

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Ferhat ABBAS Sétif-1
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés

MEMOIRE DE MASTER

DOMAINE : Sciences et Techniques
FILIERE : Génie des Procédés
Option : Génie des procédés pharmaceutiques

Thème:

**Electrochimie des Complexes de Zinc, de Manganèse et de Fer-
Base de Schiff. Synthèse et Caractérisation Spectroscopique**

Présenté par :

Nassima KHIRAT

Encadré par :

Kamel OUARI

Date de soutenance : 21/06/2014

Devant le Jury:

Présidente :	Milad BAITICHE	Professeur	U. Sétif-1
Encadreur :	Kamel OUARI	Maître de Conférences	U. Sétif-1
Co-Encadreur :	Sabrina BENDIA	Doctorante	U. Sétif-1
Examineur :	Ferhat DJERBOUA	Maître de Conférences	U. Sétif-1

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire d'Électrochimie, d'Ingénierie Moléculaire et de Catalyse Rédox (LEIMCR), Département de Génie des Procédés, Faculté de Technologie de l'Université Ferhat ABBAS Sétif-1.

Tout d'abord, Je tiens à remercier infiniment Mr. Kamel OUARI pour sa présence, sa patience, sa disponibilité, et pour m'avoir accompagné avec une grande attention tout au long de ce travail, merci pour les nombreuses discussions scientifiques.

Je tiens à remercier les membres de mon jury, de m'avoir fait l'honneur de juger ce travail.

J'exprime toute ma gratitude à mesdemoiselles Sabrina BENDIA et Moufida MERZOUGUI, de m'avoir tant aidée pour l'accomplissement de mon travail et d'avoir répondu à toutes mes questions, merci de m'avoir poussée à toujours donner le meilleur de moi-même.

Et je remercie vivement ma sœur Hassiba qui à été présente dans tous les moments difficiles.

Merci à tous

Dédicaces

A mes chers parents

A mes chers frères

A mes chères sœurs

A tous mes amis et proches

A tous mes collègues de la promotion

2013/2014

Sommaire

Sommaire

Sommaire

INTRODUCTION.....	1
-------------------	---

Chapitre I: Généralités sur les bases de Schiff

I.1.Introduction.....	2
I.1.1.Définition.....	2
I.1.2.Synthèse des bases de Schiff	2
I.2.Base de Schiff tétradentate	3
I.2.1.Bases de Schiff tétradentates NNOO.....	4
I.2.2.Bases de Schiff tétradentates NNNN.....	5
I.2.3.Bases de Schiff tétradentates NNSS.....	6
I.2.4.Bases de Schiff tétradentates NNOS	7
I.3. Les complexes bases de Schiff	7
I.3.1. Les complexes bases de Schiff à pont linéaire	7
I.3.1.1. Les complexes bases de Schiff symétriques.....	8
I.3.1.1.1. Complexes de fer.....	8
I.3.1.1.2. Complexes de zinc.....	9
I.3.1.1.3. Complexes de manganèse	9
I.3.1.2 Les complexes bases de Schiff non symétriques	10
I.3.1.2.1. Complexes de fer.....	10
I.3.1.2.2. Complexes de zinc.....	11
I.3.1.2.2. Complexes de manganèse	12

I.3.2. Complexes bases de Schiff à pont aromatique	13
I.3.2.1. Complexes bases de Schiff symétriques	13
I.3.2.1.1. Complexes de fer.....	13
I.3.2.1.2. Complexes de zinc.....	13
I.3.2.1.3. Complexes de manganèse	14
I.3.2.2. Complexes bases de Schiff à pont aromatique non symétrique	15
I.3.2.2.1. Complexes de fer.....	15
I.3.2.2.2. Complexes de zinc	16
I.3.2.2.3. Complexes de manganèse	17
I.4. Les complexes polynucléaires	19
I.4.1. Complexes binucléaires	19
I.4.2. Complexes polynucléaires	20
I.5. Applications des bases de Schiff	21
I.5.1. Application en catalyse.....	22
I.5.2. Applications en biologie.....	24
I.5.3. Applications en luminescence	26

Chapitre II Synthèse et caractérisation des complexes bases de Schiff

II .1. Synthèse du ligand base de Schiff et ses complexes	29
II.1.1. Synthèse du ligand N, N'-bis (2-hydroxy- naphthalidène)-1,2 Diaminobenzène (H ₂ L)	29
II.1.2 Synthèse des complexes	29
II.1.2.1.Complexe de zinc (ZnL)	29

II.1.2.2. Synthèse de complexe de fer (FeCIL).....	30
II.1.2.3. Synthèse de complexe de manganèse (MnCIL).....	31
II.2. Caractérisation et identification des structures.....	31
II.2.1. Conductivité	32
II.2.2. Microanalyse	32
II.2.3. Spectrométrie de masse SM.....	33
II.2.4. Spectroscopie d'adsorption UV-Vis.....	33
II.2.5. Spectroscopie infrarouge (IR)	35
II.2.6. Résonance magnétique nucléaire RMN ¹ H	38
II.2.7. Diffraction des Rayons X.....	40
II.2.7. 1. Enregistrement des intensités.....	41
II.2.7.2. Description de la structure	42
II.2.7.3. Réseau cristallin du complexe ZnL.....	44
II.2.7.4. Polyèdre de coordination.....	44

Chapitre III: Etude électrochimique des complexes bases de Schiff

III.1. Principe.....	46
III.2. Description des conditions opératoires	46
III.2.1. Dispositifs expérimentaux	46
III.2.2. Techniques opératoires	47
III.2.2.1. Solvant	47
III.2.2.2. L'électrolyte support	48
III.2.3. Conditions opératoires générales	48

III.2.4. Comportement électrochimique du DMF	49
III.2.4.1. Avant désaération.....	49
III.2.4.2. Après désaération	49
III.3. Comportement électrochimique du ligand H ₂ L	50
III.4. Comportements électrochimiques des complexes métal-base de Schiff	51
III.4.1. Complexe du fer FeCIL	51
III.4.1.1. Effet de la vitesse de balayage sur les potentiels des pics	52
III.4.1.2. Effet de la vitesse de balayage sur les intensités de courant	52
III.4.2. Complexe du manganèse MnCIL.....	53
III.4.2.1. Effet de la vitesse de balayage sur les potentiels des pics	54
III.4.2.2. Effet de la vitesse de balayage sur les intensités de courant	54
III.5. Etude électrochimiques des propriétés électrocatalytiques	54
III.5.1. Complexe FeCIL	56
III.5.1.1. Sous atmosphère d'azote et d'oxygène.....	56
III.5.1.2. En présence du 1-méthylimidazole.....	56
III.5.1.3. En présence de l'anhydride benzoïque	57
III.5.2. Complexe MnCIL	58
III.5.2.1. Sous atmosphère d'azote et d'oxygène.....	58
III.5.1.2. En présence du 1-méthylimidazole.....	59
III.5.2.3. En présence de l'anhydride benzoïque	59
CONCLUSION	61
References	62

Introduction

INTRODUCTION

La chimie des complexes a fait l'objet de plusieurs recherches dans la complexation par des ions métalliques de molécules organiques telles que les porphyrines, les phtalocyanines ou les bases de Schiff. Ces dernières, peuvent se présenter sous forme de différents types ayant des sites coordinats de nature variée et se définissent comme un ensemble de produits chimiques comportant un ou plusieurs groupements imines [1]. Ils sont largement utilisés en médecine pour le traitement de plusieurs maladies [2], en industrie dans la lutte contre la corrosion [3], ils peuvent aussi avoir une application dans le domaine du traitement des eaux à cause de leur grande capacité de complexation des métaux de transition notamment dans la récupération des métaux lourds dans les effluents nocifs industriels ou des éléments radioactifs dans les déchets nucléaires [4].

Les bases de Schiff, dérivés de la condensation des aldéhydes aromatiques et les amines aromatiques [5], forment des groupes de composés importants en chimie à cause des propriétés versatiles dans plusieurs domaines d'application. Nous citons leurs applications dans l'industrie pharmaceutique car elles montrent des activités pharmacologiques intéressantes [6].

Les bases de Schiff possèdent d'excellentes caractéristiques et similitudes structurales avec des substances biologiques, leur procédure de préparation est relativement simple car leur flexibilité synthétique permet la conception de propriétés structurales appropriées. Beaucoup de bases de Schiff biologiquement importantes ont été rapportées dans la littérature possédant des activités antibactériennes, antifongiques, antimicrobiennes, anti-convulsantes, anti-inflammatoires, anti-tumorales et activités catalytiques [7].

Ce travail sera présenté en trois chapitres, le premier est une étude bibliographique regroupant des généralités sur les bases de Schiff et les complexes de métaux de transition, le deuxième est consacré à la synthèse du ligand et complexes bases de Schiff ainsi que les principales techniques de caractérisation, une des structures a été cristallisée par évaporation lente du solvant, le monocristal préparé a fait l'objet d'une étude par DRX. Et enfin le troisième chapitre s'articule sur l'étude du comportement et des caractéristiques électrochimiques, du ligand et complexes synthétisés, dans un milieu organique, Cette étude est suivie par voltampérométrie cyclique en milieu inerte (N_2) puis en milieu aérobie (O_2) dans le but d'apprécier les courants catalytiques.

Chapitre I

Chapitre I

Généralités sur les bases de Schiff et leurs complexes métalliques

Chapitre I. Généralités sur les bases de Schiff

I.1. Introduction

Les ligands bases de Schiff et leurs complexes métalliques de transition représentent une classe importante dans la chimie de coordination. Ces composés ont toujours joué un rôle important dans différents domaines de la chimie. En effet, des efforts considérables ont été utilisés pour développer les méthodes de synthèse de ces composés.

Dans cette partie nous abordons un rappel bibliographique sur les principaux travaux et les études visant la synthèse des bases de Schiff à pont linéaire et à pont aromatique symétriques et non symétriques et leurs complexes avec les métaux de transition ainsi leurs applications.

I.1.1. Définition

Une base de Schiff est à l'origine le produit de la réaction entre un composé carbonyle et une amine primaire. Par extension, on appelle base de Schiff tout produit comportant une double liaison C=N issue de la réaction entre un azote nucléophile et un composé carbonyle [8]

Ces ligands sont en général des molécules organiques possédant des atomes donneurs d'électrons au sens de Lewis. Ces composés peuvent alors être classifiés comme monodentates, bidentates, tridentates, tétradentates et polydentates basés sur le nombre de sites de coordination du ligand et sont en général des polydentates disposant d'une ou plusieurs sphères de coordination pouvant loger un ou plusieurs cations métalliques. C'est ainsi qu'on peut dire qu'ils sont mono ou polynucléaires

Par ailleurs le type de base de Schiff qui nous s'intéressant plus particulièrement dans notre travail et celui du tétradentate.

I.1.2. Synthèse des bases de Schiff

La formation d'une base de Schiff est une réaction de condensation entre une amine et un carbonyle. Généralement les aldéhydes réagissent plus vite que les cétones dans ces réactions, puisque la base de Schiff résultante de l'aldéhyde présente moins de gênes stériques que ceux d'une cétone. De plus, la densité électronique sur l'atome de carbone du groupe carbonyle est plus forte dans le cas de la cétone que dans le cas de l'aldéhyde.

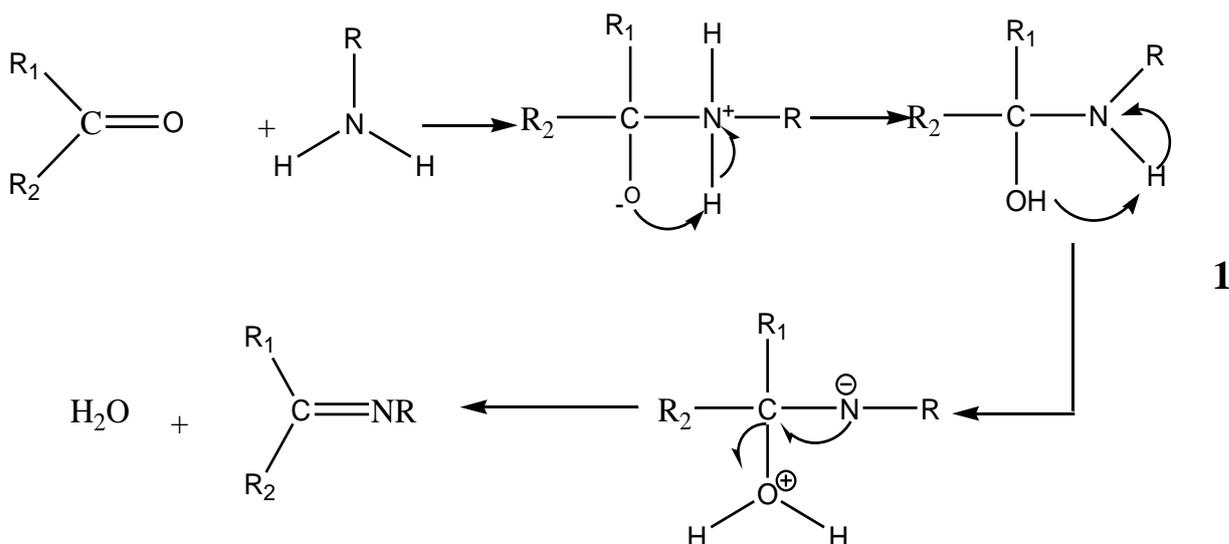
Il est à noter que beaucoup de facteurs peuvent affecter le cours de cette réaction de condensation, par exemple :

- le pH de solution
- l'effet stérique
- les effets électroniques.

Comme l'amine est basique, elle est rapidement protonée dans le milieu acide faisant en sorte qu'elle ne peut plus fonctionner comme agent nucléophile et par conséquent la réaction ne peut pas avoir lieu. En outre, dans un milieu fortement basique, la réaction est empêchée à cause de l'absence de protons dans le milieu réactionnel qui provoquent l'attaque de l'hydroxyle du carbinolamine conduisant à la formation de la base de Schiff et de l'eau.

La formation des bases de Schiff est alors séquencée par deux types de réactions, l'addition suivie par l'élimination.

Le produit obtenu suivant la séquence réactionnelle ci-dessous, renferme une fonction iminique :



I.2. Bases de Schiff tétradentates

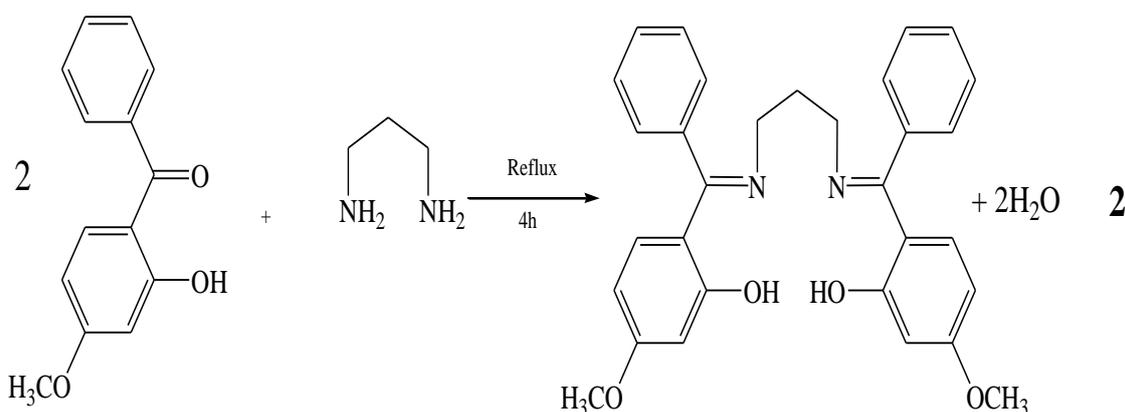
Les bases de Schiff tétradentates sont les plus étudiées en vue de l'obtention des complexes car elles présentent une grande habilité à coordonner les ions métalliques. Les complexes ainsi formés s'avèrent être stabilisés par leur structures relatives. Un grand nombre de ces bases de Schiff dérive de l'acétophénone, du salicylaldéhyde ou autres composés apparentés. Les premières synthèses ont été faites par **Pfeiffer** et **Tsumaki** [9], il devient ainsi possible de proposer les catégories des bases de Schiff selon leurs sites de coordination, relater par la littérature : Les bases de Schiff de types NNOO, NNNN, NNSS, NNOS.

I.2.1. Bases de Schiff tétradentates NNOO

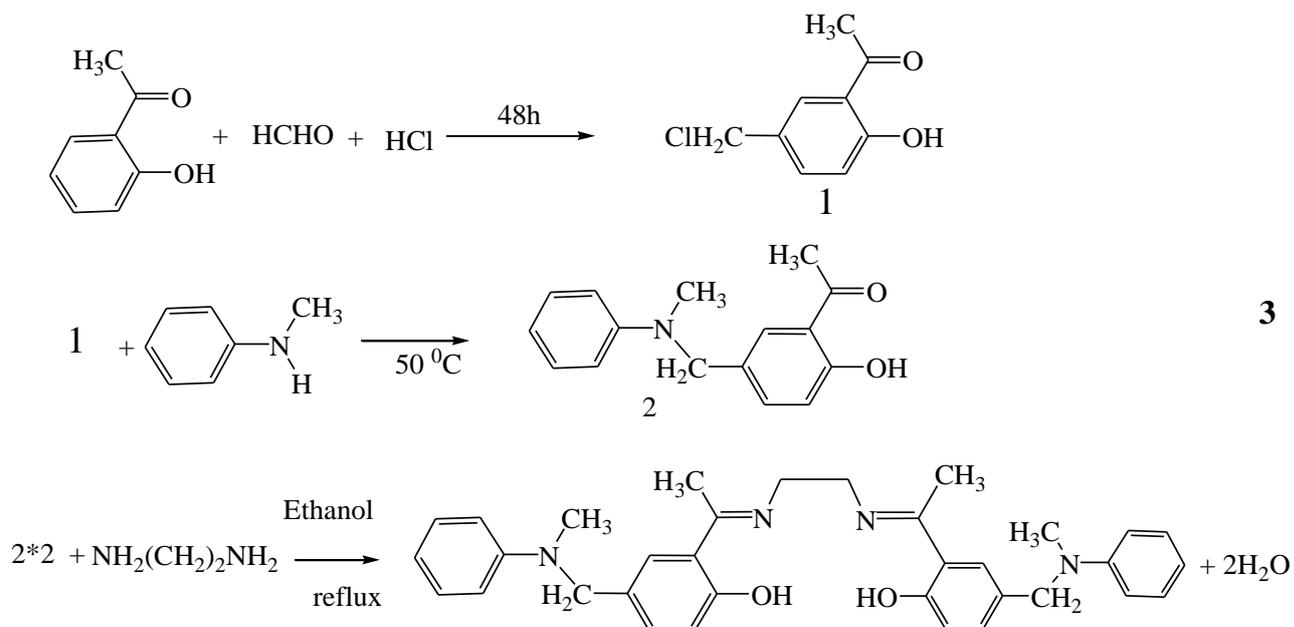
Les données analytiques et spectrales ont indiqué que ces ligands coordinent les ions métalliques centraux par ses atomes d'azote de deux imines et deux atomes d'oxygène phénoliques avec la stoechiométrie de 1:1 [10].

Les base de Schiff « NNOO », présentent une sphère composée de quatre dents [11] et qui sont les premières séries de base de Schiff, décrits par **Pffeifer** et coll [12]. Le développement de ce thème de recherche était tellement fertile qu'il ait généré une énorme masse de travaux de recherche.

En 2012 **Yadav** et coll [13] ont synthétisé par une réaction de condensation du 2-hydroxy-4-méthoxybenzophénone avec le diaminopropane avec un rendement de 65%. La réaction de la synthèse est illustrée dans le schéma suivant :

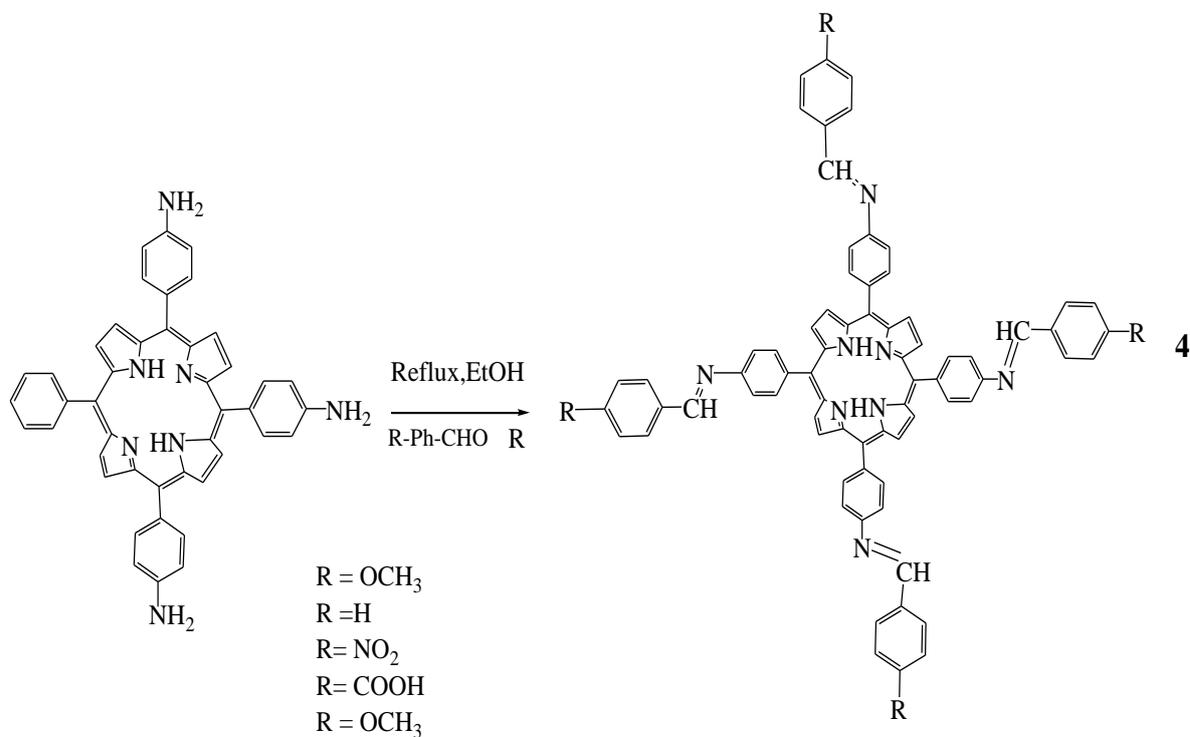


Un autre ligand base de Schiff tétradentate NNOO a été étudié par l'intermédiaire de la réaction entre un mélange d'acide chlorhydrique, de formaldéhyde et du 2-hydroxy acétophénone par **Ourari** et coll [14]. La réaction de synthèse est illustrée par le schéma I-3 suivant :



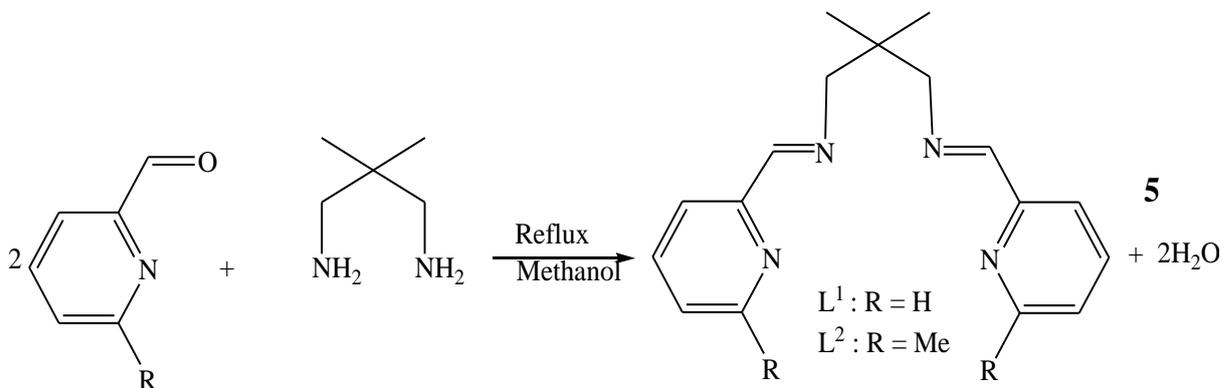
I.2.2. Bases de Schiff tétradentates NNNN

Wu et coll [15] ont préparé une série de ligands à partir du méso-tétra porphyrines par la condensation du méso-tétra porphyrine (p-aminophenyl) avec différents benzaldéhydes substitués.



