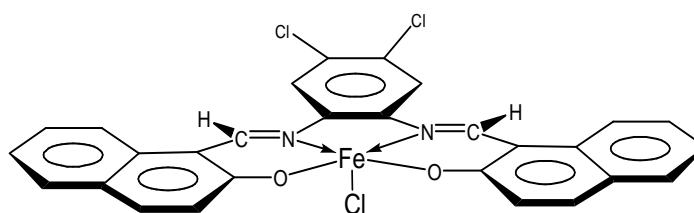
Le courant de pic cathodique évolue de façon linéaire en fonction des vitesses de balayages en passant par l'origine ainsi que le rapport des courants anodiques et cathodiques I_{pa}/I_{pc} qui tend vers l'unité expriment également la convergence du système redox vers une réversibilité d'un système Nernstien, comme le montre la figure IV.7 ci-dessous.

Figure IV.7. Evolution du courant I_{pc} et le rapport I_{pa}/I_{pc} pour le complexe $Fe(III)CIL_{bz}$ en fonction de vitesse de balayage.



IV.5.1.2. Complexe du fer $FeCIL_{Cl}$

La structure ci-dessous représente le complexe symétrique $FeCIL_{Cl}$

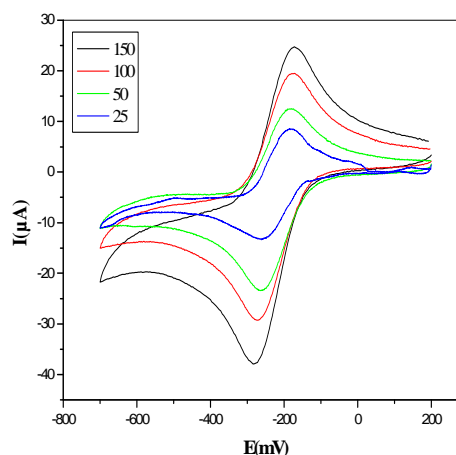


L'enregistrement du voltampérogramme du complexe $FeCIL_{Cl}$ présentée dans la figure IV.8 montre, un couple rédox bien définie à $E_{1/2} = -260$ mV/ECS.

Ce couple est due à l'oxydation de **Fe(II)** en **Fe(III)**, $[\text{Fe(II)} \rightarrow \text{Fe(III)} + \text{e}^-]$ [6].

Nous avons observé l'évolution des potentiels et des rapports des courants anodiques et cathodiques en fonction des vitesses de balayage, la figure **IV.8** suivante montre l'évolution des voltamogrammes entre **-700** et **+200 mV** en fonction des vitesses de balayage de **150** à **25 mV/s** sous atmosphère d'argon.

Figure IV.8. Voltamogramme de **Fe(III)Cl₄** (10^{-3} M) dans le DMF + TBAP (10^{-1} M), sous atmosphère d'argon à différentes vitesses de balayage : 150, 100, 50, 25 mV/s.

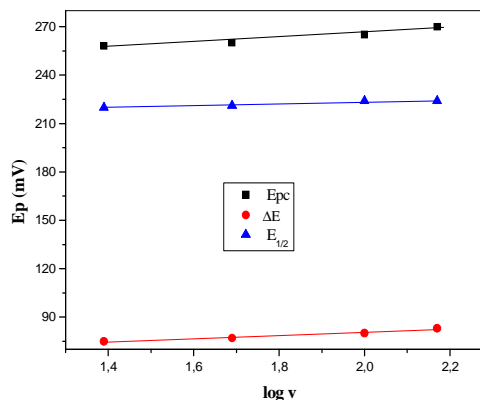


1) Evolution des potentiels

Le centre métallique fournit un couple redox dont le potentiel de demi-vague avoisine $E_{1/2} \approx -222$ mV/ECS. Ce potentiel est presque invariable en fonction de la vitesse de balayage en allant de **150** à **25 mV/s** [7]. 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 [8]. Pour la vitesse de **150 mV/s**: $\Delta E = 83$ mV et pour la vitesse de **25 mV/s**; $\Delta E = 75$ mV. Ce qui fait converger le couple vers un système rédox réversible.

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

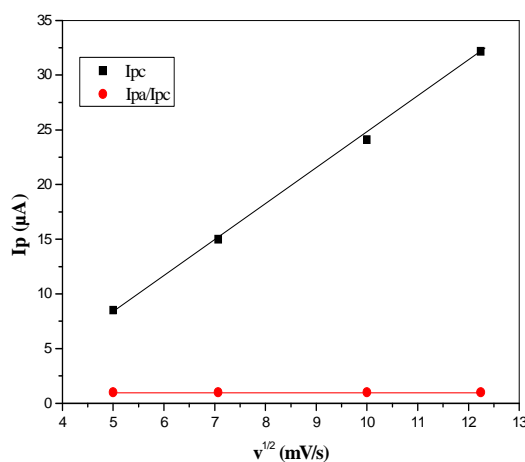
Figure IV.9. Evolution des potentiels E_{pc} , ΔE_p et $E_{1/2}$ du complexe **Fe(III)Cl₄** en fonction des vitesses de balayages sous atmosphère d'argon



2) Evolution des courants

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 exprimant la convergence du système rédox vers un système Nernstien, comme le montre la figure IV.10 ci-dessous.

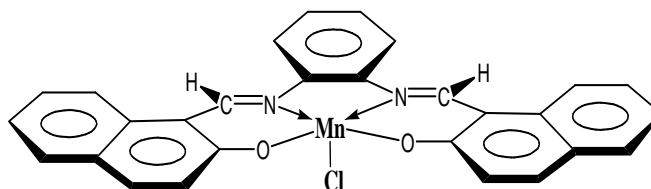
Figure IV.10.
Evolution du courant I_{pc} et le rapport I_{pa}/I_{pc} pour le complexe $Fe(III)CILCl$ en fonction de vitesse de balayage.



IV.5.2. Complexes manganèse-base de Schiff

IV.5.2.1. Complexe de manganèse $MnCIL_{bz}$

La structure ci-dessous représente le complexe symétrique $MnCIL_{bz}$



En ce qui concerne l'enregistrement du voltampérogramme de ce composé, figure IV.11 ci-dessous, il fournit au balayage aller, trois pics d'oxydation se présentant comme suit: $E_{pa1} = -1700$, $E_{pa2} = -80$ et $E_{pa3} = 1100$ mV/ECS. La première et la troisième vague sont attribuées à l'oxydation de l'entité ligand, la deuxième vague est due au passage de $Mn(II)$ en $Mn(III)$ [9].

Au balayage retour, on observe également deux pics cathodiques qui apparaissent à $E_{pc1} = -1880$ et $E_{pc2} = -140$ mV/ECS.

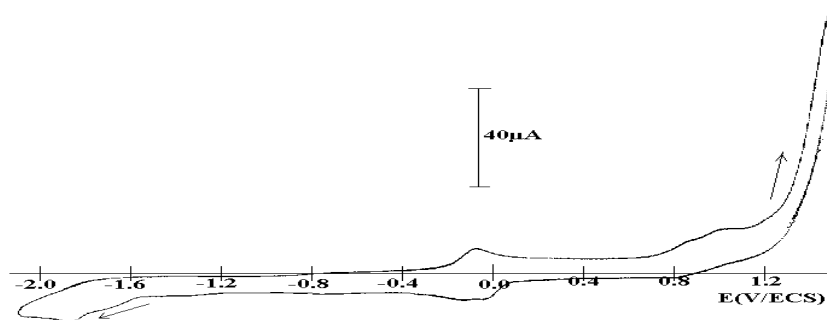
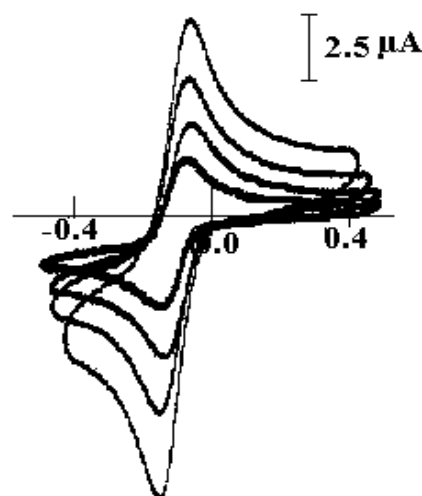


Figure IV.11. Comportement électrochimique de Mn(III)CIL_{bz} (10^{-3} M) dans le DMF + TBAP (10^{-1} M), sous atmosphère d'azote à une vitesse de balayage de 100 mV/s

Après avoir cerné le système rédox du centre métallique Mn(III) à $E_{1/2} = -115 \text{ mV}$, donné dans la figure IV.12, nous avons observé l'évolution des potentiels et des rapports des courants anodiques et cathodiques en fonction des vitesses de balayage. La figure suivante montre l'évolution des voltamogrammes entre -500 et $+500 \text{ mV}$ en fonction des vitesses de balayage de 100 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.

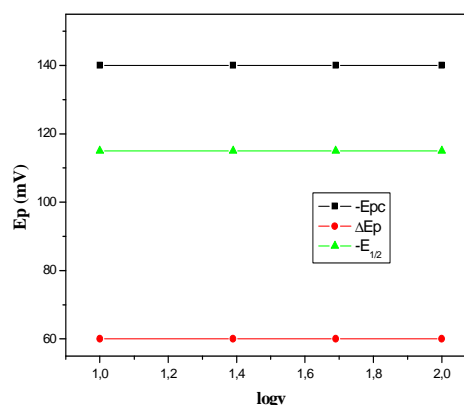
Figure IV.12. Voltamogrammes de Mn(III)CIL_{bz} (10^{-3} M) dans le DMF + TBAP (10^{-1} M), sous atmosphère d'azote à différentes vitesses de balayage : $100, 50, 25, 10 \text{ mV/s}$



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

Le tracé des courbes des potentiels E_{pc} , ΔE_p et $E_{1/2}$ en fonction des vitesses de balayages montre que ces potentiels sont indépendants des vitesses de balayages de 100 à 10 mV/s , ce qui fait converger le système à un couple redox réversible. La figure IV.13 suivante montre l'évolution des potentiels caractéristiques du complexe en fonction de la vitesse de balayage.

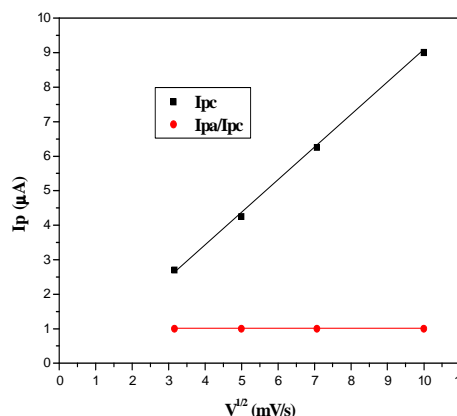
Figure IV.13. Evolution des potentiels E_{pc} , $|\Delta E|$ et $E_{1/2}$ du complexe $Mn(III)ClL_{bz}$ en fonction de vitesse de balayage



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

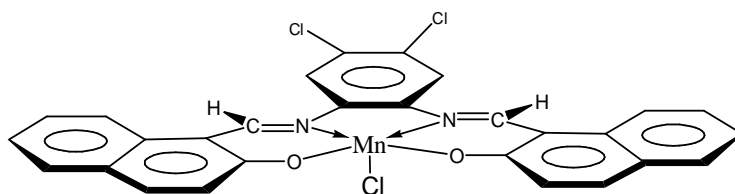
La figure IV.14 représente l'évolution du courant de pic cathodique ainsi que du rapport des courants anodiques et cathodiques I_{pa}/I_{pc} . Le courant de pic cathodique évolue de façon linéaire en fonction des vitesses de balayage en passant par l'origine ainsi que le rapport des courants anodiques et cathodiques I_{pa}/I_{pc} tend vers l'unité exprimant également la convergence du système redox vers une réversibilité d'un système Nernstien.

Figure IV.14. Evolution du courant cathodique I_{pc} et du rapports I_{pa}/I_{pc} Pour le complexe $Mn(III)ClL_{bz}$ en fonction de vitesse de balayage.



IV.5.2.2. Complexe $MnClL_{Cl}$

La structure de ce complexe $MnClL_{Cl}$ se présente comme suit:

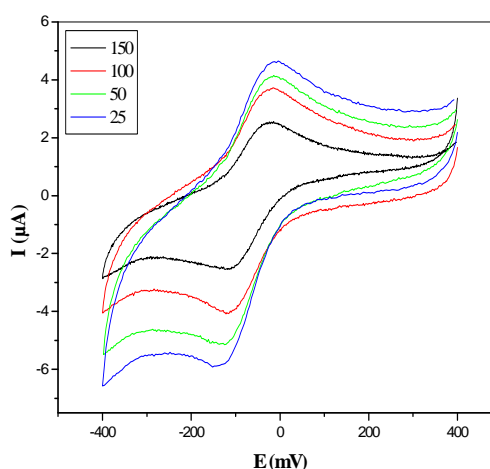


Le comportement électrochimique du complexe $MnClL_{Cl}$ est présenté par le voltampérogramme de la figure IV.15 ci-après.

Au cours du balayage nous observons un couple rédox réversible localisé à $E_{1/2} = +100$ mV/ECS, qu'est associé au passage du manganèse Mn^{3+} en Mn^{2+} [10]. La figure IV.15 montre l'évolution des voltamogrammes entre -400 et +200 mV en fonction des vitesses de balayage de 150 à 25 mV/s sous atmosphère d'argon.

Il faut noter dans ces voltamogrammes l'évolution des potentiels de pic I_{pc} et I_{pa} , en fonction des vitesses, vers les cotés cathodiques et anodiques respectivement, les courants I_{pa} et I_{pc} sont aussi fonction de ces vitesses. Cela constitue un avantage pour l'utilisation de ce complexe dans la catalyse ou l'électrocatalyse des réactions d'oxydation [11].

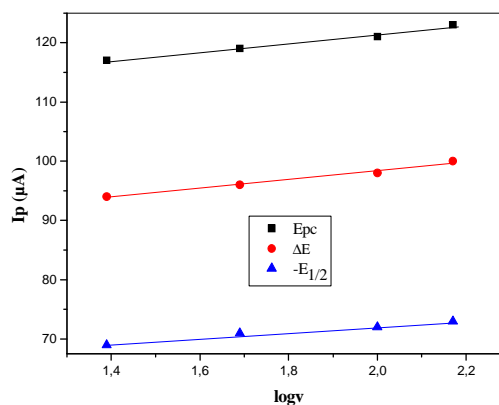
Figure IV.15. Voltamogrammes de $Mn(III)ClCl$ ($10^{-3} M$) dans le DMF + TBAP ($10^{-1} M$), sous atmosphère d'argon à différentes vitesses de balayage: 150, 100, 50, 25 mV/s



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 $E_{1/2} = 70$ mV/ECS. Ce potentiel est presque invariable en fonction de la vitesse de balayage. On note aussi que la différence de potentiels ΔE_p est stable au fur et à mesure que la vitesse de balayage diminue, ceci fait converger le système à un couple redox réversible, figure IV.16.

