

**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique
Université Ferhat Abbas Sétif-1
UFAS (Algérie)**

THÈSE

Présentée à la Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Option: Génie Électrochimique

Par

Chahmana Safia

Thème

**Synthèse, caractérisation et étude de la réactivité électrochimique de nouvelles bases de
Schiff non symétriques et de leurs complexes de métaux de transition**

Soutenue le : //2018

Devant le jury composé de :

CHAREF Nouredine	Professeur	Université. Ferhat Abbas Sétif-1	Président
KERAGHEL Saida	Professeur	Université. Ferhat Abbas Sétif-1	Directrice
BENGHANEM Fatiha	Professeur	Université. Ferhat Abbas Sétif-1	Co-directrice
DJEDOUANI Amel	Professeur	E. N. S. de Constantine	Examinatrice
TELLI Laid	Professeur	Université Mohamed Boudiaf M'Sila	Examinateur
BOUROUINA Mustapha	Professeur	Université Abderrahmane Mira Bejaia	Examinateur

Remerciements

Le travail faisant l'objet de cette thèse a été réalisé au sein du Laboratoire d'Electrochimie d'Ingénierie Moléculaire et de Catalyse Redox (LEIMCR) de la Faculté de Technologie de l'Université Ferhat ABBAS Sétif-1, sous la direction du Professeur M^{me} KERAGHEL Saida et du Professeur M^{me} BENGHANEM Fatiha.

Tout d'abord, j'adresse mes plus vifs remerciements à Madame le Professeur KERAGHEL Saida, qui fut pour moi une directrice de thèse attentive et disponible. Sa compétence, sa rigueur scientifique et sa clairvoyance m'ont beaucoup appris.

Je tiens également à exprimer mes sincères remerciements à Madame le Professeur BENGHANEM Fatiha la Directrice du laboratoire LEIMCR, pour m'avoir permis de réaliser mes travaux dans les meilleures conditions possibles et pour son aide et ses précieux conseils qui m'ont beaucoup aidé à faire ce travail.

Mes sincères remerciements vont aussi à monsieur le Professeur Ali OURARI pour sa disponibilité, ses conseils et sa serviabilité à l'aboutissement de ce travail

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

Je remercie vivement Madame DJEDOUANI Amel Professeur à l'Ecole Normale Supérieure de Constantine, Monsieur BOUROUINA Mustapha Professeur à l'Université Abderrahmane Mira Bejaia et Monsieur TELLI Laid Professeur à l'Université Mohamed Boudiaf M'Sila d'avoir accepté de juger ce travail.

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

Merci infiniment à mes chers parents, mes sœurs et mes frères, pour leur soutien et leurs encouragements.

Liste d'abréviations

AN Acétonitrile

Ar Aromatique

CCM Chromatographie sur Couche Mince

CHN Analyse élémentaire

CV Carbone vitreux

DMF N,N-diméthylformamide

DMSO Diméthylsulfoxyde

DRX Diffraction des rayons X

ΔE Différence de Potentiels anodique et cathodique

E_{pa} Potentiels de pic anodique

E_{pc} Potentiels de pic cathodique

EA Electrode auxiliaire

ER Electrode de référence

ET Electrode de travail

ECS Electrode de référence au calomel saturé

EtOH Ethanol

EL Energie de liaison

E_c Energie cinétique

IR Infra-Rouge

I_{pa} Courant de pic anodique

I_{pc} Courant de pic cathodique

L Ligand

M Métal

MeOH Méthanol

ORTEP : Abréviatiion de Oak Ridge ellipsoide thermique Plot (logiciel de cristallographie)

R Radical organique

TBAP Tétrabutylammonium perchlorate

UV-Vis Ultraviolet-Visible

v Vitesse de balayage

VC Voltammogramme cyclique

XPS Spectroscopie de photoélectron induit par les rayons-X

W Travail

λ Longueur d'onde

ρ Rendement molaire

$h\nu$ Energie du photon incident

χ_M Susceptibilité magnétique

Liste des figures

Figure (I.1): Quelques exemples des bases de Schiff	5
Figure (I.2): Equilibre tautomère dans les bases de Schiff dérivées du 2-hydroxysalicylaldéhyde	6
Figure(I.3): Equilibre tautomère dans les bases de Schiff dérivées du 2- hydroxynaphthaldéhyde	6
Figure (I.4): Quelques exemples de bases de Schiff ayant fait l'objet d'études de l'équilibre tautomère par spectroscopie électronique	7
Figure (I.5): Ceto-amino tautomerisme dans les naphthaldimines	9
Figure (I.6) : Longueurs de liaison caractéristiques (rouge) et angles (bleu) pour des bases de Schiff dérivées d'o-hydroxyarylaldehydes et leurs complexes. Toutes les longueurs de liaison sont données en Å et angle en °	9
Figure (I.7): ORTEP de la structure du ligand	15
Figure (I.8): ORTEP de la structure de HPAP	16
Figure (I.9): ORTEP de la structure de H2hpac	17
Figure (I.10): ORTEP de la structure du ligand	20
Figure (I.11): ORTEP des structures des ligands	20
Figure (I.12): Structure des complexes de cuivre	25
Figure (I.13): Synthèse du complexe de cuivre	26
Figure (I.14): Structure du complexe de zinc	26
Figure (I.16): Structures des complexes de fer et de vanadium	27
Figure (I.17): Structure du complexe de manganèse	30
Figure (I.18): Structures des complexes de Cr, de Co, de Ni et de Cu	31
Figure (I.19): Structures des complexes de Mn(II), Co(II), Ni(II) et Cu(II)	32
Figure (I.20): Structures des ligands	32
Figure (I.21): Structures des complexes Ni (II), Cu (II) et Zn (II)	32
Figure (I.22): Structures des complexes de cuivre et de zinc	32
Figure (II.1): Représentation schématique du processus de photo-ionisation et mécanisme de relaxation	54
Figure (II.2): Spectre UV-visible de HL ¹ et de [Cu ₂ (L ¹) Py ₆ Cl ₄](H ₂ O) ₂ dans DMF	62
Figure (II.3): Spectre UV-visible de HL ¹ et de Ni(L ¹) ₂ (HL ¹) ₂ Py ₆ dans DMF	62
Figure (II.4): Spectre UV-visible de HL ¹ et de Mn ₂ (L ¹) Py ₄ Cl ₄ (H ₂ O) ₆ dans DMF	63

Figure (II.5): Spectre UV-visible de HL ¹ et de Co(L ¹) Py ₃ Cl ₂ (H ₂ O) dans DMF	64
Figure (II.6) : Spectre IR de HL ¹	65
Figure (II.7): Spectre IR du complexe de cuivre	66
Figure (II.8): Spectre IR du complexe de nickel	66
Figure (II.9): Spectre IR du complexe de cobalt	67
Figure (II.10): Spectre IR du complexe de manganèse	67
Figure (II.11): Spectre ¹ H RMN de HL ¹ dans le DMSO-d ₆	68
Figure (II.12): ORTEP-3 de la molécule HL ¹	69
Figure (II.13) : Vue sur le plan [100] du réseau cristallin du ligand	72
Figure (II. 14): Représentation de la maille élémentaire de la structure du ligand HL ¹	72
Figure (II.15): Spectre UV-Vis. du 1-[(4-Hydroxyanilino) methylidene]-naphthalen-2(1H) one (HL ²) dans le DMF.	76
Figure (II. 16): Spectre UV-Vis du complexe Ni(L ²) Py ₃ Cl(H ₂ O) ₂ dans DMF.	77
Figure (II.17): Spectre UV-Vis du complexe Cu Py ₃ Cl ₂ (H ₂ O) ₃ dans DMF	77
Figure (II. 18): Spectre UV-Vis du complexe Co ₂ (L ²) Py ₃ Cl ₄ dans DMF.	78
Figure (II. 19): Spectre UV-Vis du complexe Mn (L ²) ₂ Py Cl dans DMF	78
Figure (II.20): Spectre IR du ligand HL ²	80
Figure (II. 21): Spectre IR du complexe de cuivre	81
Figure (II. 22): Spectre IR du complexe de nickel	81
Figure (II. 23): Spectre IR du complexe de cobalt	82
Figure (II. 24): Spectre IR du complexe de manganèse	82
Figure (II. 25) : Spectres ¹ H RMN et ¹³ C RMN du ligand HL ² dans le DMSO-d ₆	86
Figure (II. 26) : ORTEP-3 de la molécule HL ²	84
Figure (II. 27) : Vue sur le plan [100] du réseau cristallin du ligand HL ²	87
Figure (II. 28) : Vue sur un réseau cristallin du ligand le long de plan [100]	87
Figure (II. 29): Représentation de la maille élémentaire de la structure du ligand HL ²	88
Figure (II. 30): Spectres de masse du complexe Mn(III)L ₂ ClPy	90
Figure (III.1): Allure générale et caractéristiques d'un voltampérogramme cyclique	96
Figure (III.2): Domaine d'électroactivité du milieu (DMF+TBAP) 0.1 M	96
Figure (III.3): Voltampérogramme cyclique de HL ¹ (C=10 ⁻³ M) dans (DMF+TBAP) 0.1 M sur CV à v=100mV/s	100
Figure (III.4): Evolution de $i_{pa1} = f(v^{1/2})$ pour l'oxydation de HL ¹ (10 ⁻³ M)	101

dans(DMF +TBAP) 0.1M sur CV	
Figure (III.5): Evolution de $i_{pa2} = f(v^{1/2})$ pour l'oxydation de HL^1 ($10^{-3}M$) dans (DMF + TBAP) 0.1M sur CV	101
Figure (III.6): Evolution de $E_{pa1} = f(\log v)$ pour HL^1 ($10^{-3}M$) (DMF + TBAP) 0.1M sur CV	101
Figure (III.7): Evolution de $E_{pa2} = f(\log v)$ pour HL^1 ($10^{-3}M$) (DMF + TBAP) 0.1M sur CV	101
Figure (III.8): Evolution de $i_{pc} = f(v^{1/2})$ pour l'oxydation de HL^1 ($10^{-3}M$) dans (DMF + TBAP) 0.1M sur CV	102
Figure (III.9): Evolution de $E_{pc} = f(\log v)$ pour HL^1 ($10^{-3}M$) (DMF + TBAP) 0.1M sur CV	102
Figure (III.10): Voltampérogramme cyclique du complexe de cuivre ($10^{-3}M$) dans (DMF +TBAP) 0.1M sur CV, $v = 100$ mV/s	103
Figure (III.11): Voltampérogrammes cycliques du complexe de cuivre ($10^{-3}M$) et de HL^1 ($10^{-3}M$) dans (DMF + TBAP) 0.1M sur CV, $v = 100$ mV/s	104
Figure (III.12): Voltampérogramme cyclique de l'oxydoréduction du complexe de cuivre ($10^{-3}M$) dans (DMF + TBAP) 0.1M sur CV, $v = 100$ mV/s.	104
Figure (III.13): Evolution de $i_{pa1} = f(v^{1/2})$ pour l'oxydation du complexe de cuivre ($10^{-3}M$) dans (DMF + TBAP) 0.1M sur CV	105
Figure (III.14): Evolution de $E_{pa1} = f(\log v)$ pour le complexe de cuivre ($10^{-3}M$) dans (DMF + TBAP) 0.1M sur CV	105
Figure (III.15): Evolution des voltampérogrammes cycliques de la réduction du complexe de cuivre ($10^{-3}M$) dans (DMF + TBAP) 0.1M sur CV en fonction de v	106
Figure (III.16): Evolution de $i_{pc} = f(v^{1/2})$ pour le complexe de Cuivre ($10^{-3}M$) dans (DMF + TBAP) 0.1M sur CV	106
Figure (III.17): Evolution de $E_{pc} = f(\log v)$ pour le complexe de cuivre ($10^{-3}M$) dans (DMF + TBAP) 0.1M sur CV	106
Figure (III.18a): Voltampérogramme cyclique du complexe de nickel ($10^{-3}M$) dans (DMF+TBAP) 0.1M sur CV à $v = 100$ mV/s.	108
Figure (III.18b): Voltampérogrammes cycliques du complexe de nickel ($10^{-3}M$) et de HL^1 dans (DMF + TBAP) 0.1M sur CV $v = 100$ mV/s	108
Figure (III.19): Voltampérogrammes cycliques du complexe de nickel ($10^{-3}M$)	109

	enregistré dans (DMF + TBAP) 0.1M sur CV entre -200 et 1000mV/ECS	
Figure (III.20):	Evolution de $i_{pa1} = f(v^{1/2})$ pour le complexe de Nickel ($10^{-3}M$) dans (DMF + TBAP) 0.1M à $C= 10^{-3}M$ sur CV	109
Figure (III.21):	Evolution de $E_{pa1} = f(\log v)$ pour le complexe de Nickel ($10^{-3}M$) dans (DMF + TBAP) 0.1M à $C= 10^{-3}M$ sur CV	109
Figure (III.22):	Voltampérogrammes cycliques de $NiL^1_4Py_6$ ($10^{-3}M$) enregistrés dans (DMF + TBAP) 0.1M à $C= 10^{-3}M$ sur CV	110
Figure (III.23):	Voltampérogrammes cycliques $NiL^1_4Py_6$ ($10^{-3}M$) enregistrés dans (DMF +TBAP) 0.1M à $C= 10^{-3}M$ sur CV	110
Figure (III.24):	Evolution de $i_{pc1} = f(v^{1/2})$ pour le complexe de Nickel ($10^{-3}M$) dans (DMF + TBAP) 0.1M à $C= 10^{-3}M$ sur CV	111
Figure (III.25):	Evolution de $E_{pc1} = f(\log v)$ pour le complexe de Nickel ($10^{-3}M$) dans (DMF +0.1M TBAP) à $C= 10^{-3}M$ sur CV	111
Figure (III.26):	Evolution de $i_{pc2} = f(v^{1/2})$ pour le complexe de Nickel ($10^{-3}M$) dans (DMF + TBAP) 0.1M à $C= 10^{-3}M$ sur CV	111
Figure (III.27):	Evolution de $E_{pc2} = f(\log v)$ pour le complexe de Nickel ($10^{-3}M$) dans (DMF + TBAP) 0.1M à $C= 10^{-3}M$ sur CV.	111
Figure (III.28):	Voltampérogrammes cycliques du complexe de cobalt ($10^{-3}M$) dans (DMF + TBAP) 0.1M, ET = CV et $v = 100$ mV/s	112
Figure (III.29):	Voltampérogramme cyclique du complexe de cobalt ($10^{-3}M$) dans (DMF +TBAP) 0.1M, enregistré entre -1et 1 V/ECS, ET = CV à 100 mV/s	113
Figure (III.30):	Evolution de $i_{pc} = f(v^{1/2})$ pour le complexe de cobalt ($10^{-3}M$) dans (DMF + TBAP) 0.1M	114
Figure (III.31):	Evolution de $E_{pc} = f(\log v)$ pour le complexe de cobalt ($10^{-3}M$) dans (DMF + TBAP) 0.1M	114
Figure (III.32):	Voltampérogramme cyclique de $Mn_2(L^1) Py_4Cl_4(H_2O)_6$ ($10^{-3}M$) dans DMF+TBAP (0,1M), sur CV à $v = 100$ mV/s	115
Figure (III.33):	Voltampérogrammes cycliques de $Mn_2(L^1) Py_4Cl_4(H_2O)_6$ ($10^{-3}M$) enregistrés dans une solution DMF contenant 0, 1M TBAP sur CV	115
Figure (III.34):	Voltampérogramme cyclique du ligand ($10^{-3}M$) enregistré dans (DMF + TBAP) 0.1M sur CV, à $v = 100$ mV/s	117

Figure (III.35): Evolution de $i_{pa1} = f(v^{1/2})$ pour l'oxydation de HL^2 ($10^{-3}M$) dans (DMF + TBAP) 0.1M sur CV.	118
Figure (III.36): Evolution de $i_{pa2} = f(v^{1/2})$ pour l'oxydation de HL^2 ($10^{-3}M$) dans (DMF + TBAP) 0.1M sur CV	118
Figure (III.37): Evolution de $i_{pc} = f(v^{1/2})$ pour la réduction de HL^2 ($10^{-3}M$) dans (DMF + TBAP) 0.1M sur CV.	118
Figure (III.38): Evolution de $E_{pa1} = f(\log v)$ pour HL^2 ($10^{-3}M$)(DMF + TBAP) 0.1M sur CV	118
Figure (III.39): Evolution de $E_{pa2} = f(\log v)$ pour HL^2 ($10^{-3}M$) (DMF + TBAP) 0.1M sur CV.	119
Figure (III.40): Evolution de $E_{pc} = f(\log v)$ pour HL^2 ($10^{-3}M$) (DMF + TBAP) 0.1M sur CV	119
Figure (III.41): Voltampérogrammes cycliques du complexe de cuivre ($10^{-3}M$) et du ligand dans DMF-TBAP (0.1 M), enregistré entre -2.2 et 1.8 V/ECS sur CV à 100 mV/s	120
Figure (III.42): Evolution de $i_{pa} = f(v^{1/2})$ pour le complexe de cuivre ($10^{-3}M$) dans (DMF +TBAP) 0.1M sur CV	121
Figure(III.43): Evolution de $E_{pa} = f(\log v)$ pour le complexe de cuivre ($10^{-3}M$) dans (DMF + TBAP) 0.1 M sur CV	121
Figure (III.44): Evolution de $i_{pc} = f(v^{1/2})$ pour le complexe de cuivre ($10^{-3}M$) dans (DMF + TBAP) 0.1 M sur CV	122
Figure (III.45): Evolution de $E_{pc} = f(\log v)$ pour le complexe de cuivre ($10^{-3}M$) (DMF +TBAP) 0.1M sur CV	122
Figure (III.46): Voltampérogrammes cycliques du complexe de nickel et du ligand ($10^{-3}M$) dans (DMF-TBAP) 0.1 M, sur CV à 100 mV/s	123
Figure (III.47): Evolution de $i_{pc1} = f(v^{1/2})$ pour le complexe de nickel ($10^{-3}M$) dans (DMF +TBAP) 0.1M sur CV	124
Figure (III.48): Evolution de $E_{pc1} = f(\log v)$ pour le complexe de Nickel ($10^{-3}M$) (DMF +TBAP) 0.1M sur CV.	124
Figure (III.49): Voltampérogrammes cycliques du complexe de cobalt et du ligand HL^2 ($10^{-3}M$) dans (DMF+TBAP) 0.1 M, enregistré entre -2 et $+2$ V/ECS sur CV à 100 mV/s	125
Figure (III.50): Voltampérogrammes cycliques (balayage successifs) du complexe de	125

	cobalt (10^{-3}M) dans (DMF+TBAP) 0.1 M, enregistré entre -2 et +2 V/ECS sur CV à 100 mV/s	
Figure (III. 51):	Evolution de $i_{pa} = f(v^{1/2})$ pour le complexe de cobalt (10^{-3}M) dans (DMF +TBAP) 0.1M sur CV	126
Figure (III. 52):	Evolution de $E_{pa} = f(\log v)$ pour le complexe de cobalt (10^{-3}M) dans (DMF +TBAP) 0.1M sur CV	126
Figure (III. 53):	Evolution des voltampérogrammes cycliques du complexe de cobalt (10^{-3}M) dans (DMF +TBAP) 0,1M.	127
Figure (III.54):	Evolution de $i_{pc1} = f(v^{1/2})$ pour le complexe de cobalt (10^{-3}M) dans (DMF + TBAP) 0.1M à $C= 10^{-3}\text{M}$ sur CV	128
Figure (III.55):	Evolution de $i_{pc2} = f(v^{1/2})$ pour le complexe de cobalt (10^{-3}M) dans (DMF + TBAP) 0.1M à $C= 10^{-3}\text{M}$ sur CV	128
Figure (III.56):	Evolution de $E_{pc1} = f(\log v)$ pour le complexe de cobalt (10^{-3}M) dans (DMF +0.1M TBAP) à $C= 10^{-3}\text{M}$ sur CV	128
Figure (III.57):	Evolution de $E_{pc2} = f(\log v)$ pour le complexe de cobalt (10^{-3}M) dans (DMF +0.1M TBAP) à $C= 10^{-3}\text{M}$ sur CV	128
Figure (III.58):	Voltampérogrammes cycliques du complexe de manganèse et de HL^2 (10^{-3}M) dans (DMF +TBAP) 0,1M, sur CV à 100 mV/s	130
Figure (III.59):	Voltampérogrammes cycliques du complexe de manganèse (10^{-3}M) dans (DMF +TBAP) 0,1M, sur CV à 100 mV/s	130
Figure (III.60):	Evolution de $E_{pc} = f(\log v)$ pour le complexe de manganèse (10^{-3}M) (DMF +TBAP) 0.1M sur CV	131
Figure (III.61):	Evolution de $i_{pc} = f(v^{1/2})$ pour le complexe de manganèse (10^{-3}M) dans (DMF +TBAP) 0.1M sur CV	131
Figure(IV.1):	Structure des bactéries	136
Figure (IV.2):	Efficacité des antibiotiques	139
Figure (IV.3):	Activité de piégeage des radicaux DPPH du ligand et de son complexe.. Mn(III).	144
Figure (IV.5):	Concentration inhibitrice CI_{50} de HL^2 et de son complexe Mn(III) pour 50% du radical DPPH. La comparaison a été faite contre Rutine: $p < 0,001$	144
Figure(V.1):	Structures moléculaires optimisées des bases Schiff: HL^1 , HL^2 et leurs Complexes	144