Très récemment, **Panja** et coll [16] ont procédé à la synthèse d'un nouveau ligand base de Schiff de type NNNN par la réaction de condensation du 2-pyridine carboxaldehyde

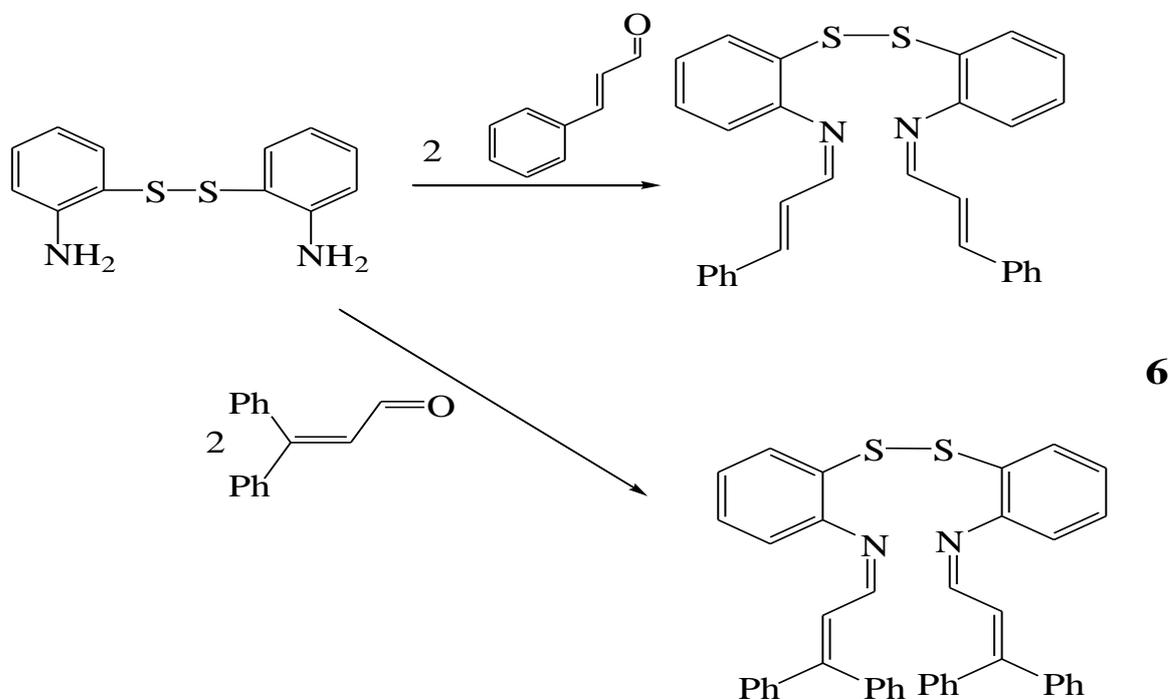
et de 2,2-diméthylpropane-1,3-diamine dans le rendement de 78% selon le schéma réactionnel suivant :



I.2.3. Bases de Schiff tétradentate NNSS

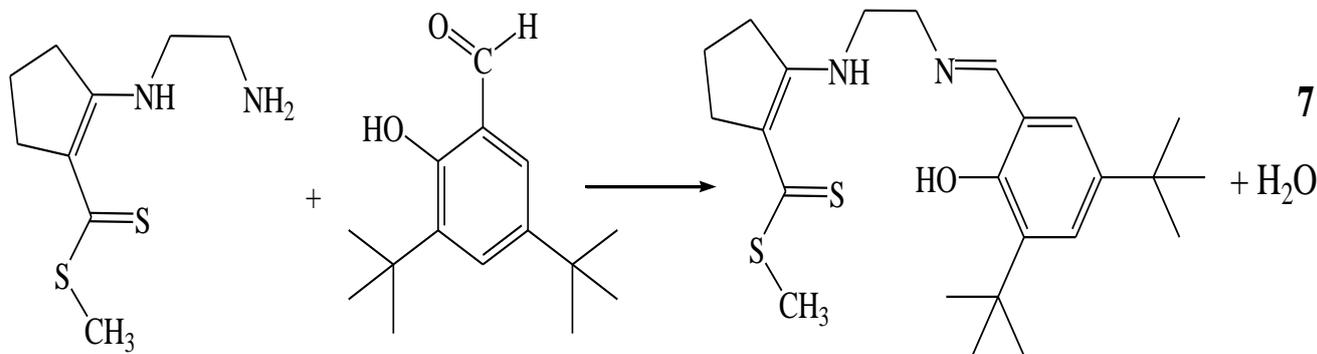
Dans ce type de ligands la coordination par rapport aux ions métalliques s'effectue par les atomes d'azote des deux imines et deux atomes de soufre des deux demi-unités.

Deux ligands L^1 et L^2 bases de Schiff tétradentates NNSS ont été étudiés par la condensation des aldéhydes correspondants avec le bis (2-aminophényl) disulfure dans le rapport du 2:1 M dans le méthanol avec un rendement de 90%, par **Amirnasr** et coll [17], selon la réaction suivante :



I.2.4. Bases de Schiff tétradentates NNOS

Un ligand base de Schiff de type NNOS a été préparé par la réaction de condensation du Methyl-2- (n (2'-aminoethane))- amino-1-cyclopentene dithiocarboxylate avec le 3.5 - di-tert-butyl-2-hydroxybenzaldehyde avec le rendement de 88%, par **Menati** et coll [18] selon la réaction suivante :



I.3. Les complexes bases de Schiff

Un complexe de coordination peut être défini comme une entité composée d'un ou plusieurs atomes métalliques constituant un cœur entouré d'un certain nombre de molécules ou d'ions appelés ligands. Cette entité peut être électriquement neutre, chargée positivement ou négativement; donc un ion métallique accepte une ou plusieurs paires d'électrons par les sites donneurs libres pour former une liaison de coordination [19].

Il est à rappeler que les complexes des métaux de transition issus des bases de Schiff tétradentates symétriques ou non symétriques peuvent renfermer soit :

- un pont linéaire
- un pont aromatique

I.3.1. Les complexes bases de Schiff à pont linéaire

La littérature a montré que la plupart des complexes base de Schiff de type Salen dont les ponts reliant les deux unités salicylaldehyde sont linéaires tel que l'éthylène. Beaucoup de travaux se sont articulés sur ce type de complexes car les applications sont d'actualités et diversifiées. Quelques exemples de cette classe de complexes s'avèrent important à relever, nous pouvons citer :

- Les complexes bases de Schiff symétriques
- Les complexes bases de Schiff non symétriques

I.3.1.1. Les complexes bases de Schiff symétriques

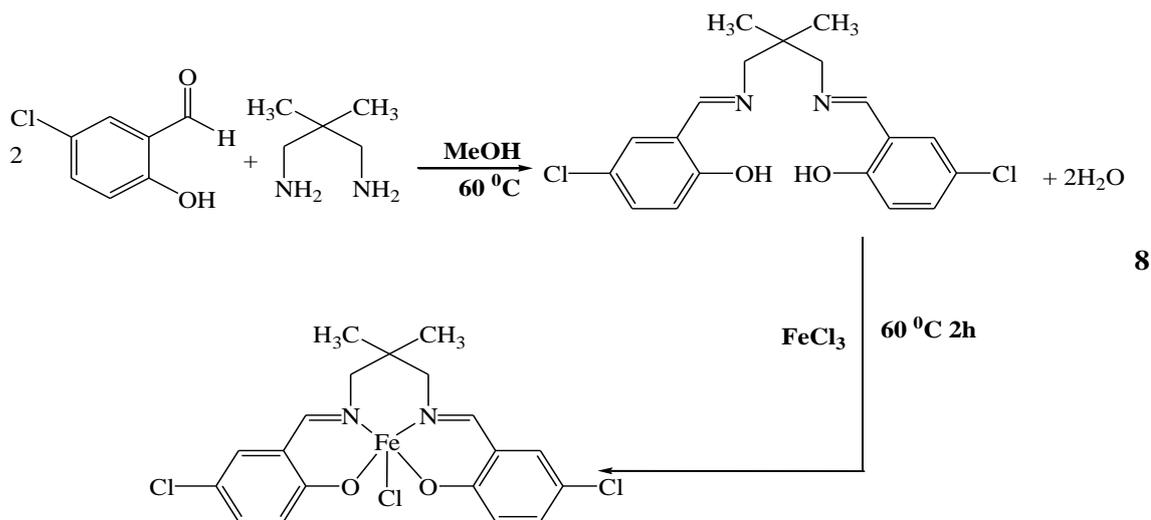
Ce sont les complexes bases de Schiff qui possèdent un plan de symétrie.

Dans cette classe des complexes on peut citer :

- Les complexes de fer
- Les complexes de zinc
- Les complexes de manganèse

I.3.1.1.1. Complexes de fer

Yahsi et coll [20] ont synthétisé un ligand base de Schiff (H_2L^1) par la réaction du 2,2-diméthyl-1,3-propanediamine avec le 5-chlorosalicylaldéhyde dans le méthanol à 60 °C. Le produit de la réaction est sous forme d'un précipité jaune. L'addition de $FeCl_3$ à ce dernier dans le méthanol donne un complexe de fer. Ces réactions se déroulent selon le schéma suivant :



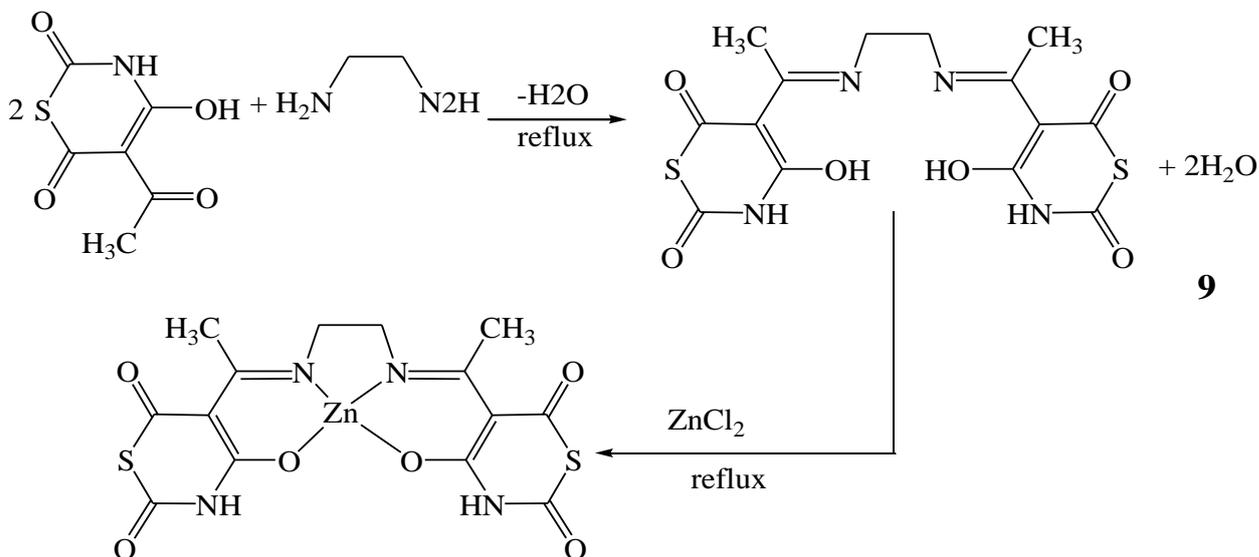
Adly et coll[21] ont étudié un autre complexe de fer symétrique FeL^2 selon la réaction 9. Les rendements sont illustrés dans le tableau

Tableau 1. Rendements des ligands symétriques et leurs complexes de fer

Composé	H_2L^1	FeL^1	H_2L^2	FeL^2
ρ (%)	60	75	72	80

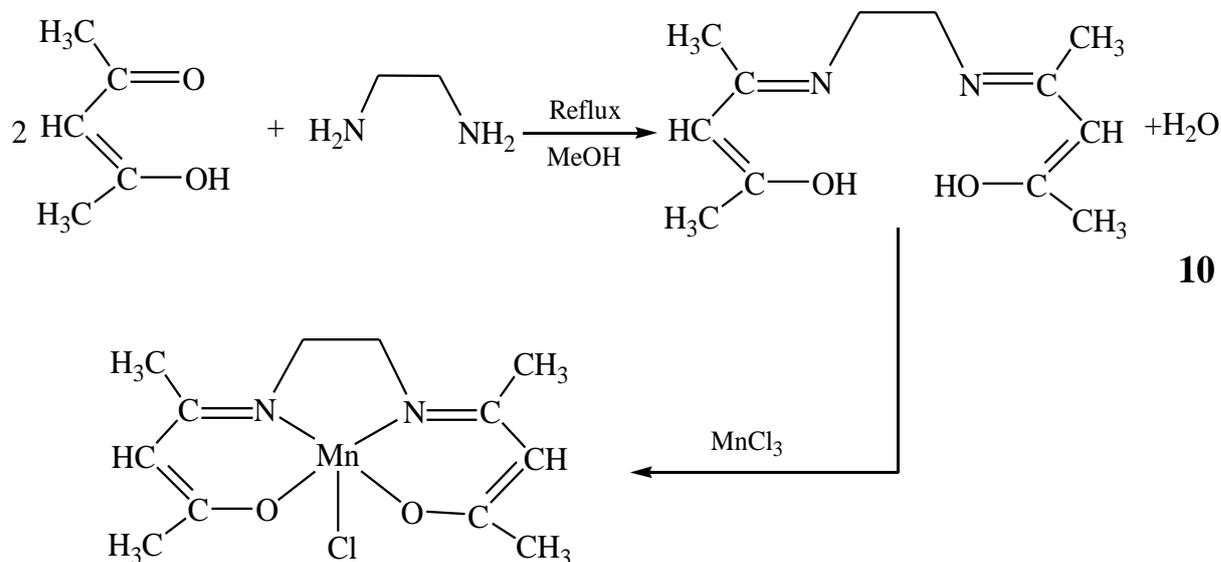
I.3.1.1.2. Complexes de zinc

Un nouveau complexe du zinc de (6-hydroxy-5-[N-(2-{[1-(6-hydroxy-2,4-dioxo-3,4-dihydro-2H-1,3-thiazin-5 yl) éthylidène] amino} éthyl)éthanimidoyl]- 2H-1,3-thiazine-2,4(3H)-dione) a été préparé à partir de 5-Acetyl-4-hydroxy-2H-1,3-thiazine-2,6(3H)-dione et ethylenediamine par **Adly** et coll[21].



I.3.1.1.3. Complexes de manganèse

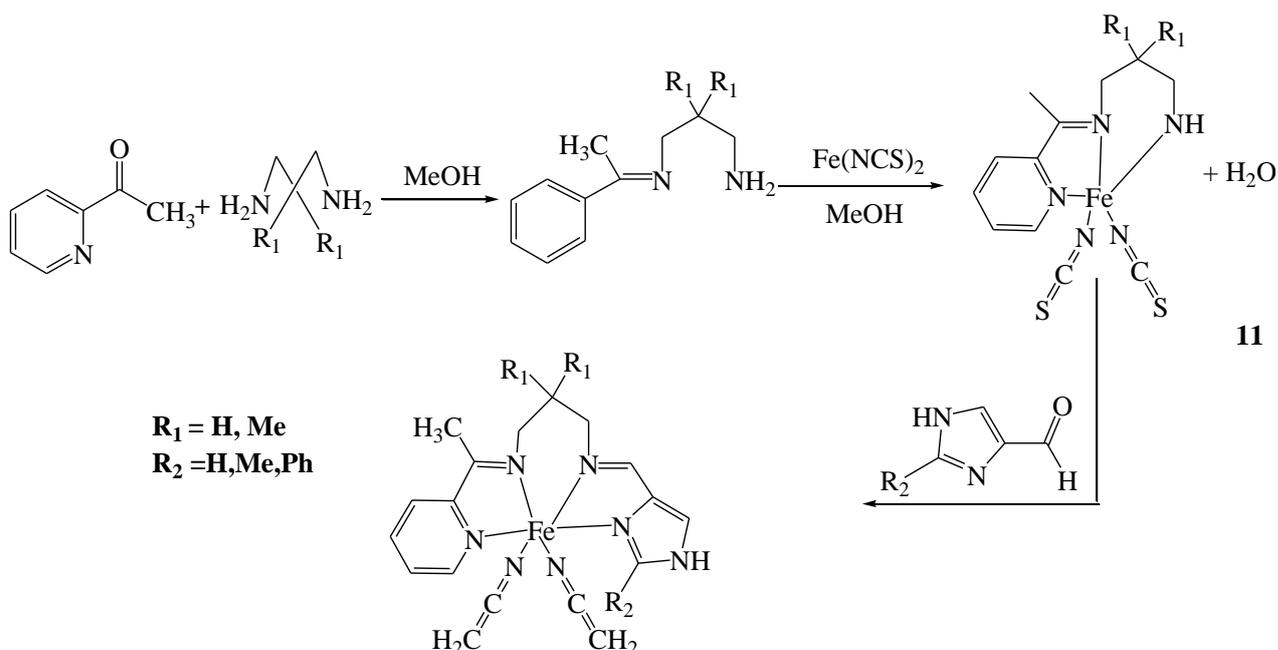
Emara et coll [22] ont procédé à la synthèse d'un complexe de manganèse base de Schiff par la réaction de l'acétylacétone avec l'éthylenediamine dans le méthanol. Ces réactions se déroulent selon le schéma ci-après. Les rendements de ces réactions sont de l'ordre de 78%.



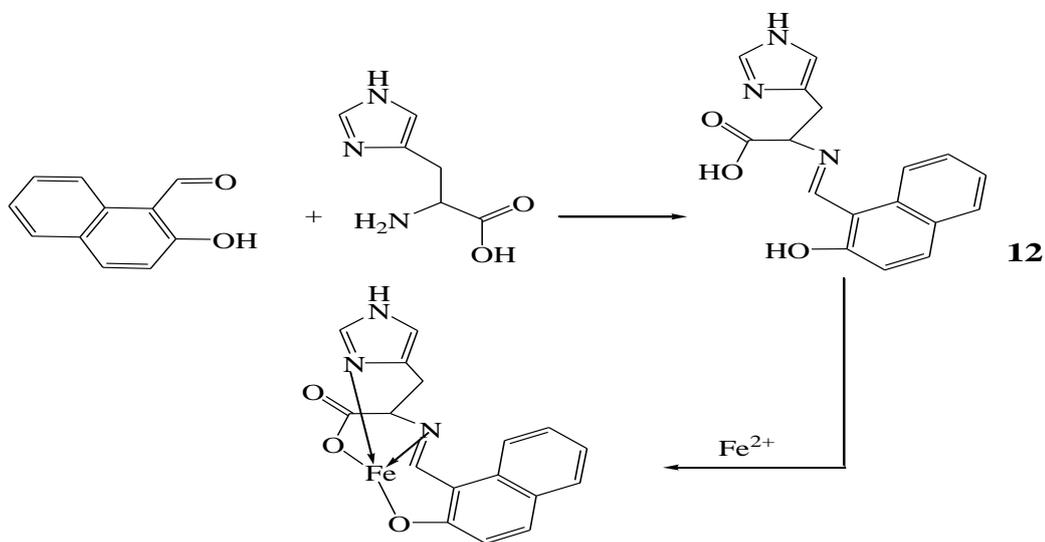
I.3.1.2. Les complexes bases de Schiff non symétriques

I.3.1.2.1. Complexes de fer

Des complexes bases de Schiff de fer non symétriques dérivés du 2-acétylpyridine et imidazole-4-carboxaldehyde et du 2,2-diméthyl-1,3-diaminopropane ont été rapportés par **Bréfuel** et coll [23] selon le schéma 11.

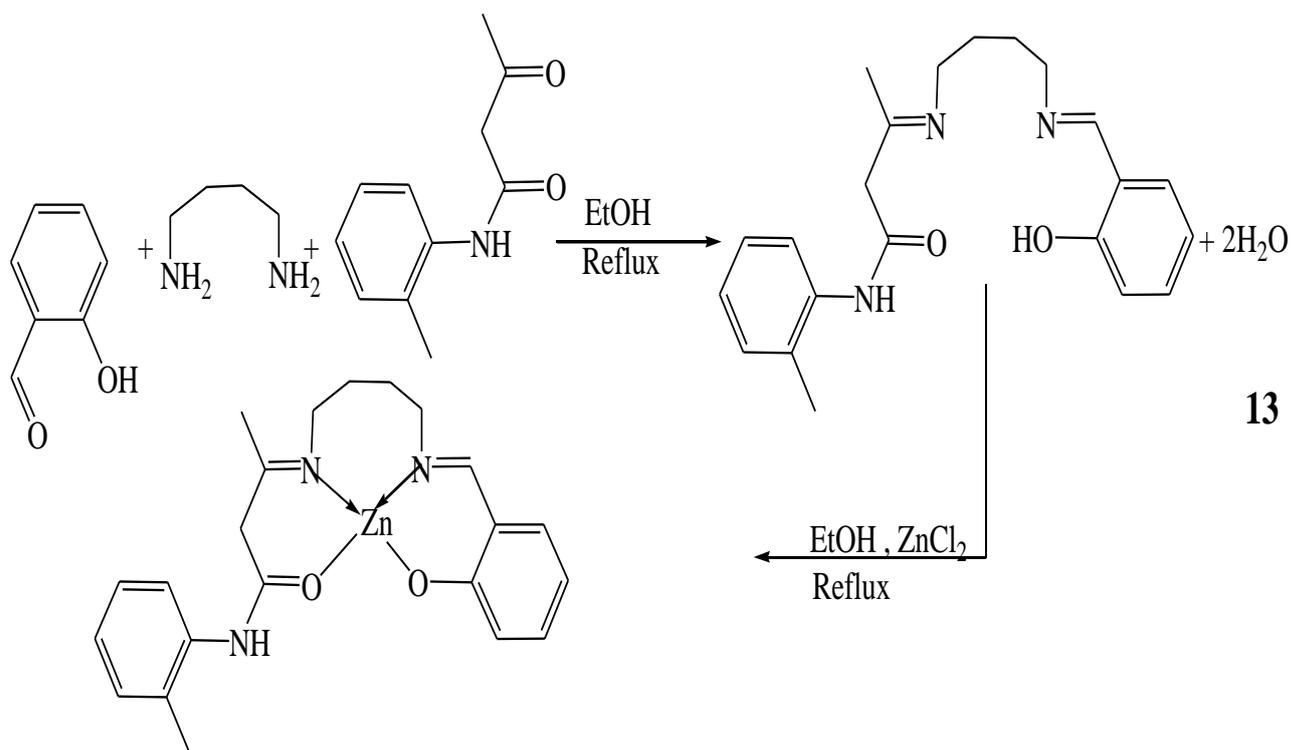


Une autre synthèse d'un complexe base de Schiff de fer non symétrique a été réalisée par **Abdel-Rahman** et coll [24] selon la réaction 12. Ces auteurs ont montré l'activité antibactérienne et antifongique du complexe.



I.3.1.2.2. Complexes de zinc

Des nouveaux travaux concernant la recherche d'un nouveau complexe de zinc non symétrique (ZnL^1) ont été effectués par **Sobha** et coll [25] par la réaction de 1,4-diaminobutane, 2-hydroxybenzaldehyde et de l'o-acetoacetotoluidide. Le schéma réactionnel est illustré dans la réaction suivante :



D'autres études de ce genre du complexe (ZnL^2) ont été réalisées par **Hasnain** et coll[26] comme il est montré dans la réaction 14.

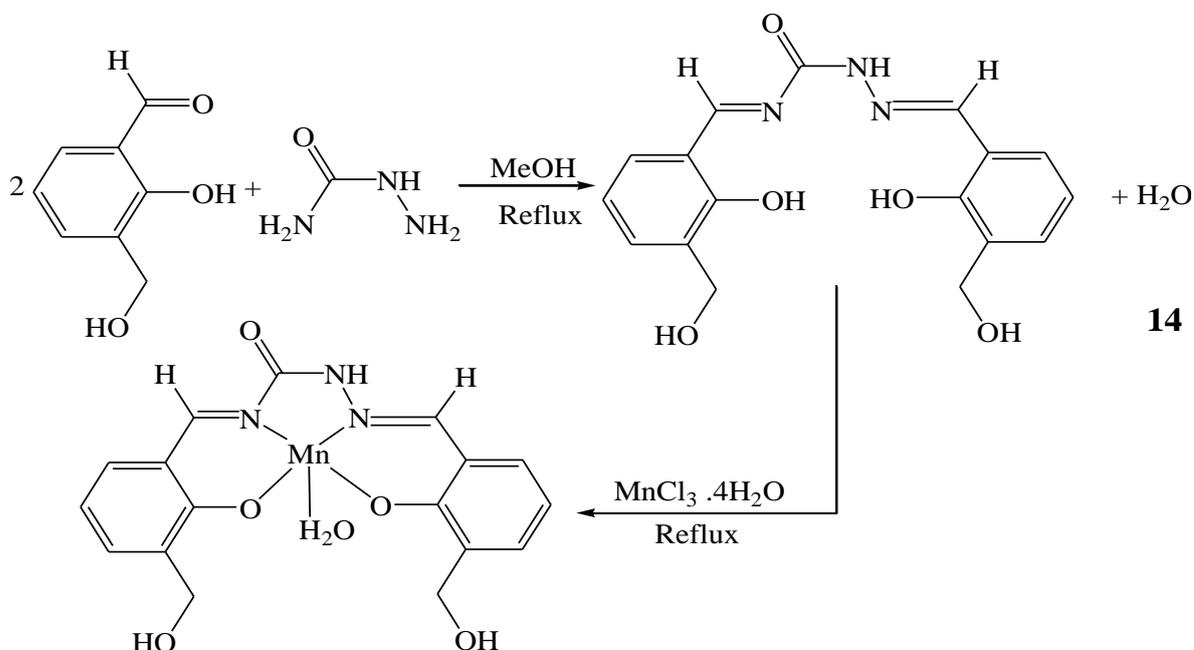
Le tableau ci-après représente les rendements des réactions de synthèses des complexes de zinc non symétriques.

Tableau 2. Rendements des synthèses des complexes de zinc non symétriques

Composé	H_2L^1	ZnL^1	H_2L^2	ZnL^2
ρ (%)	78	80	65	75

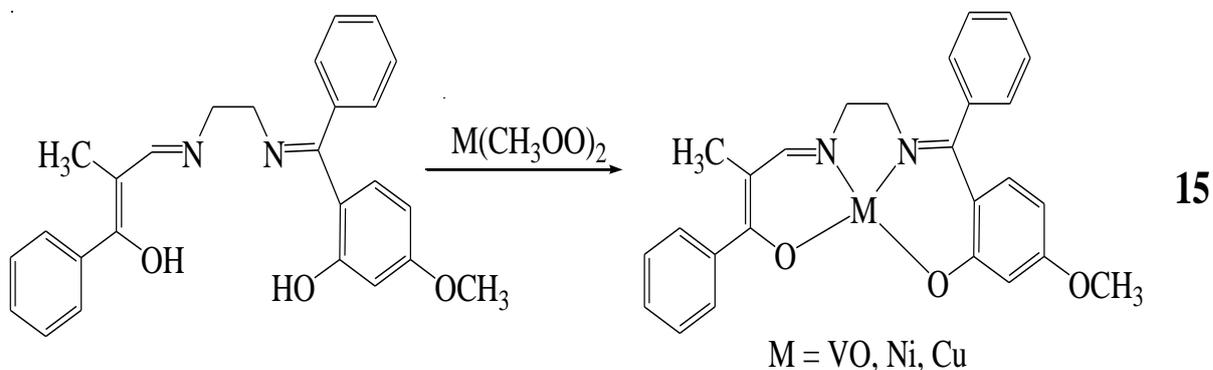
I.3.1.2.2. Complexes de manganèse

Hasnain et coll[26] ont synthétisé et caractérisé un complexe de Manganèse base Schiff non symétrique selon le schéma ci-après dans les rendements de 76% pour le ligand, de 70% pour le complexe.