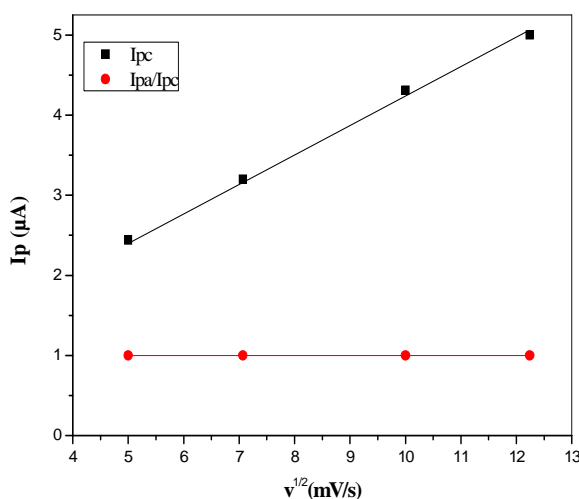
Figure IV.16. Evolution des potentiels E_{pc} , ΔE_p et $E_{1/2}$ du complexe $Mn(III)ClCl$ en fonction des vitesses de balayages sous atmosphère d'azote



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, le rapport des courants anodiques et cathodiques I_{pa}/I_{pc} tend vers l'unité exprime également la convergence du système rédox vers un système Nernstien, comme le montre la figure IV.17 ci-dessous.

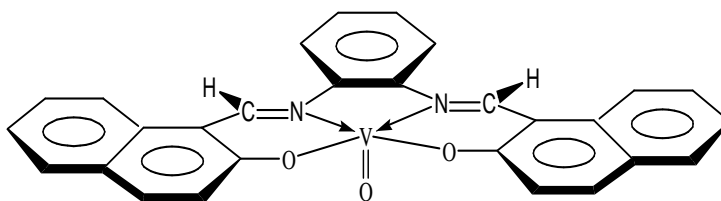
Figure IV.17. Evolution du courant cathodique I_{pc} et du rapports I_{pa}/I_{pc} Pour le complexe $Mn(III)ClL_{Cl}$ en fonction de vitesse de balayage.



IV.5.3. Complexes oxovanadium-base de Schiff

IV.5.3.1. Complexe d'oxovanadium $VO(IV)L_{bz}$

La structure ci-dessous représente le complexe $VO(IV)L_{bz}$



En ce qui concerne l'enregistrement du voltampérogramme de ce composé, figure IV.18 ci-dessous, il fournit au balayage aller, deux pics d'oxydation se présentant comme suit: $E_{pa1} = +514$ et $E_{pa2} = +1114$ mV/ECS. La première vague est due au passage de $VO(IV)$ en $VO(V)$ [12], la deuxième est attribué à l'oxydation de l'entité ligand.

Au balayage retour, on observe deux pics cathodiques qui apparaissent à $E_{pc1} = +420$ et à $E_{pc2} = -1640$ mV/ECS.

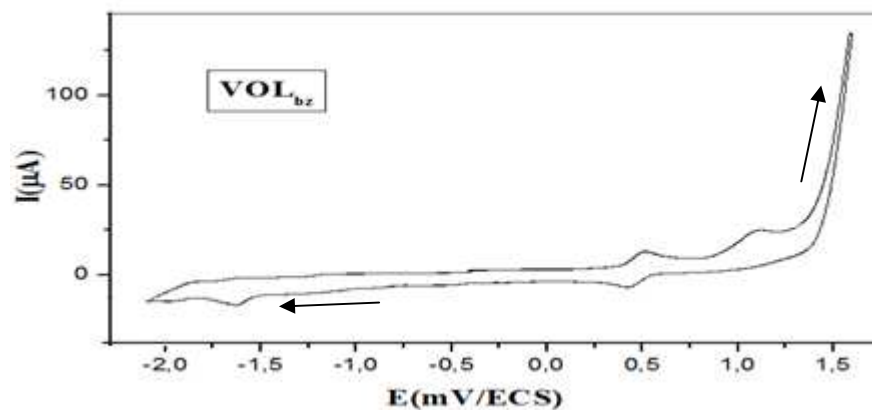
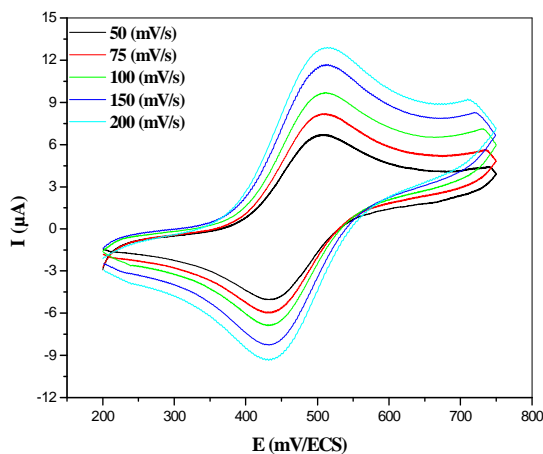


Figure IV.18. Comportement électrochimique de $VO(IV)L_{bz}$ ($10^{-3} M$) dans le DMF + TBAP ($10^{-1} M$), sous atmosphère d'argon à une vitesse de balayage de 100 mV/s

L'évolution du système rédox entre +200 et +750 mV du site actif, centre métallique VO(IV) au potentiel de demi-vague $E_{1/2} = +471$ mV/ECS, est donné dans la figure IV.19. nous avons observé l'évolution des potentiels et des rapports des courants anodiques et cathodiques en fonction des vitesses de balayage de 200 à 50 mV/s sous argon.

Figure IV.19. Voltammogrammes de $VO(IV)L_{bz}$ ($10^{-3} M$) dans le DMF + TBAP ($10^{-1} M$), sous atmosphère d'argon à différentes vitesses de balayage : 200, 150, 100, 75, 50 mV/s.

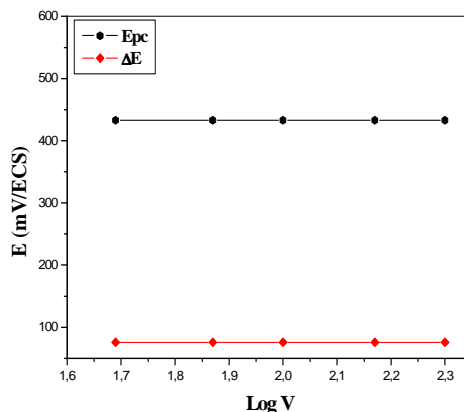


1) Effet de la vitesse de balayage sur les potentiels des pics

Dans ce cas de ce complexe, les potentiels de réduction du centre métallique E_{pc} sont relativement stables en fonction des vitesses de balayage 150 à 50 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 IV.20 suivante montre l'évolution des potentiels caractéristiques du complexe en fonction de la vitesse de balayage.

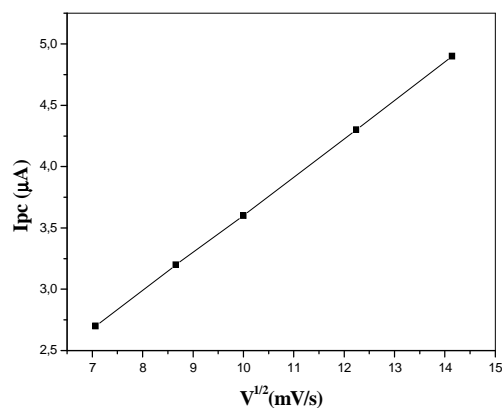
Figure IV.20. Evolution des potentiels E_{pc} et $|\Delta E_p|$, du complexe $VO(IV)L_{bz}$ en fonction des vitesses de balayages sous atmosphère d'argon



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

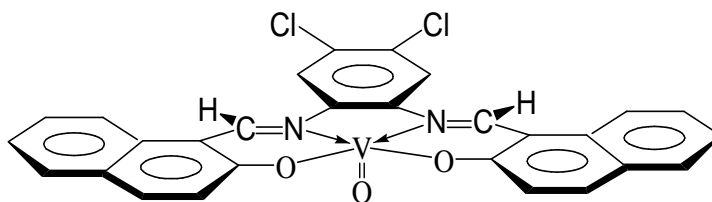
Le courant de pic cathodique évolue de façon linéaire en fonction des vitesses de balayage en passant par l'origine, exprime la convergence du système rédox vers une réversibilité d'un système Nernstien, comme le montre la figure IV.21 ci-dessous.

Figure IV.21. Evolution des courants I_{pc} pour le complexe $VO(IV)ClL_{bz}$ en fonction des vitesses de balayages.



IV.5.3.2. Complexe d'oxovanadium $VO(IV)L_{Cl}$

Nous représentons ci-dessous la structure $VO(IV)L_{Cl}$



Pour le complexe dichloré, au balayage aller du côté anodique, on note deux vagues d'oxydation se produisant à $E_{pa1} = +609$ et $E_{pa2} = +1141$ mV/ECS. La première vague représente l'oxydation de $VO(IV)$, $[VO(IV) \rightarrow VO(V) + e^-]$ [13], la seconde vague est attribuable à l'oxydation du ligand.

Au balayage retour, nous avons observé successivement deux vagues de réduction à $E_{pc1} = +540$ et $E_{pc2} = -1509$ mV. La première vague est attribuable à la réduction des espèces VO(V) en VO(IV), La deuxième vague correspond à la réduction du ligand.

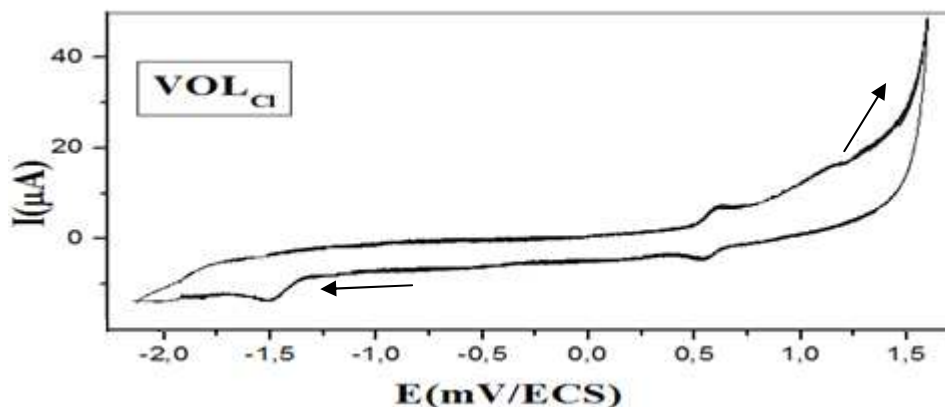
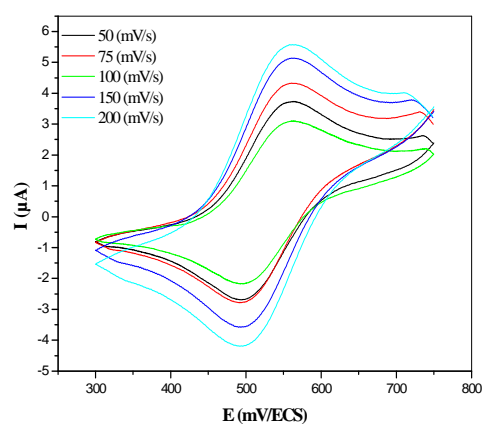


Figure IV.22. Comportement électrochimique de $VO(IV)L_{Cl}$ (10^{-3} M) dans le DMF + TBAP (10^{-1} M), sous atmosphère d'argon à une vitesse de balayage de 100 mV/s

Après avoir investi le système rédox du centre métallique VO(IV) à $E_{1/2} = 527$ mV, donné dans la figure IV.23, nous avons observé l'évolution des potentiels et des rapports des courants anodiques et cathodiques en fonction des vitesses de balayage.

La figure suivante montre l'évolution des voltammogrammes entre +300 et +750 mV en fonction des vitesses de balayage de 200 à 50 mV/s sous atmosphère d'argon.

Figure IV.23. Voltammogrammes de $VO(IV)L_{Cl}$ (10^{-3} M) dans le DMF + TBAP (10^{-1} M), sous atmosphère d'argon à différentes vitesses de balayage : 200, 150, 100, 75, 50 mV/s

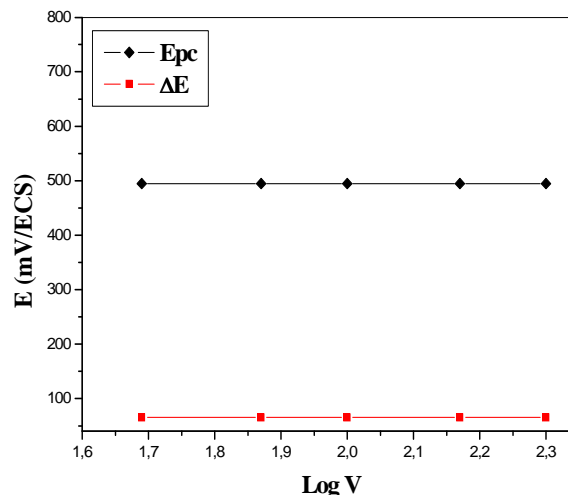


1) Evolution des potentiels

Le centre métallique fournit un couple rédox dont le potentiel de demi-vague avoisinant $E_{1/2} \approx +527$ mV/ECS. Ce potentiel est invariable en fonction de la vitesse de balayage de 200 à 50 mV/s. On note aussi que la différence des potentiels du pic anodique au pic cathodique ($|\Delta E| = |E_{pc} - E_{pa}|$) est stable, ceci s'explique par le fait qu'au fur et à mesure que l'on balaye

de **200** à **50 mV/s** la valeur de $\Delta E = 65 \text{ mV}$, ce qui fait converger le couple redox vers un système réversible. La figure **IV.24** suivante montre l'évolution des potentiels caractéristiques du complexe en fonction de la vitesse de balayage.