Figure (V.2): Distribution des densités électroniques des orbitales moléculaires frontières	153
Figure(V.3): Cartographe du potentiel électrostatique moléculaire des ligands étudiés.. (a) : Vue de face et (b) Vue arrière.	156

Liste des tableaux

Tableau (I.1a): Structures des bases de Schiff dérivées de l'acetylacétone et l'o-aminophenol ainsi que l'aminobenzene	11
Tableau (I.1b): Structures des bases de Schiff dérivées de l'acetylacétone et l'o-aminophenol ainsi que l'aminobenzene	12
Tableau (I.2): Bandes d'absorption en IR caractéristiques du ligand HPAP	14
Tableau (I.3): Déplacements chimiques (ppm) en RMN ^1H du ligand HPAP	14
Tableau (I.4) : L'activité biologique de HL^1 et H_2L^2	19
Tableau (I.5) : Structures des bases de Schiff dérivées de l'hydroxynaphtaldehyde	22
Tableau (I.6) : Structures des bases de Schiff dérivées de l'hydroxynaphtaldehyde et souches examinées en tests biologiques rapportées dans la littérature	23
Tableau (I.7) : Structures des complexes bases de Schiff dérivées de l'acetylacétone et souches examinées en tests biologiques rapportées dans la littérature	29
Tableau (I.8) : Résumé des travaux sur la réactivité redox des complexes des bases de Schiff dérivées de l'acetylacétone, l'aminophenol et l'hydroxynaphtaldehyde	37
Tableau (I.9) : Influence de la présence de l'ADN sur les caractéristiques électrochimiques des complexes	38
Tableau (II.1): Caractéristiques physico-chimiques de HL^1 et ses complexes	60
Tableau (II.2): Résultats de la microanalyse des complexes de HL^1	61
Tableau (II.3) : Bandes d'absorption en IR caractéristiques des complexes et leur ligand HL^1	68
Tableau (II.4) : Données cristallographiques de HL^1	70
Tableau (II.5): Longueur des liaisons et angles caractérisant le cristal de HL^1	71
Tableau (II.6): Paramètres des liaisons hydrogène intramoléculeaires	72
Tableau (II.7) : Résultats de l'analyse élémentaire des complexes de HL^2	75
Tableau (II.8) : Bandes d'absorption en UV-Vis de HL^2 et ses complexes	79
Tableau (II.9): Bandes d'absorption en IR caractéristiques du ligand et ses complexes	80
Tableau (II.10): Données cristallographiques de HL^2	85
Tableau (II.11): Longueur des liaisons et angles caractérisant le cristal de HL^2	86
Tableau (II.12) : Paramètres des liaisons hydrogène intramoléculeaires	87
Tableau (III.1): Evolution des caractéristiques électrochimiques des pics	100

d'oxydoréduction de HL¹ dans (DMF + TBAP) 0.1M à C= 10⁻³M sur CV

Tableau (III.2) : Evolution des caractéristiques électrochimiques observées pour le premier pic d'oxydation de [Cu ₂ (HL ¹) Py ₂ Cl ₄]Py ₄ (H ₂ O) ₂ dans (DMF + TBAP) 0.1M à C= 10 ⁻³ M sur CV en fonction de v	105
Tableau (III.3): Evolution des caractéristiques électrochimiques observées pour les pics de réduction de Co(L ¹) Py ₃ Cl ₂ (H ₂ O) dans (DMF + TBAP) 0.1M à C= 10 ⁻³ M	113
Tableau (III.4) : Evolution des caractéristiques électrochimiques observées pour les pics d'oxydoréduction de HL ² dans (DMF + TBAP) 0.1M à C= 10 ⁻³ M sur CV	117
Tableau (III.5): Evolution des caractéristiques électrochimiques observées pour les pics d'oxydation du complexe de cuivre dans (DMF +0.1M TBAP) à C= 10 ⁻³ M sur CV	120
Tableau (III.6) : Evolution des caractéristiques électrochimiques observées pour le premier pic de réduction du complexe de nickel dans (DMF+TBAP) 0.1M à C= 10 ⁻³ M sur CV	123
Tableaux (III.7): Evolution des caractéristiques électrochimiques observées pour les pics de réduction du complexe de cobalt dans (DMF + TBAP) 0.1M à C= 10 ⁻³ M sur CV	126
Tableau (IV.1): Activité biologique de HL ¹ et de ses complexes métalliques	141
Tableau (IV.2): Activité biologique de HL ² et de ses complexes métalliques	141
Tableau (V.1a): Charges atomiques de Mulliken de HL ¹	148
Tableau (V.1b): Charges atomiques de Mulliken du complexe de manganèse	149
Tableau (V.2a): Charges atomiques de Mulliken de HL ²	150
Tableau (V.2b): Charges atomiques de Mulliken du complexe de manganèse	151
Tableau (V.3) : Paramètres quantiques pour les composés HL ¹ , HL ² , MnL ¹ et MnL ²	155

SOMMAIRE

Introduction générale	1
CHAPITRE I Généralités et Rappels bibliographiques	
I. Généralités et rappels bibliographiques sur les bases de schiff et leurs complexes avec les métaux de transition	4
I.1. Introduction.....	4
I.2. Généralités sur les ligands bases de Schiff.....	4
I.2.1. Définition.....	4
I.2.2. Tautomérie des bases de Schiff	5
I.2.3. Bases de Schiff non symétriques dérivées de l'acetylacétone	10
I.2.3.1. Electrochimie des Bases de Schiff non symétriques dérivées de l'acetylacétone	15
I.2.3.2. Crystallographie des Bases de Schiff non symétriques dérivées de l'acetylacétone	15
I.2.3.3. Activité biologique des bases de Schiff non symétriques dérivées de l'acetylacétone	17
I.2.4. Bases de Schiff non symétriques et bidentates dérivées du 2- hydroxynaphtaldehyde	18
I.2.4.1. Electrochimie des Bases de Schiff non symétriques dérivées du 2-hydroxynaphtaldehyde	19
I.2.4.2. Crystallographie des Bases de Schiff non symétriques dérivées dérivées du 2-hydroxynaphtaldehyde	19
I.2.4.3. Activité biologique des bases de Schiff non symétriques dérivées du ... 2- hydroxynaphtaldehyde	21
I.3. Généralités sur les complexes des métaux de transition des bases de..... Schiff	24
I.3.1. Aperçu bibliographique sur les complexes des bases de Schiff non..... symétriques	24
I.3.1.1. Complexes des bases de Schiff non symétriques dérivées de..... l'aminophenol et /ou les dicétones	25
I.3.1.1.1. Généralités.....	25
I.3.1.1.2. Activité biologique.....	28

I.3.1.2. Complexes des bases de Schiff non symétriques dérivées de.....	29
l'hydroxynaphthaldéhyde	
I.3.1.2.1. Généralités	29
I.3.1.2.2. Activité biologique	33
I.3.2. Electrochimie des complexes des bases de Schiff non symétriques	34
I.3.3. Applications des complexes des métaux de transition bases de Schiff non.....	38
symétriques	
I.3.3.1. Comme matériaux électroluminescents.....	38
I.3.3. 2. Dans les appareils optiques non-linéaires.....	39
I.3.2.3. Dans les détecteurs électrochimiques.....	40
I.3.2.4. En Chimie médicinale.....	40
I.3.2.5. Comme inhibiteurs de corrosion.....	41
I.3.2.6. En catalyse.....	42
Références bibliographiques.....	44
Chapitre II Synthèse et caractérisation des ligands bases de Schiff et de leurs	
complexes de métaux de transition	
II.1. Introduction.....	51
II.2. Principes théoriques des techniques de mesures physico-chimiques et	51
appareillages utilisés	
II.2.1. Chromatographie sur couche mince.....	51
II.2.2. Mesure de la Température de fusion	51
II.2.3. Conductimétrie.....	52
II.2.4. Analyse élémentaire.....	52
II.2.5. Spectroscopie infrarouge.....	52
II.2.6. Spectrophotométrie d'absorption UV-Vis.....	52
II.2.7. Spectrométrie de masse.....	53
II.2.8. Résonance magnétique nucléaire (RMN).....	53
II.2.9. Spectroscopie de photoélectrons X.....	54
II.2.10. Diffraction des Rayons X.....	56
II.3. Synthèse et caractérisation des ligands et leurs complexes de métaux de	56
transition	

II.3.1. Synthèse du ligand base de Schiff (HL ¹) et de ses complexes de Ni(II), Cu(II), Co(III) et Mn(III)	57
II.3.1.1. Synthèse du ligand (Z)-4-(2-Hydroxyanilino) pent-3-en-2-one (HL ¹)	57
II.3.1.2. Synthèse des complexes de Ni(II), Cu(II), Co(III) et Mn(III) avec le ligand (HL ¹)	58
II.3.2. Caractérisation du ligand base de Schiff HL ¹ et de ses complexes.....	60
II.3.2.1. Conductivité molaire.....	60
II.3.2.2. Analyse élémentaire.....	60
II.3.2.3. Analyse par spectrophotométrie d'absorption UV-visible.....	61
II.3.2.4. Analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge.....	64
II.3.2.5. Analyse par H-RMN.....	68
II.3.2.6. Description de la structure cristalline du ligand (Z)-4-(2-Hydroxyanilino) pent-3-en-2-one (HL ¹)	69
II.3.2.6.1. Unité asymétrique.....	71
II.3.2.6. 2. Les liaisons hydrogène	72
II.3.2.6. 3. Maille élémentaire.....	73
II.3.3. Synthèse du ligand base de Schiff (HL ²) et de ses complexes de Ni(II), Cu(II), Co(III) et Mn(III)	73
II.3.3.1. Synthèse du ligand 1-[(4-Hydroxyanilino) methylidene]-naphthalen-2(1H)-one (HL ²)	73
II.3.3.2. Synthèse des complexes de Ni(II), Cu(II), Co(III) et Mn(III) avec le ligand (HL ²)	74
II.3.4. Caractérisation du ligand base de Schiff (HL ²) et de ses complexes	74
II.3.4.1. Conductivité molaire.....	75
II.3.4.2. Analyse élémentaire.....	76
II.3.4.3. Analyse par spectrophotométrie d'absorption UV-visible.....	79
II.3.4.4. Analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge.....	82
II.3.4.5. Analyse par ¹ H RMN et ¹³ C RMN	84
II.3.4.6. Description de la structure cristalline du ligand 1-[(4- hydroxyanilino)methylidene]-naphthalen-2(1H)-one (HL ²)	84
II.3.4.6. 1. Unité asymétrique.....	84
II.3.4.6. 2. Les liaisons hydrogène.....	87

II.3.4.6. 3. Maille élémentaire.....	88
II.3.4.6. Spectrométrie de masse du complexe de manganèse	88
II.3.4.7. Analyse XPS du complexe de manganèse.....	91
Références bibliographiques.....	93
Chapitre III Etude du comportement électrochimique des ligands et de leurs complexes métalliques en milieu organique	
III.1. Introduction.....	96
III.2. Principe de la voltampérométrie cyclique.....	96
III.2.1. Expressions mathématiques du courant et du potentiel de pic.....	97
III.2.2. Critères d'analyse	98
III.3. Conditions opératoires.....	99
III.4. Etude du comportement électrochimique du ligand (HL ¹) et de ses.....	99
complexes métalliques	
III.4.1. Comportement électrochimique du composé (Z)-4-(2-hydroxy-anilino) pent-3-en-2-one (HL ¹)	102
III.4.2. Comportement électrochimique des complexes du ligand HL ¹	102
III.4.2.1. Complexe de cuivre	107
III.4.2.2. Complexe de nickel	112
III.4.2.3. Complexe de cobalt	114
III.4.2.4. Complexe de manganèse	
III. 5. Etude électrochimique du ligand HL ² et de ses complexes métalliques	116
en milieu organique	
III.5.1. Comportement électrochimique du composé 1-[(4-Hydroxyanilino).....	116
methylidene]-naphthalen-2(1H)-one (HL ²)	
III.5.2. Comportement électrochimique des complexes du ligand HL ²	119
III.5.2.1. Complexe du cuivre	119
III.5.2.2. Complexe du nickel	122
III.5.2.3. Complexe de Cobalt	124
III.5.2.4. Complexe de Manganèse	129
Références bibliographiques	133
Chapitre IV Etude de l'activité biologique des ligands et leurs complexes	
IV.1. Introduction.....	135
IV.2. Généralités sur les bactéries.....	135

IV.2.1. Historique	135
IV.2.2. Définition	135
IV.2.3. Morphologie bactérienne	136
IV.2.4. Classification et identification des bactéries	137
IV.2.4.1. Définition de la résistance	137
IV.2.4.1.1. Résistance naturelle	137
IV.2.4.1.2. Résistance acquise	137
IV.2.5. Paramètres d'activité	138
IV.2.6. Méthodes d'études de la bactériostase	138
IV.2.6.1. Définition de bactériostase	138
IV.2.6.2. Méthode de dilution	138
IV.2.6.3. Méthode de diffusion	139
IV.3. Etude de l'activité biologique des ligands et leurs complexes.....	139
IV.3.1. Les souches bactériennes	139
IV.3.2. Méthodologie de travail.....	139
IV.3.3. Résultats et discussion.....	140
IV.4. Activité antioxydante du ligand HL ² et de son complexe Mn(III)L ₂ ClPy	142
IV.4.1. Activité de piégeage des radicaux DPPH.....	142
IV.4.2. Résultats et discussion.....	144
Références bibliographiques.....	145
Chapitre V Corrélation théorique de la structure moléculaire des ligands et des des complexes étudiés	
V.1. Structures géométriques optimisées	146
V.2. Charges atomiques de Mulliken.....	146
V.3. Energies des orbitales moléculaires frontières (HOMO et LUMO)	152
V.4. Dureté et Mollesse.....	154
V.5. Fraction d'électrons transférés (ΔN).....	154
V.6. Orbitales de liaison naturelle (NBO).....	155
V.7. Potentiel électrostatique moléculaire (MEP).....	155
Références bibliographiques.....	158
Conclusion générale	159

Introduction générale

La chimie de coordination est une discipline qui associe le plus souvent la chimie inorganique et la chimie organique. Elle a connu un essor important, non seulement dans le domaine de la chimie structurale, la chimie analytique, mais également en biologie et en médecine en raison des propriétés biologiques ou thérapeutiques d'un certain nombre de complexes. Les ligands bases de Schiff ont de vastes applications en diverses industries, dans la lutte contre la corrosion et dans le domaine de traitement des eaux à cause de leur grande capacité de complexation notamment dans la récupération des métaux lourds dans les effluents nocifs industriels ou des éléments radioactifs dans les déchets nucléaires.

Vu leurs caractéristiques structurales très diversifiées, les bases de Schiff ayant différents sites de coordination comportant un ou plusieurs groupements imines, ont une grande aptitude à donner des complexes avec les métaux de transition. Les molécules comportant la double liaison C=N dans l'enchaînement R-C=N-R' ont été beaucoup étudiées à cause des nombreuses caractéristiques de ce motif fonctionnel tant sur le plan des propriétés acido-basiques qu'oxydo-réductives, voire même photochimiques. La présence des noyaux aromatiques pour les bases de Schiff ayant comme effet de diminuer la basicité du système, confère à ces composés une grande stabilité. En outre, la présence d'un groupement hydroxyle phénolique induit une stabilité supplémentaire à ces produits. Les complexes bases de Schiff non symétriques ont attiré l'attention de nombreux chercheurs dans le monde au cours de ces dernières années. L'obtention de ces complexes présentant une dissymétrie structurale nécessite la synthèse de demi-unités ligands ou demi-unités complexes.

Les complexes dérivés des bases de Schiff tri ou bidentées préparées par condensation de l'acetylacétone ou l'hydroxynaphtaldehyde avec l'aminophenol constituent un ensemble de composés organométalliques hétérocycliques très intéressants mais très peu étudiés en littérature malgré leurs propriétés notables qui leur confèrent des applications variées à caractère biologique, pharmaceutique, chimique et antioxydant. Les travaux de recherche entrepris sur ce type de composés ont porté essentiellement sur la synthèse chimique, la caractérisation physicochimique et cristallographique, sur l'étude des propriétés électrochimiques ainsi que sur leurs applications en catalyse, électroanalyse, biologie, médecine et pharmacie ainsi qu'en corrosion. On note que le comportement électrochimique des ligands et des complexes correspondants est fortement influencé par le milieu d'étude, la

nature de l'électrode de travail et la structure chimique des composés étudiés. La cinétique de transfert de charge est fonction du type des substituants dans la structure du ligand base de Schiff. Il est constaté que l'étude de la réactivité électrochimique des bases de Schiff non symétriques dérivées de l'aminophénol avec l'hydroxynaphtaldehyde et de l'acetylacétone n'est pas très développée dans la littérature.

Pour cela il nous a semblé utile de contribuer par ce travail de recherche qui vise dans la première et seconde partie, la synthèse, la caractérisation physicochimique et cristallographique par les différentes méthodes d'analyse usuelles et l'étude du comportement électrochimique des composés bases de Schiff:

* (Z)-4-(2-Hydroxyanilino) pent-3-en-2-one (HL¹)

*1-[(4-Hydroxyanilino) methylidene]-naphthalen-2(1H)-one (HL²)

ainsi que de leurs complexes de cuivre, nickel, cobalt et manganèse par voltampérométrie cyclique en milieu diméthylformamide.

De nombreux travaux sur l'application des complexes des métaux de transition avec les ligands bases de Schiff bi- et tridentés non symétriques ont montré que la complexation peut influencer l'activité biologique. Dans l'objectif de confirmer ou infirmer cette constatation scientifique, nous avons entrepris la troisième partie des travaux de recherche présentés au quatrième chapitre de cette thèse. Dans cette partie de travail, nous avons examiné le pouvoir antibactérien des deux ligands étudiés et de leurs complexes de manganèse vis-à-vis des bactéries *Escherichia coli*, *Staphylococcus* et des champignons *Candidats albicans* et *Aspergillusniger*. Le pouvoir antioxydant de HL² et son complexe de manganèse en tant qu'agents de radicaux libres est étudié.

La simulation à l'aide de l'étude théorique par DFT des structures des composés examinés pour leur activité biologique fait partie aussi de l'objectif de ce travail.

Nos recherches ciblent donc la synthèse, la caractérisation physicochimique et électrochimique de deux nouveaux ligands bases de Schiff non symétriques dérivant de l'aminophénol et le 2- hydroxynaphtaldehyde ou l'acetylacétone ainsi que leurs complexes avec les métaux: nickel (II), cuivre (II), cobalt (II) et manganèse (III) ainsi que l'application de certains composés comme antibactériens et antioxydants aussi la simulation théorique par DFT de leurs structures.

Le mémoire est composé de cinq chapitres.

Dans le premier, nous exposons une synthèse bibliographique sur les généralités des bases de Schiff notamment celles dérivées de l'acétylacetone et l'hydroxynaphtaldehyde et leurs complexes des métaux de transition. Il décrit aussi les travaux effectués montrant les propriétés physicochimiques, spectroscopiques, éventuellement électrochimiques et biologiques de ces composés hétérocycliques ainsi que d'autres applications.

Dans le second chapitre nous décrivons les techniques spectroscopiques d'analyse et les conditions opératoires utilisées lors de la préparation, purification et caractérisation des ligands et des complexes correspondants. Il comporte également les résultats de la synthèse, caractérisation et identification des produits préparés.

Un troisième chapitre, élucide les résultats obtenus pour l'étude du comportement électrochimique de ces composés dans le diméthylformamide et il présente aussi le principe de la technique voltampérométrique utilisée et les conditions de travail.

Dans le quatrième chapitre, sont présentés les résultats de l'application des produits surnommés comme antibactériens et antioxydants avec la description du mode opératoire.

Au dernier chapitre sont mentionnés les résultats de l'étude de la simulation théorique par la technique DFT.

Le manuscrit se couronne par une conclusion générale rassemblant les déductions essentielles tirées de ce travail de recherche et mentionnant quelques perspectives.

.

CHAPITRE I

Généralités et Rappels bibliographiques

I. GENERALITES ET RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES SUR LES BASES DE SCHIFF ET LEURS COMPLEXES AVEC LES METAUX DE TRANSITION

I.1. INTRODUCTION

Les bases de Schiff ont joué un rôle important dans le développement de la chimie de coordination. Les complexes des métaux des bases de Schiff ont été largement étudiés en raison de leurs variables propriétés chimiques et physiques intéressantes et leurs larges applications dans divers domaines scientifiques [1].