D'autres travaux concernant la synthèse des complexes bases de Schiff non symétriques de Cu(II), Ni(II), et VO(II) ont été réalisés par **Osowole** [27].

Le ligand a été préparé par la condensation d'éthylènediamine, de 2-hydroxy-4-méthoxybenzophenone et de benzoylacétone. Ces complexes ont été préparés par l'addition de Ni(CH₃COO)₂·4H₂O, de Cu(CH₃COO)₂·H₂O ou VOSO₄·H₂O à une mmole du ligand dans le méthanol à la température ambiante.



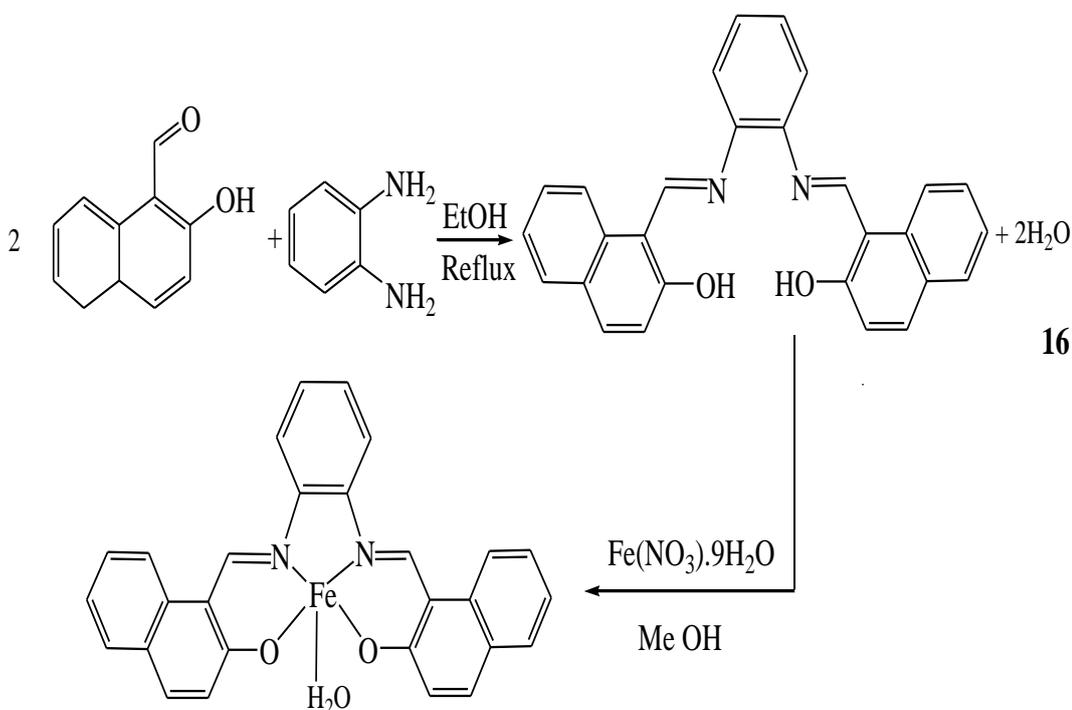
I.3.2. Complexes bases de Schiff à pont aromatique

Ce type de ligands ou complexes base de Schiff sont moins étudiés par rapport à leur homologue pont linéaire. Cependant, une certaine évolution dans l'étude de ce type de complexe a été notée pendant cette dernière décennie.

I.3.2.1. Complexes bases de Schiff symétriques

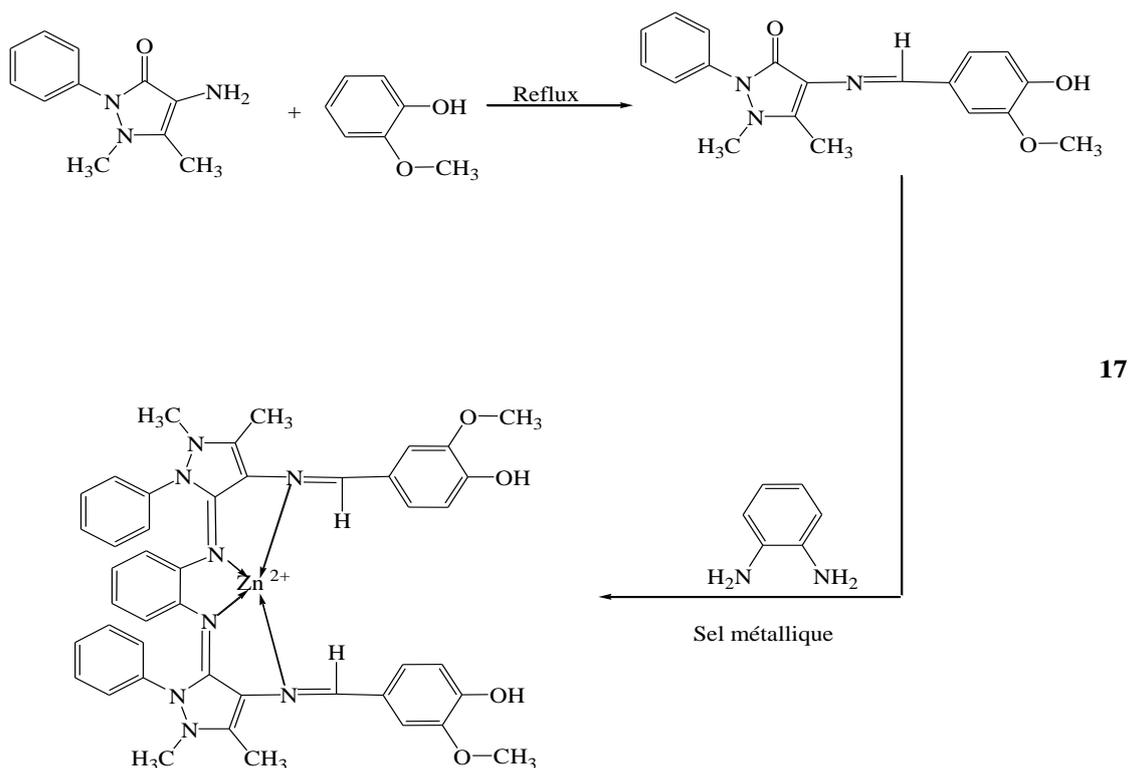
I.3.2.1.1. Complexes de fer

Un complexe de fer du ligand (N, N'-bis (1-naphthaldimine)-ophénylènediamine) a été préparé à partir de la condensation de 2-hydroxy-1-naphthaldehyde avec de l'o-phénylène-diamine dans un rapport molaire de 2:1 par **Taha** et coll [28] avec un rendement de 78%.



I.3.2.1.2. Complexes de zinc

Un complexe de zinc à pont aromatique symétrique a été préparé par **Prakash** et coll [29] par la réaction de 1-phenyl 2, 3-diméthyl-4-aminopyrazol-5-one, de vanilline et de 1-2 diaminobenzène selon le schéma réactionnel 17. Les rendements étaient de 72% pour le ligand et 60% pour le complexe.



Ainsi **Raman** et coll ont procédé à la préparation d'un complexe de zinc base de Schiff par la réaction de complexation du ligand selon la réaction 18

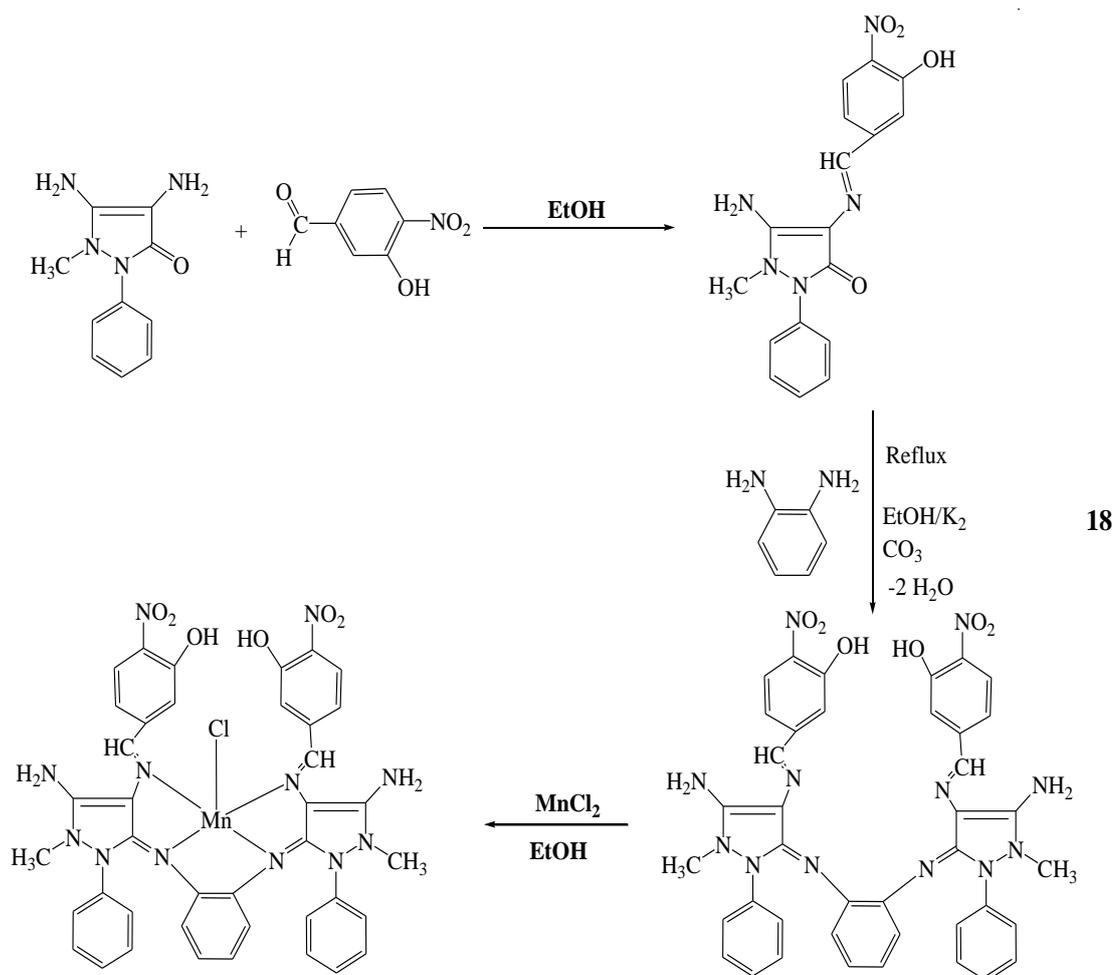
Les rendements de ces synthèses sont insérés dans le tableau suivant :

Tableau 3. Rendements des ligands symétriques et leurs complexes de zinc

Composé	H_2L^1	ZnL^1	H_2L^2	ZnL^2
ρ (%)	60	65	72	75

I.3.2.1.3. Complexes de manganèse

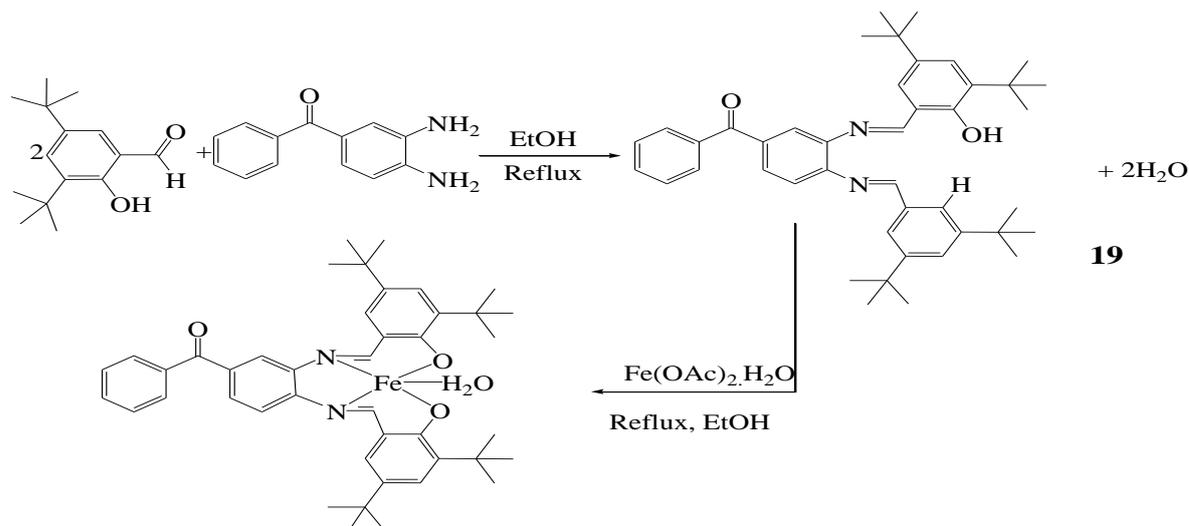
Une synthèse d'un complexe de manganèse base de Schiff a été réalisée par **Raman** et coll [30] par la réaction de condensation de 4-aminoantipyrines, et de 3 hydroxy-4-nitrobenzaldehyde. Les rendements des réactions de la synthèse du ligand et de complexation sont de l'ordre de 70%. La réaction globale est donnée dans le schéma suivant :



I.3.2.2. Complexes bases de Schiff à pont aromatique non symétriques

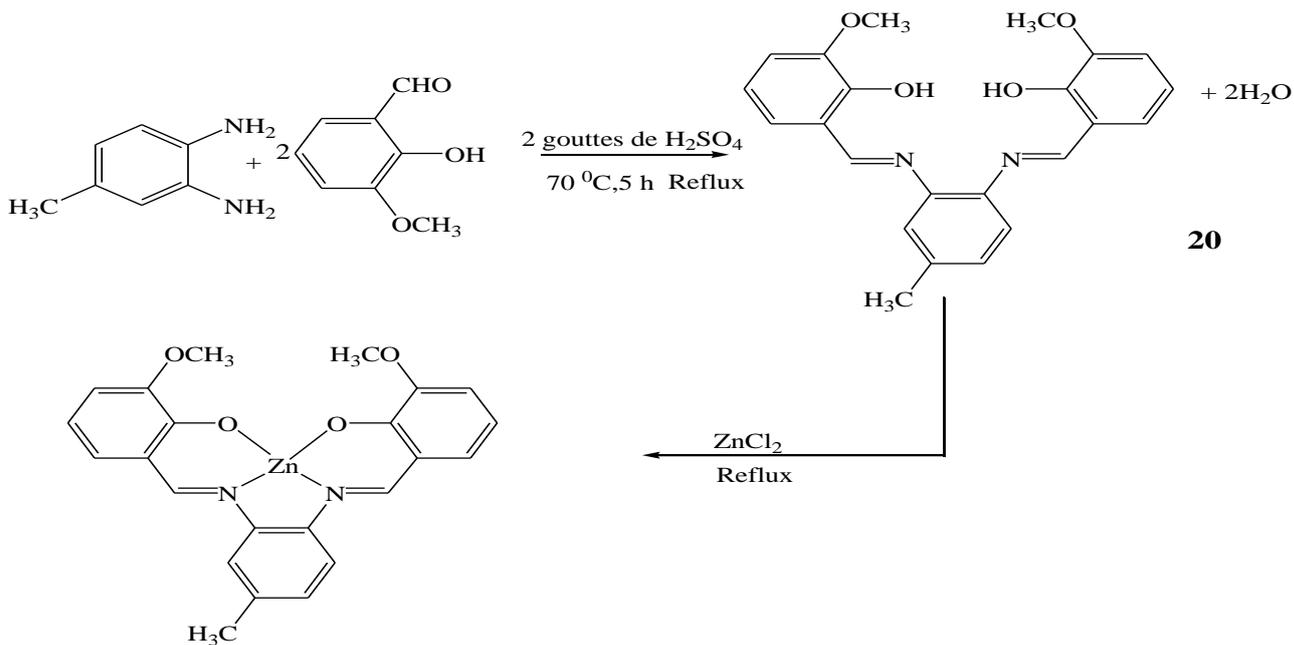
I.3.2.2.1. Complexes de fer

Tas et coll [31] ont synthétisé un nouveau complexe base de Schiff de fer par la réaction de condensation de 3,4 - diaminobenzophenone avec le salicylaldehyde 3,5-But 2-hydroxybenzaldehyde selon la réaction 19. Dans les rendements de 75% pour de ligand et de 70% pour le complexe.

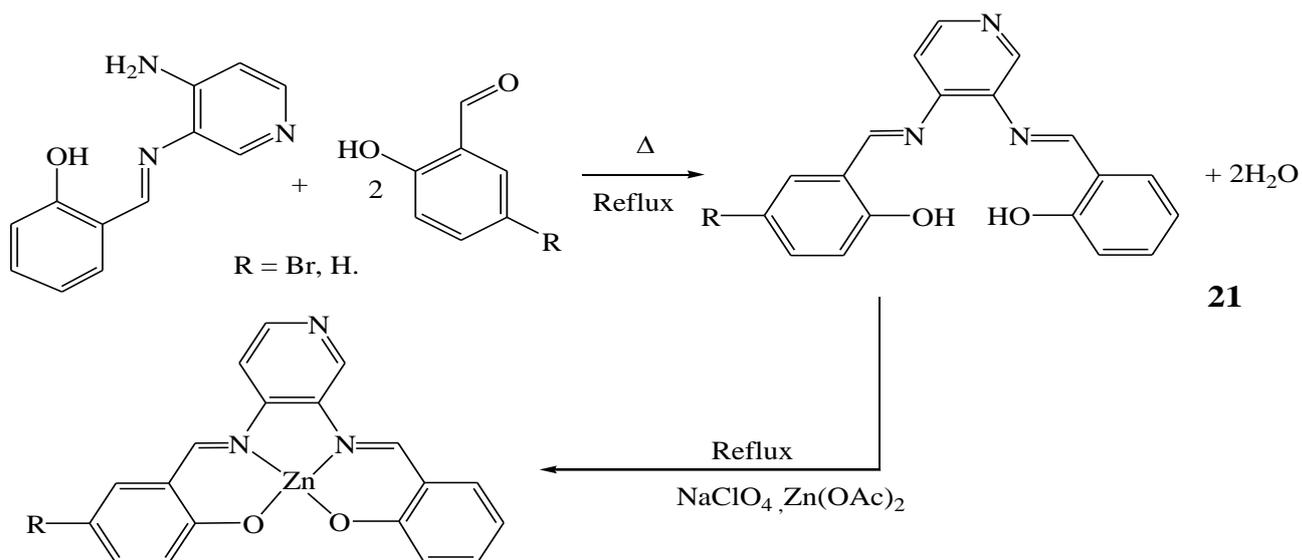


I.3.2.2.2. Complexes de zinc

Ebrahimi et coll [32] ont étudié un complexe base de Schiff de zinc à pont aromatique (ZnL^1) asymétrique par la réaction de condensation de 4-méthyl-1,2-phenylenediamine et de o-vanilline avec le rendement de 85%.



Ainsi d'autres complexes base de Schiff de zinc non symétriques (ZnL^2) ont été préparés par la réaction de condensation d'un dérivé de salicylaldehyde avec le 3-4 diaminopyridine dans l'éthanol, dans le rendement de 50%, par **Asadi** et coll [33]. La réaction de la synthèse a été réalisée selon le schéma suivant :



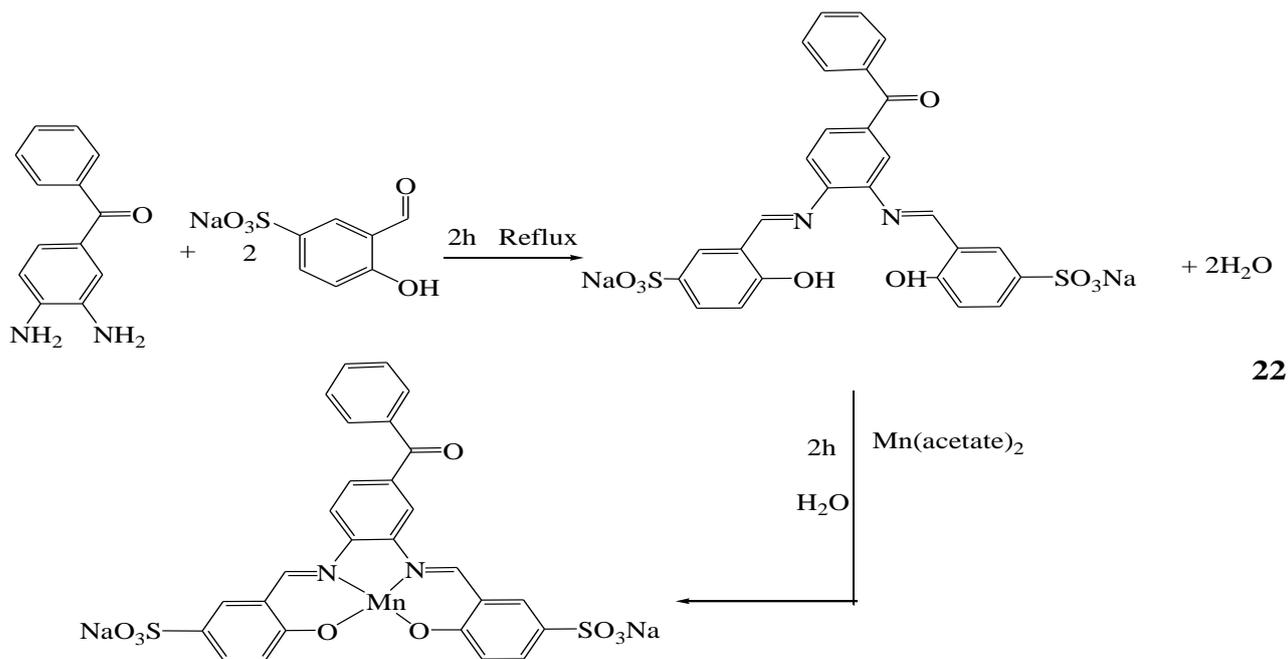
Le tableau suivant résume les rendements des synthèses de ces auteurs.

Tableau 4. Rendements des ligands symétriques et leurs complexes de zinc

Composé	H_2L^1	ZnL^1	H_2L^2	ZnL^2
ρ (%)	75	83	55	60

I.3.2.2.3. Complexes de manganèse

Asadi et coll [34] ont synthétisé un nouveau complexe base de Schiff hydrosoluble (MnL^1) de $\text{Na}_2 [\text{Mn} (\text{L}) (\text{H}_2\text{O})_n]$; par un nouveau ligand base de Schiff asymétrique de NNOO hydrosoluble qui est le N, N'-bis (5-sulfosalicylidene) - diaminobenzophenone 3.4 (5-SO₃-3,4-salbenzene). Ce ligand a été préparé par la réaction de 3,4-Diaminobenzophenone et salicylaldehyde-5-sulfonate de Sodium. La réaction de synthèse est illustrée dans le schéma suivant :



En 2013 **Sakthilatha** et coll [35] ont procédé à la préparation d'un complexe de manganèse base de Schiff (MnL^2) par la réaction de 2-hydroxyacetophenone et de 4-Chloro-2,6-diamino-pyrimidine dans l'éthanol selon le la réaction 23.

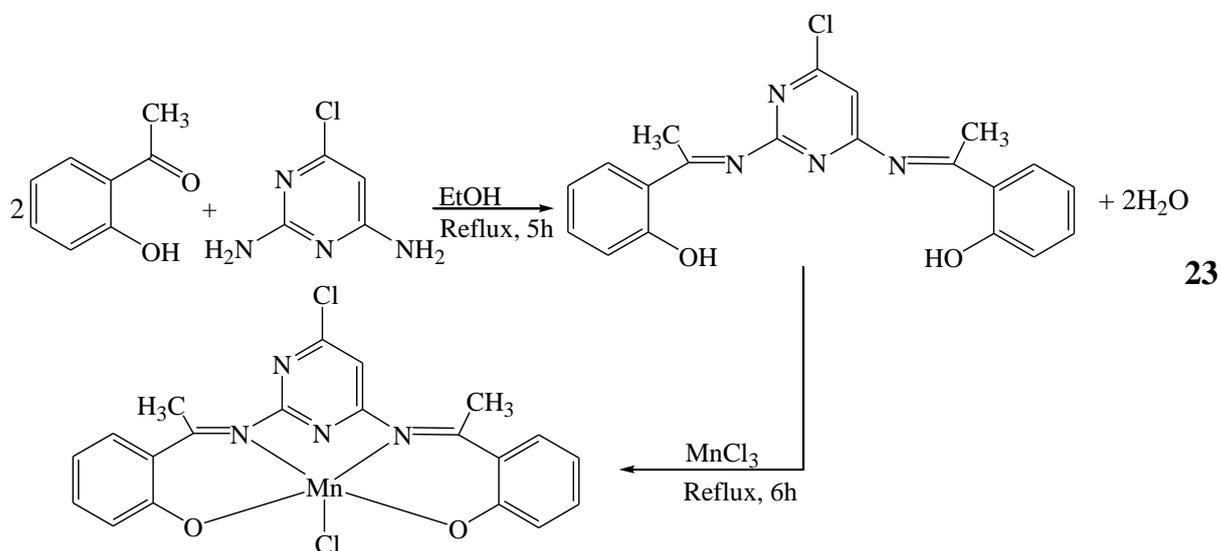


Tableau 5. Rendements des ligands symétriques et leurs complexes de manganèse.