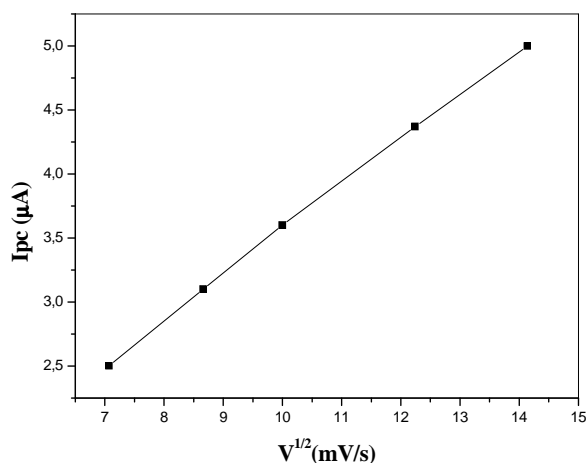
Figure IV.24. Evolution des potentiels E_{pc} et $|\Delta E_p|$ du complexe $VO(IV)CIL_{Cl}$ en fonction des vitesses de balayages sous atmosphère d'argon.



2) Evolution des courants

Concernant l'évolution du courant cathodique I_{pc} de façon linéaire et tend vers l'unité, ce résultat satisfait la condition d'un système redox réversible d'un système Nernstien, comme le montre la figure **IV.25** ci-dessous.

Figure IV.25. Evolution des courants I_{pc} pour le complexe $VO(IV)CIL_{Cl}$ en fonction des vitesses de balayages.



Le tableau **IV.1** ci-dessous résume les principales caractéristiques électrochimiques des complexes de **FeCIL**, de **MnCIL** et de **VOL** sous atmosphère d'argon à différentes vitesses de balayage.

Tableau IV.1. Caractéristiques électrochimiques des complexes 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}
FeCIL_{bz}	100	-280	-360	-320	80	0.83
	10	-280	-360	-320	80	0.83
FeCIL_{Cl}	150	-345	-270	-220	75	1.03
	25	-338	-258	-224	80	1.03
MnCIL_{bz}	100	-80	-140	-115	60	1
	10	-80	-140	-115	60	1
MnCIL_{Cl}	150	-217	-117	-73	100	0.93
	25	-217	-123	-69	94	0.93
VOL_{bz}	150	514	420	467	94	0.96
	25	501	407	497	94	0.96
VOL_{Cl}	150	609	540	570	69	1.10
	25	600	531	567	69	1.10

IV.6. Etude du complexe Zn(II)L_{bz} sur électrodes de CV et de Pt

Il faut noter que le **Zn(II)** dans les complexes **Zn(II)L_{bz}**, et **Zn(II)L_{Cl}** ne donne aucune réponse dans les gamme de potentiel étudiées. Nous nous sommes donc amenés, dans cette partie, d'étudier l'influence de deux électrodes, le carbone vitreux et le platine sur le comportement électrochimique de l'un des complexes, à savoir le **Zn(II)L_{bz}** dans la **DMF** en présence de l'électrolyte support **TBAP** à **100 mV/s**.

C'est en raison de la grande affinité du complexe dans la **DMF** que l'étude a été suivie dans ce solvant à ce solvant. Il faut préciser que tous nos complexes sont pratiquement insoluble dans la plus part des solvants organiques.

IV.6.1. Sur électrode de CV

Les résultats du tracé des courbes voltampérométriques, présentés sur la figure **IV.26**, sur carbone vitreux, dans la gamme de potentiels de **+1600** à **-2200 mV**, indiquent que le complexe mononucléaire de zinc montre des vagues rédox males définies, il s'agit de trois vagues d'oxydation à **E_{pa1} = -1770**, **E_{pa2} = 823** et **E_{pa3} = 1200 mV/ECS** attribué uniquement à l'oxydation de l'entité ligand liée aux position ortho et para des groupements

naphtholates [14], ainsi qu' à la présence de groupes azométhine qui facilitent le transfert d'électrons du ligand au métal [15].

Dans un balayage inverse de la tension, une vague de réduction irréversible se produit à $E_{pc1} = -1780 \text{ mV/ECS}$ en raison de la réduction du groupement $\text{CH}=\text{N}$. En comparaison avec le ligand libre, les potentiels d'oxydation et de réduction mentionnés sont plus positifs et sont décalé vers des valeurs potentielles légèrement plus grandes ($\Delta E_{pa} = 227 \text{ mV}$) en raison de la coordination du ligand à l'ion métallique Zn(II) [16].

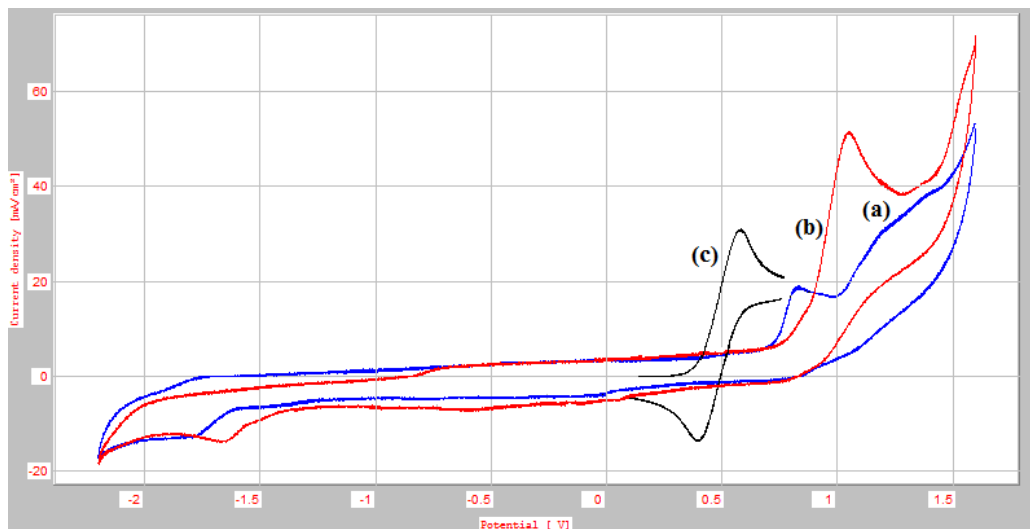


Figure IV.26. Voltamogrammes cyclique du complexe $\text{Zn(II)}\text{L}_{bz}$ (a), du ligand H_2L_{bz} (b) et du Ferrocène Fc/Fc^+ (c) dans une solution 0.1 M TBAP/DMF sur électrode de CV à 100 mV/s.

IV.6.2. Sur électrode de Pt

L'étude du ligand et de son complexe de zinc correspondant sur électrode de platine montre qu'un seul pic d'oxydation irréversible est observé sur le voltamogramme cyclique qui apparait à $E_{pa} = 270 \text{ mV/ECS}$. Ce potentiel de pic d'oxydation, dû également à l'entité ligand, est déplacée vers des valeurs encore plus positives que dans le cas de l'électrode de carbone vitreux ($\Delta E_{pa} = 850 \text{ mV}$). Le voltamogramme est représenté sur la figure IV.27 ci-dessous.

Cette étude montre que le centre métallique Zn(II) dans le complexe $\text{Zn(II)}\text{L}_b$ est inactif sur les électrodes CV et Pt pour les gammes de potentiels investis. Effectivement, la littérature n'a rapporté aucun travail électrochimique mettant en jeu des complexes de zinc-base de Schiff dans des réactions d'oxydation de substrats organiques. De ce fait, de tels pareils travaux nécessitent un choix judicieux des électrodes de travail car les potentiels redox en dépendent.

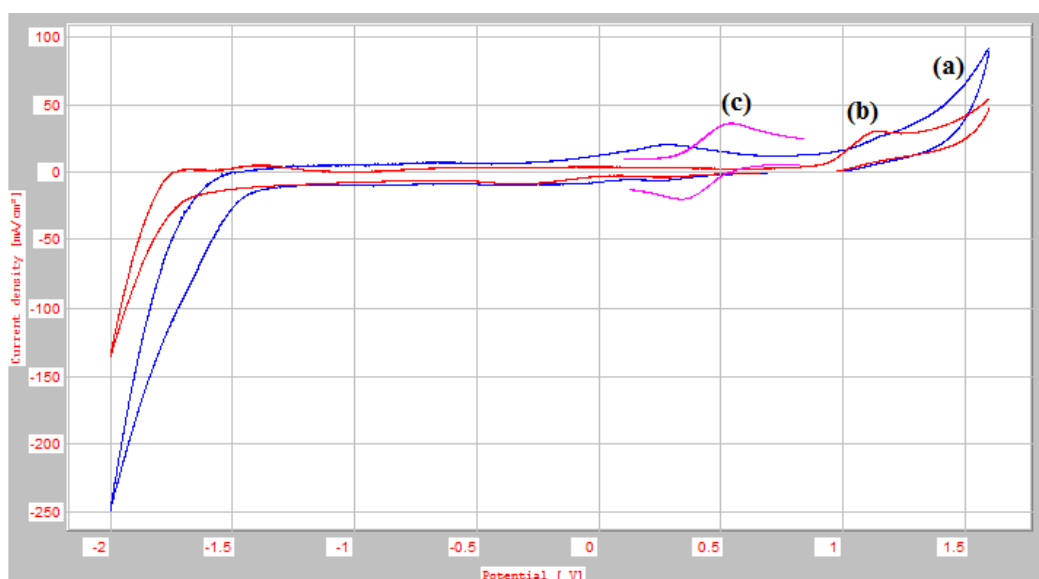


Figure IV.27. Voltammogrammes cyclique du complexe $\text{Zn(II)}L_{bz}$ (a), du ligand H_2L_{bz} (b) et du Ferrocène Fc/Fc^+ (c) dans une solution 0.1 M TBAP/DMF sur électrode de Pt à 100 mV/s.

IV.7. Conclusion

En conclusion de ce chapitre, l'examen des courbes et données électrochimiques des complexes de fer, de manganèse et d'oxovanadium montrent investies par voltampérométrie cyclique sur électrode CV montrent bien la présence d'un couple rédox bien défini. L'étude en fonction des vitesses de balayage fait constater que les paramètres électrochimiques, E_{pa} , E_{pc} et ΔE_p sont stables et ne sont pas affecter par les vitesses de balayages. Les différences de potentiel anodiques et cathodiques avoisinent les **80 mV**, 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.

Dans le cas du zinc, le complexe est pratiquement inactif sur cette électrode et sur platine, ceci s'explique probablement par la saturation de la sous-couche **d** à **10** électrons, par conséquent il est difficile d'arracher un électron dans les gammes de potentiels étudiés.

Bibliographie

- [1] A. Aldenier, M.M. Chehimi, I. Gallardo, J. Pinson, *Langmuir* **20** (2004) 8243–8253
- [2] B. Tomislav, M. Berislav, M.K. Martina, *J. Molecular Structure*, **1084** (2015) 82–88
- [3] C.R. Bhattacharjee, P. Goswami, H.A.R. Pramanika, P.C. Paula, P. Mondal, *Spectrochimica Acta Part A*, **78** (2011) 1408–1415
- [4] F.R. Perez, L. Basaez, J. Belmar, P. Vanysek, *J. Chil. Chem. Soc.* **50** (2005) 575–580
- [5] C.R. Bhattacharjee, P. Goswami, M. Sengupta, *J. Coord. Chem.* **63** (2010) 3969–3980
- [6] C.R. Bhattacharjee, P. Goswami, P. Mondal, *J. Coord. Chem.* **63** (2010) 2002–2011
- [7] R. Kannappan, S. Tanase, I. Mutikainen, U. Turpeinen, J. Reedijk, *Polyhedron* **25** (2006) 1646–1654
- [8] A.D. Kulkarni, S.A. Patil, P.S. Badami, *Int. J. Electrochem. Sci.* **4** (2009) 717–729
- [9] M. Maneiro, M.R. Bermejo, A. Sousa, M. Fondo, A.M. Gonzalez, A.S. Pedrares, C.A. McAuliffe, *Polyhedron*, **19** (2000) 47–54
- [10] S. Biswas, A.K. Dutta, K. Mitra, M.C. Dul, S. Dutta, C.R. Lucas, B. Adhikary, *Inorganica Chimica Acta*, 377 (2011) 56–61
- [11] M. R. Maurya, S.J.J. Titinchi, S. Chand; *J. Molecular Catalysis A.* **201** (2003) 119–130
- [12] P. Plitt, H. Pritzkow, T. Oeser, R. Kraemer, *Journal of Inorganic Biochemistry*, **99** (2005) 1230–1237
- [13] N. Deligonul, T. Mehmet, S. Selahattin, *Transition Metal Chemistry*, **31** (2006) 920–929
- [14] S. T. Lutta and S. M Kagwanja, *Transition Metal Chemistry* **26** (2001) 523–527
- [15] S. Abolfazl, H. Yazdi, A. Mirzaahmadi, P. S. Aghdam, A. A. Khandar, G. Mahmoudi, W. S. Kassel, W. G. Dougherty, *Inorganica Chimica Acta* **414** (2014) 115–120
- [16] M. Montazerozohori, M. Sedighipoor, *Spectrochimica Acta Part A* **96** (2012) 70–76

CHAPITRE V

Application à l'Oxydation Électrocatalytique du Cyclohexène

V.1. Introduction

L'oxydation des molécules organiques est une réaction fondamentale de la chimie organique. A l'échelle du laboratoire, elle est aussi bien utilisée pour transformer des composés simples que pour la synthèse totale de produits naturels complexes. L'oxydation est très largement employée à l'échelle industrielle pour valoriser des produits directement issus du pétrole; de tels procédés permettent de produire des composés d'intérêt majeur à hauteur de plusieurs millions de tonnes par an.

Notre objectif n'était pas de réaliser une étude mécanistique précise mais d'essayer de développer un système catalytique d'oxydation présentant un intérêt synthétique. Nous nous sommes intéressés à l'oxydation d'oléfines qui sont des substrats plus faciles à oxyder. D'après les travaux rencontrés dans la littérature, les complexes de fer, de manganèse et d'oxovanadium sont les plus étudiés car ils permettent d'oxyder sélectivement des oléfines dans des conditions préparatoires en utilisant l'oxygène moléculaire O_2 comme oxydant.

Dans cette partie, les complexes de fer, de manganèse et d'oxovanadium base de Schiff ont été testés dans l'oxydation de cyclohexène avec l'oxygène moléculaire en catalyse non-supportée, par électrolyse, pour donner des structures oxygénés tout en estimant les rapports quantitatifs, par chromatographie en phase gazeuse, des produits obtenus qui sont généralement l'époxy, l'alcool et la cétone.