Ces complexes ont été vigoureusement explorés durant ces dernières années. Un grand nombre d'études se sont concentrées sur la caractérisation physicochimique et structurale, sur la réactivité aussi bien chimique qu'électrochimique et notamment sur l'activité biologique des complexes des bases de Schiff [2]. Il est démontré qu'ils sont antifongiques, antibactériens [2-7], anticancéreux et antiviraux [8-10]. Ils trouvent également des applications en catalyse [10-12] et dans la protection des métaux contre la corrosion [13-15]. Les rappels bibliographiques dans ce chapitre seront limités aux bases de Schiff, non symétriques et leurs complexes des métaux : Manganèse, Cuivre, Nickel et Cobalt, ainsi qu'à leurs générales propriétés cristallographiques et électrochimiques et leurs variables applications.

I.2. Généralités sur les ligands bases de Schiff non symétriques

I.2.1. Définition

Les bases de Schiff ont d'abord été reportées par Hugo Schiff en 1864 [16]. Elles peuvent être préparées par condensation des composés carbonylés et des amines dans différentes conditions et dans différents solvants avec l'élimination de molécules d'eau. La présence d'un agent déshydratant favorise normalement la formation des bases de Schiff. Bien que les bases de Schiff soient des solides stables, les étapes de leur purification doivent être bien soigneusement réalisées afin d'éviter leur dégradation. La purification chromatographique des bases de Schiff sur le gel de silice n'est pas recommandée puisqu'elle entraîne leur hydrolyse. La caractéristique structurelle commune de ce type de composés est la présence du groupe azométhine ayant une formule générale $RHC=N-R'$, où R et R' sont des groupes alkyl, cycloalkyl ou des hétérocycles différemment substitués. La présence d'une seule paire d'électrons dans une orbitale sp^2 hybridée de l'atome d'azote du groupe azométhine est d'une importance chimique considérable et

confère une excellente capacité de chélation surtout lorsqu'un ou plusieurs atomes donneurs sont proches de ce groupement. Des exemples de quelques composés iminiques sont donnés dans la **figure (I.1)**. Cette haute capacité de chélation des bases de Schiff combinée avec la facilité de leur préparation et la flexibilité du groupe C=N dans des milieux chimiques variés, en fait un ligand intéressant en chimie de coordination.

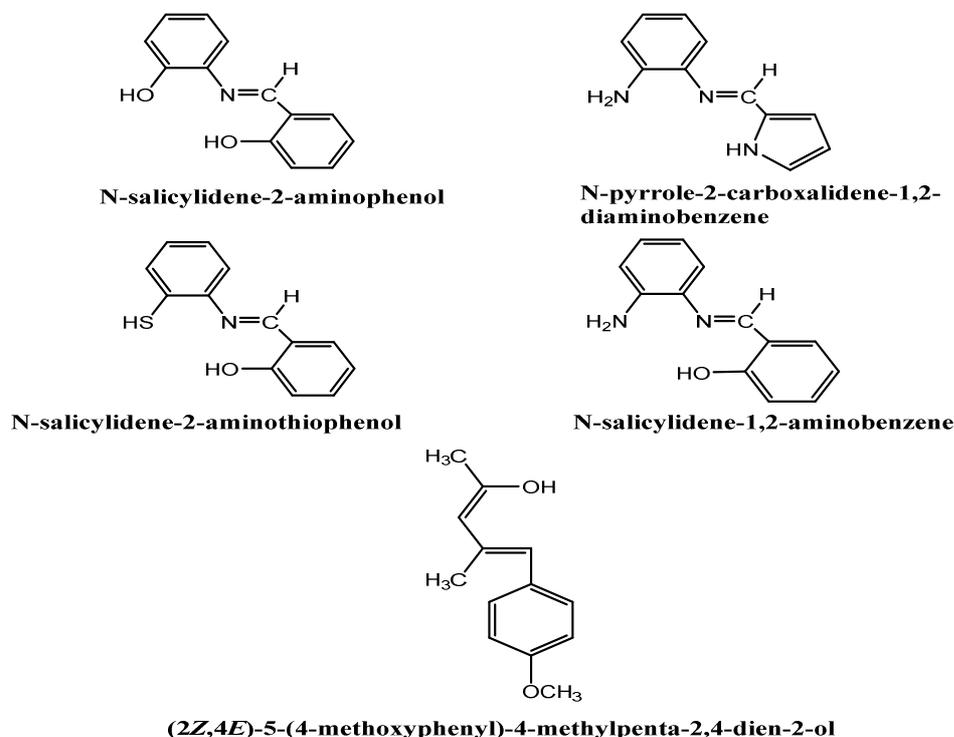


Figure (I.1): Quelques exemples des bases de Schiff.

I.2.2. Tautomérie des bases de Schiff non symétriques

Outre les nombreuses vertus des bases de Schiff, celles dérivées de 2-hydroxynaphtaldéhyde ou acétyl acétone, sont caractérisées par des propriétés photo- et thermochromiques intéressantes, du fait de la présence dans leur structure d'un équilibre tautomère phénol-imine céto-énamine, aussi bien en solution qu'à l'état solide [17, 18].

Différentes études théoriques et spectroscopiques réalisées par IR, UV-Vis, RMN-¹H, RMN-¹³C ou par diffraction X, ont établi que l'orientation d'un tel équilibre était déterminée par un certain nombre de paramètres, dont les plus importants sont la nature des noyaux aromatiques de la partie aldéhyde (salicylique, naphthalique, pyridinique,...), l'effet électronique et la position des substituants sur ces noyaux aromatiques, l'encombrement stérique autour de la fonction imine ainsi que la nature du solvant [19-30].

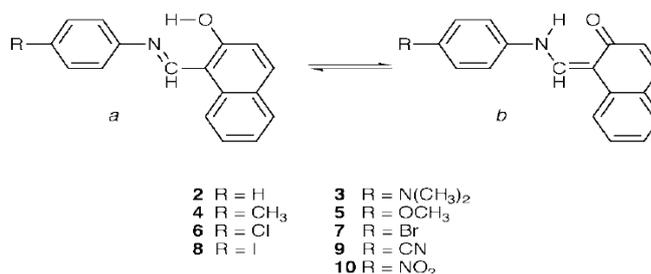
En effet, bien que dans la majorité des ortho-hydroxy bases de Schiff de type

salicylidène anilines, la forme énol-imine semble largement prédominante à l'état cristallin et dans les solvants apolaires, les deux formes tautomères s'avèrent coexister dans des solvants polaires (protiques ou aprotiques), avec une plus grande prédominance de la forme énolique. La substitution du noyau salicylidène par des groupements accepteurs ou de la partie aniline par des groupements donneurs semble orienter d'avantage l'équilibre vers la forme phénol-imine, qui acquiert une plus grande stabilité [31, 32] (Figure (I.2)).



Figure (I.2): Equilibre tautomère dans les bases de Schiff dérivées du 2-hydroxysalicylaldéhyde [32].

Contrairement aux salicylidène anilines, il a été établi que dans les bases de Schiff dérivées du 2-hydroxynaphthalaldehyde, les deux formes tautomères phénol-quinone coexistent à l'état solide et en solution, avec une prédominance notable de la forme quinone, quel que soit la nature du solvant (Figure (I.3)) [26]. La polarité du solvant ainsi que l'effet électronique des substituants s'avèrent toutefois influencer le déplacement de l'équilibre vers l'une ou l'autre des deux formes tautomères. Les solvants les plus polaires s'avèrent déplacer fortement l'équilibre vers la forme quinone. Il a été établi par exemple que la constante de tautomérisation K_T ([énol-imine]/[céto-énamine]) de ces systèmes, augmente en solution dans l'ordre: cyclohexane, acétonitrile, éthanol, indiquant une plus grande stabilisation de la structure quinone dans les solvants polaires protiques.



Figure(I.3): Equilibre tautomère dans les bases de Schiff dérivées du 2- hydroxynaphthalaldehyde [26].

Dans l'éthanol, et à un degré moindre dans le chloroforme, la présence de substituants donneurs et accepteurs en position para de la partie N-aryle, semble par ailleurs fortement stabiliser la forme quinone et la forme phénol respectivement [26-32].

L'étude de cet équilibre tautomère par spectroscopie UV-visible a été réalisée par plusieurs auteurs [27, 31-33]. Ces derniers ont élaboré et étudié le mode d'absorption dans différents solvants, d'une série de bases de Schiff différemment substituées (**Figure (I.4)**) [27]. Il a été démontré empiriquement, que les bases de Schiff à structure purement énolique absorbent en dessous de 400nm. Celles ayant une forme cétonique en équilibre avec la première, reflètent en outre une bande large et moyennement intense entre 450 et 500nm. La présence du groupe OH en position ortho dans les structures bases de Schiff induit des phénomènes de photochromisme et de thermochromisme [34], La réaction impliquée est un transfert d'hydrogène intramoléculaire où les espèces tautomériques céto-énol sont en équilibre. Le photochromisme caractérise les molécules non planaires permettant le mouvement moléculaire, alors que les planaires sont thermochromiques.

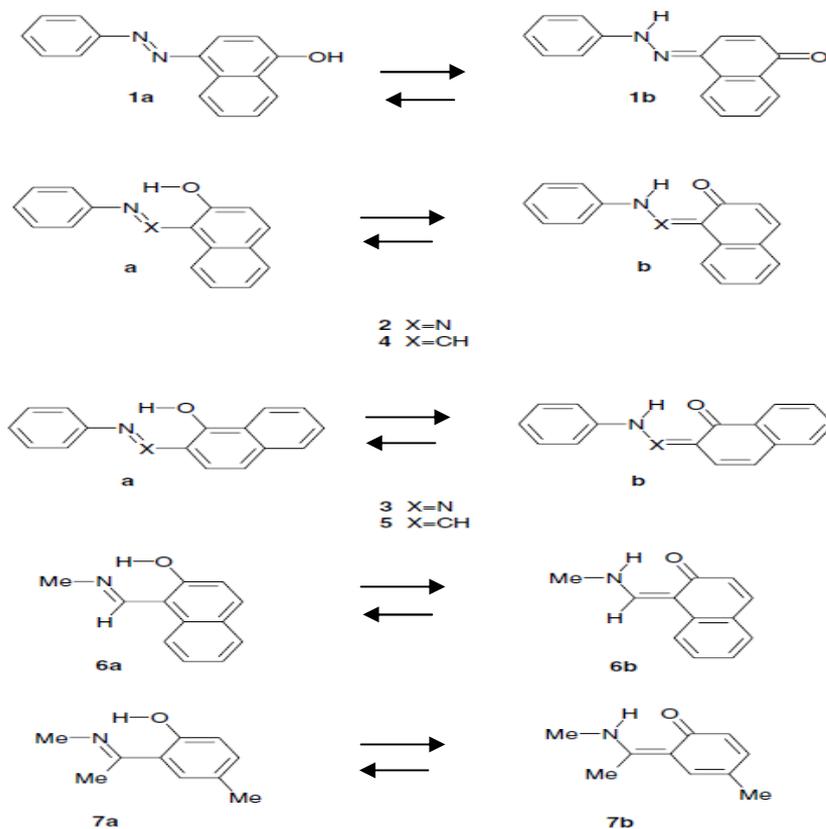


Figure (I.4): Quelques exemples de bases de Schiff ayant fait l'objet d'études de l'équilibre tautomère par spectroscopie électronique [27].

R.M. Claramunt et coll. [22] ont par ailleurs utilisé la RMN-¹³C pour explorer l'orientation de cet équilibre dans plusieurs milieux de polarités différentes. Le déplacement chimique du carbone aldéhydique, initialement porteur de l'hydroxyle, s'avère comme étant le

moyen le plus adéquat, permettant d'évaluer les pourcentages relatifs des deux formes tautomères.

Des études analogues ont été menées par J.M. Sosa et coll. [23] et ont établi un déplacement égal à 160ppm pour l'atome de carbone déjà cité. Ce même atome résonne à un déplacement plus déblindé dans la forme cétone-énamine de la molécule (à environ 180 ppm). Les mêmes auteurs ont par ailleurs établi par RMN-¹H que le déplacement chimique du proton azoméline apparaît sous forme d'un singulet dans la région 8-9 ppm, reflétant la forme énol-imine. Ce même proton se transforme en un doublet plus déblindé (13-15 ppm) à cause du couplage H...N-H.

La même méthode RMN-¹³C a permis à T. Dziembowska et coll. [21] de quantifier l'équilibre tautomère par établissement de sa constante K_{eq} .

$$K_{eq} = \delta_{exp} - \delta_{enol} / \delta_{cet} - \delta_{exp},$$

pour une série de bases de Schiff dérivées du 2-hydroxy-1-naphthaldéhyde et de la méthylamine.

Au cours des dernières années, de nombreuses études structurales sur des bases de Schiff dérivées d'hydroxy aryl aldéhydes et leurs composés de coordination ont été entreprises. La tautomérie céto-énolique et la liaison hydrogène intramoléculaire dans les salicylaldimines et les naphthalimines sont discutées [35]. Un bref aperçu des différences de conformation entre les bases de Schiff libres et les bases de Schiff liées aux ions métalliques, ainsi que certaines caractéristiques structurales des complexes de métaux de base de Schiff est donné.

La stabilisation du tautomère céto-amine dans les naphthalimines est généralement liée à l'effet quinoïdal puisque la structure de ce tautomère est similaire à celle de l'o-naphthoquinone (**Figure (I.5)**). La présence d'un anneau aromatique fusionné stabilise le cycle quinoïde et rend la géométrie du fragment naphthalène pratiquement indépendante de la position de l'atome d'hydrogène le long de la liaison O ... H ... N. Ainsi, le processus de transfert de protons du groupe hydroxyle à l'atome d'azote imino ne modifie pas la symétrie approximative du fragment naphthalène. En raison de la capacité des naphthalimines d'exister sous les deux formes tautomères, un intérêt particulier est donné pour la détermination des structures de ces composés à l'état cristallin. Il a été noté qu'il est nécessaire également de prendre en compte la géométrie moléculaire (c'est-à-dire longueurs de liaison, (**Figure (I.6)**). Malheureusement, très souvent cela ne semble pas être le cas. Dans la littérature on peut remarquer deux types principaux de structures rapportées dans lequel une mauvaise interprétation des données structurales est probable [35]. Les premières où on

considère que l'atome d'hydrogène (Figure (I.6a)) est simplement généré sur l'atome d'oxygène. Cela peut conduire à une structure modèle avec un atome d'hydrogène égaré et donc à une mauvaise interprétation de la structure en tant qu'un tautomère imino-énol. Dans les secondes considerations, (Figure (I.6b)), l'atome d'hydrogène est situé sur l'atome d'azote, mais les longueurs de liaison n'étaient pas prises en compte lors de l'attribution (simple ou double) et donc dans certains cas de tautomères céto-aminés au lieu de la forme quinoïde la forme benzénoïde a été utilisée. À cause de ça, l'atome d'azote semble être positive et l'atome d'oxygène est chargé négativement, et les structures sont alors signalées comme des ions zwitterium au lieu de tautomères céto-aminés sans séparation de charge, ce qui est un cas beaucoup plus probable.

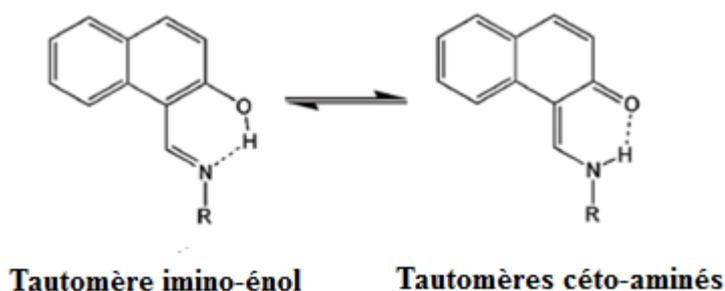


Figure (I.5): Ceto-amino tautomerisme dans les naphthaldimines

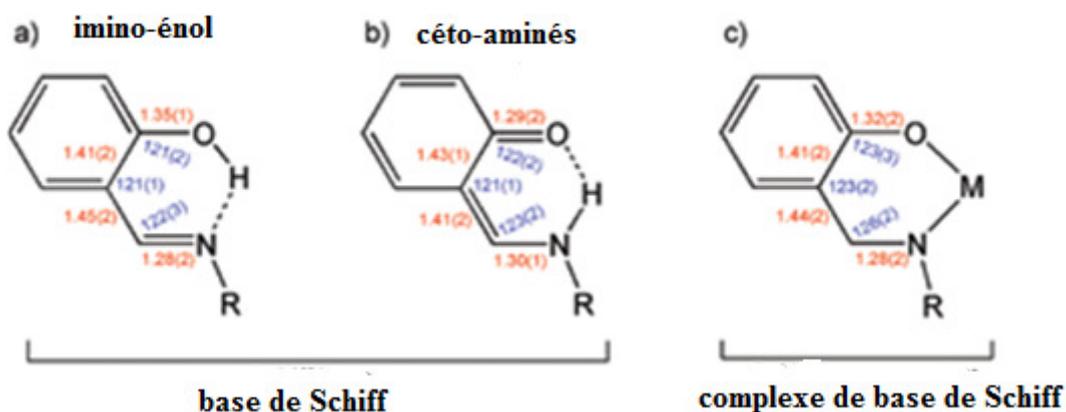


Figure (I.6) : Longueurs de liaison caractéristiques (rouge) et angles (bleu) pour des bases de Schiff dérivées d'o-hydroxyarylaldehydes et leurs complexes. Toutes les longueurs de liaison sont données en Å et angle en °

I.2.3. Bases de Schiff non symétriques dérivées de l'acétylacétone

En 1998, M. Kabak et coll. [36] ont identifié par analyse aux rayons X le N-(2-hydroxyphényl)-4-amino-3-pentèn-2-on ($C_{11}H_{13}NO_2$) dont la structure est présentée au **tableau (I.I)**. Les conformations de tautomérie que présente ce composé ont été étudiées par la mécanique quantique semi-empirique et les résultats sont comparables à ceux des rayons X. En 2008, Q. L. Zhang et coll. [37] ont préparé la base de Schiff tridentate ONO comme sites donneurs nommée 4-[(2-hydroxyphényl)imino]-2-pentanone (**Tableau (I.I)**) et son complexe de Nickel coordonné à l'imidazole. De son côté, A. Dib [38] rapporte en 2013 les structures : 4-méthyl-5-aza-5-phényl-butan-3-ène-2-on et le 4-méthyl-5-ortho phénol-butan-3-ène-2-on bases de Schiff dérivées de l'acétylacétone (**Tableau (I.1)**). L'auteur a utilisé le programme Hyper Chem-6 pour prédire les géométries structurales des composés en phase gazeuse. Il a montré que les deux composés ont une faible énergie. Cela indique que ces deux bases de Schiff sont très stables. D'autres ligands dérivés de l'acétylacétone avec des amines substituées [39] et d'acide p-aminobenzoïque ou du p-aminophénol [40] ainsi qu'avec l'aniline substituée [37] ont été élaborés. Le premier ligand [39] a été utilisé pour préparer des complexes des métaux de transition Cu(II), Ni(II), Co(II) et Zn(II). Le comportement électrochimique de ces complexes a été étudié dans le DMSO. Le ligand a été examiné pour son activité antimicrobienne contre les souches *S. aureus*, *E. coli*, *B. subtilis* en plus des champignons *d'A.Niger*. Tous ces ligands coordonnent avec l'ion métallique (II) d'une manière bidentée à travers le groupe carbonyle de l'acétylacétone et l'atome d'azote de l'azométhine. D'autres complexes dérivés de l'acétylacétone, de la benzoylacétone, du dibenzoylméthane et de la thiényltriuroacétone avec l'éthanolamine et le 2-aminophénol ont été rapportés [41, 42]. La comparaison de la stabilité thermique des composés dérivés de l'aniline et dibenzoylméthane avec l'éthylamine a montré que celle-ci est influencée par la variation de R1 et R2. Lorsque R1 et R2 sont des phényles, les ligands ont une stabilité thermique plus élevée, tandis que les composés dans lesquels R1 et R2 sont des méthyles la stabilité thermique est plus faible.

Egalement, A.S. Orabi.[43] a synthétisé et caractérisé des ligands bases de Schiff dérivées de l'acétylacétone afin de faire des complexes d'uranyle pour lesquels il a déterminé la stabilité thermique et l'activité biologique. De leur côté, S. A. Sallam et coll. [44] ont préparé et caractérisé par différentes méthodes d'analyse des bases de Schiff (**Tableau (I.1b)**) dérivées de l'o-aminophénol et de l'éthanolamine avec du

Tableau (I.1a): Structures des bases de Schiff dérivées de l'acetylacétone et l'o-aminophenol ainsi que l'aminobenzene.