Composé	H_2L^1	MnL^1	H_2L^2	MnL^2
ρ (%)	75	85	80	87

I.4. Les complexes polynucléaires

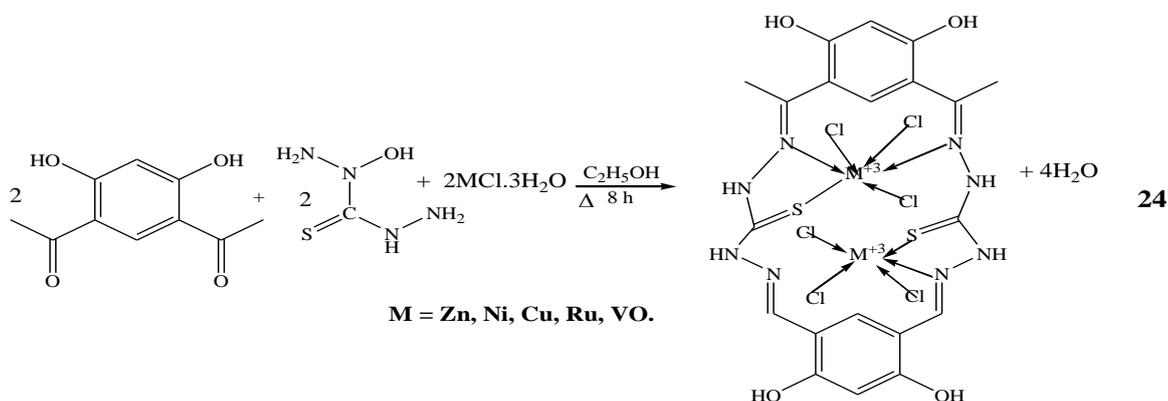
Les combinaisons complexes polynucléaires présentent un très grand intérêt dans la chimie de coordination d'aujourd'hui. Il y a des systèmes oligo-nucléaires, qui présentent des nucléarités différentes, ou des polymères de coordination mono-, bi- et tridimensionnels. Les combinaisons des complexes oligo-nucléaires avec des ions métalliques différents présentent des propriétés intéressantes (magnétiques, optiques ou électrochimiques) [36].

I.4.1. Complexes binucléaires

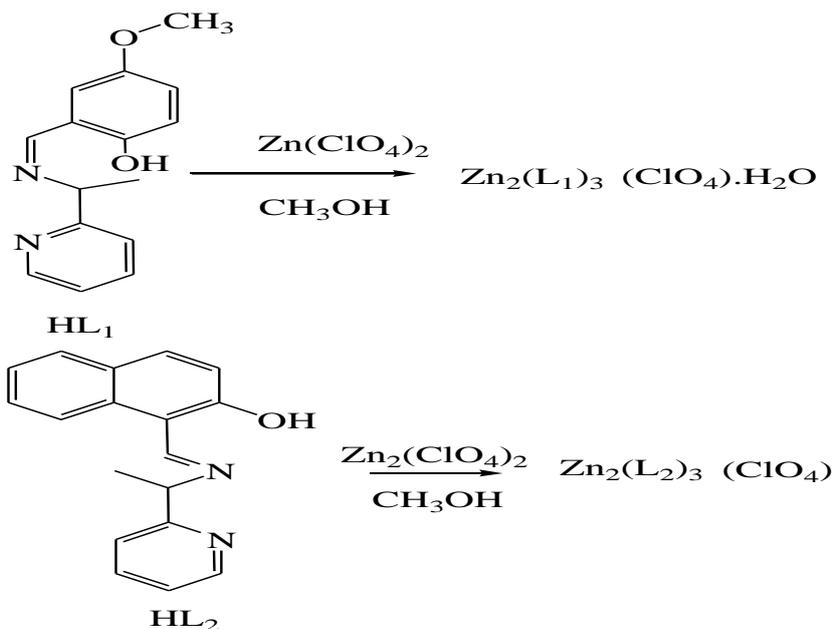
Une série de complexes binucléaires bases de Schiff a été initiée par **Abou-Hussein** et coll [37] par la réaction de thiocarbohydrazone et de 4,6 diacétyl résorcinol dans l'éthanol. Ce ligand est ajouté après, graduellement, à une solution MCl_3 pour former les complexes binucléaires selon la réaction 24. Les rendements de ces complexes ont été résumés dans le tableau suivant :

Tableau 6. Rendements des complexes synthétisés par **Abou-Hussein** et coll.

Composé	Ni_2L	Cu_2L	Zn_2L	Mn_2L	Ru_2L	VO_2L
ρ (%)	67	75	64	61	75	58



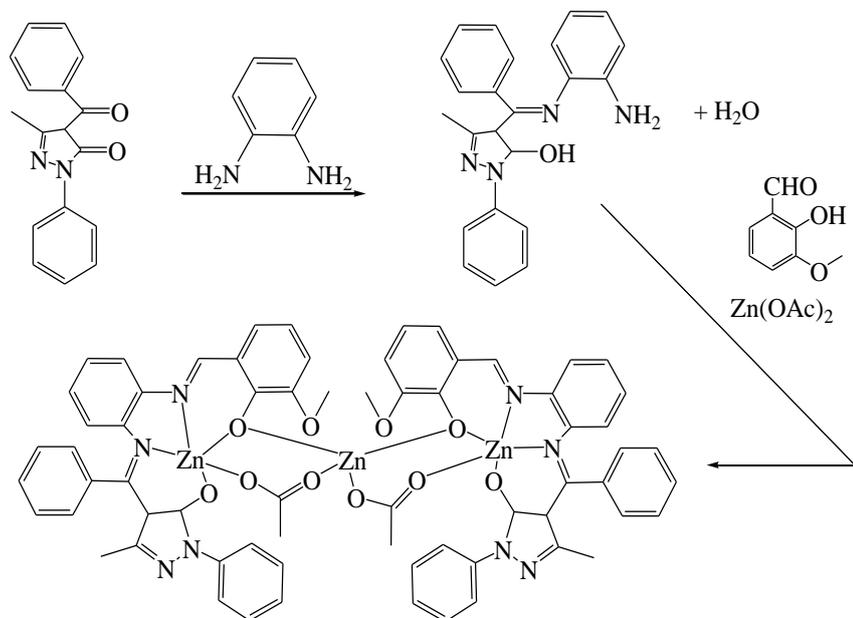
Wen et coll [38] ont étudié deux couples de complexes binucléaires de zinc $[Zn_2(L^1)_3](ClO_4) \cdot H_2O$ et $[Zn_2(L^2)_3](ClO_4)$ par la réaction des ligands bases de Schiff (3-methoxy-6-(((methyl-2-pyridinylmethyl) imino) méthyl) – phénol) pour le complexe $[Zn_2(L^1)_3](ClO_4) \cdot H_2O$, et ((1 (pyridin-2-yl) l'ethylimino) méthyle) naphthalen-2-ol)) pour le complexe $[Zn_2(L^2)_3](ClO_4)$, avec $Zn(ClO_4)$. Ces auteurs ont démontré les propriétés de photoluminescence et d'électroluminescence.



25

I.4.2. Complexes polynucléaires

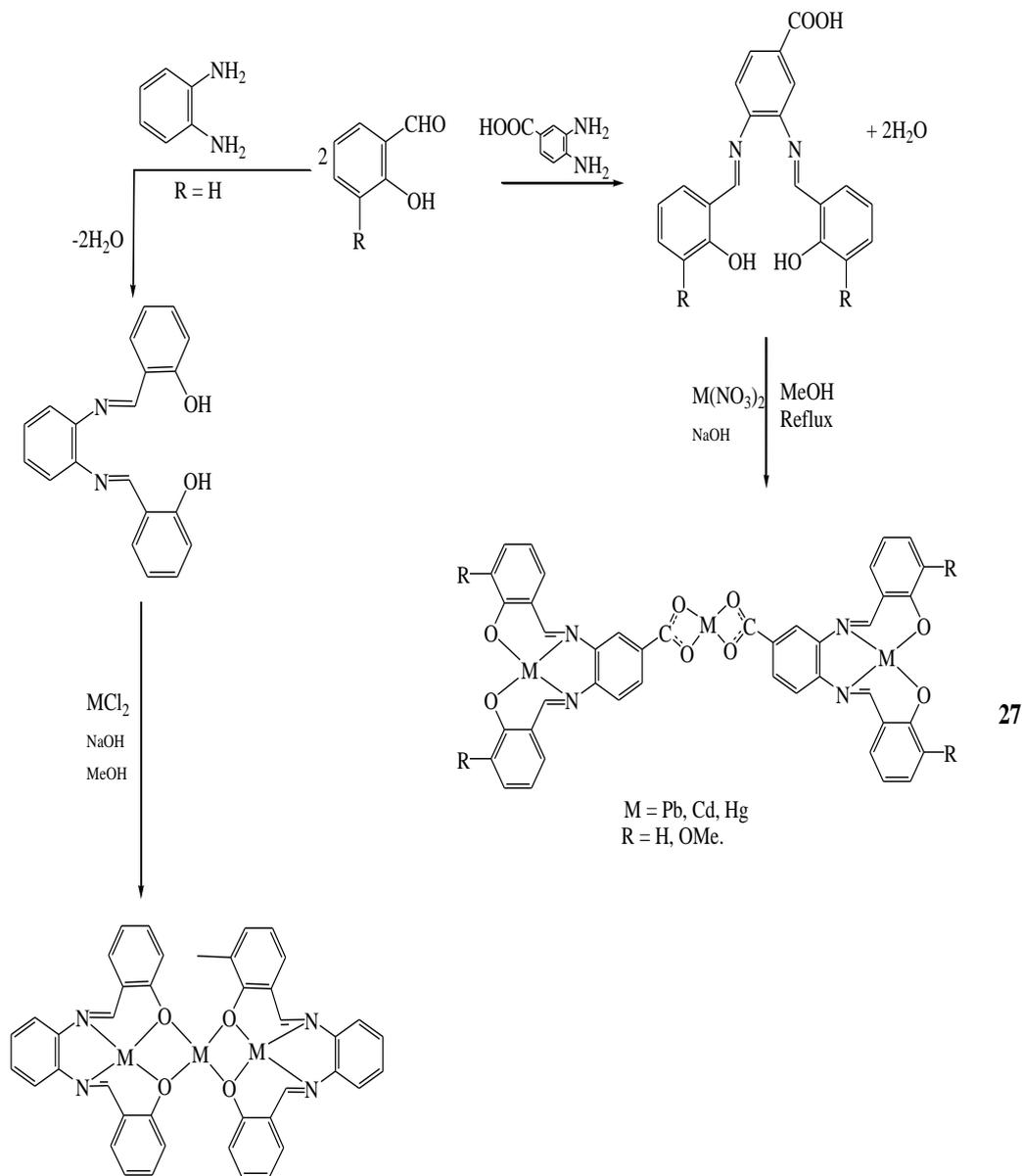
Feng Liu et coll [39] ont synthétisé un complexe trinuécléaire de zinc à partir d'un ligand obtenu par la réaction de (1-phenyl-3-méthyl-4-benzoyl-2-pyrazolin-5-one) dans l'EtOH absolu, du 1,2-diaminobenzène, et le *o*-vanilline, une solution de $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ est ajoutée en excès au ligand pour former le complexe dans le rendement de 71%. Selon le schéma réactionnel suivant :



26

Magro et coll [40] ont synthétisé une série de ligands et leurs complexes polynucléaires par la réaction de condensation d'un dérivé de 2-hydroxybenzaldehyde et

d'un dérivé de diaminobenzène dans le méthanol. Les rendements de ces réactions pour les complexes de Cd, Pb et de Hg sont respectivement 19%, 15% et 20%.



I.5. Applications des bases de Schiff

La chimie des métaux a trouvé un grand nombre d'applications, grâce à l'immense potentiel des propriétés physico-chimiques des métaux de transition qui offre par conséquent une multitude d'applications [41]. Les propriétés de ces complexes varient en fonction du centre métallique et du ligand utilisé. Notons que ces deux éléments (ligand, métal) peuvent être diversifiés à volonté afin d'obtenir les caractéristiques désirées. Au cours de ces dernières années, l'importance des complexes métalliques s'est accrue dans plusieurs directions comme la synthèse organique, la catalyse, et la biologie (activité antifongique, antibactérienne) [42].

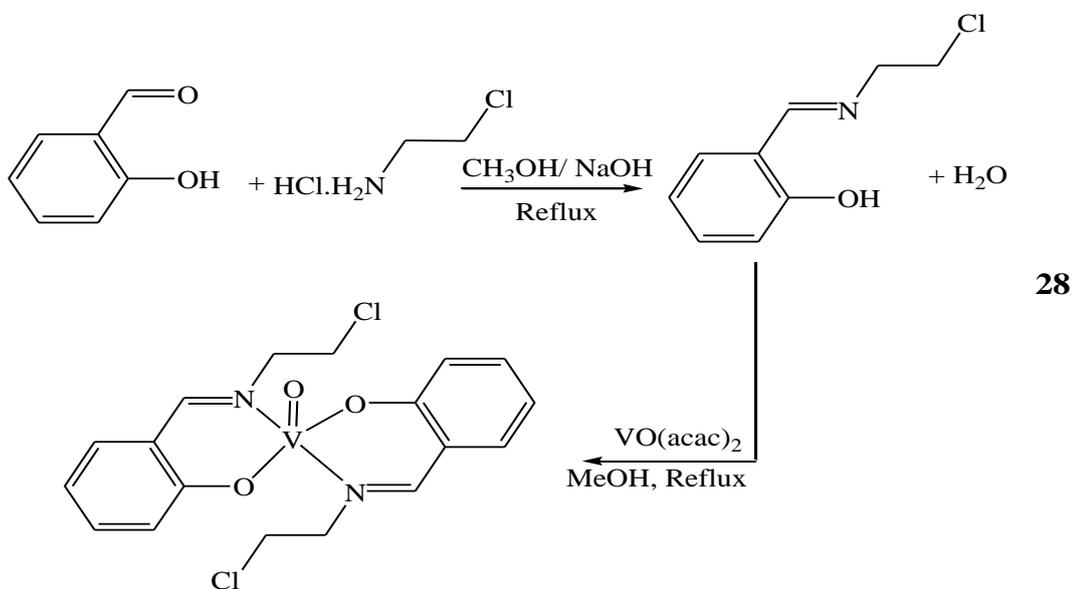
Parmi ces applications on peut noter :

- Leur application en catalyse
- Leur application en biologie
- Leur application en luminescence

I.5.1. Application en catalyse

Grivani et coll [43] ont examiné l'activité catalytique d'un complexe d'oxovanadium (IV) qui a été préparé par la réaction d'un ligand base de Schiff bidenté et $\text{VO}(\text{acac})_2$.

L'activité catalytique du complexe a été examinée dans l'époxydation du cyclooctène. Les résultats ont prouvé que le complexe est un catalyseur très actif et sélectif en conditions optimisées dans l'époxydation du cyclooctène.



Le cycle catalytique proposé par les auteurs pour cette réaction d'époxydation est présenté ci-dessous :

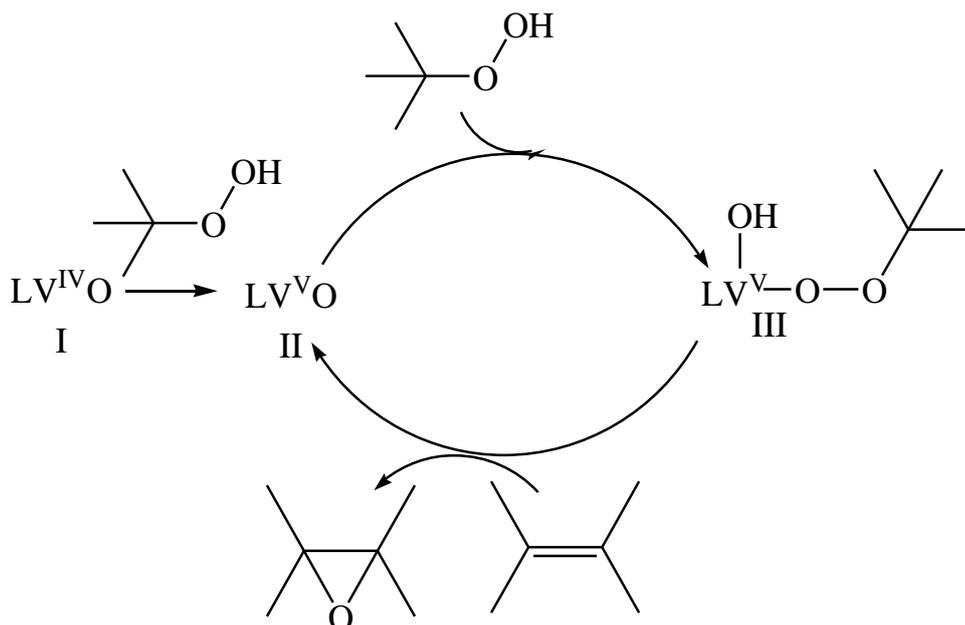
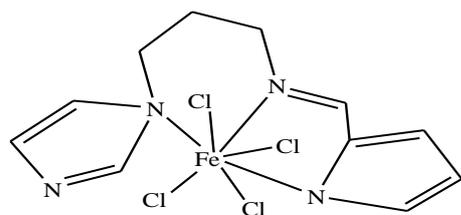
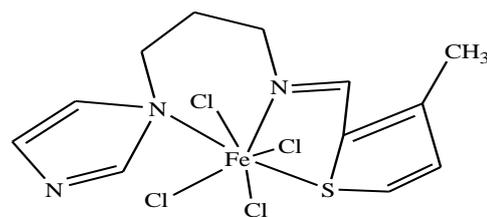
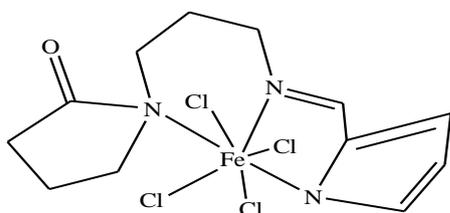
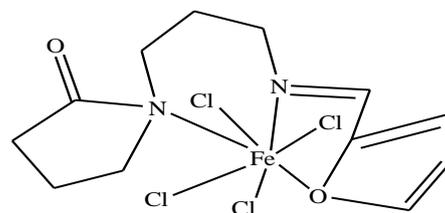


Schéma.1. Le mécanisme proposé pour l'époxydation des alcènes par le complexe d'oxovanadium VOL en présence de TBHP.

En suite, **Turkyilmaz** et coll [44] ont synthétisé une série de ligands et leurs complexes de fer. Ces auteurs ont démontré la capacité catalytique de ces complexes vers l'époxydation de cis-1,2-diphényléthylène avec NaOCl diphényléthylène pour produire le trans et le cis-époxydes. Les rendements de la réaction d'époxydation sont illustrés dans le tableau suivant :

Tableau 7. Rendements de la réaction d'époxydation cis-1,2-diphényléthylène avec le NaOCl en utilisant les complexes synthétisés par **Turkyilmaz** et coll comme catalyseurs

Composé	FeL ¹	FeL ²	FeL ³	FeL ⁴
ρ (%)	40	35	50	60

FeL¹Cl₃FeL²Cl₃FeL³Cl₃FeL⁴Cl₃

29

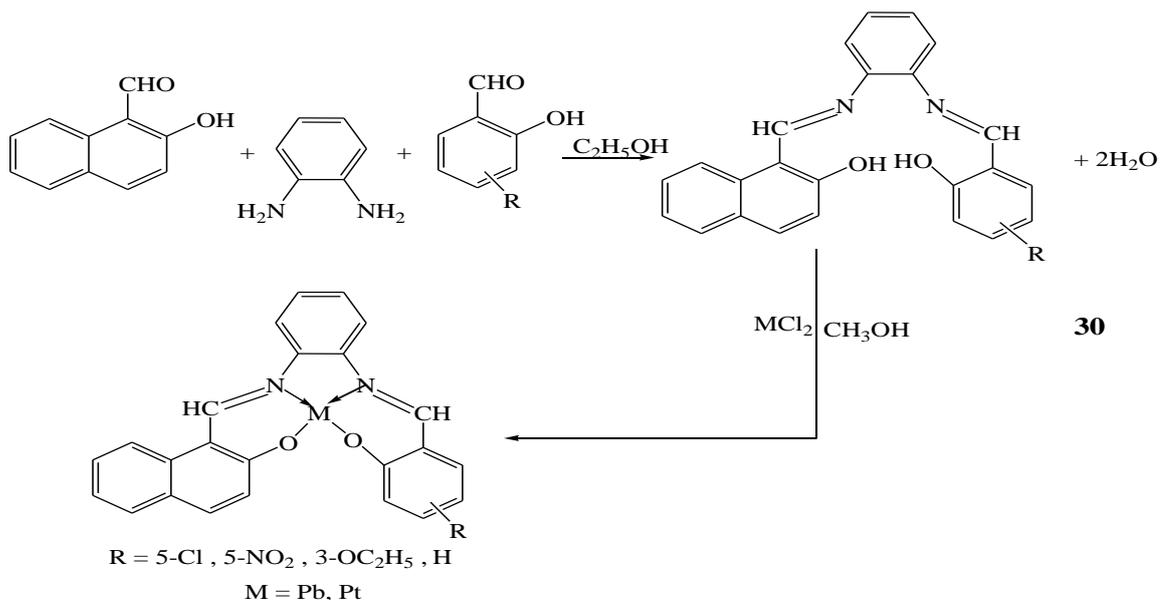
I.5.2. Applications en biologie

Les ligands bases Schiff peuvent coordonner beaucoup d'éléments et à les stabiliser dans divers états d'oxydation [45]. Ils sont connus pour être employé dans la préparation de des médicaments et possédé un large spectre en activités biologiques, notamment comme antimicrobiens, anticancéreux [46], anti-inflammatoires [47]. Ils possèdent également des applications enzymatiques [48], antifongiques [49], antitumorales [50], antiparasitaires [51].

Leurs applications antimicrobiennes montrent une activité bactériostatique sur *Echerichia Coli* et *Aureus*. Cependant, les complexes de Zn(II), Cd(II), Ni(II) et Cu(II) bases de Schiff montrent une activité antibactérienne très puissante. D'autres applications biologiques peuvent être citées: antifongiques, antivirales, insecticides, anti-inflammatoires, anti tumeurs et cytotoxiques [52].

Quatre bases de Schiff asymétriques tétradentates et leurs complexes de Pd (II) et Pt (IV) ont été préparés et caractérisés par **Hegazy** et coll [53], et ont été examinés in vitro contre 10 bactéries pathogènes.

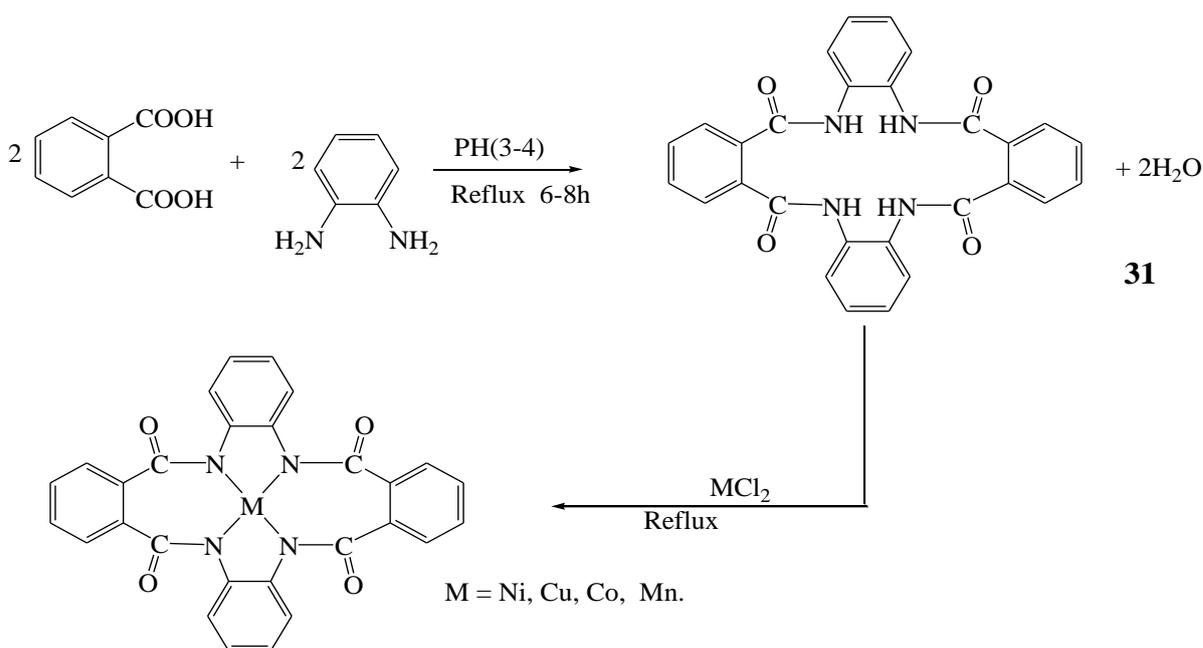
Ces ligands et leurs complexes sont considérés comme des antibiotiques efficaces car ils montrent des activités contre quelques micro-organismes.



Chandra et coll [54] ont préparé une série de complexes bases de Schiff par la réaction de condensation d'acide phthalique et de o-phénylène diamine, dans le rendement de 60%, selon la réaction 31, ces auteurs ont démontré l'activité antimicrobienne de ces complexes.

Les activités et les valeurs DE_{50} antimicrobiennes du ligand et ses complexes, comme agents inhibants de croissance, ont été examinés in vitro contre deux espèces différentes des bactéries et des mycètes pathogènes.