V.2. Principe de la chromatographie en phase gazeuse (CPG)

La chromatographie en phase gaz est une méthode analytique très pratique basée sur la séparation. Ces séparations exigent des quantités de l'ordre du milligramme, parfois même du microgramme. En outre, la méthode permet la séparation des mélanges très complexes.

En chromatographie en phase gazeuse, le gaz vecteur doit être chimiquement inerte, généralement l'azote, l'hélium, ou l'argon. L'échantillon à analyser est injecté dans la colonne, vaporisé puis ses constituants sont entraînés à des vitesses inégales par le gaz vecteur.

A la sortie de la colonne se trouve un détecteur généralement universel, le détecteur à ionisation de flamme, FID, relié à un enregistreur, dès qu'un constituant du mélange le traverse, un pic apparaît. La CPG est la méthode la plus répandue en analyse quantitative en chimie organique.

L'appareil **CPG** utilisé présente la référence 'Shimadzu **GC-2014** Instrument', il est équipé d'une colonne **DB5** de longueur **30 m** et de diamètre **0,25 mm**.

L'injection est réalisée avec un débit de split de **20 ml/mn**. La température du détecteur est fixée à **250 °C**. La méthode débute par une isotherme à **90 °C** pendant une minute, puis la température est augmentée jusqu'à **230 °C** avec une vitesse de **10 °C/min**. Les produits sont quantifiés par le programme SIM (Selected Ion Monitoring). A chaque apparition de pic correspond un temps de rétention, la quantité du produit en question est déterminée à partir de l'aire du pic par comparaison au standard du produit attendu.

V.3. Réaction d'oxydation du cyclohexène

L'activité catalytique des complexes préparés a été appliquée et étudiée sur la réaction d'oxydation du cyclohexène par l'oxygène moléculaire, pour ce fait, nous avons entamé une étude comparative par voie de catalyse chimique et électrochimique.

V.3.1. Par voie chimique

La catalyse par voie chimique a été suivie dans un ballon bicol, muni d'un réfrigérant, sont introduites **5 ml** de solvant **DMF**, **30µl** de cyclohexène, et **2 mg** de complexe - catalyseur. Le système est maintenu sous agitation magnétique thermo-régulée dans un bain d'huile. A l'aide d'une aiguille, un courant d'oxygène moléculaire est introduit dans le bicol. La réaction est initiée et correspond au temps zéro. La réaction est maintenue pendant six heures et poursuivie par **CPG/FID**.

A titre comparatif, un teste sans catalyseur (à 'blanc') dans les mêmes conditions a été étudié par voie chimique pour constater l'effet du catalyseur.

V.3.2. Par voie électrochimique

Toutes les réactions d'oxydation électrocatalytique ont été accomplies dans une cellule électrochimique à trois électrodes conventionnelles, contenant **5 ml** de **DMF**, **10⁻¹M** d'électrolyte support **TBAP**, **10⁻³ M** du complexe-catalyseur, **10⁻² M** du 1-méthylimidazole comme base axiale, **10⁻¹ M** d'anhydride benzoïque comme co-catalyseur et **10⁻¹ M** de substrat d'oléfine, le cyclohexène dans notre cas. Ces réactions sont étudiées sur une électrode de carbone vitreux à température ambiante.

L'oxygène moléculaire est barboté dans la solution électrolytique, sous agitation mécanique, pendant toute l'électrolyse. La valeur du potentiel d'électrolyse imposée est celui du courant maximale du pic (I_{pc}) pour lequel les espèces métal-oxo sont massivement électrogénérés. L'électrolyse est poursuivie par enregistrement du courant pic cathodique (I_{pc}) en fonction du temps jusqu'il atteigne la valeur zéro.

Au cours des électrolyses, la consommation de l'électricité est affichée sur un intégrateur de courant permettant d'évaluer la quantité d'électricité en Coulomb dans la cellule.

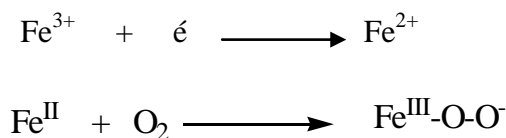
V.4. Electrocatalyse de l'interaction des complexes avec le dioxygène

L'étude du comportement électrochimique des complexes de fer, de manganèse et d'oxovanadium sous atmosphère inerte a montré qu'il est intéressant de procéder à une étude biomimétique, en présence de l'oxygène moléculaire, pour leur éventuelle utilisation en tant que catalyseurs dans les réactions d'oxydation. D'autant plus que leurs potentiels de demi-vague sont inférieurs à celui du couple redox de l'oxygène, ce qui leur confère cette fonction de catalyseurs.

L'interaction des complexes avec l'oxygène moléculaire en présence ou en absence d'une base axiale est une réaction modèle dans des systèmes d'oxydation chez les êtres vivants.

V.4.1. Complexe $FeClL_{bz}$

L'étude du voltamogramme de la figure V.1 montre qu'en présence du dioxygène, le courant de pic d'oxydation I_{pa} diminue alors que celui de pic de réduction augmente. Ceci explique la formation d'espèce super-oxo [1] au sein de la solution comme le montre l'équation suivante:



En présence de la base axiale, le 1-méthylimidazole, une exaltation du courant de pic cathodique I_{pc}/O_2 indiquant l'accélération de la réaction entre les espèces Fe^{II} et l'oxygène moléculaire [2]. la diminution du courant de pic anodique I_{pa} s'explique par la consommation partielle des espèces Fe^{II} par l'oxygène moléculaire lors de la formation des espèces super-oxo.

L'ajout de l'anhydride benzoïque à la solution précédente provoque la rupture totale de l'équilibre du système redox $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$. Ceci montre la formation de l'espèce oxydante **métal-oxo [3]** avec une exaltation importante du courant cathodique.

La réaction conduisant à la formation de cette substance est donnée par

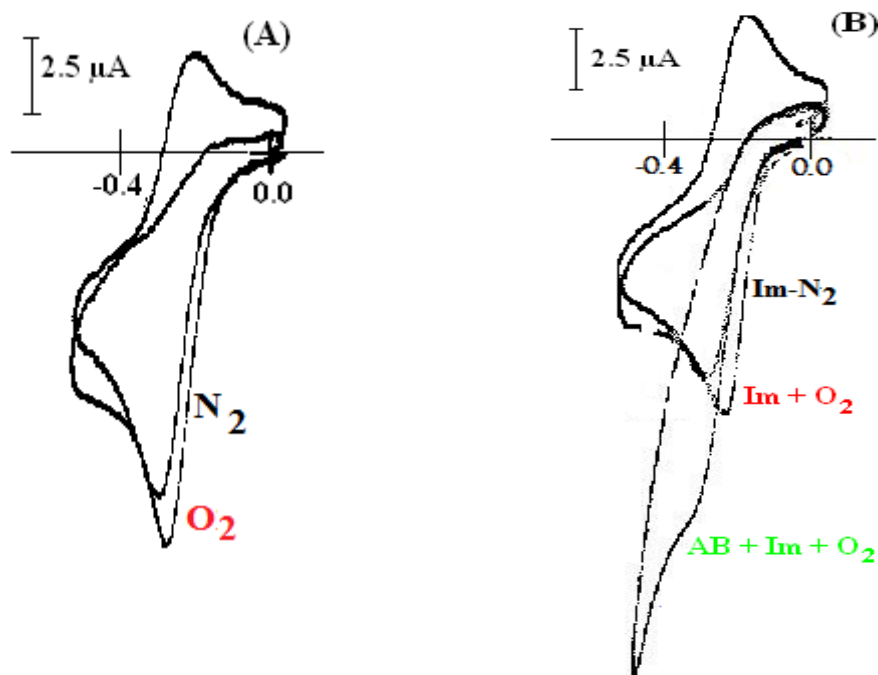
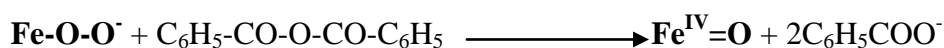


Figure V.1. Voltammogrammes de $\text{Fe}(\text{III})\text{CIL}_{\text{bz}}$ dans le DMF + TBAP sous N_2 et O_2 à 100mV/s (A), +1-méthylimidazole + anhydride benzoïque (B), évolution des courants de $\text{I}_{\text{pc}}(\text{N}_2)$ et $\text{I}_{\text{pc}}(\text{O}_2)$ en fonction des vitesses (C).

Il est très clair, dans cet exemple, que l'exaltation du courant cathodique I_{pc} est très importante en présence du 1-méthylimidazole sous atmosphère d'oxygène, l'évolution est

linéaire par rapport à la vitesse de balayage. Ce courant catalytique est d'autant plus important que le complexe se prête à être candidat dans l'électrocatalyse des réactions d'oxydation.

V.4.2. Complexe FeCIL_{Cl}

Le voltamogramme présenté dans la figure V.2 du complexe FeCIL_{Cl} , sous barbotage de O_2 , indique l'augmentation du pic cathodique et la disparition du pic anodique. On constate que le potentiel de ce dernier est moins négatif que le potentiel du couple $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ avec un courant catalytique I_{pc} plus fort; ce qui montre l'existence d'un phénomène catalytique par rapport à cette molécule.

Ce phénomène a été observé par Khan et coll. [4] lors d'une étude électrochimique d'une série de complexe de ruthénium-base de Schiff tétradentates. Les auteurs ont attribué le pic à la réduction électrochimique de l'espèce $\text{Ru}(\text{IV})-\text{O}_2^-$ résultant de la réaction chimique du complexe $\text{Ru}(\text{III})$ avec l'oxygène moléculaire.

En présence du 1-méthylimidazole sous atmosphère d'azote, le voltamogramme de ce complexe est similaire à celui enregistré en absence de la base axiale avec tout de même une faible augmentation des courants de pic anodique et cathodique. Sous atmosphère d'oxygène la courbe voltampérométrique de la figure V.2 montre le même phénomène de point de vue électrocatalyse déjà observé en l'absence de la base axiale. Ceci peut être dû à une totale inertie du complexe vis-à-vis du 1-méthylimidazole et de l'oxygène moléculaire.

Dans la même solution précédente, en y ajoutant de l'anhydride benzoïque, on observe un voltamogramme qui montre une rupture totale de l'équilibre du système rédox $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ avec une augmentation très importante du courant cathodique. Cette figure démontre la formation de l'espèce oxydante du type **métal-oxo**. Cette espèce subit une réduction au même potentiel de sa formation.

La figure V.2 ci-après traduit l'évolution linéaire des courants cathodiques de l'espèce FeCIL_{Cl} en fonction de la vitesse de balayage. Une légère croissance de ce courant est observé lorsque la base axiale est présente dans la solution dans le milieu aérobie. Par contre en présence de l'anhydride benzoïque, ce courant catalytique I_{pc} croît de manière remarquable

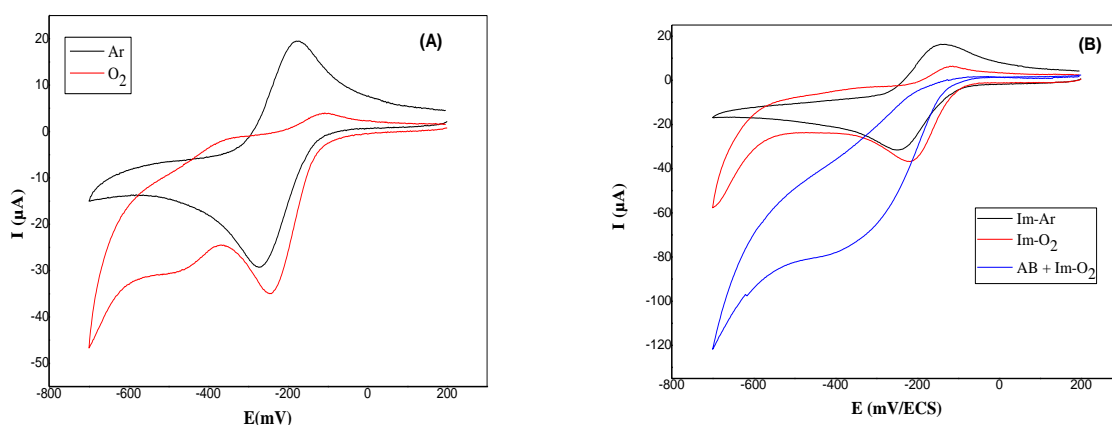


Figure V.2. Voltammogrammes de $Fe(III)ClCl$ dans la DMF + TBAP sous N_2 et O_2 à 100mV/s (A), +1-méthylimidazole + anhydride benzoïque (B), évolution des courants de $I_{pc}(N_2)$ et $I_{pc}(O_2)$ en fonction des vitesses (C).

V.4.3. Complexe $MnClCl_{bz}$

Sous atmosphère d'azote, on observe un couple redox bien défini, attribué au système Mn^{III}/Mn^{II} du complexe au voisinage de -115 mV . En présence de l'oxygène moléculaire, on remarque une exaltation des courants des deux pics anodique et cathodique comme le montre la figure V.3.

L'ajout de la base axiale, 1-méthylimidazole, à la solution électrolytique, l'allure des voltammogrammes pour ce complexe est similaire à celui enregistré en absence de cette dernière à l'exception d'une faible augmentation des courants de pic anodique et cathodique comme il été indiqué dans la figure V.3.

En présence de l'anhydride benzoïque une augmentation importante du courant de pic cathodique avec une stabilité du courant de pic anodique sont observées après l'ajout de

l'anhydride benzoïque à la solution. Cette augmentation s'explique aussi par la formation des espèces métal-oxo.

La figure V.3 ci-après traduit les voltammogrammes et l'évolution linéaire des courants cathodiques de l'espèce MnCl_{bz} en fonction de la vitesse de balayage, une légère croissance de ce courant lorsque la base axiale et l'anhydride benzoïque sont présents dans la solution dans le milieu aérobie.