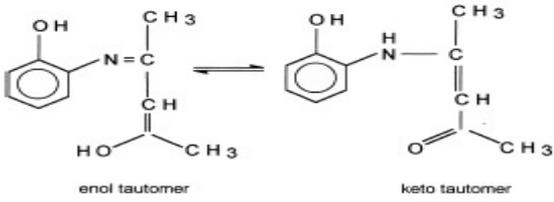
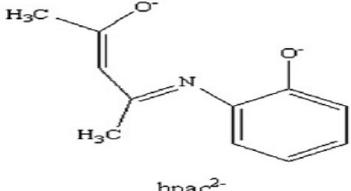
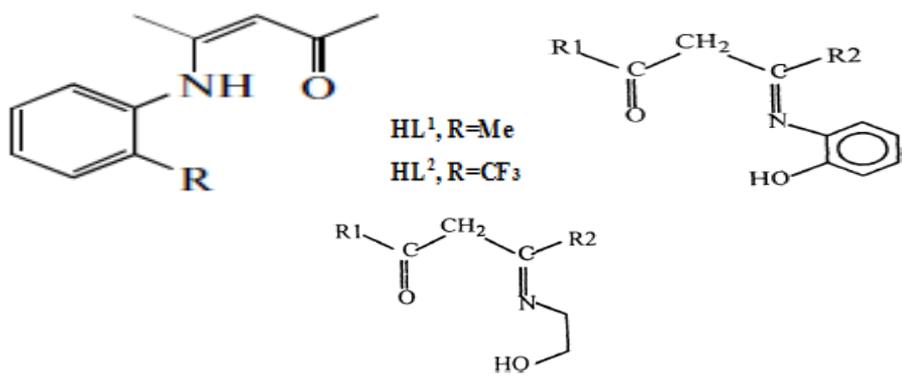
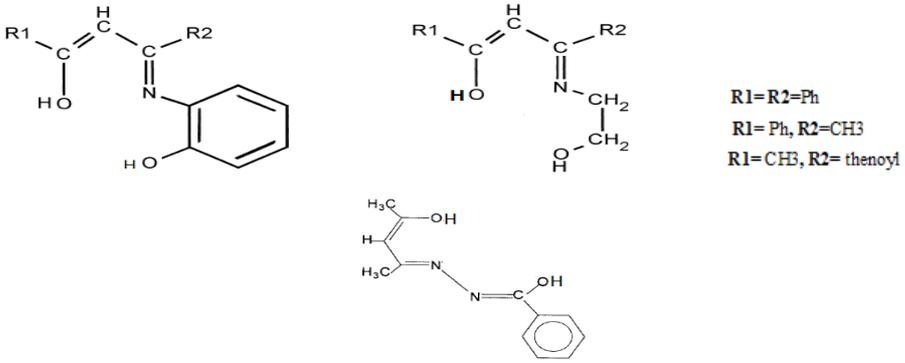
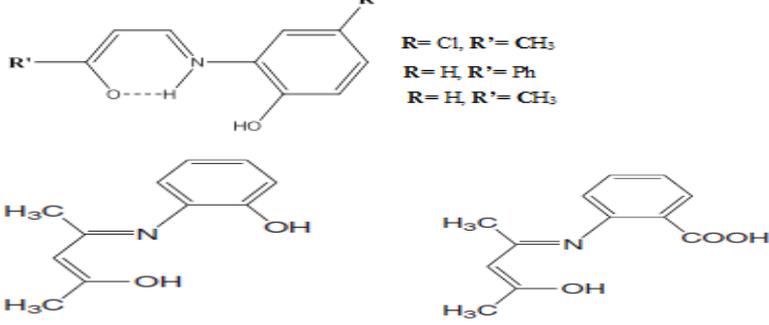
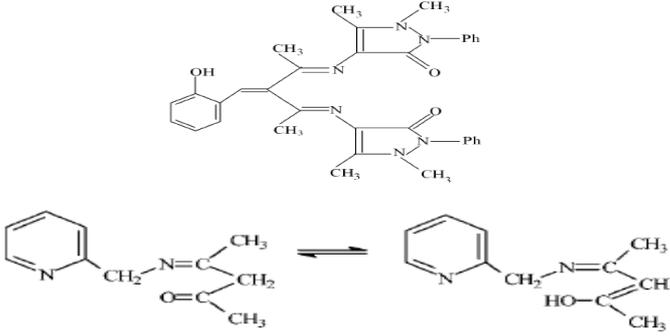
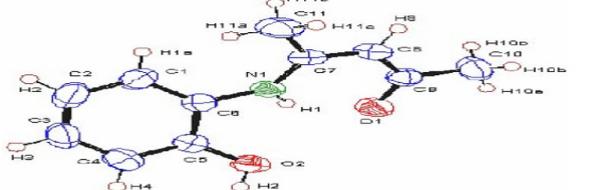
Structures	Réf.
 <p style="text-align: center;">enol tautomer keto tautomer</p>	[36]
 <p style="text-align: center;">hpac²⁻</p>	[37]
	[38]
 <p style="text-align: right;">X=OH, COOH</p>	[39] [40]
 <p style="text-align: center;">HL¹, R=Me HL², R=CF₃</p>	[41] [42]

Tableau (I.1b): Structures des bases de Schiff dérivées de l'acetylacétone et l'o-aminophenol ainsi que l'aminobenzene

Structures	Réf.
 <p> $R_1 = R_2 = \text{Ph}$ $R_1 = \text{Ph}, R_2 = \text{CH}_3$ $R_1 = \text{CH}_3, R_2 = \text{thenoyl}$ </p>	<p>[44]</p> <p>[45]</p>
 <p> R= HAPOH R= CH₃ DPOH </p> <p>MTPOH</p>	<p>[46]</p>
 <p> R= Cl, R'= CH₃ R= H, R'= Ph R= H, R'= CH₃ </p>	<p>[47]</p> <p>[48]</p>
	<p>[49]</p> <p>[50]</p>
	<p>[52]</p>

dibenzoylméthane, benzoylacétone, acétylacétone et thénoltrifluoroacétone et leurs complexes des métaux de transition Cu(II), Ni(II), Co(II) et Fe(III). Ces composés sont des non électrolytes. Ils ont démontré que les complexes de stoechiométrie 1:1 ont une géométrie plane.

T. Ghosh et coll. [45] ont synthétisé et caractérisé par différentes méthodes d'analyse des ligands mixtes bidentées et tridentées (**Tableau (I.1b)**) avec des bases de Schiff et leurs complexes mixtes de Vanadium(V) et Vanadium (IV). Les propriétés électrochimiques de ces composés ont été établies.

A. Sachse et coll. [46] ont préparé et caractérisé par les différentes méthodes d'analyse à savoir IR, RMN 1H et RX des bases de Schiff bidentates dérivées de l'acétylacétone (**Tableau (I.1b)**) et leurs complexes de Rhénium afin d'examiner leur pouvoir catalytique vis-à-vis de l'époxydation du cis-cyclooctène avec le tertiobutylhydroperoxyde.

A.H. Kianfar et coll. [47] ont rapporté en 2013 la synthèse et la caractérisation spectroscopique et structurale des ligands (**Tableau (I.1b)**) qu'ils ont complexé avec le cuivre(II). Les études ont mis en évidence la formation de structure monomère pour les complexes dans l'acetonitrile. A l'état solide les ligands existent sous formes tautomères céto-amine et énol-imine à cause de l'existence de la liaison hydrogène intramoléculaire (N-H...O) entre l'amine et le groupe carbonyle. La forme céto-amine des ligands est plus stable que la forme énol-imine. Les formes céto-amine et énol-amine peuvent se convertir les unes aux autres selon un état de transition. La géométrie moléculaire optimisée et les charges atomiques ont été calculées en utilisant par simulation la méthode théorique. Ils ont montré que les ligands se lient au cuivre de manière tridentée à travers l'atome d'azote et les deux atomes d'oxygène selon une géométrie pseudo-planaire

Des bases de Schiff tridentates dérivées de l'acétylacétone et du 2-aminophénol ou de l'acide 2-aminobenzoïque (**Tableau (I.1b)**) ont été utilisés par C.R. Bhattacharjee et coll. [48] pour préparer des complexes de fer et d'oxovanadium. Les ligands et les complexes métalliques ont été examinés pour leur activité antimicrobienne contre les souches bactériennes *Klebsiella pneumoniae*, *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis* et *Proteus vulgaris*.

D'autres types de ligands (**Tableau (I.1b)**) ont été utilisés [49] pour préparer des complexes avec les ions métalliques Cu(II), Ni(II), Co(II) et Zn(II). Le ligand et ses complexes montrent une activité antibactérienne vis-à-vis des *Klebsiella pneumoniae*, *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis* et *Escherichia coli* et une activité antifongique pour les *Aspergillus niger* et *Rhizoctonia bataicola*.

Il est démontré que dans ce genre de bases de Schiff présentées au tableau **(I.1b)**, le ligand coordonne les ions métalliques par ses atomes d'azote iminiques et l'atome d'oxygène [37-53].

L'étude de B.B. Parekh et coll. [53] sur le ligand de type base de Schiff 4-(2-hydroxyphenylamino)-pent-3-en-2-one (**HPAP**) similaire à notre premier composé (**Tableau (I.1b)**) a permis de noter les caractéristiques spectroscopiques obtenues par IR et RMN rassemblées dans les tableaux **(I.2)** et **(I.3)** respectivement. La molécule n'est pas plane. La structure du ligand présente une photoconductivité positive et de faibles réponses NLO.

Tableau (I.2): Bandes d'absorption en IR caractéristiques du ligand HPAP [53].

HPAP	Infrarouge (cm ⁻¹)
O – H	3440.8
N – H	3250
C= O	1689.5
C = C	1614.3, 1506.3
C=C du squelette	1434.9
C – O – C	1174.6
Ortho-substitution	750.3

Tableau (I.3): Déplacements chimiques (ppm) en RMN ¹H du ligand HPAP [53].

HPAP	H	δH (ppm)
-C-CH ₃	3 H	1.66 (s)
-CO-CH ₃	3 H	2.06 (s)
=CH	1 H	5.17(s)
-CH _a	1 H	6.84(t)
-CH _b	2 H	6.96-7.02(d)
-CH _d	1 H	7.17(t)
-NH	1 H	8.75(s)
-OH	1 H	11.71(s)

I.2.3.1. Electrochimie des Bases de Schiff non symétriques dérivées de l'acétylacétone.

Au vu de la synthèse bibliographique effectuée sur ce type de composés, il ressort que la majorité des travaux décrivent le comportement électrochimique des complexes des métaux avec ces ligands. A notre connaissance seulement trois études qui ont montré le comportement redox des ligands bases de Schiff utilisés. R. Karmaka [50] rapporta en 2005 que les pics d'oxydation à 0,71, 0,92, 1,14 V/ECS, peuvent être provisoirement affectés au ligand coordiné dans le complexe de cuivre. De même, les deux dernières vagues d'oxydation apparues à 1.06 et 1.35V/ECS sur le cyclovoltammogramme du complexe de nickel sont assignées à l'oxydation de la base de Schiff coordonnée. Aussi, S. Basak et coll. [52] ont mentionné en 2008 que deux réponses d'oxydation irréversibles sont également observées à (+0,84 V/ECS et +1,03 V/ECS) pour le complexe de cuivre dus à l'oxydation du ligand. Plus tard, C.R. Bhattacharjee et coll. [48] ont rapporté que les ligands libres n'ont montré aucune réponse dans la plage de potentiel explorés de 1,2 à -1,2V dans une solution de dichlorométhane en présence du tétrabutylammonium perchlorate (TBAP) 0,1M.

I.2.3.2. Crystallographie des bases de Schiff non symétriques dérivées de l'acétylacétone

M. Kabak et coll. [36] ont synthétisé en 1998 un ligand N-(2-hydroxyphenyl)-4-amino-3-penten-2-on. Ce dernier cristallise dans un système orthorhombique de groupe d'espace $P2_12_12_1$. Les paramètres de maille sont : $a= 8.834 (1) \text{ \AA}$, $b= 10.508 (2) \text{ \AA}$, $c= 11.212 (2) \text{ \AA}$. Le nombre de motifs par maille est égal à quatre ($Z = 4$). L'étude montre que la molécule est photochromique et géométriquement non plane. L'angle dièdre entre les deux plans définis par A(C(1)-(5), O(2)) et B(N(1), C(6)-(11), O(1)) est égale à $32.8(1)^\circ$. La structure cristallographique à l'état solide est stabilisée par des liaisons hydrogène intramoléculaires N1 et O1 [2.631 \AA] et N1 et O2 [$2.641 (2) \text{ \AA}$]. Le tautomère céto-amine est la forme privilégiée pour ce composé à l'état solide (**Figure (I.7)**).

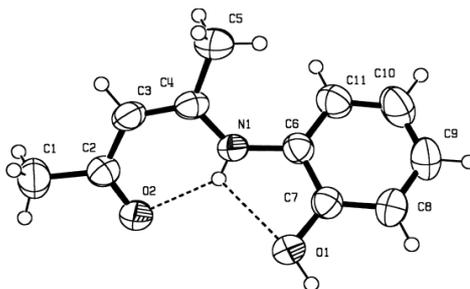


Figure (I.7): ORTEP de la structure du ligand [36].

B.B.Parekh et coll. [53] ont préparé en 2007 le ligand base de Schiff 4-(2-hydroxyphenylamino)-pent-3-en-2-one (HPAP) (**Figure (I.8)**). Ce ligand cristallise de la même manière que celui donné par M. Kabak et coll. [36]. La faible valeur de la liaison N1—C6 (1,346 (2) Å) en comparaison avec la longueur de la liaison N1—C7 (1,416 (3) Å) se traduit par une modification significative de l'angle de liaison C7—N1—C6 de 130.76 (17)°. La différence dans les distances de liaison C-N est supposée être due à la présence du groupe carbonyle situé à la position C2. La réduction de la longueur de la liaison C7-N1 et la grande valeur de la liaison de l'angle C7-N1-C6 conduit à supposer l'existence d'une liaison hydrogène intramoléculaire N1-H1 ...O2 avec un cycle S(6). La deuxième liaison hydrogène intramoléculaire N1-H1 ...O1 donne un cycle S(5). Dans ce cas, il est montré aussi que la molécule n'est pas plane. Les cristaux sont de couleur brun jaunâtre et de forme prismatique. La structure du ligand présente une photoconductivité positive et de faibles réponses NLO.

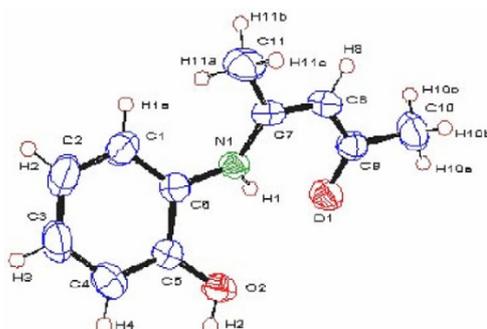


Figure (I.8): Représentation ORTEP de la structure de HPAP [53].

Les mêmes propriétés cristallographiques ont été rapportées par M. Salehi et coll. [54] concernant la structure de 4-[(2-hydroxyphényl)imino]-2-pentanone (H2hpac) présentée sur la **Figure (I.9)** sauf pour la géométrie qui est dans ce cas plane. La structure cristallographique à l'état solide est stabilisée par des liaisons hydrogène intramoléculaires N8-H8...O13 [0.90(19) Å] formant ainsi un cycle à six chaînons. La structure pourrait être considéré comme l'intermédiaire entre les formes céto-énamine et zwitterionique et la liaison hydrogène intramoléculaire se situe dans la catégorie des liaisons hydrogène assistées par résonance. A leur tour, les liaisons hydrogène intermoléculaires O-H ...O lient les molécules de ce ligand en chaînes infinies le long de la direction [100].

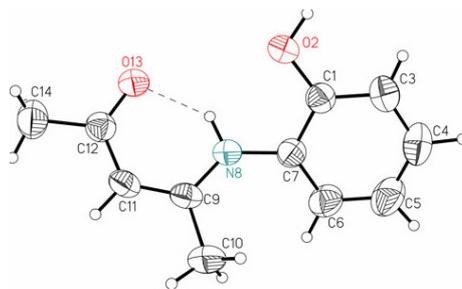


Figure (I.9): Représentation ORTEP de la structure de H2hpac [54]

I.2.3.3. Activité biologique des bases de Schiff non symétriques dérivées de l'acétylacétone

Il est à noter que toutes les études effectuées concernant l'investigation de l'activité biologique de ce type de bases de Schiff englobent aussi celle des complexes chélatés avec ces ligands. Ainsi, l'ensemble des travaux de recherche dans ce domaine décrivent et expliquent la comparaison entre l'activité des ligands étudiés et celle de leurs complexes avec les différents métaux.

N. Raman et coll. [39] ont examiné par la méthode de diffusion le pouvoir antibactérien et antioxydant de la base de Schiff dérivée de l'acétylacétone et la *p*-anisidine ainsi que celui de ses complexes de Cu(II), Co(II), Ni(II) et Zn(II) contre les bactéries comme *S. aureus*, *E. coli*, *B. subtilis* et le champignon, *A. niger*, en utilisant l'agar. Il ressort que l'activité antibactérienne et antifongique contre ces organismes est moins élevée par rapport à celles des complexes. N. Raman et coll. [49] examinent les activités antimicrobiennes d'autres composés synthétisés contre des bactéries telles que *Klebsiella pneumoniae*, *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis* et *Escherichia coli* et des champignons comme *Aspergillus niger* et *Rhizoctonia bataicola*. La plupart des chélates de métaux montrent une activité antimicrobienne plus élevée vis à vis des microorganismes que celle du ligand libre. Il a été suggéré que les ligands avec les atomes donneurs N et O pourraient inhiber la production d'enzymes, car les enzymes qui nécessitent un groupe hydroxy libre pour leur activité semblent être particulièrement sensibles à la désactivation par les ions des complexes. La chélation réduit la polarité de l'ion central principalement en raison du partage partiel de sa charge positive avec les groupes donneurs et de la délocalisation possible des β -électrons dans l'ensemble de l'anneau chélate. Cette chélation augmente la nature lipophile de l'atome central qui favorise sa perméation par les couches lipidiques de la membrane cellulaire. En outre, le mode d'action des composés peut impliquer la formation de liaisons hydrogène à travers le groupe azométhine (C = N) des complexes avec les centres actifs des

constituants cellulaires entraînant l'interférence avec les processus cellulaires normaux. Quelques composés sont inactifs contre les différents organismes. La variation de l'efficacité des différents composés contre les multiples organismes dépend soit de l'imperméabilité des cellules des microbes, soit des différences dans le ribosome des cellules microbiennes. La toxicité des composés est directement proportionnelle à la concentration.

En 2010, l'activité antimicrobienne de deux autres ligands bases de Schiff dérivées de l'acetylacétone a été évaluée par C.R. Bhattacharjee et coll. [48]. Les résultats (**Tableau (I.4)**) ont révélé que le ligand et ses complexes ont une activité inhibitrice modérée contre tous les micro-organismes testés (contre *K. pneumoniae*, *S. aureus*, *P. aeruginosa* et *P. vulgaris*). L'activité des complexes est plus élevée que celle du ligand. Des explications sont données selon le concept d'Overtone [55] et la théorie de chélation de Tweedy [56]. Selon le concept de perméabilité cellulaire d'Overtone, la membrane lipidique entourant la cellule favorise le passage de matériaux liposolubles uniquement, ce qui rend la liposolubilité facteur qui contrôle l'activité antimicrobienne. Lors de la chélation, la polarité de l'ion métallique est réduite dans une plus grande mesure en raison du chevauchement de l'orbitale du ligand et du partage partiel de la charge positive de l'ion métallique avec les groupes donneurs. En outre, il augmente la délocalisation des électrons p sur l'ensemble du cycle chélate et augmente la lipophilie du complexe. Cette lipophilicité accrue améliore la pénétration des complexes dans les membranes lipidiques et le blocage des sites de liaison des métaux sur les enzymes du micro-organisme.

I.2.4. Bases de Schiff non symétriques dérivées du 2-Hydroxy-naphthaldehyde

En 2012, M. Villagran et coll. [57], A. Bagheri et coll. [17] et B. Murukan et coll. [58] ont synthétisé des ligands et des complexes bases de Schiff bidentates non symétriques de métaux de transition notamment avec le nickel (II), cuivre (II), zinc (II), cobalt (II), manganèse (II) et fer (II) (**Tableau (I.5)**). Dans tous les complexes, la base de Schiff agit comme un ligand tridentate et coordonne au métal via deux oxygènes phénoliques et l'azote de l'azométhine. Le ligand et ses complexes [58] montrent une activité antibactérienne vis-à-vis de *E. coli*, *S. aureus*, *B. magaterium* et *V. cholera*.

D'autres structures dérivées de l'hydroxynaphthaldehyde du même type que celle présentée [17] ont été rapportées en 2004 par S. YuÈce et coll. [59] et A. O' zek et coll. [60, 61] (**Tableau (I.5)**).

Tableau (I. 4) : L'activité biologique de HL¹ et H₂L² [48].

Composé	Diamètre de la zoned'inhibition en (mm /mg)					
	<i>K. pneumoniae</i>	<i>S. aureus</i>	<i>P. aeruginosa</i>	<i>E. coli</i>	<i>B. subtilis</i>	<i>P. vulgaris</i>
Controle	-	-	-	-	-	-
Tetracyclin	16.3	20.7	19.0	22.7	18.0	24.7
H ₂ L ¹	7.7	10.0	7.7	14.0	12.7	8.3
H ₂ L ²	6.7	-	-	10.7	12.0	-

I.2.4.1. Electrochimie des Bases de Schiff non symétriques et dérivées du 2-hydroxynaphthaldehyde

Les comportements électrochimiques du ligand dont la structure est présentée au (Tableau (I.5)) et ceux de ses complexes ont été étudiés par voltamétrie cyclique dans DMSO en présence de l'hexafluorophosphate du tétra-n-butylammonium 0,1 M et sur une électrode de CV [58]. Cette étude a montré la présence de deux pics d'oxydation à 0,24, 0,45V/Ag/AgCl, La première valeur est attribuée au potentiel d'oxydation du complexe alors que la dernière est due à l'oxydation du ligand.