La réaction de synthèse est illustrée dans le schéma suivant :

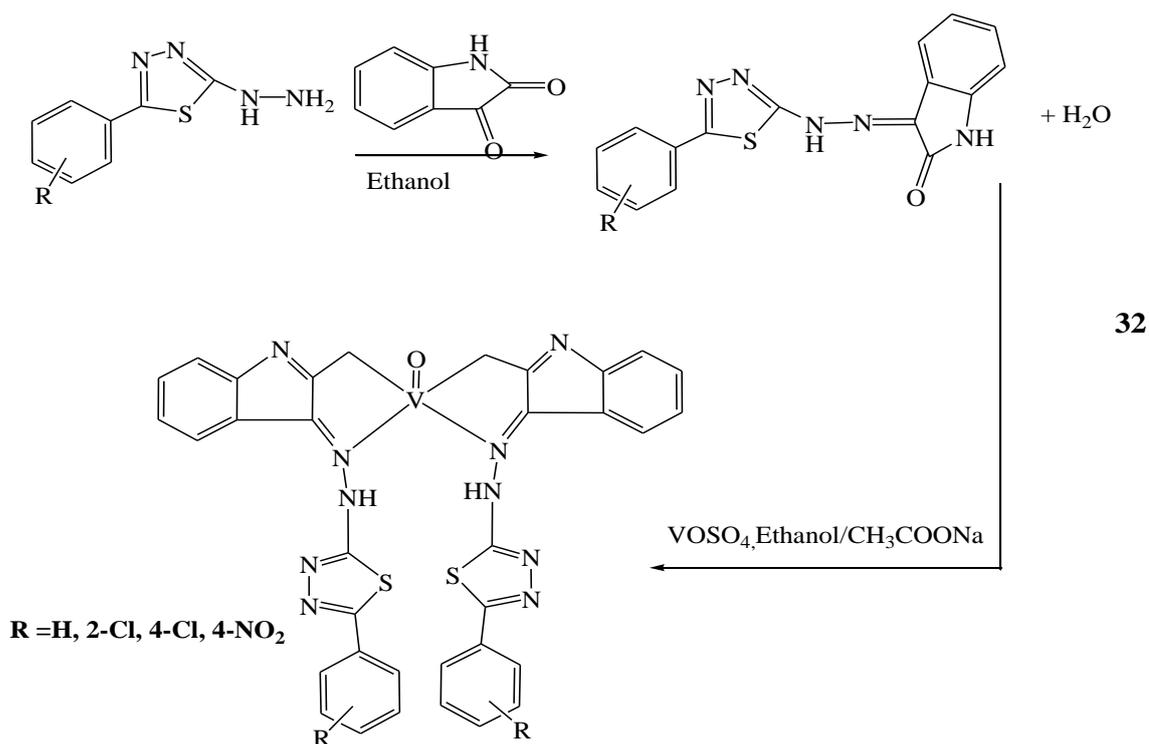


Très récemment, **Sahani** et coll [55] ont étudié les activités antifongiques et antimicrobiennes des complexes d'oxovanadium (IV) avec des bases de Schiff obtenues par condensation de 5- (phényl substitué) - 2-hydrazino-1, 3,4-thiadiazoles et indoline-2,3-dione dans les rendements suivants :

Tableau 8. Rendements des complexes synthétisés par **Sahani** et coll

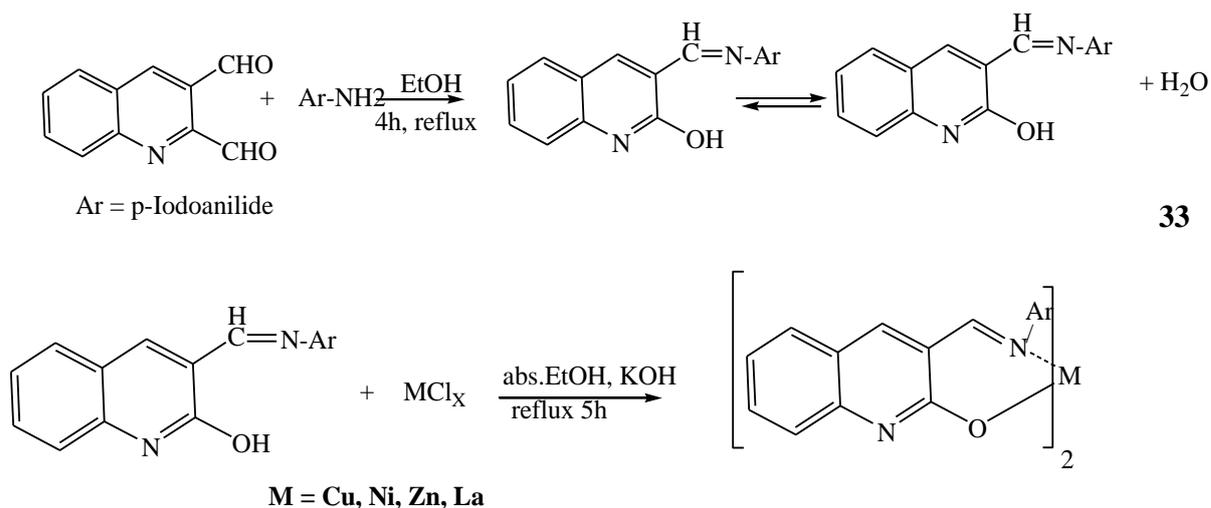
Composé	VOL ²	VOL ²	VOL ²	VOL ²
ρ (%)	71	56	76	73

L'activité antifongique in vitro des composés synthétisés était déterminée contre *l'aspergille noir de mycètes*, le *falcatum de colletotrichum* et le *pallescence de colletotrichum* et l'activité antibactérienne in vitro a été déterminée en examinant les composés contre *Escherichia coli* et *salmonella typhi*, *Staphylococcus aureus* et *Bacillus subtilis*.

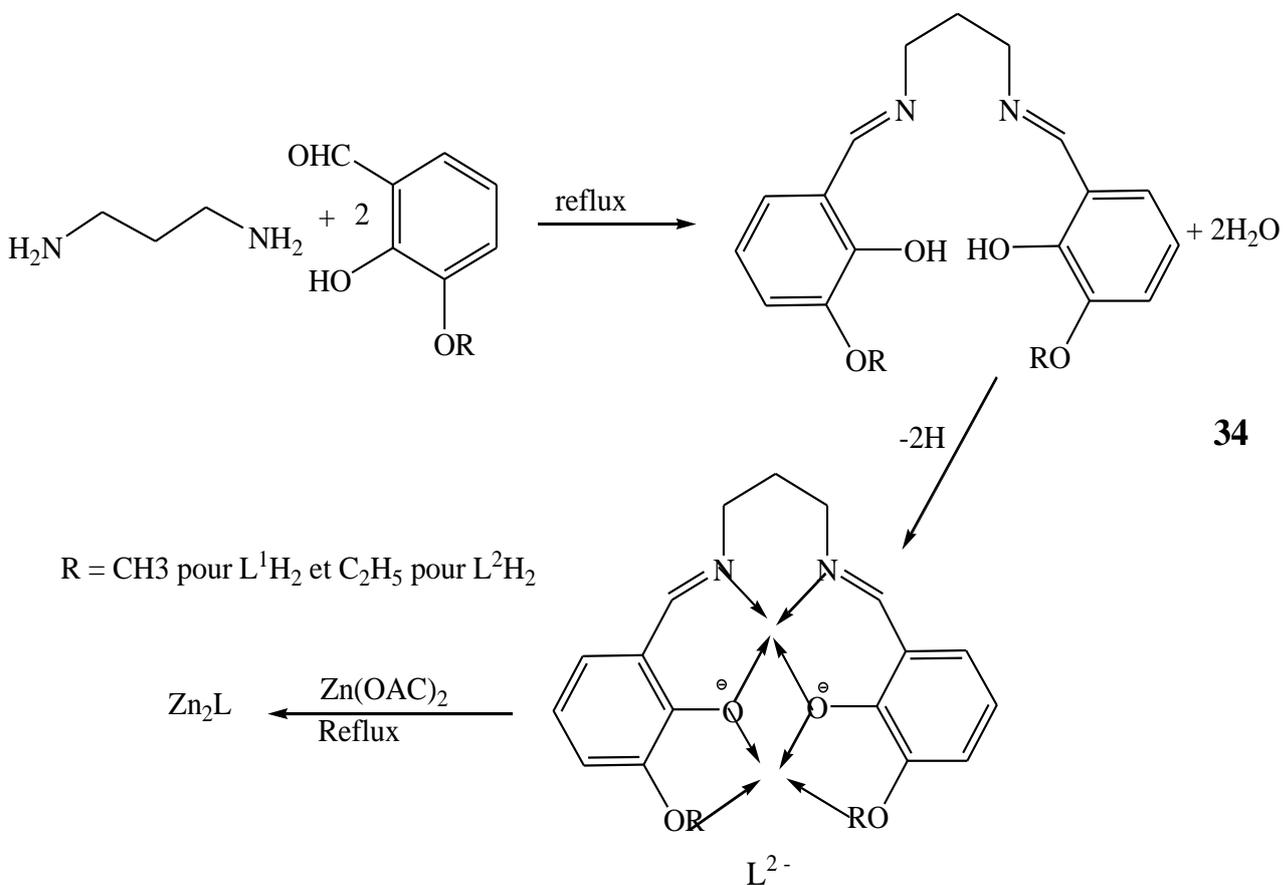


I.5.3. Applications en luminescence

Mustapha et coll [56] ont synthétisé des complexes bidentates de Cu (II), Zn (II), Ni (II), et de La (II)] par la condensation d'un dérivé de 2 hydroxy-3 formylquinoline et de p-iodoaniline, ces derniers présentent des propriétés de fluorescence.



Deux ligands H_2L^1 et L^2H_2 ont été synthétisés par **Maiti** et coll [57], ces structures présentent des propriétés de luminescence, le L^1H_2 est le produit de condensation de diaminopropane avec 3-methoxy-2-hydroxybenzaldehyde, et le H_2L^2 est le produit de condensation de diaminopropane avec 3-ethoxy-2-hydroxybenzaldehyde. Les rendements des réactions sont de l'ordre de 79%. Les réactions se déroulent selon le schéma suivant :



En conclusion, la littérature a bien cerné une quantité importante de travaux concernant notre sujet, à savoir les ligands de bases de Schiff et leurs complexes de métaux de transition correspondants. Les synthèses s'effectuent dans des conditions douces et les rendements sont importants. Les applications de ces structures sont diverses allant de la catalyse à la biologie.

C'est donc dans ce contexte que nous voulons apporter notre contribution par la préparation de quelques complexes de métaux de transition-base de Schiff, leur caractérisation ainsi que l'étude de leur comportement électrochimique.

Chapitre II

Chapitre II

Synthèse et Caractérisation des Complexes Bases de Schiff

Synthèse et Caractérisation des Complexes Bases de Schiff

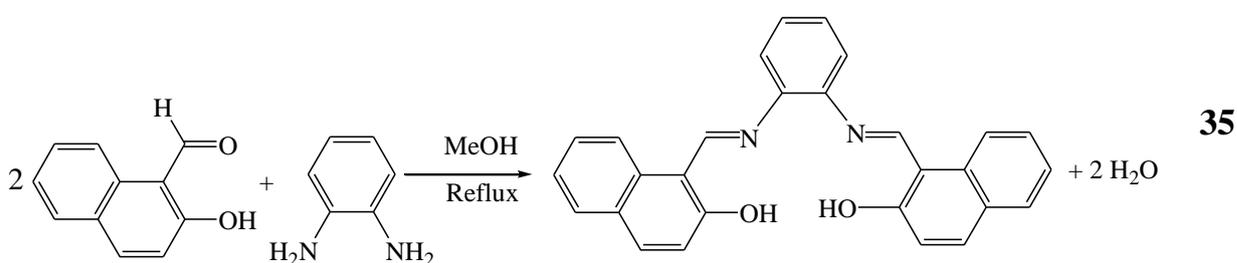
Chapitre II : Synthèse et caractérisation des complexes bases de Schiff

II.1. Synthèse du ligand base de Schiff et ses complexes

Le présent travail consiste, au préalable, en la synthèse d'un ligand tétradentate symétrique au pont benzène. Ensuite des complexes de zinc, de fer et de manganèse seront préparés à partir de ce ligand.

II.1.1. Synthèse du ligand N, N'-bis (2-hydroxy-naphthalidène)-1,2 Diaminobenzène(H₂L)

Le schéma suivant illustre la réaction de synthèse du ligand base de Schiff



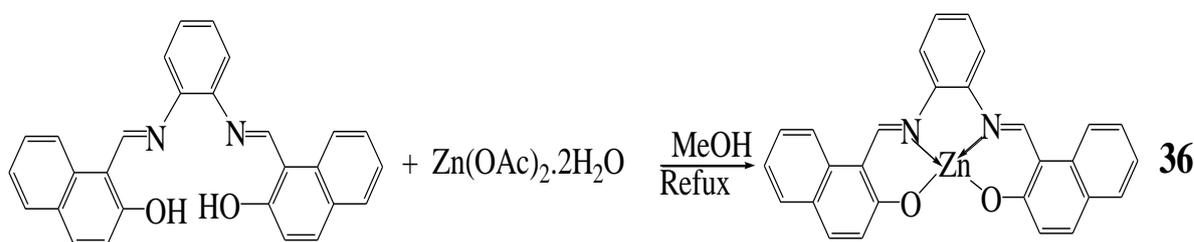
Dans un ballon de 50 ml surmonté d'un réfrigérant contenant 0.172 g (1 mmoles) du 2-hydroxy-naphthaldehyde dissoute dans 5 ml de méthanol (MeOH), sont ajoutés 0.054 g (0.5 mmoles) de 1-2 diaminobenzène, dissoutes dans 5 ml de méthanol. Le mélange est porté au reflux sous agitation et sous atmosphère d'azote pendant 3 heures.

Un précipité est observé à la fin de la réaction. Le brut réactionnel est ensuite filtré, lavé au méthanol, puis à l'éther diéthylique. La pureté du ligand est contrôlée par chromatographie sur couche mince (CCM), en utilisant le CH₂Cl₂/MeOH (9.5/0.5, v/v) comme éluant. Le ligand est recristallisé dans le mélange de DMSO/EtOH. Le séchage du ligand est effectué sous vide pendant une nuit. Le tableau 1 résume les principales caractéristiques physico-chimiques de ce ligand et leurs complexes.

II.1.2 Synthèse des complexes

II.1.2.1. Complexe de zinc (ZnL)

Le schéma réactionnel global de la réaction de synthèse du complexe de zinc est représenté ci-dessous :

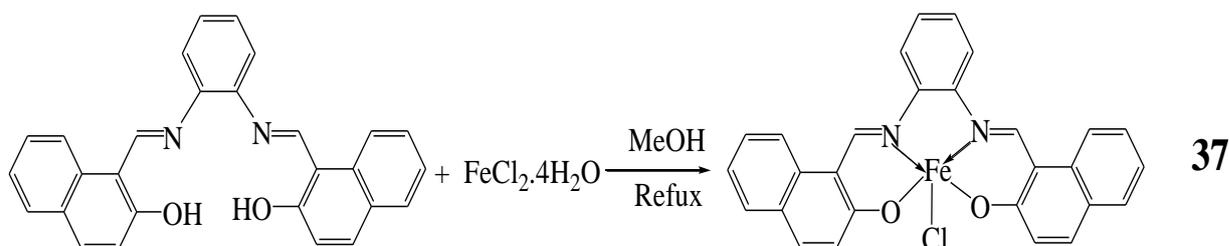


On fait mélanger 0.208g (0.5 mmoles) du ligand synthétisé dans 5ml de méthanol contenu dans un ballon de 50 ml. On ajoute 0.109 g (0.5 mmoles) d'acétate de zinc $[Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O]$ dissoute aussi dans le méthanol à cette solution. Le mélange est porté au reflux sous agitation et sous atmosphère d'azote pendant 3h.

Le précipité formé est récupéré par filtration, lavé plusieurs fois au méthanol et à l'éther. Le complexe est recristallisé dans le mélange DMSO/ H_2O . La pureté de ce dernier est contrôlée par CCM (gel de silice) en utilisant comme éluant le $CH_2Cl_2/MeOH$ (9.5/0.5, v/v). Le séchage du complexe est effectué sous vide pendant une nuit.

II.1.2.2. Complexe de fer (FeCl)

La réaction de synthèse de ce complexe est illustrée dans le schéma suivant :



Le complexe de fer est obtenu en réagissant 0.208g (0.5 mmole) du ligand N, N'-bis - (2-hydroxy-naphthalidène) 1-2 diaminobenzène dans 5ml de méthanol dans un ballon de 50 ml, 0.0995g (0.5 mmoles) de chlorure de fer tétrahydraté sont ensuite ajoutés. Le mélange est porté au reflux sous agitation à l'air libre pendant une heure, puis sous atmosphère d'azote pendant 2 heures.

Un précipité est observé de couleur nettement différente du ligand. Il est récupéré par filtration, lavé plusieurs fois au méthanol et à l'éther. Le complexe est recristallisé dans le mélange DMSO/CH₂Cl₂, Puis séché sous vide pendant une nuit.

II.1.2.3. Complexe de manganèse (MnCIL)

Pour la synthèse du complexe de manganèse, nous avons suivi la même procédure de la synthèse du complexe de fer, en réagissant 0.208g (0.5mmoles) du ligand synthétisé avec 0.063g (0.5 mmoles) de chlorure de manganèse dans le méthanol, comme il est montré sur le schéma 3, la pureté de ce complexe est aussi contrôlée par CCM, la recristallisation est effectuée dans le mélange DMF/H₂O

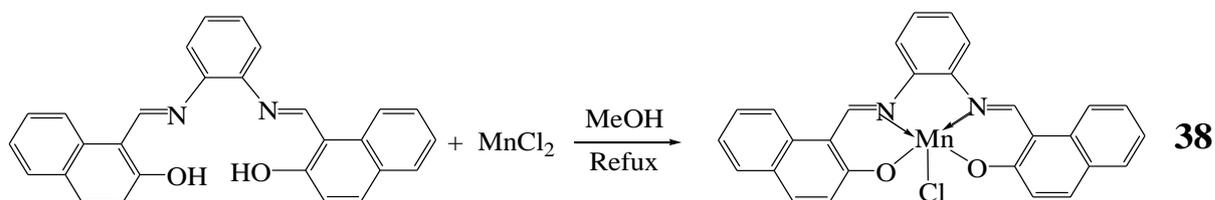


Tableau 1. Caractéristiques physiques et chimiques de H₂L, ZnL, FeCIL et MnCIL.

Composés	Couleur	ρ (%)	R _f (%)	T _f (°C)	λ (Ω ⁻¹ mol ⁻¹ cm ²)
H ₂ L	Jaune	67	66	221	11.98
ZnL	jaune	83	60	□ 300	2.87
FeCIL	marron	48	52	□ 300	11.67
MnCIL	marron	48	54	□ 300	26.64

Nous remarquons que la couleur des complexes est différente de celle du ligand correspondant, sauf dans le cas du complexe de zinc la même couleur est observée.

Les rendements molaires des synthèses du ligand et ses complexes sont très appréciables, ils sont de l'ordre de 62%. Il est à noter que presque toutes les températures de fusion dépassent les 300 °C, ceci est certainement dû à la stabilité des structures.

II.2. Caractérisation et identification des structures

Une fois que le ligand et les complexes correspondants sont purifiés, nous avons procédé à leurs caractérisations et identifications par les différentes méthodes spectrales.

II.2.1. Conductivité

La conductimétrie est une méthode électrochimique qui permet de mesurer les propriétés conductrices d'une 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 S immergée et séparées d'une distance l . La conductance mesure la facilité à laisser passer le courant par une solution.

Les valeurs des conductivités molaires mesurées pour nos échantillons, ligand et complexes, pour des concentrations de $10^{-3}M$ dans le DMF, varient entre $\Lambda = 11.98$ et 26.64 ($\Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot mole^{-1}$) ce qui signifie que la base de Schiff ainsi que les complexes correspondants ne sont pas conducteurs. Les valeurs de ces conductivités sont portées dans le tableau 1.

II.2.2. Microanalyse

La microanalyse se propose de déterminer la composition chimique centésimale des éléments d'une structure donnée (C, H et N).

Les échantillons sont soumis à une analyse élémentaire afin d'évaluer leur degré de pureté et de déterminer le taux des éléments présents dans chaque structure.

Les analyses élémentaires mesurées sur le carbone, l'hydrogène et l'azote pour nos structures sont en accord avec les rapports centésimaux calculés, tout en tenant compte de la présence d'une molécule de solvant de recristallisation au sein de certaines structures, une molécule d'éthanol dans le cas du ligand et une molécule de H_2O pour le complexe de zinc et de fer, également une demi-molécule d'eau dans le cas du manganèse. Il est à noter que l'atome de chlore est volatilisé sous forme de Cl_2 dans les complexes chlorés, comme il est montré dans le tableau 2 suivant :

Tableau 2. Résultats de la microanalyse du ligand et de leurs complexes correspondants :

Composé	%C	%H	%N
	trouvé (calculé)		
H ₂ L.EtOH	78.47 (78.07)	5.14 (5.45)	6.29 (6.06)
ZnL.H ₂ O	67.59 (67.55)	4.205 (4.09)	5.97 (5.63)
[FeCIL]-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)

II.2.3. Spectrométrie de masse SM

La spectrométrie de masse s'intéresse à la mesure de la masse moléculaire d'un échantillon. Le principe repose sur le bombardement par des électrons, des ions ou d'un faisceau laser des molécules dans la source et sous vide. Le flux d'ions produits est propulsé dans l'analyseur et les fragments d'ions formés sont déviés par un champ électrique et/ou magnétique, les trajectoires étant proportionnelles à la masse et à la charge de chacun des ions. Ce principe impose aux molécules et atomes d'un échantillon d'être préalablement transformés en ions en phase gazeuse, avant d'être analysés par spectrométrie de masse.

Le pic parent $[M]^+$ correspondant à la masse moléculaire du ligand est mis en évidence par Spectrométrie de Masse (SM) MALDI-TOF en utilisant le DMSO comme solvant. Il faut rappeler que l'expérience en mode TOF est très adaptée à ce genre de composé, c'est une technique facile et rapide de mise en œuvre, la précision de masse est aussi meilleure.

La figure 1 suivante illustre le spectre de masse du ligand H₂L. Le pic qui apparait à $m/z = 417.16$ correspond à $(M^+ + H)$, masse de notre ligand protoné.

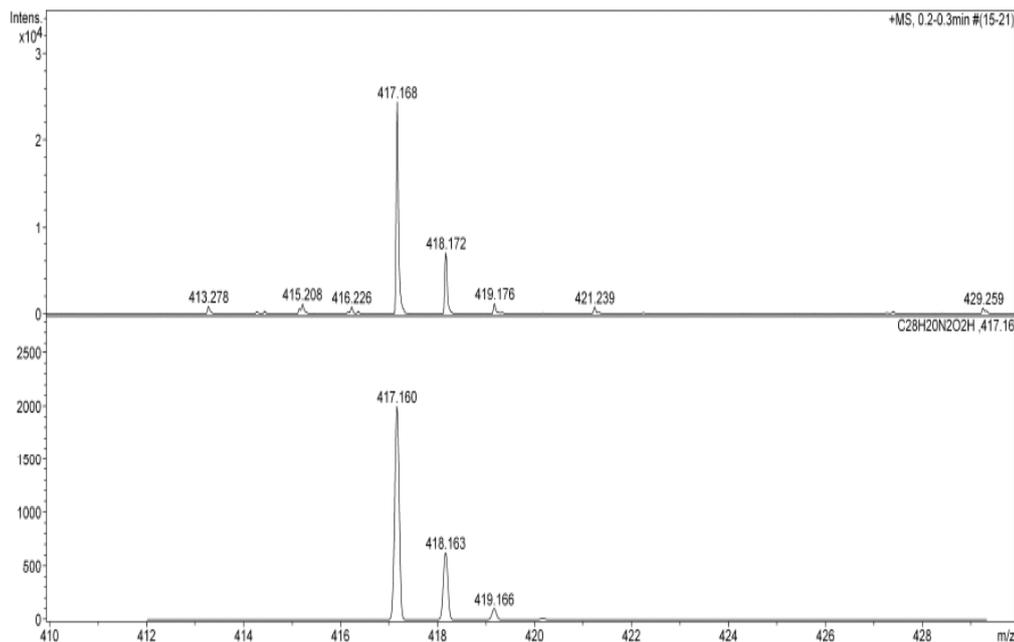


Figure 1: Spectre de masse MALDI-TOF du ligand H₂L.

II.2.4. Spectroscopie d'adsorption UV-Vis

Elle est essentiellement régie 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 excité. Ces transitions électroniques concernent les électrons de valence. Cette absorption d'énergie, se produisant à l'échelle moléculaire de la matière.

Les bandes d'absorption en UV-Vis du ligand et ses complexes sont données dans le tableau 2 ci-après.

Tableau 2. Résultats d'analyse par UV-Vis du ligand et ses complexes dans le DMF.

Composés	UV-Vis
	λ_{\max} (nm) [ϵ] (l. mol ⁻¹ . cm ⁻¹)
H ₂ L	269[11300], 316[9650], 350[8130], 364[7880], 410[4580]
ZnL	273[7800], 331[3760], 414[6010], 463[3490]
FeCIL	266[3750], 341[2770], 409[1790], 476[1240]
MnCIL	270[5380], 340[4350], 412[2850], 472[2030]

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.

Les bandes apparaissant entre 415 et 480 nm, moins intenses que les premières, sont associées aux phénomènes de transfert de charge ligand-métal (MLCT) Ces bandes sont dues aux transitions π (imine) \rightarrow métal.