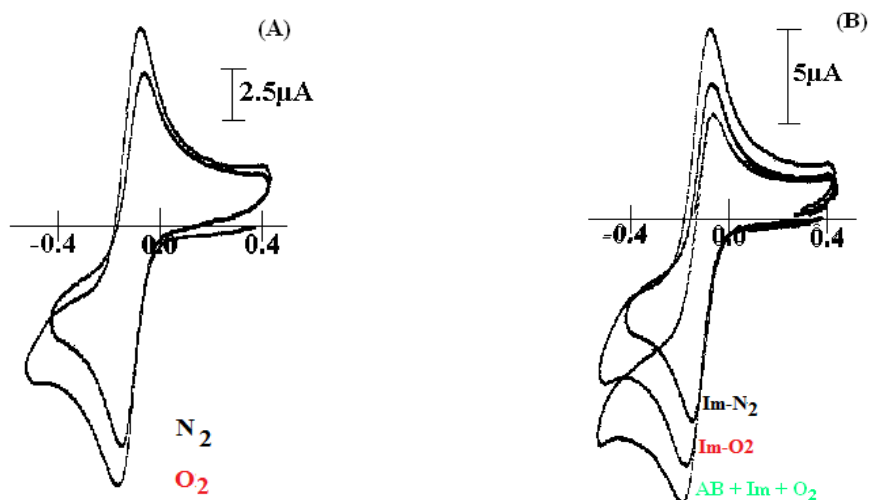
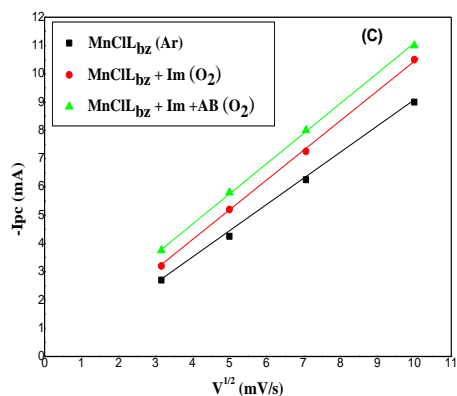


Figure V.3. Voltammogrammes de $\text{Mn(III)Cl}_{\text{bz}}$ dans le DMF + TBAP sous N_2 et O_2 à 100mV/s (A), +1-méthylimidazole + anhydride benzoïque (B), évolution des courants de $I_{\text{pc}}(\text{N}_2)$ et $I_{\text{pc}}(\text{O}_2)$ en fonction des vitesses (C).



V.4.4. Complexe MnCl_{Cl}

Sous atmosphère d'oxygène moléculaire, figure V.4, montre que le pic de réduction I_{pc} subit augmentation alors que celui du pic du courant d'oxydation I_{pa} diminue. En présence du 1-méthylimidazole sous atmosphère d'azote, les courants anodique et cathodique, dus au couple rédox $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{II}}$ du complexe MnCl_{Cl} manifeste une réversibilité appréciable avec une exaltation très importante des courants cathodique et anodique [5].

Sous atmosphère d'oxygène, une rupture totale du couple rédox est à relevée avec la diminution du courant anodique et une légère augmentation du courant cathodique.

En présence de l'anhydride benzoïque on remarque que le courant de pic d'oxydation I_{pa} diminue alors que celui du courant de pic de réduction reste stable, figure V.4.

Ceci explique la formation de l'espèce superoxo au sein de la solution comme le montre l'équation suivante: $\text{Fe}^{\text{II}} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{Fe}^{\text{III}}\text{-O-O}^{\cdot-}$

Il est très clair, dans cet exemple, que l'exaltation du courant cathodique I_{pc} est très importante en présence du 1-méthylimidazole sous atmosphère d'oxygène, l'évolution est linéaire par rapport à la vitesse de balayage.

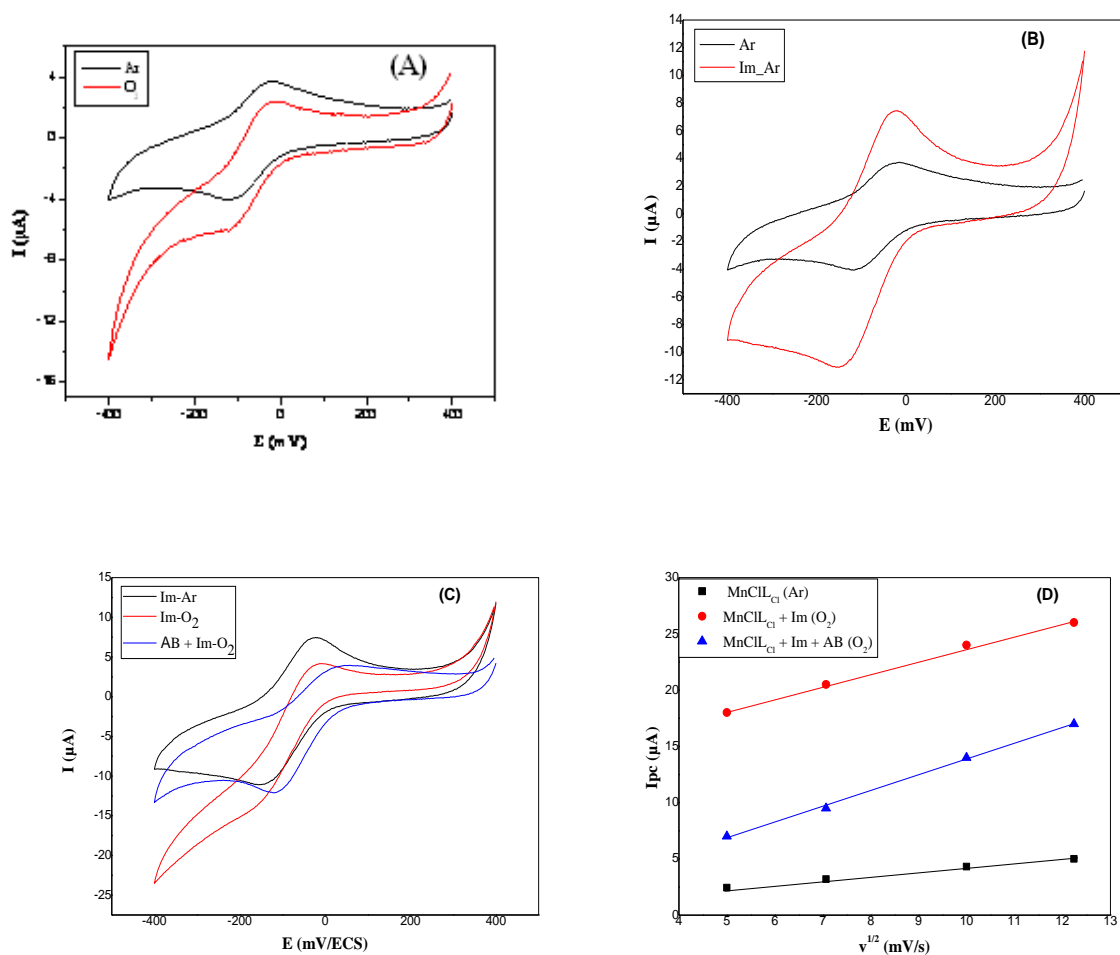


Figure V.4. Voltammogrammes de Mn(III)ClCl dans la DMF + TBAP sous N_2 et O_2 à 100mV/s (A), sans et +1-méthylimidazole (B), + anhydride benzoïque (C), évolution des courants de I_{pc} (N_2) et I_{pc} (O_2) en fonction des vitesses (D).

V.4.5. Complexe VOL_{bz}

Sous atmosphère d'oxygène on remarque que le courant de pic d'oxydation I_{pa} diminue de manière insignifiante, le courant de pic de réduction on n'observe pratiquement aucune évolution comme le confirme les voltamogrammes de la figure V.5.

En présence du 1-méthylimidazole, la rupture de la réversibilité du système rédox $\text{VO}^{\text{V}}/\text{VO}^{\text{IV}}$ s'explique par la consommation partielle des espèces VO^{V} par l'oxygène moléculaire lors de la formation des espèces superoxo. Notons que dans les cas précédents, les voltamogrammes enregistrés après l'ajout aux solutions de la base axiale, le 1-méthylimidazole, indique une exaltation de I_{pc}/O_2 .

La figure V.5 ci-après traduit l'évolution des courants cathodiques de l'espèce VOL_{bz} en fonction de la vitesse de balayage. On observe une diminution du courant cathodique lorsque la base axiale est présente dans la solution dans le milieu aérobic. L'interaction oxygène moléculaire – métal n'a pu être constaté au niveau de l'allure des voltamogrammes.

Cette constatation s'explique par la présence du groupement oxovanadium au sein de la structure, ce qui signifie, à notre connaissance, que le site actif **Vanadium** est déjà occupé par sa propre molécule **Oxygène**, c'est la raison pour laquelle que l'interaction du site actif avec le dioxygène n'a pu avoir lieu, par conséquent, les courants I_{pa} et I_{pc} restent pratiquement inchangés.

A partir de cette explication, il est probablement possible de procéder à une étude catalytique de l'oxydation de substrat organique sans faire intervenir une base axiale.

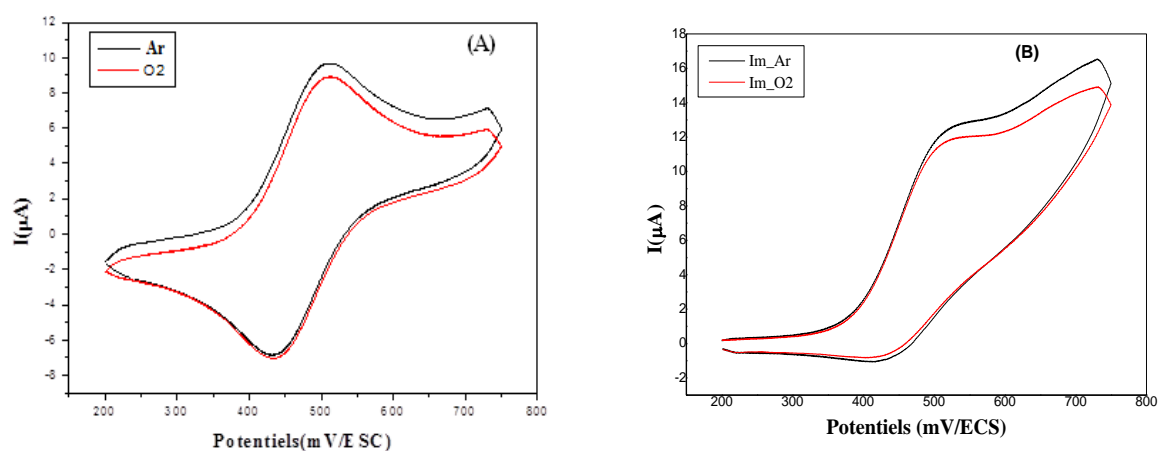
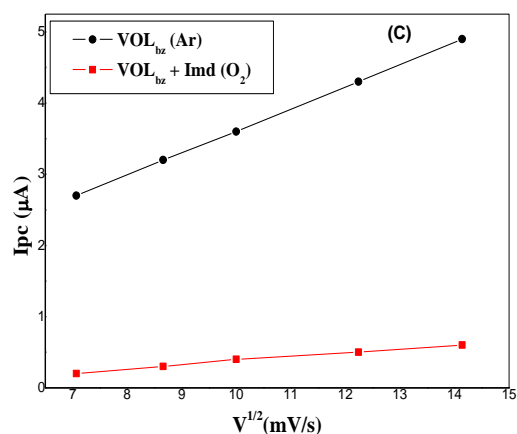


Figure V.5. Voltamogrammes de VOL_{bz} dans la DMF + TBAP sous N_2 et O_2 à 100mV/s (A), +1-méthylimidazole (B), évolution des courants de I_{pc} (N_2) et I_{pc} (O_2) en fonction des vitesses (C).



V.4.6. Complexe VOL_{Cl}

Même constatation est à relever dans le cas du complexe VOL_{bz} . Le barbotage à l'oxygène moléculaire n'affecte en aucun cas les courants de pic anodique et cathodique, une faible augmentation du I_{pc} est à relevée comme le montre la figure V.6. On constate que le potentiel de demi-vague du couple $\text{VO}^{\text{V}}/\text{VO}^{\text{IV}}$ est stable malgré cette observation.

En présence du 1-méthylimidazole le voltamogramme de ce complexe, figure V.6, présente une rupture totale du système rédox $\text{VO}^{\text{IV}}/\text{VO}^{\text{V}}$, en comparaison avec ceux obtenus en absence de la base axiale.

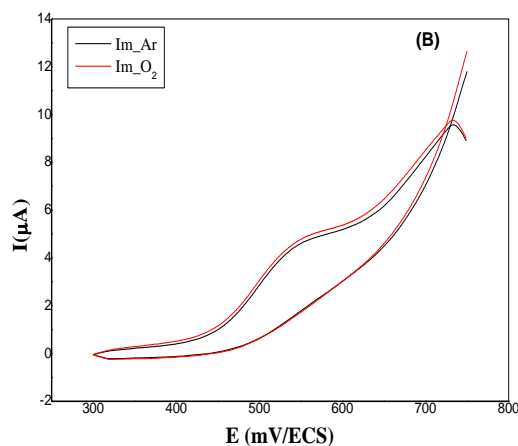
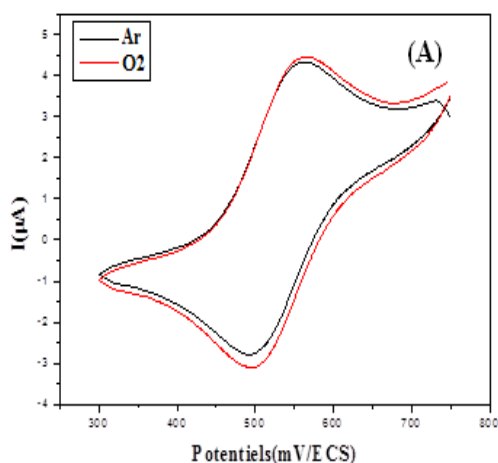
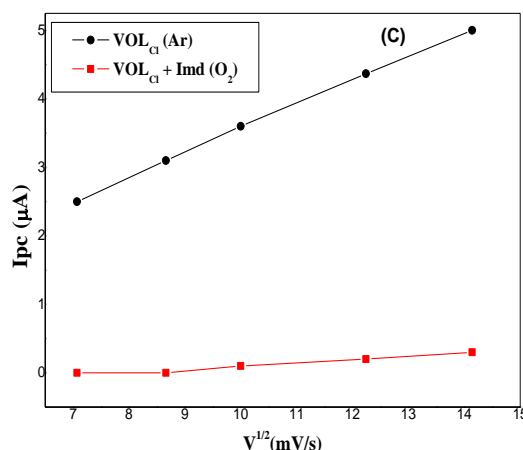


Figure V.6. Voltamogrammes de VOL_{Cl} dans la DMF + TBAP sous N_2 et O_2 à 100mV/s (A), +1-méthylimidazole (B), évolution des courants de I_{pc} (N_2) et I_{pc} (O_2) en fonction des vitesses (C).