I.2.4.2. Crystallographie des bases de Schiff non symétriques dérivées du 2-hydroxynaphthaldehyde

Il est prouvé que les bases de Schiff montrent un photochromisme et un thermochromisme à l'état solide suite au transfert de protons de l'atome d'hydroxyle O à l'atome d'azote de l'imine autrement dit entre les formes tautomères phénol – imine et céto-amine. En solution, cette tautomérie, qui dépend de la formation de liaisons hydrogène intramoléculaires, est possible. À l'état solide, le tautomère céto-amine domine pour les naphthaldimine [62] tandis que le tautomère phénol - imine est trouvé dans les bases de Schiff des salicylaldimines [59, 62]. S.YuÈce et coll. [59] ont élaboré en 2004 la molécule C₁₉H₁₅NO₂ de structure cristallographique présentée (Figure (I.10)). Cette dernière est presque plane. L'angle dièdre entre les deux plans définis par A(C(12)-(17)) et B(C(1)-(10)) est égale à 10,98 (4)°. La molécule est donc thermochromique et adopte la forme tautomère céto-amine stabilisée par des liaisons hydrogène intramoléculaires N1-H1...O1 [0,86 Å]. Un effet quinoïdal significatif est noté pour ce type de molécule.

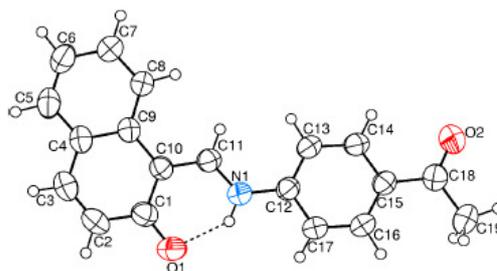


Figure (I.10): Représentation ORTEP de la structure du ligand [59].

Les études des bases de Schiff de ce type ont conduit à mettre en évidence un effet similaire et de proposer que les molécules présentant un thermochromisme sont planaires alors que les non planaires présentent un photochromisme [62, 63].

Z. Popović et coll. [64] ont préparé trois bases de Schiff du type Ar-CH=N-Ar afin d'étudier le déplacement de l'équilibre tautomère du céto.-amine/énol-imine qui résulte de l'introduction du groupement nitro. L'analyse des monocristaux aux rayons X montre que l'équilibre tautomérique est fortement décalé vers la forme céto.-amine à l'état solide (**Figure (I.11)**). La courte liaison C3-C4, suggère la présence d'un effet quinoïdal significatif d'où la confirmation des constatations précédentes. La structure cristallographique à l'état solide est stabilisée par des liaisons hydrogène intramoléculaires N1-H1...O2.

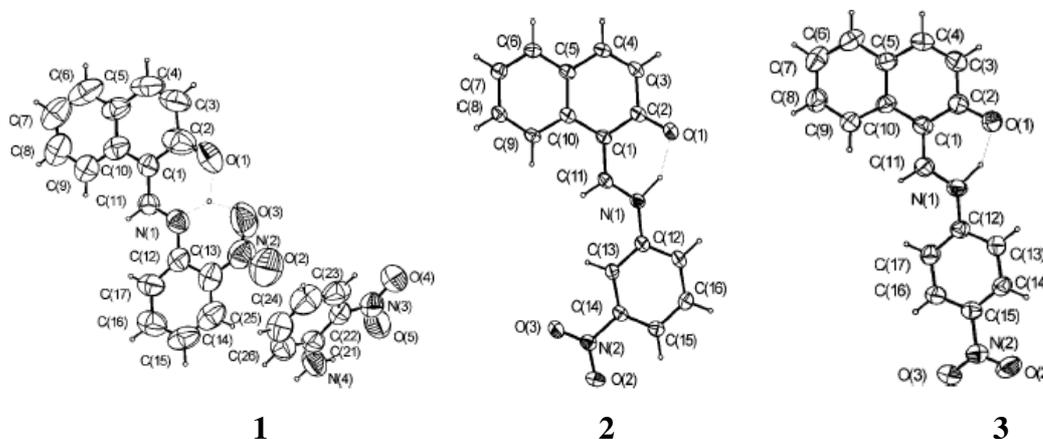


Figure (I.11): ORTEP des structures des ligands [64].

Le ligand (Z)-1-((4-phenylamino) méthylène naphthalen-2(1H)-one [65] présente les mêmes propriétés cristallographiques que les précédents composés dérivés de l'acétylacétone [36, 53, 54]. Les liaisons C2-O1 et C11-N1 sont distantes de 1.297(2) et 1.319(7) respectivement. Ces courtes distances du ligand suggèrent la présence d'un effet quinoïdal significatif démontré auparavant par Z. Popović et coll. [64] et autres [60, 61] dont les structures étudiées sont illustrées (**Tableau (I.5)**). La structure présentée en référence [65]

(**Tableau (I.5)**) est stabilisée par des liaisons hydrogène intramoléculaires N1-H1...O2. La molécule est asymétrique et l'angle dièdre entre les deux plans définis par A (C1–C10), B (C12–C17), C (C18–C23) est égale à $4.33(14)^\circ(A/B)$, $30.21^\circ(A/C)$ et $29.68^\circ(B/C)$. La molécule n'est pas géométriquement plane cela confirme que le cristal est photochromique à l'état solide.

Une exception quant à la forme tautomère du cristal à l'état solide liée probablement aux substituants de l'amine aromatique est notée pour les structures données par H. Kargılı et coll. [66], Abdur Rauf et coll. [67] et H. Ünver et coll. [68]. Le premier auteur et ses collaborateurs ont préparé en 2013 le 1-{(E)-[4-Bromo-2-(trifluorométhoxy)-phényl]iminométhyl} naphthalen-2-ol. L'analyse des monocristaux aux rayons X montre que ce ligand cristallise dans un système monoclinique de groupe d'espace $P2_12_12_1$. L'équilibre tautomérique est fortement décalé vers la forme phénol-imine à l'état solide (**Tableau (I.5)**). De même le second auteur et ses collaborateurs [67] ont montré que les molécules (**Tableau (I.5)**) sont photochromiques et géométriquement non planes. Ces ligands cristallisent dans le même système et sont du même groupe d'espace que le ligand précédant [66] et celui élaboré par H. Ünver et coll. [68] (**Tableau (I.5)**).

I.2.4.3. Activité biologique des bases de Schiff non symétriques dérivées du 2-hydroxynaphthaldehyde

De nombreuses bases de Schiff non symétriques dérivées du 2-hydroxynaphthaldehyde très importantes sur le plan biologique possédant des activités antimicrobiennes, antibactériennes, antifongiques ont été rapportées dans la littérature. On cite celles présentées par V. Mishra et coll. [69], R. JAIN et coll. [7], A.S. Munde et coll. [3], I. Sakıyan et coll. [70] et M. Shakir et coll. [71] (**Tableau (I.6)**) examinées pour l'activité microbiologique contre les champignons *A. niger*, *C. albicans*, *Alternaria alternata* ainsi que *l'aspergille noire* et *le Trichoderma* et les bactéries *E. coli*, *S. aureus*. Il est noté que dans l'ensemble les complexes ont une meilleure activité que celle des ligands libres. Plusieurs produits contenant dans leurs structures la liaison azométhine (C=N) qui est essentielle pour l'activité biologique ont des activités antibactériennes, antifongiques, anticancéreuses et diurétiques remarquables. La nature de l'ion métallique dans les complexes de bases de Schiff, la présence et la séquence des sites donneurs des ligands correspondants affectent fortement l'activité pharmacologique de ces espèces.

Tableau (I.5) : Structures des bases de Schiff dérivées de l'hydroxynaphtalaldehyde

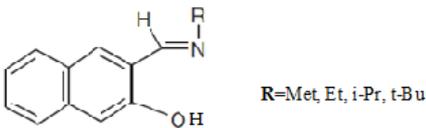
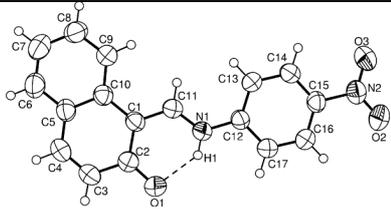
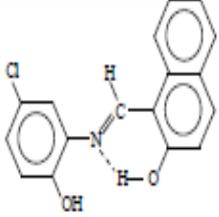
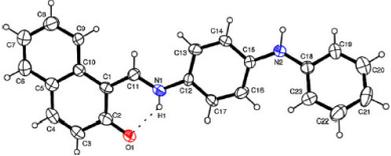
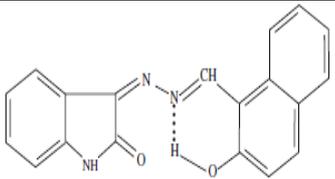
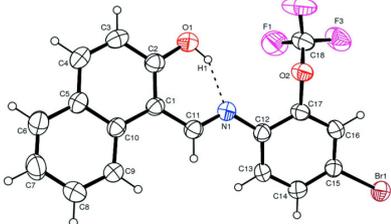
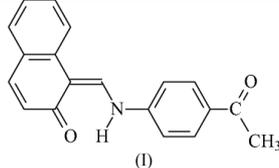
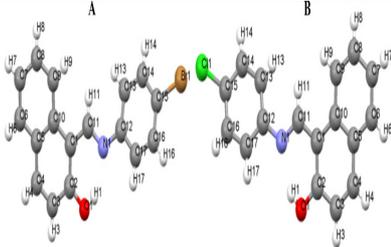
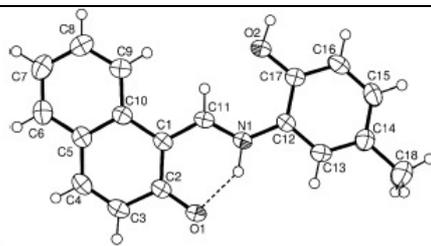
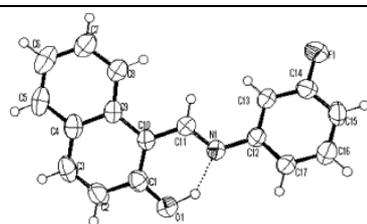
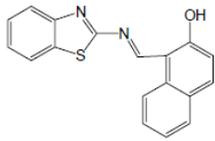
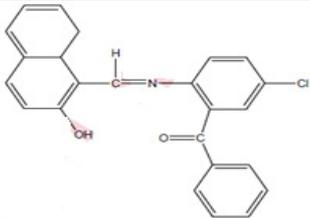
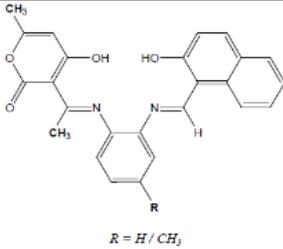
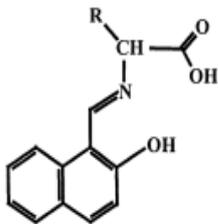
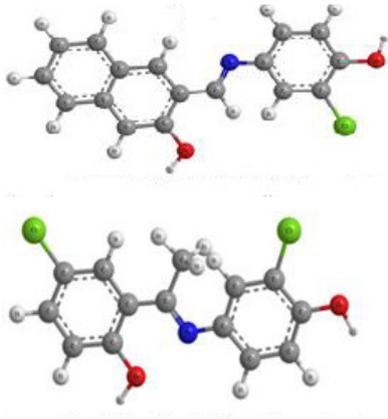
Structures	Réf.	Structures	Réf.
 <p>R=Met, Et, i-Pr, t-Bu</p>	[57]		[6]
	[17]		[65]
	[57]		[66]
 <p>(I)</p>	[59]		[67]
	[60]		[68]

Tableau (I.6) : Structures des bases de Schiff dérivées de l'hydroxynaphtalaldehyde et souches examinées en tests biologiques rapportées dans la littérature

Structures des composés	Souches bactériennes examinées	Ref.
	<i>Escherichia coli</i> , <i>Aspergillus niger</i> , <i>Alternaria alternata</i>	[69]
	<i>E. coli</i> , <i>S. aureus</i> et <i>A. niger</i> et <i>C. albicans</i>	[7]
 <p style="text-align: center;">$R = H / CH_3$</p>	<i>Staphylococcus aureus</i> et <i>Escherichia coli</i> <i>l'aspergille noire</i> et <i>le Trichoderma</i>	[3]
	<i>Staphylococcus aureus</i> et <i>B. polymyxa</i> , et <i>E. coli</i> et <i>C. albicans</i> .	[70]
	<i>Staphylococcus aureus</i> et <i>Escherichia coli</i> <i>l'aspergille noire</i> et <i>le Trichoderma</i>	[71]

I.3. Généralités sur les complexes des métaux de transition des bases de Schiff

Les métaux de transition très utilisés en chimie de coordination forment des complexes base de Schiff importants du point de vue stabilité, intérêt et versatilité des applications. La synthèse de ces derniers, leur caractérisation physico-chimique, structurale aussi bien qu'électrochimique et leur application dans différents domaines notamment en médecine et en pharmacie restent des thèmes de recherche d'actualité. Il est connu que les ions métalliques liés à des composés biologiquement actifs sont considérablement plus actifs.

Comme notre travail s'articule sur les complexes des métaux de transition des bases de Schiff non symétriques, la synthèse bibliographique qui suit, sera consacrée uniquement à cette famille de composés. Nous rappelons de manière non exhaustive leurs procédés de synthèse, leurs propriétés physico-chimiques, leurs caractéristiques spectroscopiques, électrochimiques et cristallographiques ainsi que leurs activités biologiques, en médecine et en pharmacie aussi bien en industrie notamment dans la lutte contre la corrosion et enfin en catalyse chimique et électrochimique.

I.3.1. Aperçu bibliographique sur les complexes des bases de Schiff non symétriques

Les complexes bases de Schiff non symétriques ont attiré l'attention de nombreux chercheurs dans le monde au cours de ces dernières années à cause de leurs multiples applications dans plusieurs domaines. La non symétrie de ces composés peut être approchée de deux manières générant deux catégories de composés ; celle des complexes bases de Schiff asymétriques (munis d'un ou de plusieurs carbones asymétriques) et celle des complexes bases de Schiff non symétriques (présentant une dissymétrie structurale) [72]. Ils sont obtenus à partir des ligands non-symétriques dans lesquels on a utilisé des demi-unités comme précurseurs de synthèse. Dans cette partie, nous nous limitons à rappeler des généralités et faire une synthèse bibliographique uniquement sur les complexes des métaux de transition avec les ligands bases de Schiff dérivées de l'aminophenol, l'acetylacétone et l'hydroxynaphtaldehyde.

I.3.1.1. Complexes des bases de Schiff non symétriques dérivées de l'aminophenol et /ou les dicétones

I.3.1.1.1. Généralités

Les complexes avec les bases de Schiff dérivées de l'aminophénol et ou les dicétones cités dans la littérature sont de structures géométriques variées selon le métal coordonné et le type ainsi que la position des substituants sur le cycle de l'amine aromatique. Les structures des chélates diffèrent également de la nature de l'aldéhyde ou cétone utilisé pour former la base chélatante. Les complexes peuvent être mono ou polynucléaires selon le nombre de sites d'encrage offerts par les ligands qui peuvent être mono ou polydentates.

En 2012, M. Salehi et coll. [54] avait préparé un complexe base de Schiff non symétrique de Co(III) $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{hpac})\text{py}_3]^+\text{PF}_6^-$. Dans le complexe, l'ion Co (III) est hexacoordonné par deux atomes d'oxygène et un atome d'azote du ligand déprotoné et par trois atomes d'azote de trois ligands pyridine. Le polyèdre de coordination est proche d'un octaèdre légèrement déformé. Le complexe cristallise dans un système monoclinique centro symétrique dans le groupe d'espace $P2/n$. Plus tard en 2015, O.A. El-Gammal [73] a publié de nouveaux complexes binucléaires de cobalt(II), de nickel(II) et de cuivre(II) de géométrie octaédrique aussi. Dans la même année, M.M. Abo-Aly et coll. [74] ont synthétisé des complexes bases de Schiff tétradentates dissymétriques des mêmes métaux. Les complexes dans ce cas sont tétraédriques de type $\text{ML.H}_2\text{O}$. En 2014, A. Gubendran et coll. [75] ont rapporté la synthèse de quatre séries de complexes de cuivre similaires aux nôtres (Figure(I.12)). Les géométries des centres métalliques sont pyramidales.

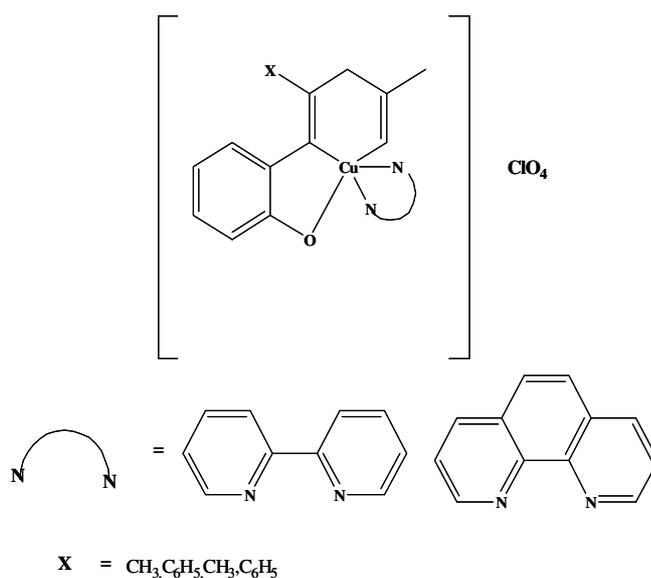


Figure (I.12): Structure des complexes de cuivre [75].

De leurs coté aussi, A.H. Kianfar et coll. [47] ont rapporté en 2013 la synthèse de complexes de Cu(II) de structures similaires (**Figure (I.13)**). Il a été démontré que les trois ligands étudiés sont tridentés et le complexe $[\text{Cu}(\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_1\text{O}_2) \text{H}_2\text{O}]$ résultant de la coordination a une géométrie plane.

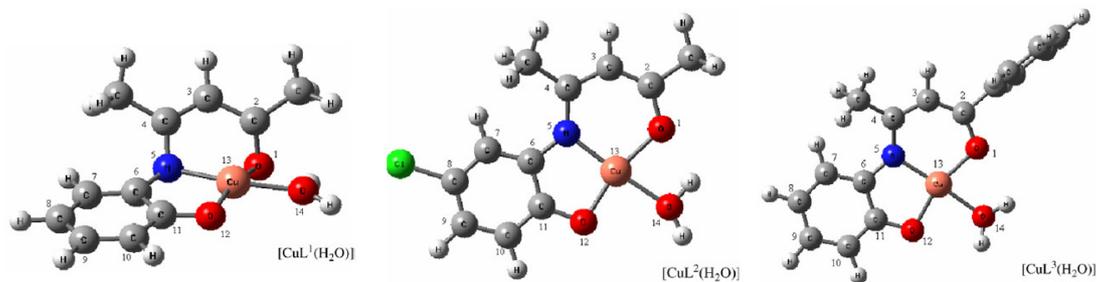
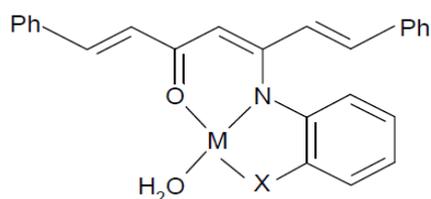


Figure (I.13): Synthèse du complexe de cuivre [47].

La synthèse de trois autres complexes de cuivre $[\text{CuL1}(\text{NO}_2)]_n$ (**1**), $[\text{CuL2}(\text{NO}_2)]$ (**2**), et $[\text{CuL3}(\text{NO}_2)]$ avec les ligands tridentates est aussi rapportée [51]. Dans les complexes de Cu(II), Ni(II) et Zn(II), préparés en 2012 [76] la base de Schiff se coordonne au métal de manière tétradentée à travers les atomes d'azote et d'oxygène selon une géométrie plane carrée. La coordination selon une géométrie plan carré et de manière tetradentate est également elucidée par B. Sarkar et coll. [77] en 2008 pour deux complexes de cuivre $[\text{CuL1}]_2(\text{ClO}_4)_2$ (**1**) et $[\text{CuL2}]\text{ClO}_4$ (**2**) avec les ligands bases de Schiff comportant le 1-benzoylacetone. L'analyse aux rayons X des monocristaux a montré que ces complexes cristallisent dans le groupe d'espace $P2_1$ selon un système triclinique et monoclinique respectivement. En 2008, K. Krishnankutty et coll. [78] ont publié les complexes mononucléaires de Zn(II), Ni(II) et Cu(II) avec des bases de Schiff dissymétriques (**Figure (I.14)**). Les données analytiques, physiques et spectrales des complexes ont montré une coordination tridentée O2N dibasique impliquant l'azote aminé et les oxygènes des groupes carbonyle et phénolique avec une molécule d'eau coordonnée selon la stœchiométrie $[\text{ML}(\text{OH}_2)]$ comme c'est déjà mentionné plus haut [54].