Ces remarques confirment de manière significative la formation de liaisons de coordination entre le métal et le ligand pour tous les complexes. Cette coordination induit une importante délocalisation électronique par conjugaison à travers les différents systèmes d'hybridation sp^2 constituant la molécule du complexe.

Il est à signaler que les transitions électroniques d-d ne sont pas observées dans les spectres électroniques des complexes de fer et de manganèse pour les concentrations étudiées.

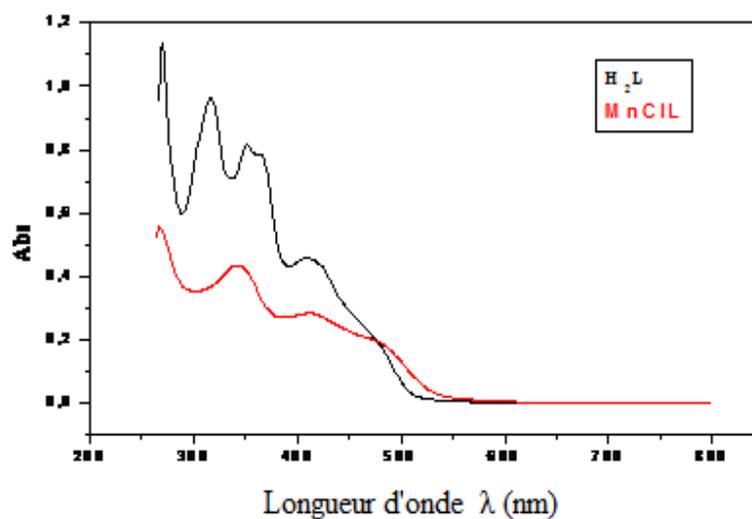


Figure 2. Spectres UV-Vis du ligand (H_2L) et du complexe $MnCIL$.

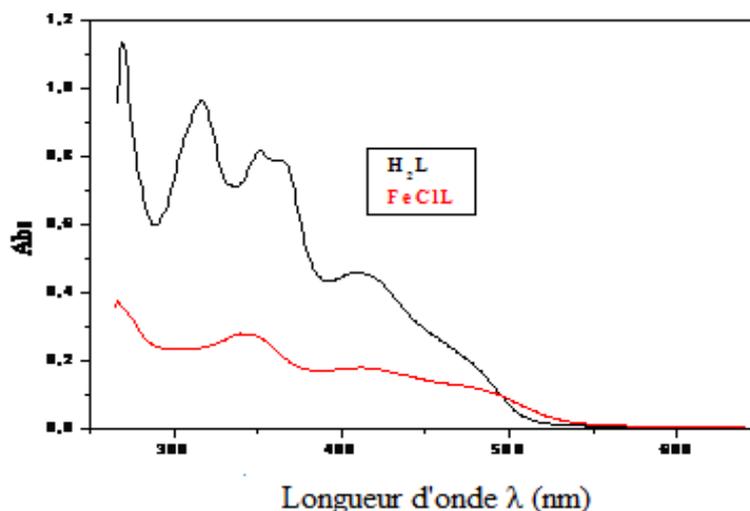


Figure 3. Spectres UV-Vis du ligand (H_2L) et du complexe ($FeCIL$).

II.2.5. Spectroscopie infrarouge (IR)

La spectrophotométrie infrarouge est utilisée pour la détermination des groupements fonctionnels permettant de proposer une structure.

Sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique dans le domaine de l'infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie et les liaisons se mettent à vibrer selon leurs fréquences de vibration propres, ces vibrations pouvant être d'élongation ou de déformation. Chaque liaison présente des vibrations caractéristiques à chaque mouvement.

Les spectres d'absorption dans l'IR des composés synthétisés ont été obtenus au moyen d'un appareil FTIR- 8400S (Fourier Transform Infrared spectrophotometre). Les pastilles ont été préparées en utilisant KBr comme support inerte. Les nombres d'onde sont exprimés en cm^{-1} .

Les bandes de vibration de ces composés sont rassemblées dans le tableau ci-dessous. Les bandes de vibrations choisies dans ce tableau sont les plus importantes, ce sont les vibrations d'élongation des groupements fonctionnels présents au sein des structures.

Tableau 3. Résultats des analyses par IR du ligand et ses complexes

Composé	Infra rouge (cm^{-1})			
	$\nu O-H$	$\nu C=N$	$\nu C=C$	$\nu C-O$
H_2L	3440	1616	1537	1179
ZnL	3398	1594	1536	1181

FeCIL	3452	1598	1535	1187
MnCIL	3439	1607	1536	1181

Le spectre infrarouge du ligand présente une large bande aux alentours de 3440 cm^{-1} correspondante au groupement phthalique OH.

Par contre, dans les spectres de tous les complexes de zinc, fer et manganèse cette bande est liée à la présence d'une eau superficielle, absorbée par ces derniers, car les complexes bases de Schiff sont hygroscopiques. Selon la littérature, cette bande est pratiquement observée dans tous les composés de cette classe.

On remarque aussi que les trois complexes présentent une même absorption que le ligand aux environs de 1536 cm^{-1} correspondante à la double liaison C=C aromatique.

Un déplacement bathochromique des bandes de vibration d'élongation des liaisons azométhine C=N des trois complexes aux environs de $1594\text{-}1607\text{ cm}^{-1}$ par rapport à celle du ligand qui est aux alentours de 1616 et hypsochromique des bandes de vibration d'élongation de C-O naphthalique de 1179 cm^{-1} vers $1181\text{-}1187\text{ cm}^{-1}$.

Ces déplacements des bandes de vibration des liaisons C=N, C-O confirment la participation de ces groupements dans la coordination des métaux au ligand qui est de type NNOO.

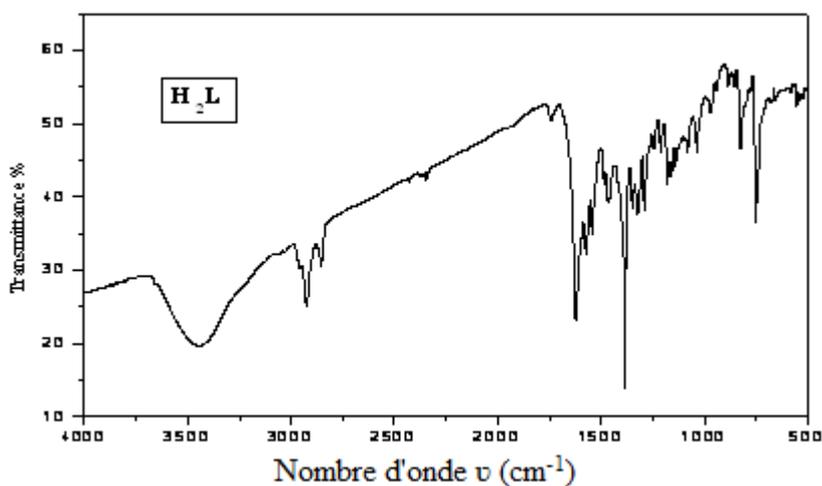


Figure 4. Spectre IR du ligand H_2L dans KBr

Figure 6. Spectre IR du complexe ZnL dans KBr

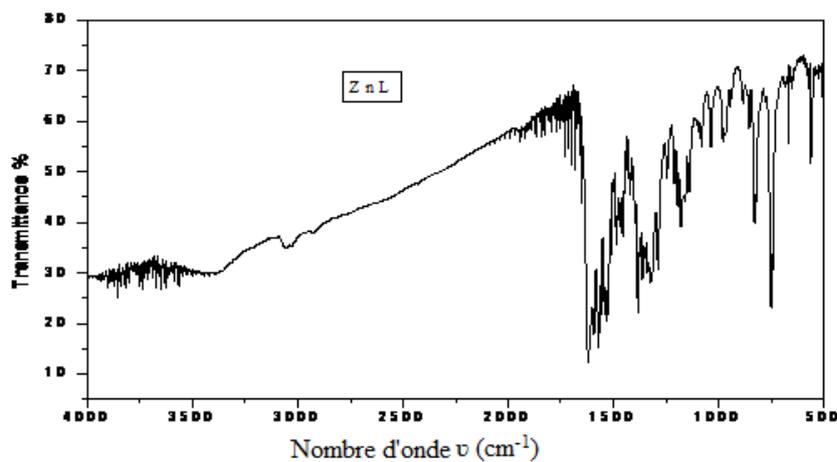


Figure 5. Spectre IR du complexe FeCIL dans KBr

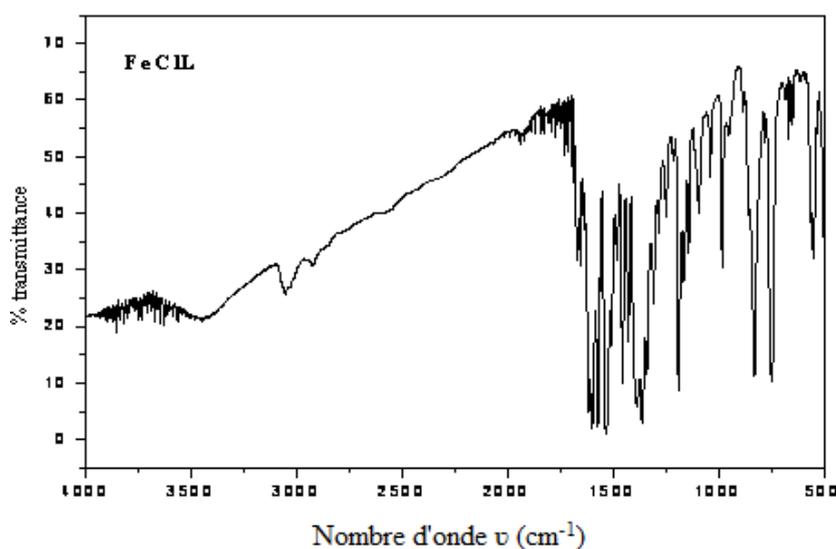
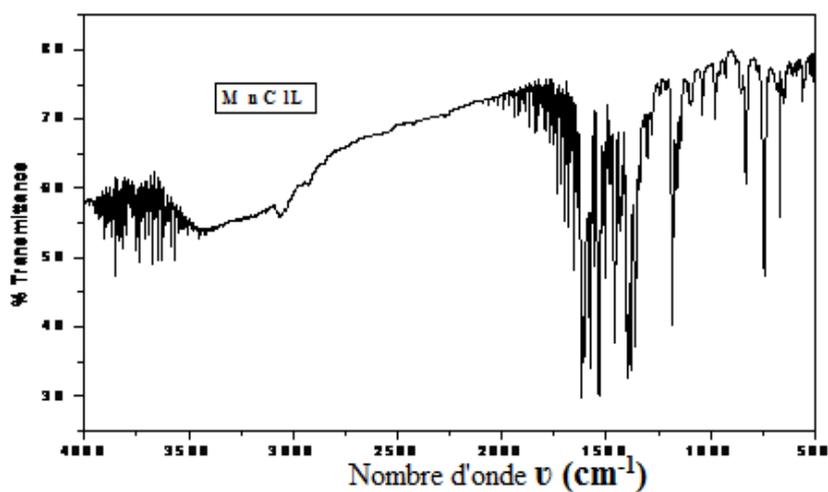


Figure 7. Spectre IR du complexe MnCIL dans KBr



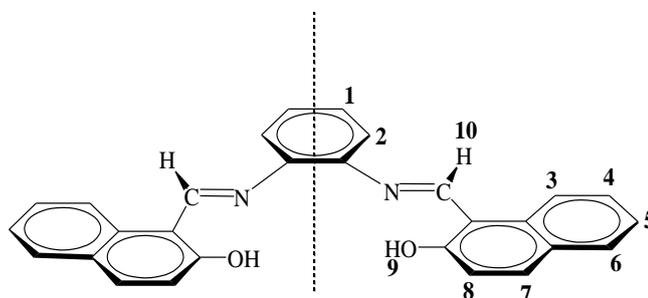
II.2.6. Résonance magnétique nucléaire RMN ^1H

La RMN est une technique d'analyse structurale utilisée pour déterminer la structure moléculaire et la pureté d'un échantillon. En mesurant la fréquence de résonance nucléaire de certains noyaux atomiques lorsqu'ils sont placés dans un champ magnétique intense, on peut étudier l'environnement chimique de ces atomes. Ces informations permettent d'identifier les molécules et de déterminer leur structure.

L'enregistrement d'un spectre RMN ^1H correspond à des transitions à l'échelle des noyaux atomiques. Les signaux mesurés dans les spectres de résonance magnétique nucléaire sont présentés sous forme d'un singulet, d'un doublet, d'un triplet, ou de multiplet selon la l'environnement du noyau étudié.

Pour confirmer la structure des échantillons synthétisés, des analyses structurales du ligand H_2L et son complexe de zinc, ZnL , ont été menés par résonance magnétique nucléaire du proton sur un spectre Bruker 300 MHz. Les spectres RMN ^1H de ces derniers sont représentés ci-après, figure 8 et 9.

La structure globale du ligand synthétisé est donnée, avec numérotation des protons, dans la figure suivante :



Les déplacements chimiques des protons du ligand et son complexe sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau 4. Déplacements chimiques (en ppm) des protons du ligand H_2L et du complexe ZnL dans la DMSO-d_6 (300MHz).

Composé	H_9	H_{10}	H_{1-8}
H_2L	Non observé	9.60	8.70-7.00
ZnL	-	9.80	8.44-6.99

Pour le ligand, le signal du proton hydroxyle O-H (H_9) des deux demi-unités n'est pas observés à cause de l'échange de celui-ci avec l'eau présente dans le DMSO. Il faut noter que ces protons types phénoliques sont les plus déblindés à cause de leur caractère acide.

Les protons azométhines (H_{10}) du ligand et du complexe de zinc sont déblindés, leurs déplacements chimiques se situent dans la région 9,60 et 9,80 ppm respectivement.

Tous les protons aromatiques (H_1-H_8) sont sous forme d'un massif complexe apparaissant entre 8.70-7.00 pour le ligand et 8.44- 6.99 ppm pour le complexe de zinc.

Les courbes intégrales sont toutes en parfaite accord avec le nombre de protons de chaque structure, ce qui est en conformité avec les structures proposées.

De ce fait, cette analyse RMN a montré une fois de plus la coordination tétradentate NNOO du zinc au ligand.

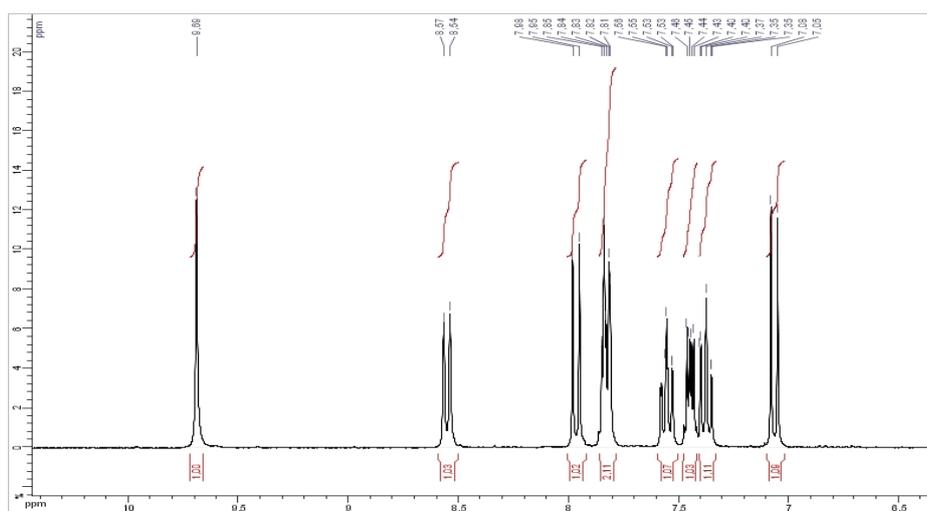


Figure 8. Spectre RMN ^1H de H_2L dans le DMSO-d_6 (300MHz).

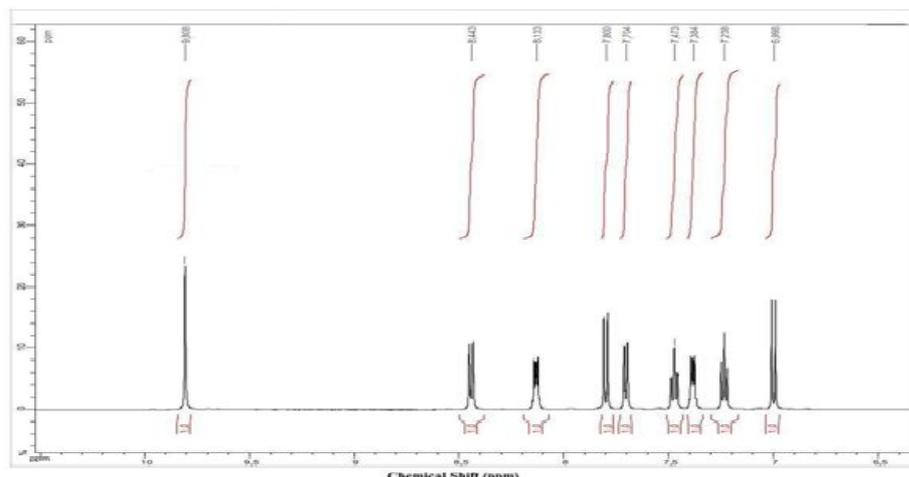


Figure 9. Spectre RMN¹H de ZnL dans le DMSO-d₆ (300MHz).

II.2.7. Diffraction des Rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutifs. Les atomes s'organisent donc en plans réticulaires plus ou moins denses, ils sont désignés par leurs coordonnées (h, k, l) dans un système de repérage de l'espace.

Au cours de ce travail, nous avons tenté de cristalliser nos structures dans différents mélanges de solvants et anti solvants. Une seule structure s'est cristallisée et a donné un monocristal, le complexe ZnL. Le monocristal sous forme des aiguilles, de couleur orange et de dimension $0.50 \times 0.08 \times 0.04 \text{ mm}^3$.

II.2.7. 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 ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) à 173 K dans un domaine angulaire en θ allant de 2.7 à 25.9° . Les données cristallographiques sont présentées dans le tableau 5.

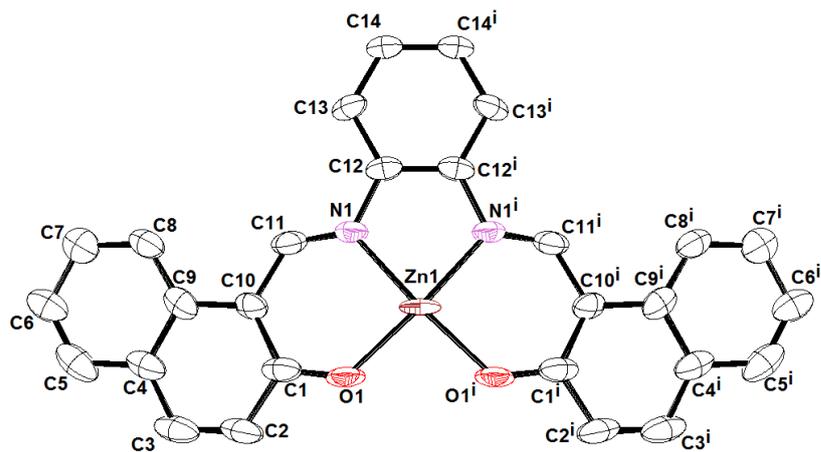
Tableau 5. Données Cristallographiques

Formule moléculaire	C₂₈H₁₈N₂O₂Zn
Masse moléculaire	M_r = 479.81g/moles
Temperature (K)	173(2)
Radiation λ	M_O-Kα (0,71073 Å°)
Système de cristallisation	Orthorhombique
Groupe d'espace	Pmn2₁
a(Å)	22.5833 (17)
b (Å)	9.9151 (8)
c(Å)	5.2354 (4)
α°	90,00
β°	90,00
γ°	90,00
V occupé/Å³	1172.29 (16)
Z	2
D_{calc} (g cm⁻³)	1.359
Dimension du cristal (mm³)	0.50 × 0.08 × 0.04
Description du cristal	aiguilles
Couleur du cristal	orange
Coefficient d'absorption (mm⁻¹)	1.07

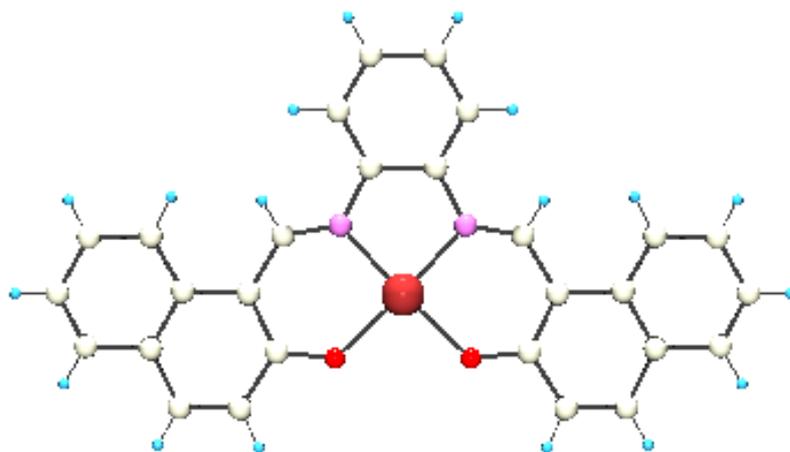
II.2.7.2. Description de la structure

Le complexe de zinc ZnL a été cristallisé par évaporation lente du diméthyle sulfoxide (DMSO) à température ambiante. La durée de cristallisation était d'une semaine. Le complexe ZnL cristallise dans un système orthorhombique ayant le groupe d'espace P2₁/c. Les paramètres de maille sont les suivants avec deux motifs par maille : a = 22.5833 (17) Å b = 9.9151 (8) Å, c = 5.2354 (4) Å, $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 90.00^\circ$, $\gamma = 90.00^\circ$, V = 1172.29(16) et Z = 2.

La figure 10 suivante montre deux représentations en modes (a) ORTEP et (b) POV-Ray du monomère formé d'une molécule du complexe ZnL par unité avec la numérotation des atomes. Les principaux paramètres cristallins de la structure sont portés dans le tableau 5.



(a)



(b)

Figure 10. Représentation de la molécule ZnL

(a) ORTEP (b) ORTEP POV-Ray

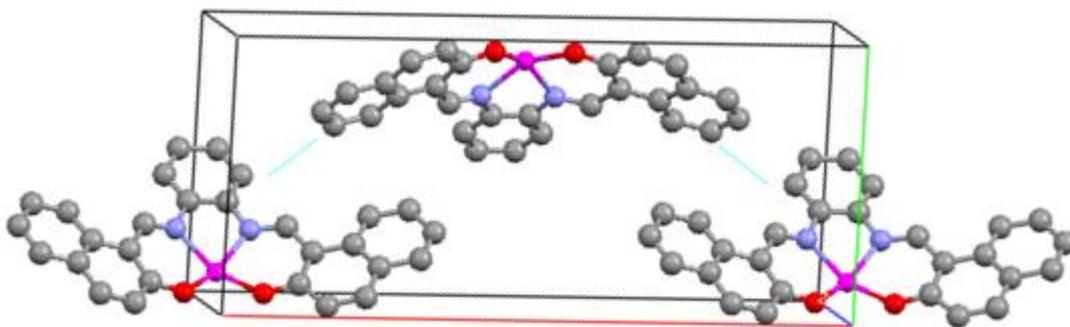


Figure 11. Maille élémentaire du complexe ZnL

La figure 12 montre des représentations du réseau cristallin du complexe selon les trois principaux plans a, b et c. On remarque que 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 alternée par rapport à l'agencement de zinc. Une forme zigzagulée des molécules du réseau est notée dans le plan c.

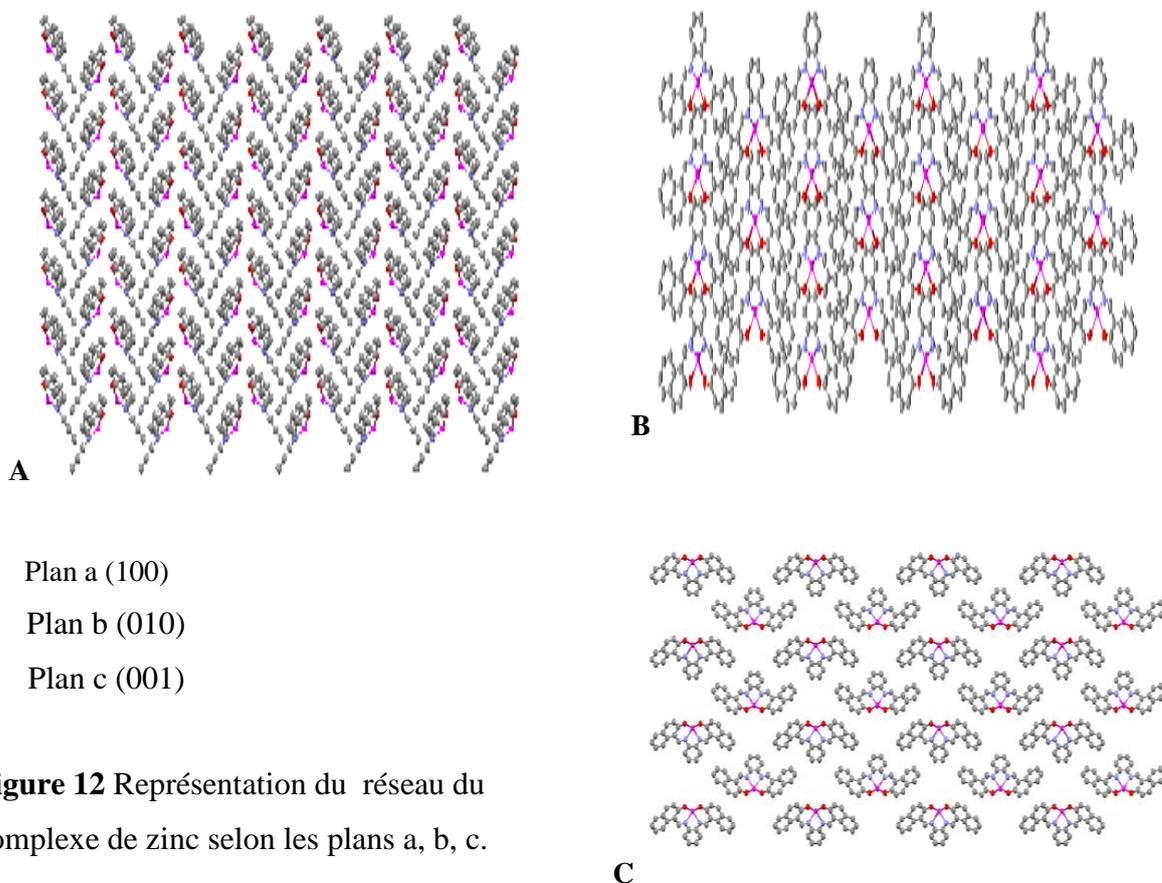


Figure 12 Représentation du réseau du complexe de zinc selon les plans a, b, c.