V.5. Approche biomimétique dans l'oxydation de substrats organiques

Cette partie de notre travail sera une contribution aux progrès récents, depuis 2000, sur l'application des complexes de métaux de transition base de Schiff comme catalyseurs ou médiateurs, par voie chimique et électrochimique pour les oxydations par l'oxygène moléculaire des hydrocarbures aliphatiques, aromatiques et d'oléfines, vers la synthèse de divers composés organiques, tels que des alcools, des cétones, des aldéhydes, des époxydes, des halogénures organiques et des acides carboxyliques. Certains de ces systèmes fonctionnent dans des milieux liquides, catalyse non supportés, tandis que d'autres impliquent des catalyseurs immobilisés sur des supports solides, catalyse supporté.

L'utilisation de l'oxygène moléculaire O_2 comme oxydant est particulièrement intéressante du point de vue environnemental et économique. C'est le plus « vert » des oxydants qui « respecte » l'environnement, il est essentielle à la vie aérobie et n'est pas cher. Il peut être utilisé avec des systèmes supportés ou non-supportés. C'est pourquoi qu'il sera utilisé dans cette section de travail comme oxydant dans les systèmes catalytiques sans l'ajout de tout réactif de peroxyde.

V.5.1. Oxydation catalytique du cyclohexène

Des catalyseurs d'oxydation du cyclohexène, figure V.7 sont d'un intérêt particulier, en raison de leur utilisations potentielles des produits qui peuvent être obtenus, notamment du cyclohexène oxyde, le cyclohexèneol et le cyclohexèneone. [6-9]

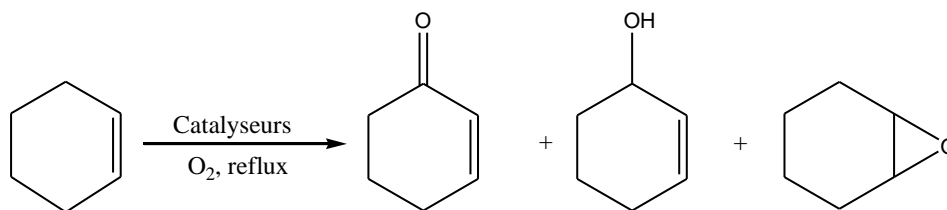


Figure V.7. L'oxydation de cyclohexène en présence de O_2 en utilisant des complexes bases de Schiff comme catalyseur

L'oxydation du cyclohexène par les complexes de fer, de manganèse et d'oxovanadium a été choisie comme modèle dans l'oxydation biomimétique dans le présent travail. Rappelant dans la figure **V.8** ci-après les structures globales des deux séries des complexes utilisés comme catalyseur dans les réactions d'oxydation de cyclohexène

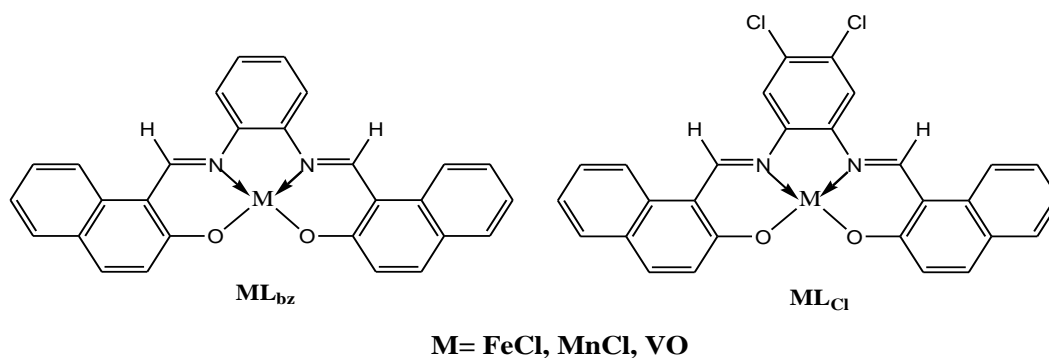


Figure V.8. Structures générales des deux séries des complexes-base de Schiff

Le mécanisme proposé suggère que l'atome d'oxygène est transféré à l'oléfine par voie directe [10]. Selon les prédictions théoriques récentes pour le mécanisme d'époxydation d'oléfines avec des catalyseurs métallique, un électron sur le métal augmenterait le caractère électrophile de l'oxygène activé dans le complexe superoxo $M\text{-OO}$, ainsi le transfert d'oxygène sur le métal rend le catalyseur efficace. [11-13].

V.5.1.1. Cas des complexes de fer

Les résultats de l'oxydation de cyclohexène par les complexes de fer FeCl_{bz} et FeCl_{Cl} sont présentés dans le tableau V.1. Les deux chromatogrammes montrent quatre pics distincts apparaissant aux temps de rétention **5.5, 6.0 et 6.5 mn** qui correspondent à l'époxydation du cyclohexène, le cyclohexénol et la cyclohexénone respectivement. Ces pics sont

identifiés en utilisant des standards internes. Le temps de rétention du cyclohexène restant, non-oxydé, apparaît au temps de rétention **3.4 mn**.

L'analyse chromatographique montre que pour le complexe **FeCILbz**, agissant comme catalyseur, montre une bonne sélectivité par rapport à son homologue **FeCILCl**, notamment dans la production du cyclohexènone, qui représente la majeure quantité des produits, avec un rapport **cétone/alcool** variant de **4 à 5** fois. Notons qu'une très faible sélectivité en alcool et époxyde est obtenue pour les deux complexes.

V.5.1.2. Cas des complexes de manganèse

Les résultats obtenus pour ces complexes de manganèse dans l'oxydation du cyclohexène sont portés dans le tableau **V.2**. Avec les complexes de manganèse, l'oxydation du cyclohexène présente les mêmes caractéristiques que dans le cas des catalyseurs de fer, le cyclohexènone est le principal produit d'oxygénation avec un rendement plus élevé dans le cas de **MnCILbz**. Nous remarquons que pour ce cas, les produits de la réaction d'oxydation, époxycyclohexane et cyclohexénol sont trouvés comme étant les plus faibles en rendement. A titre d'exemple, le produit cétonique vaut **4** fois l'alcool issu de la réaction, ce qui pourrait indiquer probablement dans ce milieu les espèces catalytiques sont impliquées dans l'oxydation complète du cyclohexénol et de l'époxy en cyclohexènone.

V.5.1.3. Cas des complexes d'oxovanadium

L'activité catalytique la plus élevée est observée pour le complexe d'oxovanadium au pont dichloro-benzène, le taux de conversion des produits étant de **100%**.

L'analyse chromatographique des produits d'oxydation montre une bonne sélectivité pour le cyclohexénol pour les deux catalyseurs d'oxovanadium comparativement à ceux du fer et du manganèse, comme il est indiqué dans le tableau **V.1**. La production en cyclohexènone reste le produit majoritaire comme dans les autres cas avoisinant les **50-60%**. Notons que la quantité de cétone touche un maximum de production après **4** heures de réaction. L'analyse chromatographique a montré que la sélectivité en époxy est très faible dans le cas du **VOLCl** et quasiment nulle pour le catalyseur **VOLbz**,

Les résultats de l'analyse **CPG** sont groupés dans le tableau **V.1** ci-dessous.

Tableau V.1. Oxydation catalytique du cyclohexène par les catalyseurs ML_{bz} et ML_{Cl} en présence d' O_2

Catalyseurs	Temps (h)	Conversion (%)	Sélectivités (%)		
			Epoxy	Cyclohexénol	Cyclohexènone
FeCl _{Lbz}	6	98	20	16	64
FeCl _{Cl}	6	96	27	15	58
MnCl _{Lbz}	6	99	23	17	60
MnCl _{Cl}	6	98	21	18	61
VOL _{Lbz}	6	100	0	41	59
VOL _{Cl}	6	100	16	34	50

Les catalyseurs synthétisés et étudiés montrent tout de même de faible sélectivité vis à vis de l'époxycyclohexane, figure **V.9**, mais peuvent être utilisés pour la production de l'alcool correspondant, il est probable que le milieu réactionnel soit défavorable à l'époxydation, nous pensons plut tard à substituer le solvant **DMF** par d'autres solvants et poursuivre l'étude chimique et électrochimique dans une variété de solvants. La formation de 1, 2- cyclohexanediol comme sous-produit issu de l'ouverture du cycle époxyde était observée pour certains catalyseurs dans d'autres solvants.

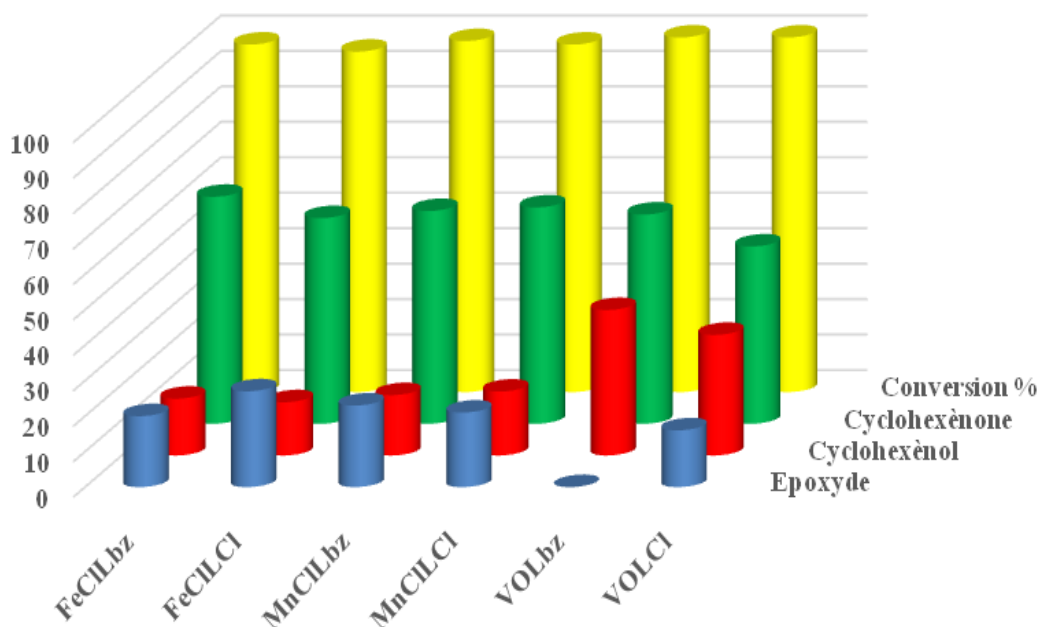


Figure V.9. Taux de conversion et sélectivités des produits d'oxydation catalytique du cyclohexène par les complexes bases de Schiff

Nous avons proposé un cycle catalytique pour cette étude de la catalyse par voie chimique figure V.10, Le centre métallique est capable d'activer l'agent oxydant, puis à transférer les atomes d'oxygène à partir de l'espèce de métal oxo au substrat [14-17].

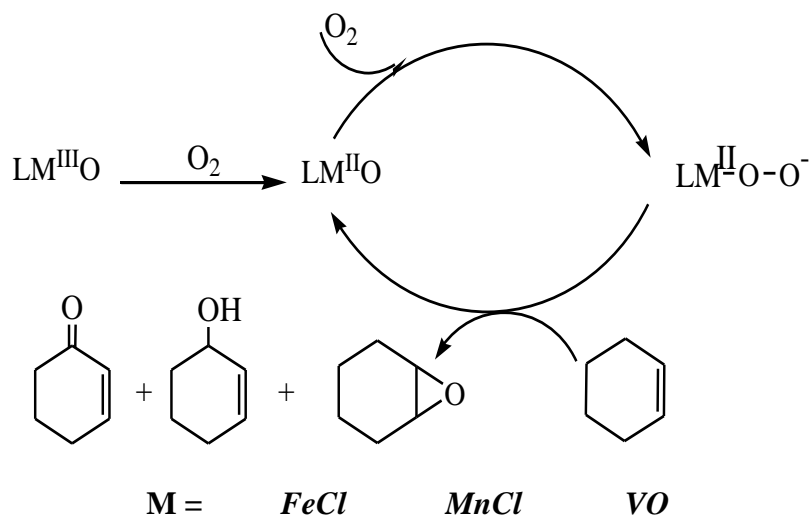


Figure V.10. Cycle catalytique proposé du mécanisme d'oxydation de cyclohexène par les catalyseurs

V.5.2. Oxydation électrocatalytique du cyclohexène

Bien que ces nouveaux systèmes électrocatalytiques sont moins étudiés. Ils peuvent être avantageusement mieux utilisés que celles actuellement appliquées dans la catalyse chimique [18,19].

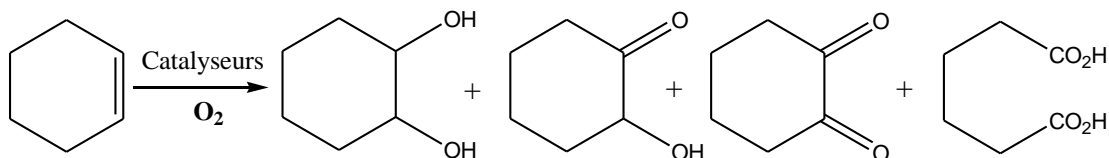
Il a été démontré que de tels complexes pourraient être impliqués dans l'électrocatalyse [20] par l'activation de l'oxygène moléculaire sur des substrats organiques [21]. Ici, nous nous concentrons sur l'étude électrocatalytique de l'activation de l'oxygène moléculaire, associé à l'anhydride benzoïque, en présence de nos complexes base Schiff tétradentates comme catalyseurs, dans l'oxydation du même substrat que précédemment.

L'efficacité de cette réaction d'oxydation a été testée en présence d'une base axiale, la 1-méthylimidazole. Tous les complexes présentent un système redox réversible. Les expériences d'électrolyse sont effectuées à potentiel contrôlé **Epc** pour chaque complexe, en utilisant le cyclohexène comme substrat.

Dans cette étude électrochimique, l'analyse chromatographique a indiqué que la conversion du cyclohexène est totale pour les six catalyseurs étudiés, elle atteint les **100%** au bout de **2** heures d'électrolyse.