M= Zn(II), Ni(II) et Cu(II) **X=**O (H_2dcp), S (H_2dct)

Figure (I.14): Structure du complexe de zinc [78].

De son côté, A.A. Mohammed [40] a publié des complexes de cobalt(II), nickel(II) et cuivre(II) avec deux bases de Schiff bidentates non symétriques. L'ion métallique (II) se lie aux ligands d'une manière bidentée à travers le groupe carbonyle de l'acétylacétone et l'atome d'azote de l'azométhine et donnent des complexes de géométrie plan carrée dont les propriétés spectrales sont rapportées.

T.A. Yousef et coll. [79] ont rapporté en 2016 la synthèse et la caractérisation spectroscopique et structurale des complexes de Mn(II). Les études théoriques effectuées pour élucider et confirmer les composés préparés ont montré que les sites potentiels négatifs sont sur des atomes électronégatifs tandis que les sites potentiels positifs sont autour des atomes d'hydrogène. Les énergies HOMO et LUMO calculées montrent que des transferts de charge se produisent dans les molécules.

Deux complexes binucléaires de fer(III) et oxovanadium(IV) ont été synthétisés en 2010 [48] en utilisant deux ligands tridentées de type ONO (Figure (I.16)). Les spectres électroniques et les moments magnétiques des complexes indiquent que les géométries des centres métalliques sont soit tétraédrique, plan carré ou octaédrique.

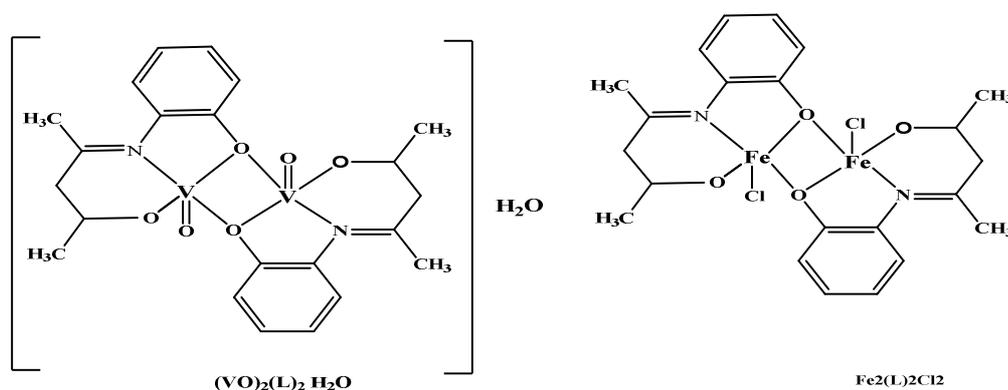


Figure (I.16): Structures des complexes de fer et de vanadium [48].

Les complexes de Cu(II), Ni(II), Co(II) et Fe(III) synthétisés en 2001 par S. A. Sallam et coll. [44] se sont révélés être des non électrolytes et ont une géométrie plane. X. Xiao et coll. [37] publient en 2015 deux complexes de cuivre de géométrie plane qu'ils ont utilisé pour la polymérisation catalytique de monomère acrylique. Aussi B. Sarkar et coll. [51] ont reporté trois nouveaux complexes de cuivre(II) [CuL1]₂(ClO₄)₂ (1) et [CuL2]ClO₄ (2) où dans le complexe 1, les deux unités sont faiblement associées par l'oxygène cétonique du fragment benzoylacétone pour former l'entité dimère. De leur côté, Q. L. Zhang et coll. [37], S. Basak et coll. [53], T. Ghosh et coll. [45] ont préparé des complexes mono et/ou binucléaires avec les ions métalliques Cu(II) et Ni(II), VO₂(IV,V).

I.3.1.1.2. Activité biologique

Dans l'ensemble des travaux cités en littérature, il est noté que les complexes métalliques (**Tableau (I.7)**) présentent une activité antimicrobienne élevée comparée à celle du ligand libre. Les complexes binucléaires de cobalt(II), de nickel(II) et de cuivre(II) avec des ligands dérivés de l'acétylacétone ont montré une activité modérée vers les bactéries testées. Les résultats de l'étude sur le mécanisme de clivage de l'ADN ont montré que ces complexes sont capables de promouvoir le clivage de l'ADN à travers un mécanisme de destruction oxydante de l'ADN [73]. Les propriétés de liaison des complexes métalliques avec l'ADN ont été étudiées par spectroscopie d'absorption, mesures de viscosité et voltammétrie cyclique [76]. Une analyse détaillée révèle que les complexes métalliques s'intercalent dans les paires de base de l'ADN en tant qu'intercalaires. Tous les complexes métalliques étudiés clivent le pUC19 ADN en présence de H₂O₂. Les résultats [79] suggèrent que les ligands et leurs complexes de Mn(II) montrent une activité modérée contre la bactérie *Escherichia coli* par rapport à la drogue standard (Ampicillin). Les complexes de Mn (II) ne présentent aucune activité antibactérienne contre la bactérie *Bacillus subtilis*. Ces résultats négatifs peuvent être attribués à l'incapacité des complexes à diffuser dans la membrane de la cellule bactérienne Gram négatif. La meilleure activité antibactérienne et antifongique d'autres complexes de Mn(II) [80] par rapport aux bases de Schiff non complexées est due au fait que la chélation réduit la polarité de l'ion central principalement en raison du partage partiel de sa charge positive avec les groupes donneurs et de la délocalisation possible des électrons π dans l'ensemble de l'anneau chélate. Cette chélation augmente la nature lipophile de l'atome central qui favorise sa perméation dans les couches lipidiques de la membrane cellulaire [80]. La plupart des complexes de fer(III) et oxovanadium(IV) examinés [48] ont montré des activités antibactériennes importantes. La même conclusion est déduite pour les complexes décrits par N. Raman et coll. [39, 49] avec les métaux de transition Cu(II), Ni(II), Co(II) et Zn(II).

Tableau (I.7) : Structures des complexes bases de Schiff dérivées de l'acetylacétone et souches examinées en tests biologiques rapportées dans la littérature

Complexes	Souches	Réf.
$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{hpac})\text{py}_3]^+\text{PF}_6^-$	<i>Staphylococcus Aureus, Bacillus Subtilis, Pseudomonas Aeruginosa et Escherichia Coli</i>	[54]
Complexes bi nucléaires de cobalt(II), de nickel(II) et de cuivre(II)	<i>E. Coli, S. aureus et P. Aeruginos, A. flavus et C. albicans.</i>	[73]
Complexes ML.H ₂ O	<i>S.aureus, E. coli, A. flavus et C.albicans</i>	[74]
Complexes Cu (II), Ni (II) et Zn(II)	<i>S. aureus, P. aeruginosa, E. coli, S. epidermidis, Klebsiella pneumoniae</i>	[76]
Complexes de Mn(II)	<i>Bacillus subtilis et Escherichia coli.</i>	[79]
Complexes de Mn(II)	<i>S. aureus, E. coli, K. pneumonia et B. subtilis.</i>	[80]
Complexes de fer(III) oxovanadium(IV)	<i>K. pneumoniae, S. aureus, P. aeruginosa, E. coli, B. subtilis, et P. vulgaris</i>	[48]
Complexes de Cu(II), Ni(II), Co(II) et Zn(II)	<i>S. aureus, E. coli et B. subtilis, Klebsiella pneumoniae, d'A.niger et Rhizoctonia bataicola</i>	[39, 49]

I.3.1.2. Complexes des bases de Schiff non symétriques dérivées de l'hydroxynaphthaldéhyde

I.3.1.2.1. Généralités

En 2012 T.A. Yousef et coll.[80] ont rapporté la synthèse des complexes $[\text{Zn}(\text{HL})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Cd}(\text{HL})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Mn}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ et $[\text{Ni}(\text{HL})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\text{H}_2\text{O}$ avec la base de Schiff (E) -2 - ((3-hydroxynaphthalen-2-yl) méthylène) -N- (pyridin-2-yl) hydrazinecarbothioamide. Les calculs théoriques effectués ont montré que les longueurs de liaison sont dans l'ordre M-S > M-N > M-O. Ils ont conclu aussi d'après les calculs théoriques que la forme thiol du ligand est plus active que la forme thione, ce qui explique pourquoi la plupart des complexes sont sous cette forme. En outre, les paramètres moléculaires déterminés pour tous les composés prouvent que les complexes sont plus stables que le ligand. Les spectres IR montrent que H₂L est coordonné aux ions métalliques de manière mono, bi ou tridentée. Aussi, la cinétique et les paramètres thermodynamiques pour

les différentes étapes de décomposition ont été calculés à l'aide des méthodes de Coats-Redfern et Horowitz-Metzger.

I. Sakiyan et coll. [70] ont préparé en 2004 cinq complexes de Mn(III) (**Figure (I.17)**). Les spectres électroniques et les moments magnétiques des complexes indiquent que les géométries des centres métalliques sont tétraédriques. Ces complexes ont été étudiés par des calculs théoriques avec les méthodes de la théorie de la densité fonctionnelle et il a été constaté que les effets électroniques jouent un rôle significatif vu que les groupes alkyles primaires sur l'atome N stabilisent les structures.

Schiff bases		R	
1	H ₂ L ¹	H	(Gly)
2	H ₂ L ²	CH ₃	(Ala)
3	H ₂ L ³		(Ph ϕ)
4	H ₂ L ⁴		(His)
5	H ₂ L ⁵		(Trp)

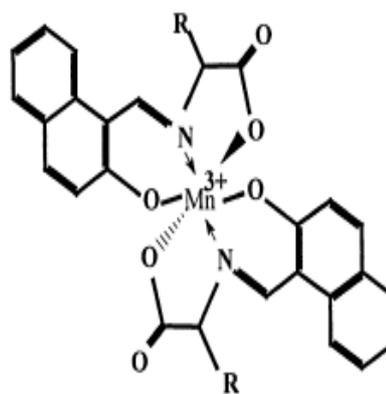


Figure (I.17): Structure du complexe de manganèse [71].

D'autres complexes de Cu(II), Ni(II), Co(II), Mn(II), Fe(III) [3] et de Cr(III), Co(II), Ni(II) et Cu(II) [7] ont été synthétisés, caractérisés. Les données spectrales [3] suggèrent que le ligand se comporte comme ligand tétradentate dibasique dont les dents impliquées dans la coordination du métal sont ONNO. La géométrie octaédrique est observée pour les complexes de Mn(II) et Fe(III) dont le système cristallin est tétragonal pour le complexe de manganèse et monoclinique pour celui du Fe(III) alors qu'elle est octaédrique pour le complexe de Co(II) et le système cristallin est monoclinique. Elle est de type carrée plan pour le complexe de Ni(II) qui cristallise selon un système monoclinique. La complexation des ligands avec l'ion Co(II) [7] donne des complexes asymétriques avec le rapport 1:1 (ligand : ion métallique) (**Figure (I.18)**). Des paramètres cinétiques et thermodynamiques ont été calculés en utilisant l'équation de Coats-Redfern, pour les différentes étapes thermiques de décomposition de ces complexes

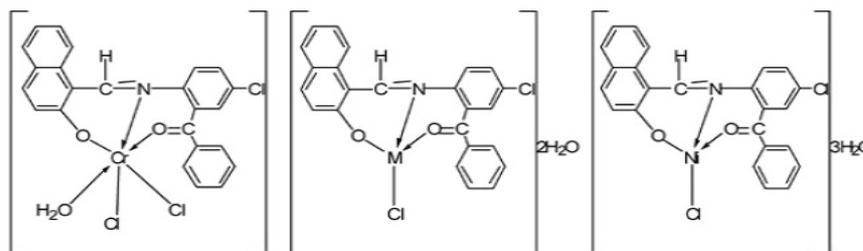


Figure (I.18): Structures des complexes de Cr, de Co, de Ni et de Cu [7].

D'autres complexes de Cu(II), Mn(II), Co(II), Ni(II) et Zn(II) avec des ligands dérivés de 3- et 2-aminophenol et 2-hydroxynaphtalaldehyde ont été préparés, caractérisés et étudiés par les différentes méthodes analytiques et spectroscopiques [82a,b]. La stochométrie proposée des complexes est 1:2 (**Figure (I.19)**) et la géométrie est octaédrique.

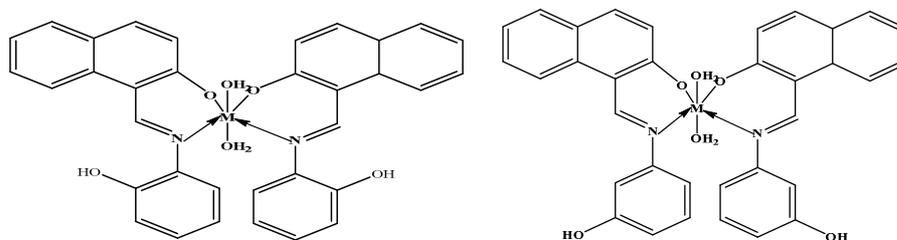


Figure (I.19): Structures des complexes de Mn(II), Co(II), Ni(II) et Cu(II) [82a,b].

En 2012 A. Nagajothi et coll. [82] ont synthétisé et caractérisé des complexes de cobalt de formule $[ML(H_2O)(OAc)]$. Les mesures de la conductance molaire ont révélé la nature non électrolytique de ces complexes dont la géométrie est octaédrique. D'autres complexes de Co(II) et Ni(II) bases de Schiff tri dentates ont été préparés par KJ. Boney Victory et coll. [83]. Des complexes de ruthénium (III) de type $[Ru(Ln)_2(H_2O)_2]Cl$ (**Figure (I.20)**) ont la même géométrie [84] observée également pour six complexes différents de ruthénium(III) de formules générale $[RuX(EPh_3)_2(L)]$ ($X = Cl$ or Br ; $E = P$) [85].

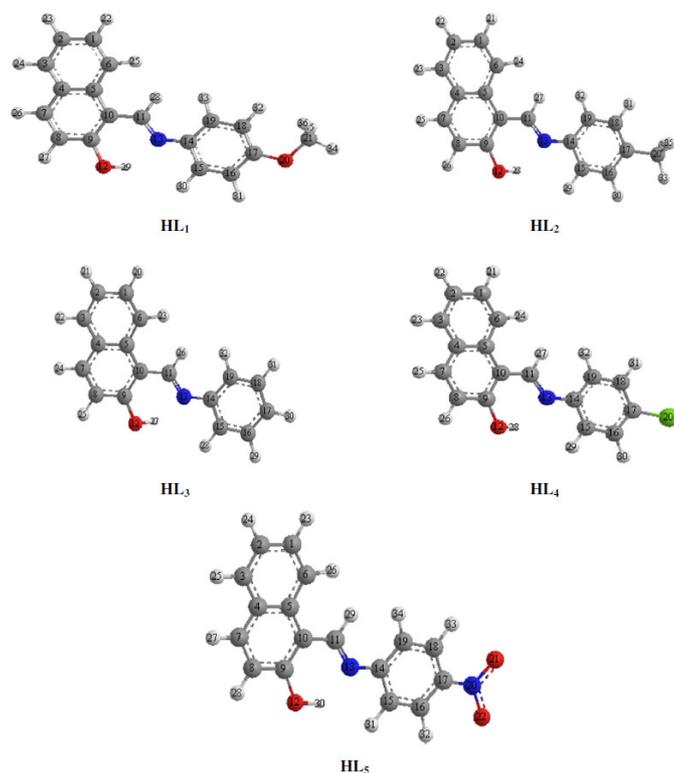


Figure (I.20): Structures des ligands [84].

D'autres nouvelles structures de complexes de Ni(II), Cu(II) et Zn(II) (**Figure (I.21)**) [17] et de complexes de Zn(II) et de Cu(II) (**Figure (I.22)**) [71] ont été rapportées.

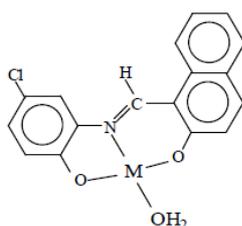


Figure (I.21): Structures des complexes Ni (II), Cu (II) et Zn (II) [17].

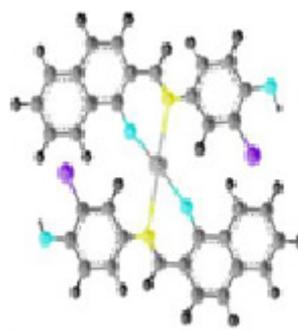


Figure (I.22): Structures des Complexes de cuivre et de zinc [71].

Les techniques d'analyse utilisées TGA / DTA et XRD, ont révélé que la coordination de ces ligands avec le zinc bivalent s'effectue selon une géométrie plan carrée.

B. Murukan et coll. [58] suggèrent que les complexes avec les ions métalliques Cu(II), Ni(II) et Zn(II) sont de stichométrie 1:1 alors que ceux avec Co(II), Mn(II) et Fe(II) ils sont

1:2. Des complexes de Fe(III), Co(II) et Cu(II) avec un ligand de base de Schiff bidentate dérivé du 2-hydroxy-1-naphtaldéhyde ont été synthétisés par K. Parameswari et coll. [86].

L'étude par diffraction des rayons X des structures cristallines et moléculaires des complexes synthétisés par Juan M. Fernfindez-G et coll. [87] montre que la géométrie autour de l'atome de métal est soit plan carré avec un pas de $1,063 \text{ \AA}$ ou déformée en plan carré avec un angle plans de coordination O (1) - Cu - N (1) et O (1a) - Cu - N (1a) de $39,9^\circ$.

I.3.1.2.2. Activité biologique

Comme pour le premier type de complexes étudiés, ce genre de complexes a montré une activité plus importante que celle du ligand libre [3, 7, 17, 58, 70, 71, 80-84].

Des études biochimiques effectuées [80] ont montré que les complexes de cuivre et de manganèse présentent un effet de dégradation puissant et complet sur l'ADN. Cinq complexes de Mn(III) [70] ont une activité antimicrobienne modérée contre les *S.aureus* et *B. polymyxa* comme bactéries gram positives, et *E. coli* en tant que des bactéries gram négatives en plus des champignons de *C. albicans*. D'après [3] et [7] les complexes de Cu(II), Ni(II), Co(II), Mn(II), Fe(III), ainsi que ceux du Cr(III), Co(II), Ni(II) et Cu(II) examinés ont une activité antimicrobienne contre les *Staphylococcus aureus* et *Escherichia coli* et une activité fongique contre *l'aspergille noire* et *le Trichoderma* ainsi que les *Candida albicans*. Les complexes de Cu(II), Mn(II), Co(II), Ni(II) et Zn(II) avec des ligands dérivés de 3- et 2-aminophenol et 2-hydroxynaphtaldehyde [81a,b] montrent un pouvoir antibactérien et antifongique intéressant contre les *B. Sublitis*, *E. Coli*, *S. Aureus* et *P. Aeruginos*, *Candida albicans* et *Aspergillus niger*. En 2012 A. Nagajothi et coll. [82] ont testé l'activité antibactérienne des composés étudiés contre les bactéries *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Staphylococcus* et l'activité antifongique contre les *Candida Albicans*. Ils ont observé que les complexes synthétisés montrent une activité très élevée par rapport aux ligands. Cette constatation est notée pour les complexes de Co(II) et Ni(II) bases de Schiff tri dentates préparés en 2010 par KJ. Boney Victory et coll. [83]. L'activité antifongique de tous les ligands et leurs complexes de ruthénium (III) a été étudiée et discutée [84]

Le ligand et ses complexes Cu(II), Ni(II) et Zn(II), Co(II), Mn(II) et Fe(II) montrent une activité antibactérienne vis-à-vis de *E. coli*, *S. aureus*, *B. magaterium* et *V. cholera*. [58].