II.2.7.3. Réseau cristallin du complexe ZnL

On observe dans le réseau cristallin du complexe de zinc (ZnL) que les atomes sont ordonnés de manière à former des lignes parallèles pour chaque groupe d'atomes identiques. Nous voyons également un assemblage en zig zag.

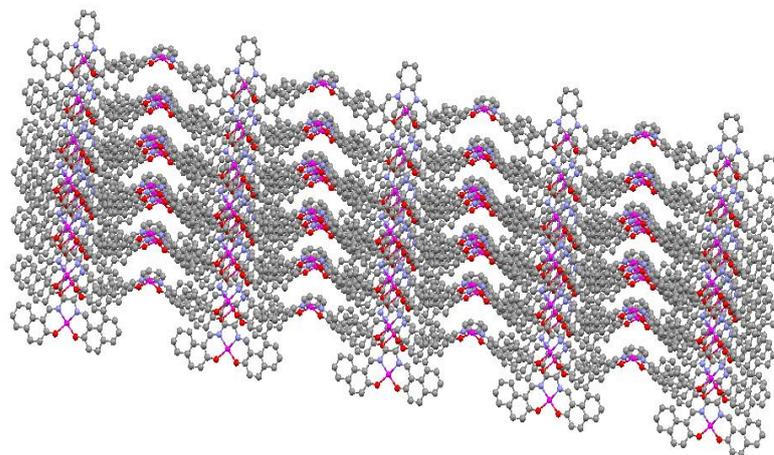


Figure13. Réseau cristallin du complexe ZnL

II.2.7.4. Polyèdre de coordination

La géométrie du centre métallique se présente comme un plan carré, dont les dimensions des cotés sont mentionnées sur la figure 11 ci-après. Le centre métallique est coordonné avec les atomes d'azotes et d'oxygènes de la base de Schiff (N_2O_2) qui constitue le plan équatorial. Dont les longueurs de liaison sont les plus grandes par rapports aux restes des liaisons. La structure du complexe $Zn(II)L$ révèle que le zinc est tetracoordiné.

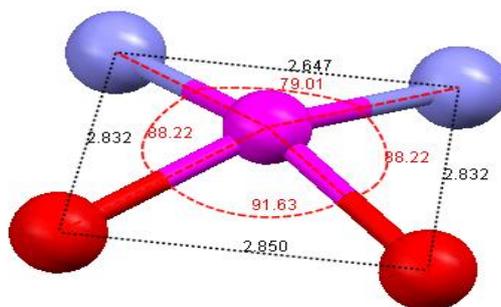


Figure 14. Polyèdre de coordination du centre métallique

La figure 12 suivante, représente les plans passant par les deux cycles aromatiques des naphthalidènes, on observe que les deux plans ne sont pas superposables, ce qui signifie que notre complexe n'est pas de géométrie plane. L'angle entre les deux plans est déterminée, il est de **29.95°**.

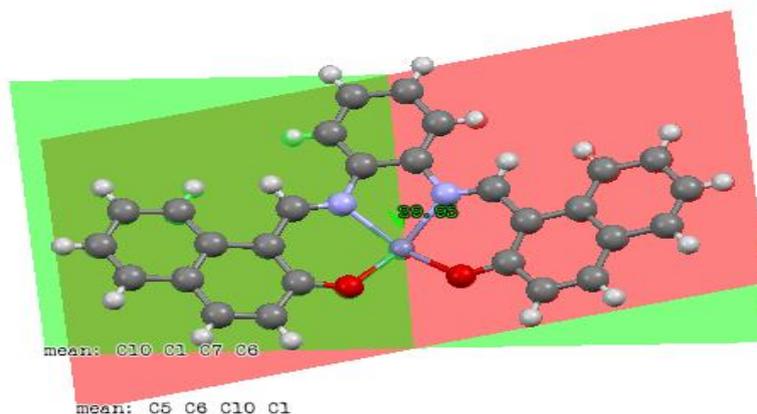


Figure 15. Angle des plans aromatiques des deux demi-unités naphthalidènes (29,95°)

Tableau 8. Longueurs des liaisons et angles du complexe ZnL

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

Chapitre III

Chapitre III

Etude Electrochimique des Complexes bases de Schiff

Etude Electrochimique des Complexes bases de Schiff

Chapitre III: Etude électrochimique des complexes Bases de Schiff

III.1. Principe

L'étude électrochimique des complexes métal-base de Schiff a été menée par voltampérométrie cyclique à variation linéaire de tension. C'est une méthode transitoire dans laquelle on applique à l'électrode de travail un potentiel décrit par une fonction triangulaire et symétrique du temps. Cette méthode permet notamment d'apprécier le degré de réversibilité des systèmes redox étudiés, de déterminer dans certains cas le mécanisme à l'électrode, notamment lorsque des réactions chimiques sont associées au transfert d'électrons. La figure.1 suivante montre les différentes grandeurs expérimentales mesurées par cette méthode :

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

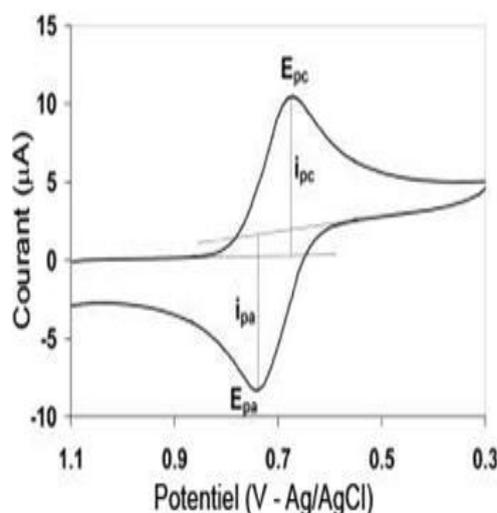


Figure 1. Grandeurs expérimentales mesurées par voltamétrie cyclique pour un processus réversible.

III.2. Description des conditions opératoires

III.2.1. Dispositifs expérimentaux

L'enregistrement des courbes intensité-potentiel a été effectué à l'aide d'un appareil qui comporte essentiellement les éléments suivants :

- un potentiostat Tacussel type PJT 16-0.6 à temps de réponse rapide.
- un pilote Tacussel type POLYVIT-NUM.
- un enregistreur EGG X-Y modèle RE 0089.

La cellule est munie de trois électrodes suivant un montage classique :

- l'électrode de travail (ET) est une électrode de carbone vitreux de 3 mm de diamètre. Elle est polie avant chaque utilisation, lavée à l'acétone et ensuite à l'eau distillée et essuyée.
- l'électrode auxiliaire (EA) est constituée d'un fil de platine
- comme électrode de référence (ER), nous avons utilisé une électrode au calomel en solution aqueuse saturée en KCl (ECS). Cette électrode est reliée à la solution par l'intermédiaire d'un pont de jonction rempli du même solvant et du même électrolyte support que la solution d'étude. La jonction entre le pont et la solution est réalisée par l'intermédiaire d'une céramique de très faible porosité. Ceci permet de maintenir le potentiel de jonction constant et d'éviter la diffusion de la solution aqueuse de l'électrode vers la solution étudiée.

III.2.2. Techniques opératoires

III.2.2.1. Solvant

Toute étude électrochimique impose que le milieu formé par le solvant et l'électrolyte support présente un domaine d'électroactivité le plus large possible et une bonne conductivité. De ce fait, le solvant ne doit être ni oxydable ni réductible dans le domaine de potentiel exploré. Il doit posséder une bonne stabilité thermique, solubiliser les espèces électroactives et l'électrolyte support et ne doit être ni trop visqueux ni volatil pour éviter les variations de concentration en produit pendant les mesures.

De ce fait, les solvants les plus appropriés sont les solvants fortement dissociant, c'est-à-dire de constantes diélectriques et moments dipolaires assez élevés.

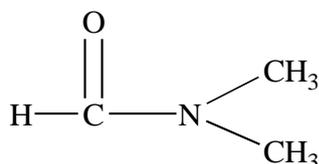
En tenant compte de ces caractéristiques, nous avons choisi la N, N-diméthylformamide (DMF) pour l'étude électrochimique de nos complexes en raison de leur forte solubilité dans ce dernier.

N, N-diméthylformamide (DMF)

C'est un solvant aprotique, très utilisé en électrochimie. Ses propriétés physico-chimiques sont très voisines de l'AN. La DMF est un solvant basique au sens de Lewis ce qui explique sa coordination avec les métaux. Elle a été aussi utilisée sans purification préalable. Le tableau 1 suivant regroupe quelques constantes physiques de la DMF.

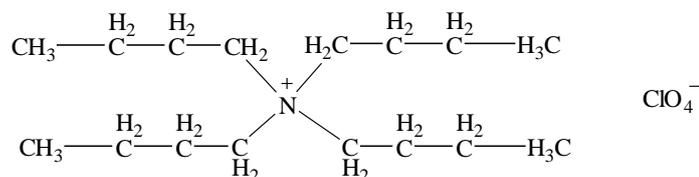
Tableau 1. Constantes physiques pour le solvant DMF

M(g/mol)	Tf (°C)	Teb(°C)	$\epsilon(25^\circ\text{C})$	d(25°C)	$\mu(\text{Debye})$	$n_D(20^\circ\text{C})$
73.1	-61	153	36.7	0.994	3.8	1.43



III.2.2.2. L'électrolyte support

Parmi les sels d'ammonium quaternaires, très solubles dans les solvants organiques, les perchlorates sont ceux dont le domaine d'électroactivité est le plus large en zone cathodique. Le tétrabutylammonium perchlorate (TBAP) a été choisi comme sel de conductibilité dans ce travail. La pureté du milieu de travail est vérifiée par la mesure du courant résiduel et le domaine d'électroactivité.



III.2.3. Conditions opératoires générales

Toutes les mesures électrochimiques ont été effectuées sous atmosphère inerte (azote). Avant toute étude, l'azote est préalablement purifié par son introduction dans trois pièges contenant respectivement des pastilles de l'hydroxyle de potassium, de l'acide sulfurique concentré et enfin le solvant d'étude (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 les mesures ont été effectuées à température ambiante.

Les solutions d'études étaient préparées par dissolution des complexes dans un volume de 5 ml, la concentration en espèce électroactive était de 10^{-3} M. quant à la concentration en sel de conductibilité, elle était dans toutes nos expériences égale à 0.1M.

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

III.2.4. Comportement électrochimique du DMF

III.2.4.1. Avant désaération

La figure 2 suivante représente le voltamogramme du diméthylformamide en présence de 10^{-1} M de TBAP comme sel support avant barbotage à l'azote, enregistré entre -2200 et +1600 mV/ECS avec une vitesse de balayage de 100 mV/s.

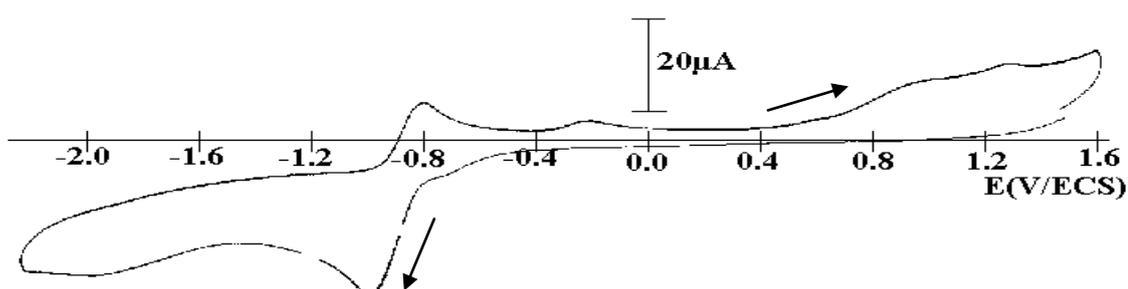


Figure 2. Comportement électrochimique du DMF + TBAP (10^{-1} M) avant barbotage à l'azote entre +1600 et -2200 mV/ECS à 100 mV/s

Nous remarquons la présence d'un couple rédox de l'oxygène moléculaire, au côté cathodique du voltamogramme, apparaissant au potentiel de demi vague $E_{1/2} = -830$ mV/ECS. Le tableau 2 suivant résume les caractéristiques électrochimiques du couple rédox de l'oxygène moléculaire.

Tableau 2. Données électrochimiques du couple rédox de l'oxygène moléculaire.

v (mV/s)	E_{pa} (mV)	E_{pc} (mV)	ΔE_p (mV)	$E_{1/2}$ (mV)	I_{pa} (μ A)	I_{pc} (μ A)	I_{pa}/I_{pc}
100	-880	-980	100	-830	16	22	0.72

III.2.4.2. Après désaération

Le domaine d'électroactivité du milieu de travail a été enregistré dans les mêmes conditions que précédemment mais après 15 mn de barbotage à l'azote, Nous avons constaté la disparition du couple rédox de l'oxygène moléculaire. Il faut noter que le côté anodique est limité par le mur de l'oxydation du sel de fond qui se situe à +1600 mV/ECS, alors que, du côté cathodique le mur est aux

environs de -2200 mV/ECS, plus large que le domaine anodique, comme le montre la figure 3 suivante :

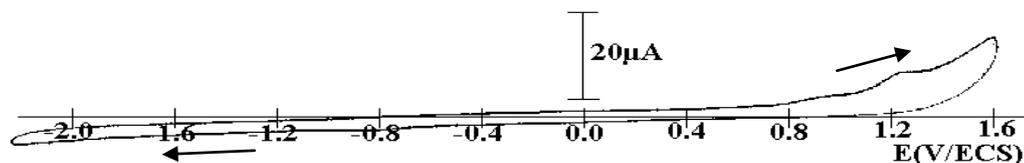
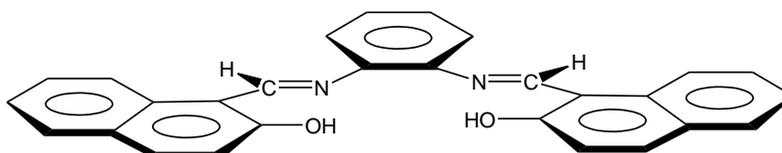


Figure 3. Domaine d'électroactivité du DMF + TBAP (10^{-1} M) après 15 mn de barbotage d'azote entre +1600 et -2200 mV/ECS à 100 mV/s.

III.3. Comportement électrochimique du ligand H_2L

La structure chimique du ligand H_2L est la suivante :



Selon le voltampérogramme du ligand H_2L présenté dans la figure 4 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 naphtalates.

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 est bien défini.

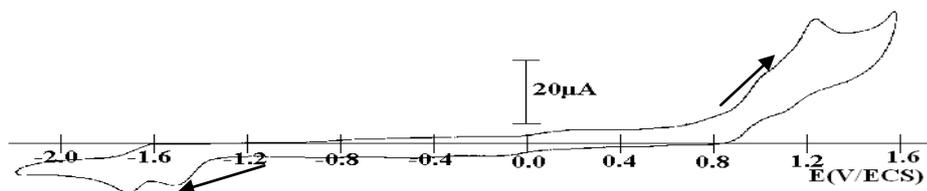


Figure 4. Voltammogramme de H_2L (10^{-3} M) dans la DMF+ TBAP (10^{-1} M) sous atmosphère d'azote à une vitesse de balayage de 100 mV/s

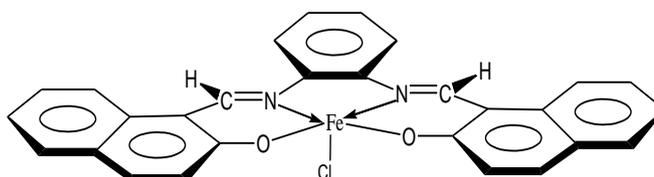
III.4. Comportements électrochimiques des complexes métal-base de Schiff

Dans cette étude, nous allons essayer d'étudier les propriétés rédox des complexes tétradentates, synthétisés à partir du ligand H_2L , à base d'une série de métaux de transition fer et manganèse.

Il faut noter aussi que les complexes de zinc 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.

III.4.1. Complexe du fer FeCIL

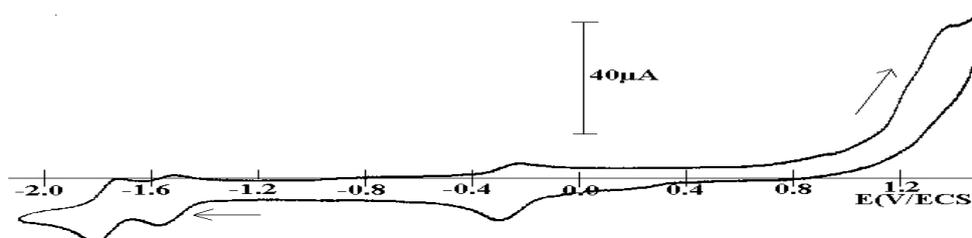
La structure ci-dessous représente le complexe de fer FeCIL



La figure 5 suivante représente le voltamogramme du complexe de fer sous atmosphère d'azote. Il est enregistré entre -2200 et +1600 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 $E_{pa1} = -1840$, $E_{pa2} = -1550$, $E_{pa3} = -280$ et enfin $E_{pa4} = 1460$ mV/ECS. En ce qui est de la première vague, la deuxième et la dernière, sont attribués à l'oxydation de l'entité ligand, la troisième est due au passage de Fe(II) en Fe(III).

Du côté cathodique lors du balayage retour, on observe également trois pics cathodiques qui apparaissent à $E_{pc1} = -1920$, $E_{pc2} = -1580$ et à $E_{pc3} = -360$ mV/ECS.



Voltamogramme du complexe FeCIL (10^{-3} M) dans la DMF (100 mV/s)

Après avoir cerné le système rédox du centre métallique Fe(III) à $E_{1/2} = -320$ mV, donné dans la figure 6, 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 mV, sous atmosphère d'azote.

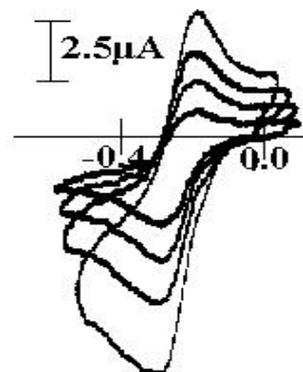
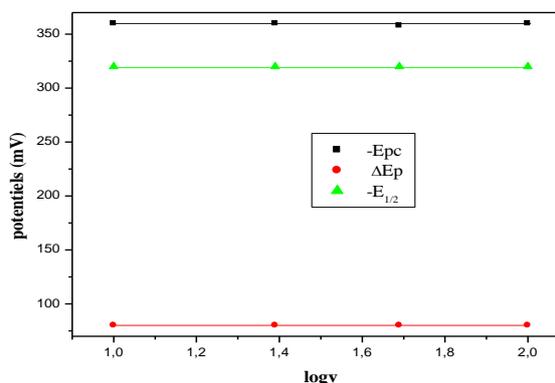


Figure 6. Voltammogramme de Fe(III)CIL (10^{-3} M) dans le DMF+ TBAP (10^{-1} M), sous atmosphère d'azote à différentes vitesses de balayage : 100, 50, 25, 10 mV/s.

III.4.1.1. Effet de la vitesse de balayage sur les potentiels des pics

Le centre métallique fournit un couple rédox dont le potentiel de demi vague $E_{1/2} = -320$ 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 pour la vitesse de 100 à 10 mV/s. Ce qui fait converger le système vers un couple redox réversible. La figure 7 suivante montre l'évolution des potentiels caractéristiques du complexe en fonction de la vitesse de balayage.

Figure 7. Evolution des potentiels E_{pc} , ΔE_p et $E_{1/2}$ du complexe Fe(III)CIL en fonction des vitesses de balayages sous atmosphère d'azote

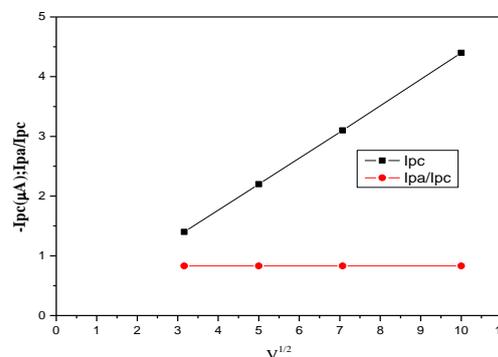


III.4.1.2. Effet de la vitesse de balayage sur les intensités de courant

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

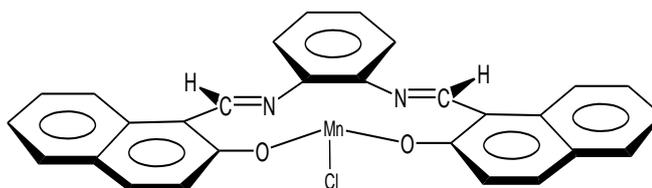
I_{pa}/I_{pc} qui tend vers l'unité expriment également la convergence du système redox vers une réversibilité d'un système Nernstien, comme le montre la figure 8 ci-dessous.

Figure 8. Evolution du courant I_{pc} et le rapport I_{pa}/I_{pc} pour le complexe Fe(III)CIL en fonction de vitesse de balayage.



III.4.2. Complexe du manganèse MnCIL

La structure ci-dessous représente le complexe symétrique MnCIL



En ce qui concerne l'enregistrement du voltampérogramme de ce composé, figure 9 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).

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

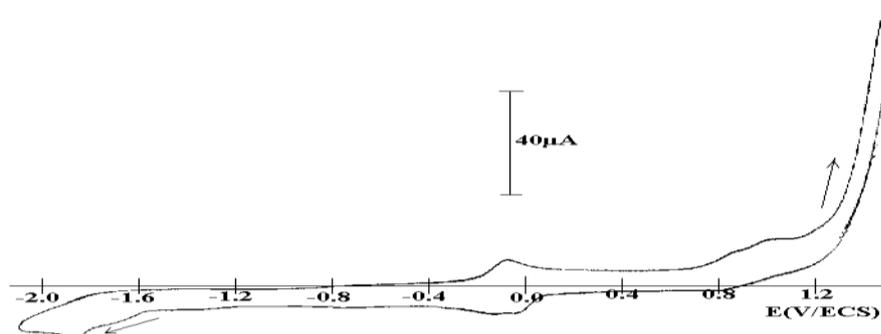
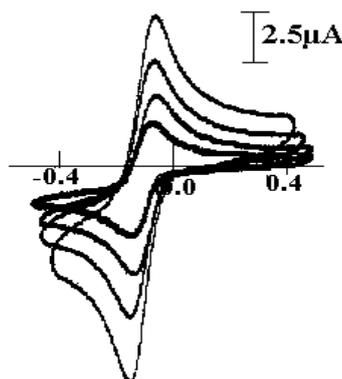


Figure 9. Comportement électrochimique de Mn(III)CIL (10^{-3} M) dans le DMF+ TBAP (10^{-1} M), sous atmosphère d'azote à une vitesse de balayage de 100 mV/s

Après avoir cerné le système rédox du centre métallique Mn(III) à $E_{1/2} = -115\text{mV}$, donné dans la figure 10, nous avons observé l'évolution des potentiels et des rapports des courants anodiques et cathodiques en fonction des vitesses de balayage. La figure 10 suivante montre l'évolution des voltamogrammes entre -500 et +500 mV en fonction des vitesses de balayage de 100 à 10 mV/s sous atmosphère d'azote. Cela constitue un avantage très précieux de l'utilisation de ce complexe dans la catalyse ou l'électrocatalyse des réactions d'oxydation.

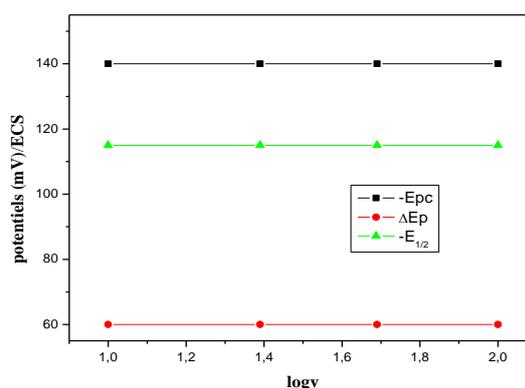
Figure 10. Voltamogrammes de Mn(III)CIL (10^{-3} M) dans le DMF+TBAP (10^{-1} M), sous atmosphère d'azote à différentes vitesses de balayage : 100, 50, 25, 10 mV/s



III.4.2.1. Effet de la vitesse de balayage sur les potentiels des pics

Le tracer 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 11 suivante montre l'évolution des potentiels caractéristiques du complexe en fonction de la vitesse de balayage.