D'après les résultats obtenus par la chromatographie en phase gaz, nous constatons que les sélectivités en époxycyclohexane, en cyclohexénol et en cyclohexènone sont presque nulles, tandis que d'autres produits d'oxydation (**X**, **Y** et **Z**) apparaissent au temps de rétention supérieurs à ceux que nous devrions obtenir, à **tr(X) = 13.9 mn**, **tr(Y) = 15.8** et **tr(Z) = 18.1 mn** avec des sélectivités assez importantes, très élevés pour le dernier composé **Z**, allant jusqu'à **94 %** dans le cas du catalyseur **MnClCl**. La sélectivité est maximale pour les composés **X** et **Y** avec des taux de **67** et **30 %** respectivement pour le catalyseur **FeClCl_{bz}**.

La littérature a mentionnée, dans certains travaux, que des réactions compétitives puissent avoir lieu lors de la formation des produits d'oxydation, menant à des structures telles que le catéchol, cyclohexadione, l'acide adipique..., probablement les constantes cinétiques, par voie électrochimique, sont supérieures à celles de la voie chimique comme le montre la réaction ci-après,



Il faut préciser que ces structures n'ont pas été formées par voie chimique comme le montre l'analyse des chromatogrammes en phase gaz.

Il est indispensable d'opter par des électrolyses à forte concentration en substrat et de procéder ensuite à l'extraction, à la purification et à l'analyser par **RMN** des produits finaux et les injecter en **CPG** comme standard internes. Dans le cas échéant, il est possible de procéder à une analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse. Il est également adéquat de comparer ces réactions suivies par voie électrochimique, à celles utilisant le **TBHP**, **H₂O₂** ou éventuellement le peroxyde de cyclohexane dans différents solvants afin de comprendre les effets de l'oxydant et du solvant sur la nature et la quantité des produits synthétisés.

Les résultats de l'analyse **CPG** sont donnés dans le tableau **V.2** et les histogrammes de la figure **V.11** ci-dessous:

Tableau V.2. Oxydation électrocatalytique de cyclohexène par les catalyseurs ML_{bz} et ML_{Cl} en présence de O_2 .

Catalyseurs	Temps (h)	Conversion (%)	Sélectivités (%)					
			Epoxy	OI	One	X	Y	Z
FeCl _{bz}	2	100	0.2	3	0.5	67	30	0
FeCl _{Cl}	2	100	0.3	2	0.5	56	13	29
MnCl _{bz}	2	100	0.2	0.6	0.4	9.5	10	79
MnCl _{Cl}	2	100	0.08	0.3	0.2	2	2	94
VO _{bz}	2	100	0.07	0.06	0.04	17	13	70
VO _{Cl}	2	100	0.02	0.03	0.05	15	15	68

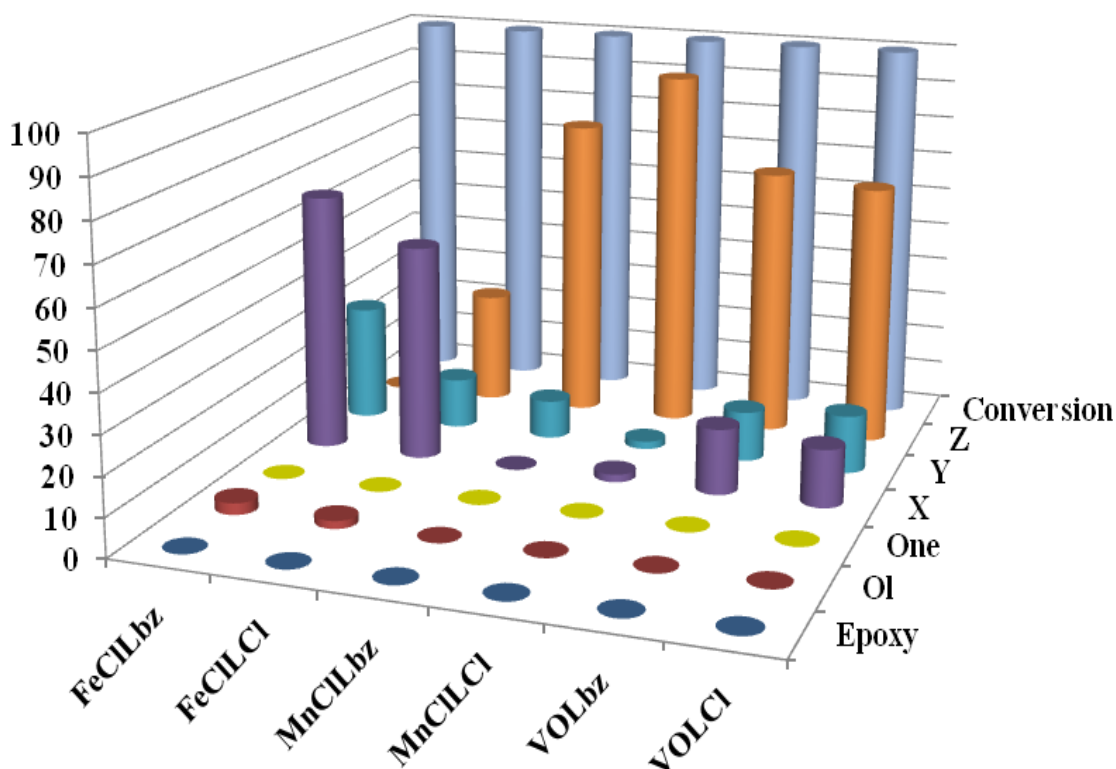


Figure V.11. Taux de conversion et sélectivités des produits d'oxydation électrocatalytique du cyclohexène par les complexes bases de Schiff

Pour une meilleure interprétation de nos résultats expérimentaux. Il est nécessaire de présenter au préalable le cycle électrocatalytique d'une réaction d'oxydation de cyclohexène, comme il est explicité par la figure **V.12** ci-dessous:

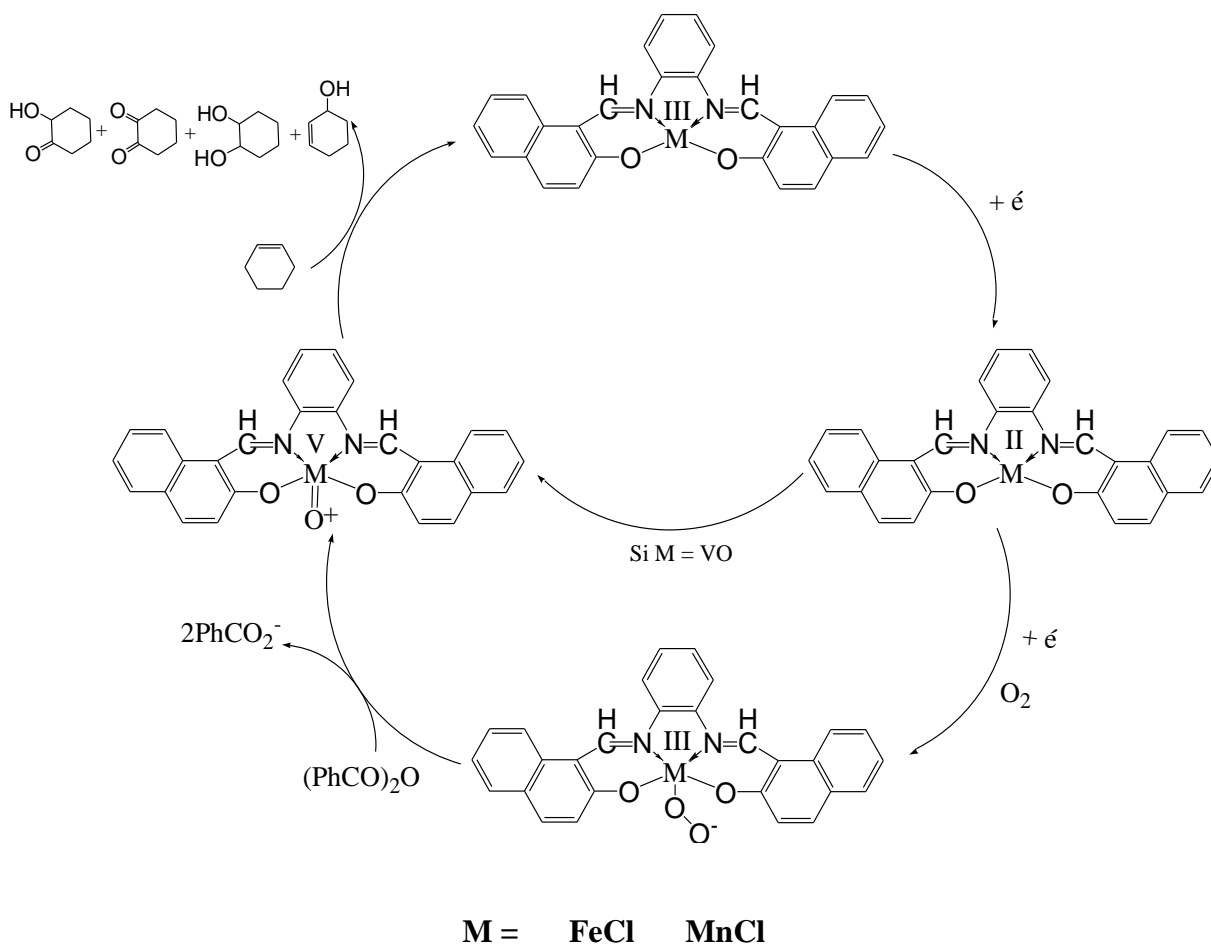


Figure **V.12**. Cycle électrocatalytique proposé du mécanisme d'oxydation du cyclohexène par les catalyseurs

V.6. Coefficients de diffusion - Relation de Levich

Afin de déterminer le caractère diffusionnel des complexes, nous avons effectué la mesure du paramètre cinétique **D**, le coefficient de diffusion, par voltamétrie linéaire hydrodynamique sur électrode à disque tournant (**RDE**) avec le diamètre de l'embout de l'électrode de travail de carbone vitreux de **3 mm**.

Dans la même cellule et dans les mêmes conditions opératoires que précédemment, nous avons étudié l'évolution des courbes courant cathodique en fonction du potentiel (**Ic =**

$f(E)$) à différentes vitesses de rotation allant de **400** à **4000** tr/mn, dans l'intervalle **-100** à **-500** mV/ECS pour la vitesse de balayage **10** mV/s.

Les figures **13A** et **13B** ci-dessous montrent l'évolution des courants limites pour des vitesses de rotation judicieusement bien choisies sous atmosphère d'azote et d'oxygène respectivement pour le complexe de fer à pont benzène **FeCIL_{bz}**.

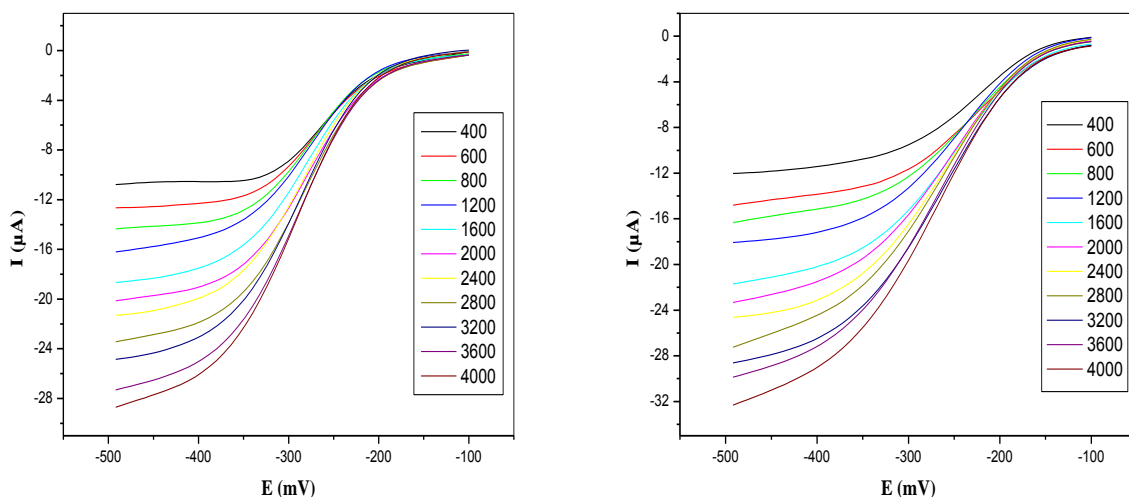


Figure V.13. Voltammogrammes de $FeCIL_{bz}$ ($10^{-3}M$) dans le $DMF + TBAP$ ($10^{-1}M$), (A) sous N_2 , (B) sous O_2 à différentes vitesses de rotation: 400, 4000 tr/min.

Le tableau **V.3** ci-après regroupe les valeurs des courants limites mesurées à différentes vitesses de rotation. La figure **V.14** exprime les droites de Levich : courants limites en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation, $I_{lim} = f(\omega)^{1/2}$. La droite relative aux voltammogrammes sous azote donne une droite passant par l'origine signifiant un système purement diffusionnel [22,23] et qu'il n'y a pas de complications chimiques.

L'expression de Levich est donnée par l'équation:

$$I_{lim} = 0.62 n F A C D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2}$$

A: surface active de l'électrode en cm^2

n: nombre d'électrons

F: constante de Faraday

ν : la viscosité cinématique en cm^2s^{-1}

C: concentration de l'espèce électroactive en $mol\ cm^{-3}$

D: le coefficient de diffusion en cm^2s^{-1}

ω : $2\pi f$ représente la vitesse de rotation en rd/s , f étant la fréquence en Hz ou s^{-1} .

avec: $A = 0.07 \text{ cm}^2$, $n = 1$ $F = 96500 \text{ C}$ $\nu = 0.85 \cdot 10^{-2} \text{ Stocks}$, $C = 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$

Le coefficient de diffusion **D** est proportionnel à la pente de la droite de la figure suivante $I_{\text{lim}} = f(\omega^{1/2})$: l'équation de la droite de Levich est donnée par $I_{\text{lim}} = Cte \omega^{1/2}$

Ou Cte est la pente de la droite:

$$Cte = 0.62 n F A C D^{2/3} \nu^{-1/6}$$

Tableau V.3. Valeurs des courants limites mesurées pour le complexe FeCIL_{bz}

$\omega^{1/2}$ (rad/s)	20	24.49	28.28	34.64	40	44.72	48.98	52.91	56.56	60	63.24
$I_{\text{lim}}/\text{N}_2$ (μA)	5.25	7.07	8.78	10.67	13.08	14.56	15.75	17.89	19.17	21.63	23.14
$I_{\text{lim}}/\text{O}_2$ (μA)	4.65	7.46	8.98	10.72	14.23	15.98	17.37	19.82	21.34	22.5	25.06

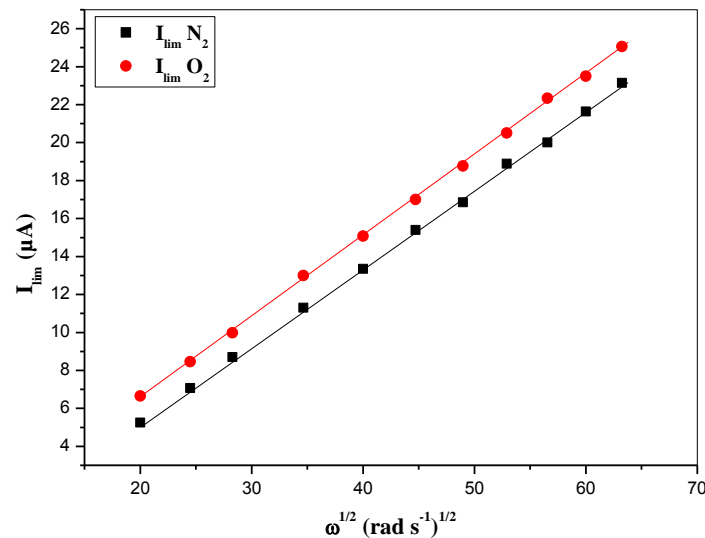


Figure V.14. Variation des courants limites en fonction de la vitesse de rotation sous (—) azote et sous (—) oxygène du complexe FeCIL_{bz}

Le tableau V.4 suivant résume les valeurs des coefficients de diffusion des complexes ML_{bz} et ML_{Cl} sous azote et sous oxygène.