I.3.2. Electrochimie des complexes des bases de Schiff non symétriques

La littérature révèle que les travaux décrivant le comportement électrochimique des complexes des bases de Schiff non symétriques dérivées des dicétones et de l'hydroxynaphtaldehyde montrent que le comportement redox des complexes est fonction du milieu d'étude et de la nature des substituants se trouvant dans la structure chimique. Parmi ces recherches, ceux concernant les complexes de cuivre sont majoritaires [7, 47, 50-52, 75-77, 87-89]. Les pics de réduction du Cu (II) en Cu (I) se situent à des potentiels variables (**Tableau (I.7)**) selon la nature du solvant utilisé. La réduction du Cu(II) est plus facile en milieu moins basique: acetylacétone (nombre de Gutmann petit). Le premier couple redox de Cu(II)/Cu(I) observé est quasi-réversible dans tous les solvants organiques tels que l'acetylacétone, l'acétonitrile, le diméthylsulfoxyde et le diméthylformamide. Les valeurs de ΔE_p variant entre 93 et 125mV et le rapport i_{pa}/i_{pc} compris entre 0,7 et 0,8 indiquent clairement selon A. Gubendran et coll. [75] que ces couples redox sont quasi-réversibles. Il est noté que les potentiels électrochimiques affectés par le ligand coordonné dans les complexes de cuivre, se situent généralement dans la même gamme pour chacun de ces solvants. On a rapporté dans certaines études [76, 51], la mise en évidence d'un autre système de réduction électrochimique du Cu(I) en Cu(0) au potentiel -0.249 et -0.21 V/ECS respectivement. Le couple d'oxydation du cuivre Cu(II) en Cu(III) se présente vers 182–119 mV/Ag/AgCl dans le diméthylsulfoxyde (DMSO) [75]. Il est mentionné aussi, que les complexes de cuivre s'oxydent en une [75] ou deux autre étape apparues entre 0.84 et 1.35V/ECS [47, 50, 52]. Ces vagues irréversibles sont assignées à l'oxydation de la base de Schiff coordonnée au cuivre [50, 52] dans les complexes. De leur côté, Aussi, A .H. Kianfar et coll. [47] ont reporté les propriétés électrochimiques dans l'acétonitrile de trois complexes de cuivre du même type que ceux dérivés de HL¹. Ces auteurs ont montré la présence de deux couples redox situés dans la gamme de potentiel -0.34 à -1.04 V/Ag/AgCl et 0.58-0.82V/Ag/AgCl traduisant la réduction Cu(II) en Cu(I) et l'oxydation du cuivre Cu(II) en Cu(III) dans les complexes. L'étude a révélé que les complexes monomères étudiés se réduisent quasi réversiblement et s'oxydent irréversiblement en une seule étape. A l'inverse de ceci, C.R.Bhattacharjee et coll. [48] ont rapporté que les ligands libres du même type que les nôtres n'ont montré aucune réponse dans la plage de potentiel explorés de 1,2 à 1,2V dans le dichlorométhane en présence du tétrabutylammonium perchlorate (TBAP) 0,1 M. Pour expliquer la quasi réversibilité du système électrochimique de réduction du cuivre, la constante de vitesse électrochimique hétérogène (k_s) et la constante de vitesse chimique

homogène (k) ont été calculées [87]. Elles sont dans la gamme des systèmes quasi-réversibles ($10^{-1} < k_s < 10^{-5} \text{ cm sec}^{-1}$). La cinétique lente du transfert d'électron (mécanisme EC) est due aux changements structuraux intramoléculaires causés par une réaction chimique qui suit la réduction de Cu(II) mise en évidence par la valeur de k ($5.77 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$). Ces auteurs ont souligné que, pour diminuer l'énergie du processus de réduction, il est nécessaire d'avoir un champ électronique du ligand fortement déformé autour du cuivre (II) ou entouré d'un système électronique étendu des liaisons π . La facilité de réduction peut être expliquée par la présence de densité de charge plus faible sur les positions naphthalène dans laquelle le ligand est capable d'exercer un effet électronique plus fort vers le centre de métal. Il a été rapporté que l'apparition d'un transfert d'électrons relativement lent, quasi-réversible en termes électrochimiques, est révélatrice de réorganisations stéréochimiques. Le transfert d'électrons vers le Cu^0 n'est pas observé cela est dû probablement au fait que la première étape de réduction doit être accompagnée d'une démétallation du complexe. Il est indiqué aussi que les complexes non-planaires sont plus faciles à réduire que les autres. L'oxydoréduction des complexes de nickel en milieux organique est également rapportée dans la littérature. Le pic de réduction quasi réversible du Ni(II) en Ni(I) se situe au potentiel -1.531V dans le DMF [88]. L'oxydation du Nickel (II) en Ni(III) s'effectue irréversiblement à $E_p = 0.92\text{V/ECS}$ dans l'acetonitrile [52].

Les complexes de vanadyle ont un comportement redox réversible tandis que ceux du Fe(III) présentent un comportement redox quasi-réversible [48]. L'étude effectuée pour les complexes de cobalt avec les ligands bases de Schiff [7] par voltamétrie cyclique sous atmosphère d'azote dans une solution de DMSO, ont révélé que le couple Co (II) /Co (I) est quasi-réversible ($\Delta E_p = 191 \text{ mV/Ag/AgCl}$). Le complexe de Co (II) se réduit à $E_{pc} = -619 \text{ mV/Ag/AgCl}$. Quant aux études sur le comportement électrochimique des complexes bases de Schiff de Mn, de structures chimiques proches de celles des nôtres [90] montrent que dans le DMF, la réduction du Mn(II) s'effectue aux potentiels de -0.49 à -1.37 V/Ag/AgCl.

Une seule référence a été trouvée pour ce type de complexe avec le ruthénium (III) [85]. Dans l'acetonitrile, la réduction de six complexes différents de ruthénium (III) octaédriques avec des bases de Schiff dérivées du 2-hydroxy-1-naphtaldéhyde et l'o-aminophénol / o-aminothiophénol a lieu entre -0.89 et -1.37V/Ag/AgCl. Le couple quasi réversible Ox/Red observé est assigné au couple $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ obtenu selon un transfert lent d'électrons et suite à l'adsorption des complexes sur la surface de l'électrode. Il a été observé que l'ajout d'un cycle phényle dans le ligand provoque un déplacement positif dans les valeurs des potentiels de réduction. Cela peut être expliqué par le fait que le noyau phénylique supplémentaire, par sa

nature électroattracteur, diminue la densité électronique autour du centre de métal. L'électrochimie a aidé notablement pour élucider les phénomènes de base dans la chimie des systèmes biologiques. Les substances ayant un potentiel de réduction supérieur à 0.5 V /ENH peuvent présenter un transfert de charge dans les êtres vivants dû aux interactions organiques et métalloïdiques avec l'ADN. Dans cette perspective, les comportements électrochimiques des complexes de Cu (II), Ni (II) et Zn (II) avec la base Schiff dérivée d'o-acetoacetotoluidide ont été examinés dans DMSO en présence et en absence de l'ADN [7]. Les résultats regroupés dans le **tableau (I.9)**, illustrent que la présence d'ADN dans la solution à la même concentration du complexe provoque une diminution du courant voltampérométrique. En outre, les potentiels de demi- pics deviennent moins négatifs. Que ceux du complexe métallique lié à l'ADN par diffusion. Tous les complexes métalliques intercalent avec les paires d'électrons de l'ADN. La chute du courant en présence d'ADN est expliquée par la diffusion lente des complexes liés à la molécule d'ADN de poids moléculaire élevé. Le changement des potentiels des pics indique la forte association du complexe et de l'ADN.

Tableau (I.8) : Résumé des travaux sur la réactivité redox des complexes des bases de Schiff dérivées de l'acetylacétone, l'aminophenol et l'hydroxynaphtaldehyde.

Complexe	E_{pa}	E_{pc}	Solvant	Electrode de référence	Référence
Cu (II)	1.06 V 1.35V	-0,59 V -0,86	Acetylacétone	ECS	[50]
Cu (II)	0,84 V 1,03 V	-0.85V	Acetonitrile	ECS	[52]
Nickel (II)	0.92V		Acetonitrile	ECS	[52]
VO(IV)	-0.468 -0.357	-0.525 -0.412	Dichlorométhane	ECS	[48]
Fe (III)	-0.183 -0.311	-0.738 -0.688	Dichlorométhane	ECS	[48]
Cu(II)		-0.69 V -0.86 V	Acetonitrile	ECS	[51] [77]
Cu(II)	0.58 V 0.82V	-0.34 V -1.04 V	Acetonitrile	Ag/AgCl	[47]
Cu(II)	182–119 mV	71-11mV	DMSO	Ag/AgCl	[75]
Cu(II)		-725mV	DMSO	Ag/AgCl	[7]
Co (II)		-619 mV	DMSO	Ag/AgCl	[7]
Cu(II)					[76]
Cu(II)		-0.7 à - 0.9V	DMF	ECS	[87]
Ru(III)		- 0.87 à - 0.82	Acétonitrile	Ag/AgCl	[85]
Cu(II)	-0.721 V	-0.853 V	DMF		[88]
Ni(II)	-0.937 V	-1.531 V	DMF		[88]
Cu(II)		-0.90 V	DMF	Ag/AgCl	[90]

Tableau (I.9) : Influence de la présence de l'ADN sur les caractéristiques électrochimiques des complexes [7].

Complexe	Couple Redox	E1/2 (V)		ΔE_p (V)		I _{pa} /I _{pc}
		En absence d'ADN	En présence d'ADN	En absence d'ADN	En présence d'ADN	
[CuL1]	Cu(II)→Cu(I)	0.323	0.297	0.732	0.910	2.31
	Cu(I)→Cu(0)	-0.249	0.318	0.498	0.413	1.98.
[NiL1]	Ni(II)→Ni(I)	-0.215	-0.233	0.357	0.389	1.25
[ZnL1]	Zn(II)→Zn(0)	-0.328	-0.337	-0.168	-0.130	1.76
[CuL2]	Cu(II)→Cu(I)	-0.323	-0.330	-0.550	-0.401	1.10
[NiL2]	Ni(II)→Ni(I)	-0.037	-0.041	0.022	-0.029	1.28
[ZnL2]	Zn(II)→Zn(0)	-0.731	-0.735	-0.261	0.338	1.12

I.3.3. Applications des complexes des métaux de transition bases de Schiff non symétriques

Grace à leurs diverses propriétés structurales qui découlent de celles des bases de Schiff, très importantes, les complexes des métaux de transition bases de Schiff sont employés dans divers domaines et de ce fait sont très utiles dans notre vie humaine [A.Prakash , A.M. Abu-Dief,]. Les applications majeures des complexes des bases de Schiff résident dans la catalyse. D'autres applications qui ne manquent pas d'importance sont rappelées brièvement dans ce qui suit

I.3.3.1. Comme matériaux électroluminescents

Récemment, des matériaux luminescents ont attiré beaucoup d'attention en raison de leur expansibilité significative dans des applications commerciales telles que les dispositifs émetteurs de lumière organiques (OLED), lasers et cellules solaires. Les équipements organiques électroluminescents (EL) sont utilisés dans la fabrication de nouveaux types de présentations de panneaux de solaires depuis qu'ils sont rapportés pour la première fois par C.W.Tang [90]. Les efforts de recherche sur les matériaux organiques à propriétés luminescentes à coordination métallique ont été d'un grand intérêt pendant ces dernières décennies. Les complexes des métaux ou chélates ayant une nature d'émission du bleu à

haute-luminance trouvent leur utilisation comme matériaux pour émission RVB (rouge, vert et bleu). Les avantages des complexes métalliques avec des ligands organiques comme candidats pour les matériaux luminescents proviennent de la possibilité d'augmenter la luminosité et la stabilité d'émetteurs lorsqu'un matériau "purement" organique est échangé contre un composé avec des ions métalliques optiquement inactifs, tels que le zinc, l'aluminium, le béryllium, etc. [91]. Il est important que la luminescence des composés de coordination soit une propriété sensible à la structure. Par conséquent, l'observation de la luminescence à partir de ces composés permet d'établir des relations entre la composition et la structure des complexes de métaux organiques, leurs propriétés de luminescence et les propriétés des matériaux apparentés. Les propriétés luminescentes des complexes de zinc (II) ne sont déterminées que par le ligand organique car la couche d de l'ion central est complètement remplie. Les complexes des bases de Schiff non-symétriques particulièrement ceux du Zn(II), sont aujourd'hui souvent utilisés comme matériaux électroluminescents [92-95]. Les complexes de Zinc présentés par A. Gusev [94] présentent une luminescence élevée à l'état solide et peuvent être utilisés comme matériaux émetteurs dans les diodes électroluminescentes. D'autres complexes sont aussi promoteurs [96].

I.3.3. 2. Dans les appareils optiques non-linéaires

L'optique non linéaire (NLO) traite des interactions des champs électromagnétiques appliqués avec divers matériaux pour générer de nouveaux champs électromagnétiques, modifiés en fréquence, en phase ou d'autres propriétés physiques. De tels matériaux qui sont capables de manipuler efficacement des signaux photoniques sont d'une grande importance dans la communication optique, le calcul optique et le traitement d'image dynamique. À cet égard, les complexes de métaux de transition occupent une place potentielle pour les matériaux optiques non linéaires en raison des divers états excités présents dans ces systèmes ainsi que de leur capacité à adapter les interactions métal-organique-ligand [97]. Par rapport aux molécules organiques les plus courantes, les complexes métalliques offrent une grande variété de structures nouvelles, la possibilité d'une stabilité thermique améliorée et une diversité de comportements électroniques accordables grâce au centre métallique coordonné et peuvent donc être utilisés comme matériaux NLO avec propriétés magnétiques et électrochimiques uniques. Les recherches sur les propriétés NLO des complexes métalliques sont poursuivies par plusieurs groupes de recherche. Les dérivés d'hydrazone sont une classe attrayante de matériaux cristallins optiques non linéaires en raison de leurs grandes non-linéarités moléculaires et de leur propension remarquable à former des systèmes cristallins

non symétriques. L'approche actuelle pour le développement de matériaux NLO pratiques s'est concentrée sur l'utilisation d'un chromophore d'hydrazone dihydroxy-fonctionnalisé qui peut être facilement synthétisé et ensuite incorporé dans un système de polymère époxy commercial. Cariati et coll. (2002) [98] ont rapporté la synthèse et les propriétés de six polymères réticulés à fonction hydrazone possédant des propriétés optiques non linéaires stables (NLO). Ils ont étudié les propriétés optiques non linéaires des complexes de cuivre et de palladium des N-salicylidène-N''-aroylhydrazones, ils ont observé que les complexes présentaient une non-linéarité considérable. Les anneaux de thiophène contenant des polymères conjugués ont pris de l'importance pour leurs applications potentielles dans les matériaux optiques non linéaires [99].

Les complexes de bases de Schiff de type salen, de l'aminophenol de l'acetylacétone et de hydroxynaphtaldehyde peut avoir de grandes non linéaire polarisabilités, La non-linéarité est due à la forte délocalisation des électrons π et au transfert d'électrons entre le ligand et le métal [100, 101, 97]. Ces auteurs ont montré que la non-linéarité moléculaire peut être améliorée par des systèmes avec forts groupes de donneurs et d'accepteurs.

I.3.2.3. Dans les détecteurs électrochimiques

Les bases de Schiff ont été utilisées comme porteurs dans la préparation des détecteurs potentiométriques pour déterminer les différents cations et anions [102 -106].

A titre d'exemple le N-(acetoacetamide)-1,2-diaminoethane est utilisé dans les membranes sélectives à base de PVC pour détecter le Cr(III). Ce type de détecteur reste performant dans des milieux hydro-organiques et en solutions alimentaires. Les réponses potentiométriques sont indépendantes du pH [102]. Le complexe de base de Schiff synthétisé $[Cu(L_1)_2]$ dérivé du ligand 2 - [(E) - (2-hydroxy naphtalène-1-yl) - méthylidène amino] isoindoline-1, 3-dione (L1) a été utilisé comme matériau électroactif dans une matrice de poly (chlorure de vinyle) afin d'obtenir une membrane en utilisant du phtalate de di-butyle comme plastifiant. Ce matériau sélectif d'ions présentant un bon transfert d'ions métalliques, agit comme médiateur et peut fournir une voie électronique sélective pour le transport de certaines espèces ioniques vers l'électrode [103].

I.3.2.4. En Chimie médicinale

L'activité pharmacologique des bases de Schiff non symétriques dérivées de l'acétylacétone, de l'hydroxynaphtaldéhyde et de l'aminophénol et de leurs complexes métalliques a été démontrée [107-110]. Il a été observé que les bases de schiff substitués par

des groupements donneurs ou attracteurs ont une importance chimique et biologique considérable [111, 112]. Celles ayant plus de groupements donneurs sont plus actives. Il est noté également que certaines bases de Schiff agissant comme médicaments anticancéreux potentiels présentent meilleur effet lorsqu'elles sont administrées sous la forme de leurs complexes métalliques. L'activité anticancéreuse est grandement améliorée si les bases de Schiff sont complexées [107, 113, 114].

Les complexes métalliques (II) des bases de Schiff dérivés de l'acétylacétone, de l'hydroxynaphthaldéhyde et de l'aminophénol présentent une excellente activité biologique [48, 75, 97, 109, 110, 115-119] et une remarquable activité antioxydante [49, 108, 110, 113, 116].

I.3.2.5. Comme inhibiteurs de corrosion

Les bases de Schiff représentent un groupe très important d'inhibiteurs de corrosion dans différents milieux industriels [120-123]. L'efficacité de ces composés est liée à la structure, à la concentration et aux propriétés chimiques de la couche formée dans les conditions précisées. L'action d'une base de Schiff comme un inhibiteur organique est le résultat de son adsorption à la surface du matériau. L'efficacité d'inhibition des bases de Schiff est beaucoup plus grande que celle des amines et des aldéhydes correspondants et l'ont attribuée à la présence d'un groupe $-HC = N-$ dans les molécules. La plupart des ces inhibiteurs ont dans leur structure principalement des hétéroatomes tels que l'oxygène, le soufre et l'azote. L'action de tels inhibiteurs dépend de l'interaction spécifique entre les groupes fonctionnels et la surface métallique. La principale caractéristique de ces inhibiteurs est leur efficacité élevée, même à faible concentration, à différentes températures et à long terme. L'effet inhibiteur dépend souvent de la présence ou pas des groupes aromatiques et fonctionnels, de la densité électronique sur les atomes donneurs et le caractère donneur des électrons. Nous citons dans ce qui suit quelques travaux sur l'inhibition de la corrosion par les bases de Schiff. A. A. Farag et coll.[124] ont étudié l'influence du 2,20-(heptane-1,7 diylbis(azanylylidene)bis-(methanylylidene))diphenol sur la corrosion de l'acier en milieu H_2SO_4 0,5 M. IL agit comme un inhibiteur mixte. L'adsorption de cet inhibiteur suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir. L'efficacité inhibitrice croît avec l'augmentation de la concentration. M.A. Hegazy et coll. [125], ont rapporté l'efficacité inhibitrice des bases de Schiff (Z)-N-(1-méthylpyrrolidin-2-ylidene)-2-phenylethanamine, 2-((1-méthylpyrrolidin-2-ylidene) amino) éthanol et (E)-4-((1-méthylpyrrolidin-2-ylidene)amino)phenol vis-à-vis de la corrosion d'acier doux utilisé pour les pipelines. Ces composés agissent par adsorption chimique et physique. Recament , Y.

Bellal et coll. [123] ont rapporté l'application d'une base de Schiff dérivée de l'aminonaphtol et de l'acide hydroxyacétique comme inhibiteur de corrosion des aciers d'armatures du béton. Les taux d'inhibition déterminés sont satisfaisants. Le mode d'adsorption à la surface de l'acier suit l'isotherme de Langmuir. Les calculs de chimie-quantique montrent une corrélation entre les paramètres liés à la structure électronique du composé étudié et son pouvoir à inhiber le processus de corrosion. La plupart des paramètres moléculaires calculés sous la forme neutre de l'inhibiteur à savoir : E_{HOMO} , E_{LUMO} , $\Delta E = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$, le moment dipolaire (μ) et l'électronégativité (χ) montrent une excellente corrélation avec le niveau d'efficacité inhibitrice de cette molécule.

I.3.2.6. En catalyse

Les complexes de base de Schiff ont été largement utilisés dans des réactions de catalyse homogène et hétérogène [126]. L'activité catalytique des complexes dépend de différents facteurs tels que la nature des ligands, les sites de coordination et la nature des ions métalliques [127]. Quatre complexes de métaux de transition M (II) (M = Mn, Co, Ni, Cu et Zn) avec la base de Schiff tridentate ONO synthétisée par la condensation du salicyaldéhyde avec le 2-aminophénol ont été utilisés comme catalyseurs efficaces pour l'oxydation du benzaldéhyde en l'acide benzoïque très important, en particulier dans l'industrie alimentaire [128]. L'oxydation de l'alcool benzylique, le 1-phényléthanol et cyclohexanol, en utilisant des complexes de ruthénium $[\text{RuX}(\text{EPh}_3)_2(\text{L})]$ (X = Cl ou Br; E = P ou As; L = ligand de base de Schiff tridenté bifonctionnel dérivés de 2-hydroxy-1-naphtaldéhyde et o-aminophénol/o-aminothiophénol comme catalyseurs en présence de N-oxyde de N-méthylmorpholine (NMO) comme co-oxydant, a été réalisée dans CH_2Cl_2 [85]. La réaction est également réalisée avec d'autres oxydants : H_2O_2 , O_2 , l'air ou le t-BuOOH. En général, les complexes de ruthénium (III) présentent une activité catalytique inférieure comparée à d'autres complexes similaires de ruthénium (III) du type $[\text{RuX}_2(\text{EPh}_3)_2(\text{L})]$ (X = Cl ou Br; E = P ou As; L = N-Dérivés de [di (alkyl / aryl) carbamothioyl] benzamide). Les complexes de bases de Schiff de Ni (II) et Cu (II) [129] ont montré une activité catalytique importante vis-à-vis de l'oxydation des alcènes.