Figure 11. Evolution des potentiels E_{pc} , $|\Delta E|$ et $E_{1/2}$ du complexe Mn(III)CIL en fonction de vitesse de balayage

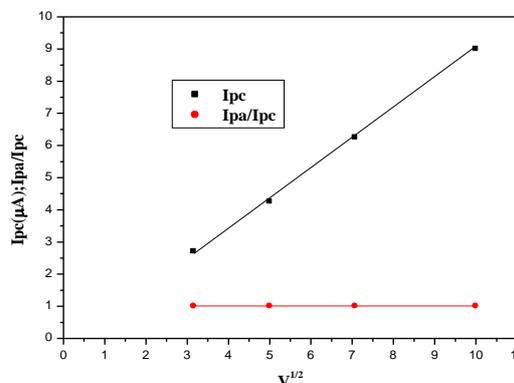


III.4.2.2. Effet de la vitesse de balayage sur les intensités de courant

La figure 12 représente l'évolution du courant de pic cathodique ainsi 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 expriment également la convergence du système redox vers une réversibilité d'un système Nernstien.

Figure 12. Evolution du courant cathodique I_{pc} et du rapports I_{pa}/I_{pc} Pour le complexe Mn(III)CIL en fonction de vitesse de balayage.



Le tableau 4 ci-dessous résume les principales caractéristiques électrochimiques des complexes de FeCIL et de MnCIL sous atmosphère d'azote aux vitesses de balayage de 100 à 10mV/s.

Tableau 4. 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	100	280	360	320	80	0.83
	50	280	360	320	80	0.83
	25	280	360	320	80	0.83
	10	280	360	320	80	0.83
MnCIL	100	80	140	115	60	1
	50	80	140	115	60	1
	25	80	140	115	60	1
	10	80	140	115	60	1

III.5. Etude électrochimiques des propriétés électrocatalytiques

L'étude du comportement électrochimique des complexes de fer et de manganèse sous atmosphère inerte d'azote, a montré qu'il est intéressant de les étudier en présence de l'oxygène moléculaire pour une éventuelle utilisation tant que catalyseurs dans les réactions d'oxydation. Leurs potentiels de demi-vague sont relativement inférieurs à celui du couple de l'oxygène.

III.5.1. Complexe FeCIL

III.5.1.1. Sous atmosphère d'azote et d'oxygène

Dans le voltamogramme de la figure 13, on remarque que le courant de pic d'oxydation I_{pa} diminue alors que celui de pic de réduction augmente. Ceci explique la formation de l'espèce super-oxo au sein de la solution comme le montre l'équation suivante:

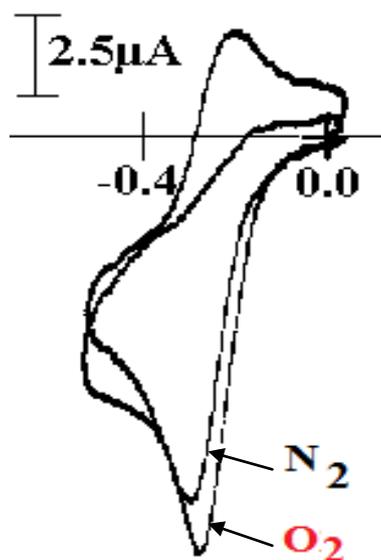
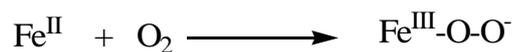
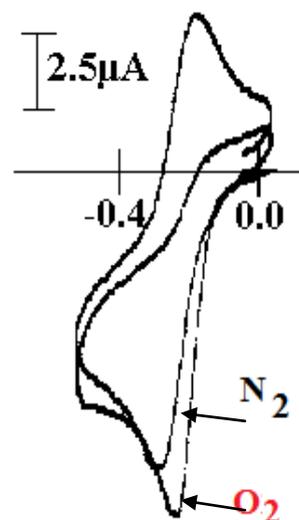


Figure13. Voltammogrammes de Fe(III)CIL (10^{-3} M) dans le DMF+ TBAP (10^{-1} M) sous atmosphère d'azote et d'oxygène à 100mV/s

III.5.1.2. En présence du 1-méthylimidazole

Dans ce cas 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. Notons que souvent lorsqu'on ajoute à cette solution une base axiale telle que le 1- méthylimidazole on observe une exaltation de I_{pc}/O_2 indiquant l'accélération de la réaction entre les espèces Fe^{II} et l'oxygène moléculaire.

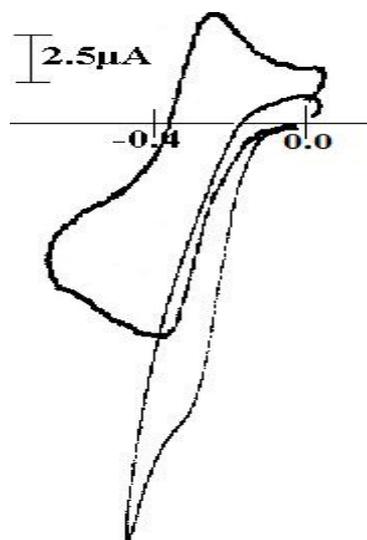
Figure14. Voltamogrammes de Fe(III)CIL (10^{-3} M) dans le DMF+ TBAP (10^{-1} M) + 1-méthylimidazole (10^{-2} M) sous atmosphère d'azote et d'oxygène à 100mV/s



III.5.1.3. En présence de l'anhydride benzoïque

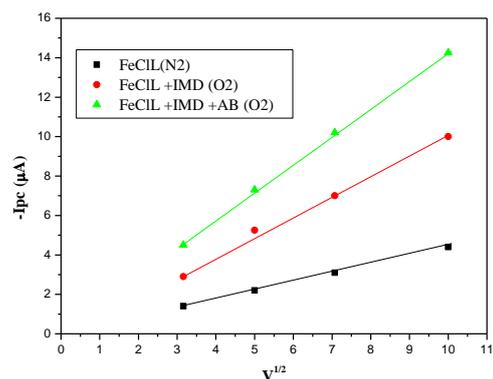
L'ajout de l'anhydride benzoïque à la solution précédente provoque la rupture totale de l'équilibre du système redox $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$. Ceci montre la formation de l'espèce oxydante métal-oxo avec une augmentation très importante du courant cathodique.

Figure15. Voltamogrammes de Fe(III)CIL (10^{-3} M) dans le DMF + TBAP (10^{-1} M) + 1-méthylimidazole (10^{-2} M) + anhydride benzoïque (10^{-1} M) sous atmosphère d'azote et d'oxygène à vitesse de balayage : 100mV/s



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 la catalyse des réactions d'oxydation.

Figure 16. Evolution des courants de pic cathodique du complexe FeCIL sous atmosphère d'azote, $I_{pc}(N_2)$, et sous oxygène moléculaire $I_{pc}(O_2)$



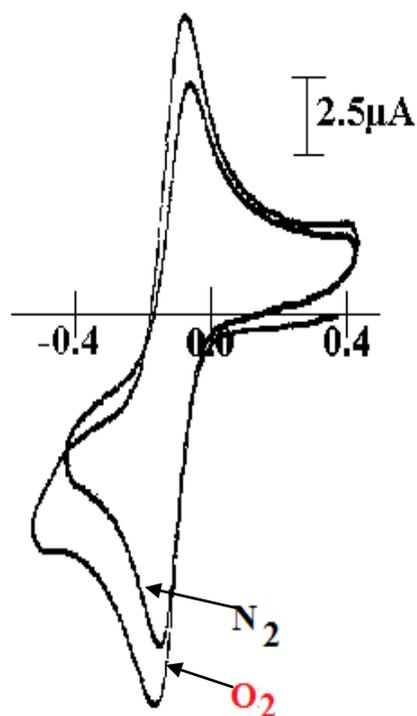
III.5.2. Complexe MnCIL

III.5.2.1. Sous atmosphère d'azote et d'oxygène

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 la présence des deux pics anodique et cathodique avec une augmentation de ces derniers.

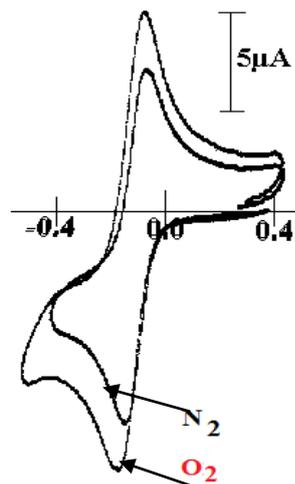
Figure17. Voltamogrammes de $Mn(III)CIL$ (10^{-3} M) dans le DMF+TBAP (10^{-1} M) sous atmosphère d'azote et d'oxygène à 100 mV/s



III.5.1.2. En présence du 1-méthylimidazole

En présence de la base axiale, le voltamogrammes de 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 montré dans la figure 18.

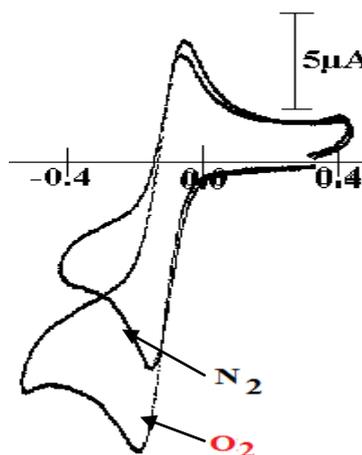
Figure18. Voltamogrammes de Mn(III)CIL (10^{-3} M) dans le DMF+ TBAP (10^{-1} M) +1-méthylimidazole(10^{-2} M) sous atmosphère d'azote et d'oxygène à vitesse de balayage : 100 mV/s



III.5.2.3. En présence de l'anhydride benzoïque

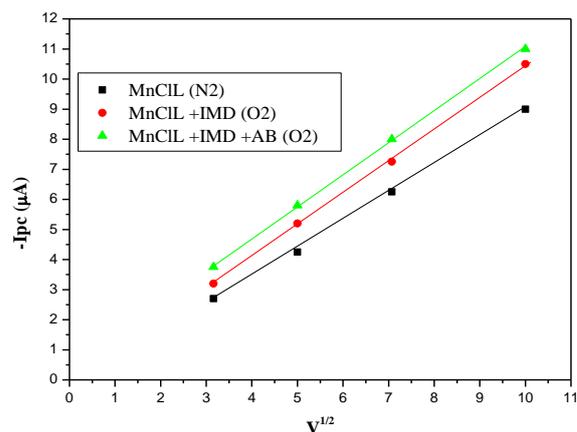
Une augmentation importante du courant de pic cathodique avec une stabilité du courant de pic anodique sont observées après l'ajout de l'anhydride benzoïque à la solution. Cette augmentation est due à la formation des espèces métal-oxo. La figure 19 illustre le voltamogramme de ce dernier.

Figure19. Voltamogrammes de Mn(III)CIL (10^{-3} M) dans le DMF + TBAP (10^{-1} M) +1-méthylimidazole (10^{-2} M) + anhydride benzoïque (10^{-1} M) sous atmosphère d'azote et d'oxygène à vitesse de balayage : 100mV/s



La figure 20 ci-après traduit l'évolution linéaire des courants cathodiques de l'espèce MnCIL en fonction de la vitesse de balayage. On observe une légère croissance de ce courant lorsque la base axiale et l'anhydride benzoïque sont présents dans la solution dans le milieu aérobie.

Figure 20. Evolution des courants de pic cathodique du complexe MnCIL sous atmosphère d'azote, $I_{pc}(N_2)$, et sous oxygène moléculaire $I_{pc}(O_2)$.



Le tableau 5 ci-dessous résume les principales caractéristiques électrochimiques des complexes de FeCIL et de MnCIL sous atmosphère d'oxygène aux vitesses de balayage de 100 à 10mV/s.

Tableau 5. Caractéristiques électrochimiques des complexes sous atmosphère d'oxygène

Complexes	Complexe de fer FeCIL				Complexe de manganèse MnCIL				
	V (mV/s)	100	50	25	10	100	50	25	10
Sans le 1-méthylimidazole	-E _{pc} (mV)	260	260	290	300	180	180	180	180
	ΔE _p (mV)	70	70	70	70	90	90	90	90
	I _{pc} (O ₂)/i _{pc} (N ₂)	1.53	1.64	1.50	1.54	1.09	1.09	1.09	1.09
Avec le 1-méthylimidazole	-E _{pc} (mV)	240	240	240	240	180	180	180	180
	E _p (mV)	65	65	65	65	100	100	100	100
	I _{pc} (O ₂)/i _{pc} (N ₂)	1.45	1.45	1.45	1.45	1.20	1.20	1.20	1.20
Avec le 1-méthylimidazole et l'anhydride benzoïque	-E _{pc} (mV)	300	300	300	300	180	180	180	180
	ΔE _p (mV)	75	75	75	75	120	120	120	120
	I _{pc} (O ₂)/i _{pc} (N ₂)	2.20	2.20	2.20	2.20	1.50	1.50	1.50	1.50

En conclusion, dans ce chapitre, nous avons étudié les comportements des complexes de fer et de manganèse sous atmosphère d'azote et sous atmosphère d'oxygène. L'étude de ces complexes dans le milieu aérobique nous a montré l'aptitude de ces complexes à donner des courants catalytiques importants en présence d'une base axiale telle que la 1-méthylimidazole.

Conclusion

CONCLUSION

Au cours du présent travail, nous avons synthétisé un nouveau ligand obtenu par condensation du 1-2 diaminobenzène sur la 2-hydroxy naphthaldehyde. Trois nouveaux complexes de Zn, Fe et de Mn bases de Schiff tétradentates symétriques ont été également obtenus. Les rendements sont très acceptables, ils sont de l'ordre de 62 %. De tels composés sont préparés dans les conditions douces et les temps de réaction sont relativement courts.

Ces composés sont caractérisés et identifiés au moyen des méthodes physico-chimiques habituelles comme l'UV-Vis, l'IR, la RMN¹H, la SM, l'analyse élémentaire et la conductivité électrique. Ces résultats des analyses témoignent la haute pureté de nos échantillons qui ont été, bien entendu, suivis par chromatographie sur couche mince sur gel de silice (CCM). Notons que le complexe de zinc (ZnL) a été cristallisé dans le diméthyle sulfoxyde DMSO. L'étude RX a fourni la structure attendue. Le monocristal ZnL cristallise dans un système orthorhombique.

Les composés obtenus ont été soumis à une étude électrochimique par voltampérométrie cyclique sous atmosphère d'azote en vue de déterminer leurs différentes propriétés électrochimiques. Des couples redox réversibles ont été obtenus notamment pour les métaux fer et manganèse. Grace à cette réversibilité, nous avons envisagé des applications susceptibles d'être exploitées en électrocatalyse.

L'étude électrochimique dans un milieu aérobique a révélé donc que les complexes de fer (FeCIL) et de manganèse (MnCIL) s'apprêtent mieux à être utilisés comme catalyseurs dans les réactions d'oxydation ou d'époxydation en raison de leurs potentiels de demi vague, inférieur à celui de l'oxygène moléculaire et du courant catalytique observé.

Références bibliographiques

References

- [1] M. Q. Mohammed, *J. Basrah Res.* **37** (2011) 116.
- [2] M. Proetto, W. Liu, A. Hagenbach, U. Abram, R. Gust, *Eur. J. Med. Chem.* **53** (2012) 168.
- [3] M. Nath, P. Kumar Saini, A. Kumar, *J. Organomet. Chem.* **695** (2010) 1353.
- [4] K. C. Emregul, R. Kurtaran, O. Atakol, *Corrosion Science* **45** (2003) 2803.
- [5] P. Zoumpoulakis, C. Camoutsis, G. Pairas, M. Sokovic, J. Glamoc lija, C. Potamitis, A. Pitsas, *Bioorg. J. Med. Chem.* **20** (2012) 1559.
- [6] Z. Cimerman, S. Miljanic, N. Galic, *J. Croatica. Chemica. Acta.* **73** (2000) 81.
- [7] T. Joseph, D. P Sawant, C.S. Gopinath, S.B. Halligudi, *J. Mol Catal A, Chem.* **184** (2002) 289.
- [8] L. Mugerli, *Microarrays fonctionnels de gouttes de la synthèse chimique Combinatoire au criblage de molécules bioactives*. Thèses de l'Université Joseph Fourier (2006).
- [9] V.P. Pfeieff, T. Tsumaki, *J. chem.* **84** (1931) 503.
- [10] Z. A. Taha, A. M. Ajlouni, W. Al Momani, A. A. Al-Ghzawi, *J. Spectrochim. Acta. Part. A.* **81** (2011) 570.
- [11] P. Pfeiffer, E Breith, E. Lubbe, T. Tsumaki, *j. Ann. Chem. Pharm.*, **84** (1933) 503.
- [12] P. Pfeiffer, W. Offerman, H. Werner, *J. prakt, j. Chem.* **159** (1942) 313.
- [13] S. Yadav, M. Ahmad, K. S. Siddiqi, *J. Spectrochim Acta Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **98** (2012) 240.
- [14] A. Ourari, Y. Ouennoughi, D. Aggoun, M. S. Mubarak, E. M. Pasciak, D. G. Peters, *J. Polyhedron* **67** (2014) 59.
- [15] Y. Wu, L. Chen, J. Yu, S. Tong, Y. Yan, *J. Dyes. Pigm.* **97** (2013) 423.
- [16] A. Panja, *J. Polyhedron* (2014) Sous presse.
- [17] M. Amirnasr, M. Bagheri, H. Farrokhpour, K. J. Schenk, K. Mereiter, P. C. Ford, *J. Polyhedron* **71** (2014) 1.
- [18] S. Menati, A. Azadbakht, A. Taeb, A. Kakanejadifard, H. R. Khavasi, *J. Spectrochimica Acta. Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **97** (2012) 1033.
- [19] A. Rai, K. Ashish, R. Sirohi, *J. VSRD-TNTJ* **8** (2011) 352.
- [20] Y. Yahsi, H. Kara, L. Sorace, O. Buyukgungor, *J. Inorg. Chim. Acta.* **366** (2011) 191.

- [21] M. I. O. Adly, A. Taha, A. F. Shery, *J. Molecular Structure* **239** (2013) 1054.
- [22] A. Emara, A. M. Ali, A. F. El-Asmy, E. M. Ragab, *J. Saudi Chemical Society* **74** (2011) 45.
- [23] N. Brefuel, I. Vang, S. Shova, F. Dahan, J. Costes, J. Tuchagues, *J. Polyhedron* **26** (2007) 1745.
- [24] L. H. Abdel-Rahman, R. M. El-Khatib, L. A. E. Nassr, A. M. Abu-Dief, F. Lashin, *J. Spectrochimica Acta. Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **111** (2013) 266.
- [25] S. Sobha, R. Mahalakshmi, N. Raman, *J. Spectrochimica Acta Part A*, **92** (2012) 175.
- [26] S. Hasnain, N. Nishat, *J. Spectrochimica Acta Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **95** (2012) 452.
- [27] A. A. Osowole, *J. Chem* **5** (2008) 130.
- [28] Z. A. Taha, A. M. Ajlouni, W. Al Momani, A. A. Al-Ghzawi, *J. Spectrochimica Acta Part A*, **81** (2011) 570.
- [29] V. Prakash¹, M. S. Suresh, *Research J. Pharm. Bio. Chem. Sci.* **4** (2013) 1537.
- [30] N. Raman, J. D. Raja, A. Sakthivel, *J. Chem. Sci.* **119** (2007) 303.
- [31] E. Tasa, A. Kilic, M. Durgunb, L. Kupecik, I. Yilmaz, S. Arslan, *J. Spectrochimica Acta Part A*, **75** (2010) 811.
- [32] H. P. Ebrahimi, J. S. Hadi, Z. A. Abdalnabi, Z. Bolandnazar, *J. Spectrochimica Acta Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **117** (2014) 485.
- [33] M. Asadi, Z. Asadi, S. B. Sadi, L. Zarei, F. M. Baigi, Z. Amirghofran, *J. Spectrochimica Acta Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **122** (2014) 118.
- [34] M. Asadi, S. Torabi, K. Mohammadi, *J. Spectrochimica Acta Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **122** (2014) 676.
- [35] D. Sakthilatha, R. Rajavel, *J. Chem. Pharm. Res.* **5** (2013) 57.
- [36] K. Kitagawa, S. Matsuda, R. Coord, *J. Chem. Rev.* **251** (2007) 2490.
- [37] A. A. A. Abou-Hussein, W. Linert, *J. Spectrochimica Acta Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **95** (2012) 596.
- [38] H. Wen, Y. Wang, J. Chen, Y. Tang, J. Liao, C. Liu, *J. Inorg. Chem. Comm* **20** (2012) 303.
- [39] D. Liu, L. Wu, W. Feng, X. Zhang, J. Wu, L. Zhu, D. Fan, X. Lü, Q. Shi, *J. Mol. Cata. Chem.* **382** (2014) 136.
- [40] A. Magro, L. Crociani, C. Prinziavalli, P. A. Vigato, P. L. Zanonato, S. Tamburini, *J. Inorg. Chim. Acta.* **410** (2014) 29.

- [41] A. Trujillo, M. Fuentealba, D. Carrillo, C. Manzur, I. Ledoux- Rak, J. Hamon, J. Saillard, *J. Inorg. Chem.* **49** (2010) 2750.
- [42] S. Kumar, D. N. Dath, P. V. Saxena, *J. Scientific and Industrial Reserch* **68** (2009) 187.
- [43] G. Grivani, G. Bruno, H. A. Rudbari, A. D. Khalaji, P. Pourteimouri, *J. Inorg Chem Commun* **18** (2012) 15.
- [44] M. Turkyilmaz, M. Kacan, Y. Baran, *J. Inorg Chim. Acta.* **395** (2013) 255.
- [45] E. E. Orucu, S. Rollas, F. Kandemirli, N. Shvets, A. S. Dimoglo, *J. Med.Chem.* **4** (2004) 6760.
- [46] Y. Fu, P. Li, L. Bu, T. Wang, Q. Xie, J. Chen, S. Yao, *Anal, J. Chem.* **83** (2011) 6511.
- [47] P. Zoumpoulakis, C. Camoutsis, G. Pairas, M. Sokovic, J. Glamoclija, C. Potamitis, A. Pitsas, *J. Med. Chem.* **20** (2012) 1559.
- [48] A. Tamilselvi, G. Mugesh, *J. Inorg. Chem.* **50** (2011) 749.
- [49] Z. H. Chohan, S. H. Sumrra, M. H. Youssoufi, T. B. Hadda, *Eur. J. Med. Chem.* **45** (2010) 2739.
- [50] N. Irbas, R. Glu, *Turk. J. Chem.* **28** (2004) 679.
- [51] P. Rathelot, N. Azas, H. El-Kashef, F. Delmas, C. Di Giorgio, P. Timon-David, J. Maldonado, P. Vanelle, *Eur. J. Med. Chem.* **37** (2002) 671.
- [52] Y. Ma, Y. Fan, D.Y. Wang, *J. Chem. Abstr.* **143** (2005) 3996.
- [53] W. H. Hegazy, A. E. M. Gaafar, *J. Am. Chem. Sci.* **2** (2012) 86.
- [54] S. Chandra, A. Ruchi, *J. Spectrochimica Acta Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **103** (2013) 338.
- [55] M. K. Sahani, U. Yadava, O. P. Pandey, S. K. Sengupta, *J. Spectrochimica Acta Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **125** (2014) 189.
- [56] M. Mustapha, B. R. Thorat, Sudhir Sawant, R. G. Atram , R. Yamgar, *J. Chem. Pharm. Res.* **3** (2011) 5.
- [57] M. Maiti, S. Thakurta, D. Sadhukhan, G. Pilet, G. M. Rosair, A. Nonat, L. J. Charbonnière, S. Mitra, *J. Polyhedron* **65** (2013) 6.

ABSTRACT

Transition metal complexes of symmetrical tetradentate Schiff base were synthesized and characterized using routine analysis methods such as IR, UV-Vis, ¹H-NMR and electrochemical techniques. The ligand was prepared by condensing 1,2-diaminobenzène on 2-hydroxynaphtaldehyd and chelated with three metals, Zn(II), Fe(III) and Mn(III). The iron and the manganese symmetrical tetradentate complexes were studied by cyclic voltamperometry in order to confirm the presence of the metal with recording their electrochemical characteristics. An electrocatalysis study is also carried out in this work using the complexes as catalyts in the presence of dioxygen.

Key words: Schiff bases, Metal transition complexes, Cyclic voltammety.

RESUME

Des complexes de métaux de transition - bases de Schiff tétradentates symétriques ont été synthétisés et caractérisés par les méthodes d'analyse usuelles telles que l'IR, l'UV-Vis et par électrochimie. Le ligand était préparé par condensation de 1,2-diaminobenzène sur la 2-hydroxynaphtaldehyde et était complexé par les métaux Zn(II), Fe(III) et Mn(III). Cependant, les complexes de fer et de manganèse tétradentates symétriques ont été étudiés par voltampérométrie cyclique pour confirmer la présence du métal par enregistrement de leurs caractéristiques électrochimiques. Une étude électrocatalytique a été menée dans ce travail en utilisant ces composés comme catalyseurs en présence de l'oxygène moléculaire.

Mots clés: Bases de Schiff, Complexes de métaux de transition, Voltamétrie cyclique.

ملخص

معقدات المعادن الإنتقالية ذات قواعد SCHIFF المتناظرة تم تحضيرها ووصفها بطرق التحليل المعتادة مثل IR, UV-VIS, RMN, SM, التحليل الأولي والتقنية الكهروكيميائية. حصل على هذه القواعد عن طريق تكثيف المركبات 1,2-diaminobenzène مع 2-hydroxynaphtaldehyde و حضرنا معقدات انطلاقا من هذه القاعدة و توصلنا إلى مجموعة من المعقدات بالمعادن التالية: Zn(II), Fe(II) Mn(III) . معقدان من Fe و Mn قد تمت دراستهما عن طريق الفولتمتري الحلقية لتبين خواصهم الكهروكيميائية واثبات وجود المعدن في الجزيء.

كلمات مفتاحية: قواعد SCHIFF، معقدات المعادن الإنتقالية، الفولتمتري الحلقية.