Tableau V.4. Valeurs des coefficients de diffusion pour les complexes ML_{bz} et ML_{Cl} sous azote et sous oxygène.

Complexes	$FeCl_{bz}$	$FeCl_{Cl}$	$MnCl_{bz}$	$MnCl_{Cl}$	VOL_{bz}	VOL_{Cl}
D_{N_2} (cm^2/s)	$3.86.10^{-7}$	$9.51.10^{-7}$	$5.12.10^{-7}$	$5.03.10^{-6}$	$2.63.10^{-6}$	$2.01.10^{-6}$
D_{O_2} (cm^2/s)	$1.60.10^{-7}$	$1.17.10^{-7}$	$7.56.10^{-6}$	$8.05.10^{-6}$	/	/

Il est à mentionner que dans le cas des complexes d'oxovanadium, les coefficients de diffusion en présence du dioxygène n'étaient pas déterminés, car aucune exaltation des courants cathodiques n'a été observée, les coefficients de diffusion dans ce cas ne sont pas affectés par la présence du dioxygène.

V.7. Conclusion

L'étude catalytique a montré que les taux de conversion sont au maximum, **100 %** du cyclohexène est transformé par, les sélectivités des produits d'oxydation époxy et alcool sont relativement bons, par référence à la littérature, en particulier pour les catalyseurs de fer et de manganèse. La sélectivité est meilleure pour l'acétone, elle est de **60 %** pour tous les complexes. La **CPG** a indiqué qu'avec le VOL_{bz} , la sélectivité en époxyde est quasiment nulle.

Pour l'étude électrocatalytique, il est à relevé que les taux de conversion du substrat sont également de **100%**, et les produits d'oxydation majoritaires sont à ce stade inconnus, car ils ne sont pas ceux attendus. Une électrolyse exhaustive est nécessaire pour séparer et analyser les produits d'électrosynthèse. Les coefficients de diffusion sont déterminés sur électrode à disque tournant en présence de N_2 et de O_2 ils sont de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-7} conformément à la littérature.

Bibliographie

- [1] A. Ourari, M. Khelafi, D. Aggoun, G. Bouet, M.A. Khan, *Advances in Physical Chemistry* **10** (2011) 1155–1165
- [2] A. Ourari, K. Ouari, M. A. Khan, G. Bouet, *J. Coord. Chem.* **61** (2008) 3846–3859
- [3] F. Bedioui, E.D. Boysson, J. Devynck, K.J. Balkus, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, **87** (1991) 3831–3834
- [4] M.M. Taquikkhan, N. H. Khan, R. I. Kureshy, A. B. Boricha, Z. A. Shaikh, *Inorganica chimica Acta*, **170** (1990) 213–223
- [5] A. Ourari, M. Khelafi, D. Aggoun, A. Jutand, C. Amatore, *Electrochimica Acta* **75** (2012) 366–370
- [6] A.M. Fayed, S.A. Elsayed, A.M. El-Hendawy, M.R. Mostafa, *Spectrochimica Acta A*, **129** (2014) 293–302
- [7] G. Romanowski, M. Wera, *Polyhedron*, **50** (2013) 179–186
- [8] G. Grivani, V. Tahmasebi, A. Dehno Khalaji, K. Fejfarová, M. Dušek, *Polyhedron*, **51** (2013) 54–60
- [9] G. Grivani, S. Delkhosh, K. Fejfarová, M. Dušek, A. Dehno Khalaji, *Inorg. Chem. Com.* **27** (2013) 82–87
- [10] J. M. Mitchell, N. S. Finney, *J. Chem. Am. Soc.* **123** (2001) 862–869
- [11] P. E. Sinclair, R. A. Catlow, *J. Phys. Chem. B.* **103** (1999) 1084–1095
- [12] D. H. Wells, W. N. Delgass, K. T. Thomson, *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004) 2956–2962
- [13] A. Urakawa, T. Burgi, P. Skrabal, F. Bangerter, A. Baiker, *J. Phys. Chem.* **109** (2005) 2212–2221
- [14] S. Mohebbi, A. H. Sarvestani, *Transit. Metal. Chem.* **31** (2006) 749–752
- [15] J. Bernadou, B. Meunier, *Chem. Commun.* **20** (1998) 2167–2173
- [16] K. A. Lee, W. J. Nam, *J. Am. Chem. Soc.* **119** (1997) 1916–1922
- [17] S. Shaik, M. Filatov, D. Schrder, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **4** (1998) 193–199
- [18] L. Deng, E.N. Jacobsen, *J. Organic Chemistry*, **57** (1992) 4320–4323
- [19] E. Jacobsen, W. Zhang, M.L. Guler, *J. Amer. Chem. Soc.* **113** (1991) 6703–6704
- [20] S.E. Creager, S.A. Raybuk, R.W. Murray, *J. Amer. Chem. Soc.* **108** (1986) 4225–4227
- [21] S.F. Tan, P.H. Leung, W.C. Sin, *Transition Metal Chemistry*, **16** (1991) 542–545
- [22] C.P. Horwitz, Y. Ciringh, C. Liu, S. Park, *Inorg. Chem.* **32** (1993) 5951–5956
- [23] S.M. Golabi, J.B. Raoof, *Journal of Electrochemical Chemistry* **416** (1996) 75–82

**CONCLUSION GENERALE
ET PERSPECTIVES**

Les complexes de métaux de transition base de Schiff jouent un rôle important dans diverses réactions afin d'améliorer le rendement et la sélectivité du produit. La voie de synthèse commode et la stabilité thermique des ligands bases de Schiff ont grandement contribué à leurs applications possibles dans la catalyse en tant que complexes métalliques. L'activité catalytique de ces complexes métalliques a montré des variations importantes compte tenu de leurs structures et géométries. Les complexes issues de ligands base Schiff renfermant des groupes hydroxyles, substitués ou non substitués, ont montré une forte activité dans l'époxydation d'oléfines.

Dans cette étude, nous avons concentré notre effort sur la synthèse de dix complexes de Fe, Mn, VO, Zn et Cd à partir de deux bases de Schiff tétradentates symétriques, l'une renfermant un pont benzène, l'autre un pont dichlorobenzène. Les rendements molaires des ligands et des complexes sont excellents, ils avoisinent les 80% avec un indice de pureté très élevé. Les résultats des analyses élémentaires sont en bon accord avec la composition des complexes proposés par le fait que le rapport molaire de la base de Schiff/métal est de 1:1, ce qui signifie que tous les complexes synthétisés sont mononucléaires.

L'analyse spectroscopique, notamment les cartes RMN bidimensionnelle telles que la COSY, ROESY, HSQC et la HMBC du complexe du Zn(II), a confirmé la composition et la structure des autres nouveaux composés obtenus. La diffraction RX sur trois monocristaux a suggéré un environnement pyramidal pour le vanadium V(IV), alors que celui du Zn(II) est plan carré. Le ligand cristallise dans le système monoclinique, il est associé à une molécule de solvant de cristallisation, le DMSO.

Le comportement rédox des complexes métaux de transition-base de Schiff exploré par voltamétrie cyclique, basé sur le centre métallique, indique que le processus d'oxydation et de réduction des sites actifs est mono-électronique. Les systèmes rédox étudiés montrent une excellente réversibilité des transferts de charge, par comparaison à celui du standard ferrocène, pour la plus part des complexes sauf ceux de zinc et de cadmium, aucun couple rédox n'est observé dans cette plage de potentiel en raison de la saturation de la sous-couche d à 10 électrons.

La catalyse d'oxydation du cyclohexène par voie chimique en présence de O₂ a montré que les taux de conversion du substrat sont de 100 %, les sélectivités des produits d'oxydation attendus sont respectivement de l'ordre de 23 et 16 % pour l'époxyde et l'alcool en utilisant les complexes de fer de manganèse. Dans le cas de l'acétone la sélectivité atteint

les 60 % quelque soit le complexe. Notons que, dans le cas du complexe VOL_{bz}, la sélectivité en époxyde est quasiment nulle.

Par voix électrochimique, cette étude a montré que les taux de conversion du substrat sont également de 100%, par contre les produits d'oxydation majoritaires ne sont pas ceux attendus, il s'agit de trois composés à temps de rétention supérieurs à 13 mn, une CPG couplée à la spectrométrie de masse nous serait très utile quant à la détermination de leurs structures.

Comme perspectives à ce travail :

Nous proposons d'étudier des complexes dans d'autres solvants tel que l'acétonitrile commode à l'oxydation d'hydrocarbures en milieu liquide, malgré la faible solubilité de certains catalyseurs dans ce solvant; ceci entrainera la diminution de leur concentration. L'eau peut se comporter également comme solvant, son utilisation ouvrira une perspective plutôt prometteuse et devrait être davantage explorée.

Il est intéressant de procéder à la synthèse de complexes avec des ponts linéaires, leur malléabilité nous semble appropriée à être mieux attaquée par O₂ comme il a été reporté par la littérature.

Ces complexes méritent une plus grande attention à l'avenir. Nos œuvres sont les progrès vers le développement d'un catalyseur hétérogène efficace pour époxydation d'oléfines, vers l'amélioration de la sélectivité de la réaction, vers la préparation de capteurs électrochimiques pour l'analyse de la pollution, tests biologiques pour les promouvoir comme antibiotiques, anti fongiques, préparer des complexes, éventuellement polynucléaires à base de terres rares pour des applications en fluorescence et phosphorescence.

Enfin, le champ d'application des complexes bases de Schiff représente une approche prometteuse, multidisciplinaire et interdisciplinaire qui devrait conduire à des développements et vers une meilleure compréhension de la chimie impliquée et la promotion de fructueuses applications en synthèse organique avec intérêt industriel, pouvant catalyser efficacement ou de promouvoir la fonctionnalisation des alcanes sous conditions légère ou modérée.

ABSTRACT

Transition metal complexes of symmetrical tetradentate Schiff bases were synthesized and characterized by spectral methods such as IR, UV-Vis, ^1H and ^{13}C NMR, Dept, Cosy, Roesy, HMBC, HSQC, MS, Microanalysis and Electrochemical technique. Two series of new symmetrical tetradentate Schiff base complexes of Fe, Mn, VO, Zn and Cd were prepared and studied by cyclic voltammetry in order to confirm the presence of the metal with the recording of their electrochemical characteristics. The complexes are exploited in the catalytic and electrocatalytic oxidation of cyclohexene in the presence of molecular oxygen. Three new single crystals were grown and a characterized by x-ray crystallographic technique.

Key words: Schiff bases, complexes, Spectroscopie, Single crystals, Crystallographie, Cyclic voltammetry, Catalytic oxydation, Cyclohexene.

RESUME

Des complexes de métaux de transition bases de Schiff tétradentates symétriques ont été synthétisés et caractérisés par les méthodes spectrales telles que l'IR, l'UV-Vis, ^1H and ^{13}C NMR, Dept, Cosy, Roesy, HMBC, HSQC, la SM, l'analyse élémentaire et la technique électrochimique. Deux séries de nouveaux complexes tétradentate symétrique de Fe, Mn, VO, Zn et Cd ont été synthétisés et étudiés par voltamétrie cyclique pour confirmer la présence du métal par enregistrement de leurs caractéristiques électrochimique. Les complexes sont exploités dans la réaction de catalyse et d'électrocatalyse d'oxydation du cyclohexène en présence de l'oxygène moléculaire. Trois nouveaux monocristaux ont été crûs et caractérisés par cristalloraphie RX.

Mots clés: Bases de Schiff, Complexes, spectroscopie, monocristal, Cristallographie, Voltamétrie cyclique, oxydation catalytique, cyclohexène.

ملخص

معدقات المعادن الإنتقالية ذات قواعد SCHIFF متناظرة تم تحضيرها ووصفها بطرق التحليل الطيفية مثل SM, ^1H and ^{13}C NMR, Dept, Cosy, Roesy, HMBC, HSQC, UV-VIS, IR الكهروكيميائية. حصل على هذه المعقدات عن طريق تكثيف المركبات diaminobenzène و 1-2-diamino-4,5- dichlorobenzène مع 2-hydroxynaphtaldehyde. وبهذه الطريقة حضرنا قواعد SCHIFF $\text{H}_2\text{L}_{\text{bz}}$ انطلاقا من هذه القاعدة توصلنا إلى مجموعة من المعقدات بالمعادن التالية: VO, Zn(II), Fe(II), Mn(III) ودرست عن طريق الفولتمتري الحلقية لتبيين خواصهم الكهروكيميائية واثبات وجود المعدن في الجزيئ وذلك لاستعمال المعقدات كوسيط في أكسدة cyclohexène تحت الأوكسجين الجزيئ. وأخيرا تجدر الإشارة الى ان بلورات منفردة قد اعدت ودرست عن طريق علم البلورات.

كلمات مفتاحية: قواعد SCHIFF, معدقات المعادن الإنتقالية, علم البلورات, الفولتمتري الحلقية, أكسدة cyclohexène