T. A. Alsalim et coll. [130] ont rapporté que les complexes d'oxovanadium étudiés et testés pour l'oxydation de benzoïne en benzile en utilisant H_2O_2 comme oxydant ont montré que ces systèmes catalytiques sont à la fois hautement actifs et sélectifs pour l'oxydation du benzoïne. L'effet du temps, le solvant et la température a été optimisé pour obtenir un rendement maximum. Les résultats de l'activité catalytique ont été satisfaisants. Les

complexes oxo du Rhenium(V) avec les bases de Schiff dérivées de l'acetylacétone ont été utilisés pour catalyser les réactions d'époxydation du *cis*-cyclooctène avec le *tert*-butylhydroperoxyde à 50°C [131]. Le complexe CuL et CuL-NaY ont une activité catalytique potentielle pour l'oxydation des oléfines sous forme homogène et hétérogène. Les deux catalyseurs ont montré la plus grande efficacité dans CH₃CN comme solvant et TBHP comme oxydant [132].

Références bibliographiques

- [1]: A. M. Abu-Dief, I. M.A. Mohamed, *J. basic. Appl. Sci* ,**4** (2015)119-133
- [2]: S. Akhter , H.U. Zaman, S. Mir, A. Mahmood Dar, S. Shrivastava, *Eur. Chem. Bull.* **6**(10) (2017) 475-483
- [3]: A. S. Munde, V. A. Shelke, S. M. Jadhav, A. S. Kirdant, S. R. Vaidya, S. G. Shankarwar, T. K. Chondhekar, *Adv. Appl. Sci. Res.* **3**(1) (2012) 175-182
- [4]: V. L. Chavan, B. H. Mehta, *Res. J. Chem. Environ.* **15** (2) (2011) 57-61
- [5]: H. N. Aliyu, U. Sani, *Int. Res. J. Pharm. Pharmacol.* **2**(2) (2012) 040-044
- [6]: H.I. Alarabi, W. A. Suayed, *J. Chem. Pharm. Res.* **6**(1) (2014) 595-602
- [7]: R. K. Jain, A. P. Mishra, *J. Serb. Chem. Soc.* **77** (8) (2012)1013–1029
- [8]: S. K. Tobriya, *Inter. J. Sci. Res.* **3**(9) (2014) 1254-1256
- [9]: M. M. Abd-Elzaher, A. A. Labib, H. A. Mousa, S. A. Moustafa, M. M. Ali, A. A. El-Rashedy, *J. basic. Appl. Sci.* **5** (2016) 85–96
- [10]: A. Prakash, D. Adhikari, *Int. J. Chem. Tech. Res.* **3**(4) (2011) 1891-1896
- [11]: A. Gorczyński, D. Pakulski, M. Szymańska, M. Kubicki, K. Bułat, T. Łuczak, V. Patroniak, *Talanta*, **149** (2016) 347–355
- [12]: B. Bouzerafa, A. Ourari, Dj. Aggoun, R. Ruiz-Rosas, Y. Ouennoughi, E. Morallon, *Res. Chem. Intermed.* (2015) 1-20
- [13]: S.Kr. Saha, P. Ghosh, A. R. Chowdhury, P. Samanta, N. C. Murmu, A.Kr. Lohar , P. Banerjee, *canchemtrans.* **2**(4) (2014) 381-402
- [14]: A. M. Nassar, A. M. Hassan, M. A. Shoeib, A. N. El kmash, *J Bio Tribo Corros.* **1**(19) (2015) 1-16
- [15]: Y. B. Zemedede, D. Nithyakalyani, S. Ananda Kumar, *I.J.C.R.G.G.* **6**(11) (2014) 4569-4578
- [16]: H. Schiff. *Annalen*, **131** (1864) 118
- [17]: A. Bagheri, N. Dastsang, K. Yari, *Der Pharmacia Lettre.***4** (2) (2012) 658-661
- [18]: O. Gungor, P. Gurkan, *Spectrochimica Acta Part A.* **77** (2010) 304–311
- [19]: P. I. Nagy, W. M. F. Fabian, *J. Phys. Chem. B.* **110** (2006) 25026-25032
- [20]: A. Martyniak, P. Lipkowski, N. Boens , A. Filarowski, *J. Mol. Model.***18** (2012) 257–263
- [21]: T. Dziembowska, M. Szafran, A. Katrusiac, Z. Rozwadowski, *J. Mol. Struct.* **929** (2009) 32-42

- [22]: R. M. Claramunt, C. Lopez, M. D. Santa Maria, D. Sanz, *J. Elguero, Prog. Nucl. Mag. Res. Spectrosc.* **49** (2006) 169-206
- [23]: J. Matijevi-Sosa, M. Vinkovi, D. Viki-Topi, *Croat. Chem. Acta* **79** (3) (2006) 489-495
- [24]: S. H. Alarcon, A.C. Olivieri, M. Gonzalez-Sierra, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2** (1994) 1067-1070
- [25]: S. H. Alarcón, D. Pagani, J. Bacigalupo, A. C. Olivieri, *J. Mol. Struct.* **475** (1999) 233-240
- [26]: L. Antonov, W. M. F. Fabian, D. Nedeltcheva, F. S. Kamounah, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **2** (2000) 1173-1179
- [27]: L. Antonov, W. M. F. Fabian, *P. J. Taylor, J. Phys. Org. Chem.* **18** (2005) 1169-1175.
- [28]: S. Bilge, Z. Kiliç, Z. Hayvali, T. Hökelek, S. Safran, *J. Chem. Sci.* **121**(6) (2009) 989-1001
- [29]: M. Zgierski, A. Grabowska, *J. Chem. Phys.* **113** (2000) 7845-7852.
- [30]: M. Kletski, A. Milov, A. Metelisa, M. Knyazhansky, *J. Photochem. Photobiol.* A **110** (1997) 267-270
- [31]: W. M. F. Fabian, L. Antonov, D. Nedeltcheva, F. S. Kamounah, *P. J. Taylor, J. Phys. Chem. A.* **108** (2004) 7603-7612
- [32]: S. R. Selman, S. H. Shawkat, G. M. Al-Obeidi, *Spectrosc. Lett.* **22** (10) (1989) 1265-1273.
- [33]: F. S. Kamounah, L. Antonov, V. Petrov, G. Van der Zwan, *J. Phys. Org. Chem.* **20** (2007) 313-320
- [34]: E. Hadjoudis, *Photochemistry*, **17** (1981) 355-363
- [35]: A. Blagus, D. Cinčić, T. Friščić, B. Kaitner, V. Stilinović, *Maced. J. Chem. Chem. Eng.* **29** (2010) 117-138.
- [36]: M. Kabak, A. Elmali, Y. Elerman, *J. Mol. Struct.* **470** (1998) 295-300
- [37]: Q. L. Zhang, B. X. Zhu, *J. Coord. Chem.* **61**(14) (2008) 2340-2346
- [38]: A. Dib, *Int. J. Chem Tech Res.* **5**(1) 2013 197-203
- [39]: N. Raman, V. Muthuraj, S. Ravichandran, A. kulandaisamy, *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*. **115** (2003) 161-167
- [40]: A. A. Mohammed, *T.J.P.S.* **13**(1) (2008) 156 - 158
- [41]: X. Xiao, Y. C. Wen, X. J. Wang, L. Lei, P. Xia, T. C. Li, A. Q. Zhang, G. Y. Xie, *Russ. J. Coord. Chem.* **41**(2015) 543-548
- [42]: E. S. Ibrahim, S. A. Sallam, A. S. Orabi, B. A. El-Shetary, A. Lentz, *Monatshefte für Chemie*. **129** (1998) 159-171

- [43]: A. S. Orabi, *Monatshefte für Chemie*. **129**(1998) 1139-1149
- [44]: S.A. Sallam, A.S. Orabi, *Transit. Metal. Chem.* **27**(2002): 447–453
- [45]: T. Ghosh, H. Bandyopadhyay, *Transit. Metal. Chem.* **29**(2004) 444–450
- [46]: A. Sachse, C. Nadia, Mösch-Zanetti, G. Lyashenko, J.W. Wielandt, K. Most, J. Magull, F. D. Antonia, A. Pal, R. Herbst-Irmer, *Inorg. Chem.* **46**(17)(2007) 7129-7135
- [47]: A. H. Kianfar, Sh. Ramazani, R. H. Fath, M. Roushani, *jsaa* **105** (2013) 374–382
- [48]: Ch.R. Bhattacharjee, P. Goswami, M. Sengupta, *J. Coord. Chem.* **63** (2010) 3969–3980
- [49]: N.Raman, Ch.Thangaraja, S. Johnsonraja, *CEJC*. **3**(3) (2005) 537–555
- [50]: R. Karmakar, Ch.R. Choudhury, A.S. Batsanov, S.R. Batten, S.Mitra, *Struct Chem.* **16** (5) (2005) 535-539
- [51]: B. Sarkar, S. Konar, C. J. Gómez-García, A. Ghosh. *Inorg. Chem.* **47**(24) (2008) 11611-11619
- [52]: S. Basak, S. Sen, S. Mitra, C. Marschner, W. S. Sheldrick, *Struct Chem.* **19**(2008) 115–121
- [53]: B. B. Parekh, D. H. Purohit, P. Sagayaraj, H. S. Joshi, M. J. Joshi, *Cryst. Res. Technol.* **42**(2007) 407 – 415
- [54]: M. Salehi, G. Dutkiewicz, A. Rezaei, A. Amoozadeh, S. Rahmani, G.H. Grivani, M. Kubicki, *J. Chem. Crystallogr.* **42** (2012) 871–878
- [55]: N. Dharamaraj, P. Viswanathamurthi, K. Natarajan, *Transition. Met. Chem.* **26** (2001). 105–109
- [56]: R. Malhotra, S. Kumar, K.S. Dhindsa. *Indian J. Chem.* **32A**. (1993) 457-459
- [57]: M. Villagran, F. Caruso, M. Rossi, J. Zagal, J. Costamagna, *J. Coord. Chem.* **65** (2012) 3752–3765
- [58]: B. Murukan, K. Mohanan, *Transition Met. Chem.* **31**(2006) 441–446
- [59]: S. Yüèce, A. Öezek, C. Albayrak, M. Odabaşoğlu, O. Büyükgüngör, *Acta Cryst.* (2004) **E60**, o1217-o1218
- [60]: A. Öezek, S. Yüèce, Ç. Albayrak, M. Odabaşoğlu, O. Büyükgüngör, *Acta Cryst.* **E60**(2004) o826-o827
- [61]: A. Öezek, S. Yüèce, Ç. Albayrak, M. Odabaşoğlu, O. Büyükgüngör, *Acta Cryst.* (2004). **E60**(2004) o828-o830
- [62]: M. Odabaşoğlu, C. Albayrak et O. Büyükgüngör, *Acta Cryst.* **E60** (2004) O142–o144
- [63]: E. Kaitner, G. Pavlovic, *Acta Cryst.* **C52** (1996) 2573–2575
- [64]: Z. Popovic, G. Pavlovic, V. Roje, N. Doslic, D. Matkovic-Calogovic, I. Leban,

- Structural Chemistry*. **15** (2004) 587-398
- [65]: G. Alpaslan , M. Macit, A. Erdönmez , O. Büyükgüngör, *Struct .Chem.***22** (2011) 681–690
- [66]: H. Kargılı, M. Macit, G. Alpaslan, O. Büyükgüngör , A. Erdönmez, *Acta Cryst.* (2013).**E69**, o535
- [67]: A. Rauf, A. Shah, S.Abbas , U. Ali Rana , S. Ud-Din Khan , S. Ali ,Zia-ur-Rehmana, R. Qureshi , H-B. Kraatz , F. Belanger-Gariepy, *Spectroc. Acta A*. **138** (2015) 58–66
- [68]: H. Ünver, A. Karakas, A. Elmalic, T.N. Durlu, *J. Mol. Struc.* **737** (2005) 131–137
- [69]: V. Mishra , D. K. Saksena, M. C. Jain, *synth. react. inorg. met. org. chem.* **17**(10) (1987) 987-1002
- [70]: I. Sakıyan, E. Loğoğlu, S. Arslan, N. Sari , N. Şakıyan, *BioMetals* . **17**(2004)115–120
- [71]: M. Shakir, S. Hanif, Md. F. Alam, H. Younus, *J Photochem Photobiol B*. **165**(2016)96-114
- [72]: C. Bailly, V. Guerniou, E. Lamour, J-L. Bernier, F. Villain, H. Vezin. *Chem. Bio. Chem.* **1**(2003) 112-114
- [73]: O.A. El-Gammal, *Inorg. Chim. Acta.* **435** (2015) 73–81
- [74] : M.M.Abo-Aly, M. Salem, M.A. Sayed, A.A. Abdel Aziz, *Spectroc. Acta A*. **136** (2015) 993-1000
- [75]: A. Gubendran, J. Rajesh, K. Anitha, P. Athappan, *J. Mol. Struc.* **1075** (2014) 419–429
- [76]: S. Sobha, R. Mahalakshmi, N. Raman, *Spectrochimica Acta Part A*. **92** (2012) 175–183
- [77]: B. Sarkar, G. Bocelli , A. Cantoni, A. Ghosh, *Polyhedron*, **27** (2008) 693–700
- [78]: K. Krishnankutty, Muhammed Basheer Ummathur, P. Sayudevi, *J. Argent. Chem . Soc* **96**(1-2) (2008)13-21
- [79]: T.A. Yousef, O.K. Alduaij, S. F. Ahmed, G.M. Abu El-Reash, O.A. El-Gammal, *J. Mol. Struct.*, **1119** (2016) 351-364
- [80]: T.A. Yousef, G.M. Abu El-Reash ,R.M.. El Morshedy, *Polyhedron*, **45** (2012) 71–85
- [81]: V. Gomathi , R. Selvameena, R. Subbalakshmi, G. Valarmathy, *PIJR* **2**(3) (2013)80-83
- [82]: A. Nagajothi, A. Kiruthika, S. Chitra, K. Parameswari, *IJRPB*. **3**(4) (2012)1768- 177
- [83]: K.J. Boney Victory, K.U. Sherin , M.K Muraleedharan Nair, *RJPBCS* .**1**(2)

(2010)324-328

- [84]: A.F. Shoair, A.R. El-Shobaky, H.R. Abo-Yassin, *J.Mol. Liq.* **211** (2015) 217–227
- [85]: S. Priyarega, M. M.Tamizh, R. Karvembu, R. Prabhakaran, K. Natarajan, *J. Chem. Sci.* **123** (3)(2011) 319–325
- [86]: K. Parameswari, S. Chitra, A. Kiruthika, A. Nagajothi, *RJPBCS* .**4**(2013)186-197
- [87]: J.M. Fernfindez-G, M.D.R. Patino-Maya, R.A. Toscano, L.Velasco, M. Otero-Lopez,M.Aguilar-Martinez, *Polyhedron*, **16**(1997)4371-4378
- [88]: S.A. Patil, S. N. Unki, A. D. Kulkarni , V.H. Naik , P.S. Badami , *J. Mol. Struct.* **985** (2011) 330–338
- [89]: A. Ríos-Escudero, M. Villagràn , F. Caruso , J.P. Muena , E. Spodine ,D. Venegas-Yazigi, L. Massa , L.J. Todaro , J.H. Zagal , G.I. Càrdenas-Jiron, M. Paez , J. Costamagna, *Inor*(2011) 1-8g. *Chim. Acta.* **359** (2006) 3947–3953
- [90]: C.W. Tang, S.A. VanSlyke. *Appl. Phys. Lett.* **51** (1987) 913- 915
- [91]: V. W-W. Yam, V.K-M. Au, S. Y-L. Leung, *Chem. Rev.* **115** (2015) 7589–7728
- [92]: H. Xu, Z-F. Xu, Z-Y. Yue, P-F. Yan, B. Wang, L-W. Jia, G-M. Li, W-B. Sun, J-W. Zhang, *J. Phys. Chem.* **C112**(2008) 15517–15525
- [93]: K-H. Chang, Ch-Ch. Huang, Y-H. Liu, Y-H. Hu, P-T. Chou, Y.-Ch. Lin , *D a l t o n T r a n s.* (2 0 0 4) 1 7 3 1 – 1 7 3 8
- [94]: A. Gusev , E. Braga , V. Shul'gin , K. Lyssenko , I. Eremenko ,L. Samsonova , K. Degtyarenko , T. Kopylova ,W. Linert, *Materials*, **897**(10) (2017) 1-10
- [95]: W. LiPing , J. ShiBo, Z. WeiFeng, L. YunQi ,Y. Gui, *Molecular Materials and Devices.* **58** (22) (2013) 2733-2740
- [96]: L. Chen, Ch. Sun, X.Liu , B. Xu, *Adv. Mater. Res.* **306** (2011) 358-361
- [97]: S. Sumathi, C. Anitha, P. Tharmaraj, C. D. Sheela, *Int J Inorg Chem.*
- [98]: F. Cariati, U. Caruso, R. Centore, W. Marcolli, A. De Maria, B. Panunzi, A. Roviello, A. Tuzi , *Inorg. Chem.* **41** (25) (2002) 6597-6603
- [99]: J. Hao, M-J. Han, K. Guo, J. Zhai, T. Zhang, X. Meng, J. Liang , L. Qiu , Y. Shen, *Polymers*, **67** (2007) 758–768
- [100]: J. Tedim, S. Patrício, R. Bessada, R. Morais, C. Sousa, M.B. Marques, C. Freire, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2006) 3425–3433
- [101]: N. Ananthi, U. Balakrishnan, S. Velmathi, K. B. Manjunath, G. Umesh, *OPJ.* **2** (2012) 40-45
- [102]: A.K. Singh, V.K. Gupta, B. Gupta, *Anal. Chim. Acta* .**585** (2007) 171–178
- [103]: B. L. Swami, S. Ikram, *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* **10** (2015) 369–376

- [104]: J. Gradinaru, A. Forni, V. Druta, F. Tessore, S. Zecchin, S. Quici, N. Garbalau, *J. Inorg. Chem.* **46**(3) (2007) 884- 895
- [105]: A. K. Dasa, S. Goswamia, *Sens Actuators .B* **245** (2017) 1062–1125
- [106]: M. Mirzaeia, J. Saeed , *Spectroc. Acta A* .**82** (2011) 351– 354
- [107]: L. H. Abdel-Rahmana, A.M. Abu-Diefa, H. Moustafab , Azza, A.H. AbdelMawgoud, *Arab .J. Chem.* (2017) 1– 22
- [108]: M. Aslam, A. Itrat, M. Rashad ,I. Lubna, I. Samina, K. Inamullah, S.Ch Muhammad, P. Shagufta, *Med Chem Res.* (2011) 1– 7
- [109]: B. Murukan , K. Mohanan , *J Enzyme Inhib Med Chem.* **22**(1) (2007) 65–70
- [110]: F.K. Ngounoue, E.N. Mainsah, A.M. Conde, A. G. Paboudam, S-J. E. Ntum, W.K. Ndamukong, Ch. M. Vanessa, P.T Ndifon, *Der .Pharma .Chemica.***7**(5) (2015) 101- 106
- [111]: B.R. Devika, C.R .Giriya, R. Ramakrishna, *Mod. Chem. appl.* **5**(2) (2017)1-5
- [112]: S. Hisaindee, L.Al-Kaabi , S. Ajeb , Y. Toriky ,R. Iratni , N. Saleh, S. F. AbuQamar, *Arab. J. Chem.***8** (2015) 828–836
- [113]: G.Y. Nagesh , B. H.M. Mruthyunjayaswamy, *J .Mol. Struct.* (2014)1-30
- [114]: K. Kadhiraivasamy , S. Sivajiganesan , T. Periyathambi , V. Nandhakumar , S. Chidhambram , R. Manimekalai, *Mod. Chem. appl.* **5**(2) (2017)1-6
- [115]: A. M. N. Khaleel, M. Issa jaafar, *Orient. J. Chem.* **33**(5) (2017) 2394-2404
- [116]: N. Iofar, N. Ali1, A. Khan, S. Amir, N.A. Khan, M. Bilal, *Bull. Chem. Soc. Ethiop.* **31**(3) (2017) 445-456
- [117]: A. Terbouche, Ch. Ait-Ramdane-Terbouche, Z. Bendjilali, H. Berriah, H. Lakhdari, Dj. Lerari, Kh. Bachari, Dj. Mezaoui, N. Bensiradj, J-P Guegan, D.r Hauchard , *Spectroc. Acta A.* (2018) 1-55
- [118]: Md. Rabiul Hasan, M. A. Hossain, Md. Abdus Salam, M. N. Uddin, *JTUSCI* .**10** (2016) 766–773
- [119]: I. T. Siraj , I. A Sadiq, *CSJ.* **7**(2) (2016) 34 – 39
- [120]: R. S. Erami, M. Amirnasr, K. Raeissi, M. M. Momeni, S. Meghdadi, *J .Iran. Chem Soc.* **12** (2015) 2185–2197
- [121]: L. Bouzidi , Dj. Haffar ,Dj. Abdi , S. Mouzali, S. Chafaa , *Int. J. Electrochem. Sci.*, **13** (2018) 6734 – 6755
- [122]: S. Mouzali, Dj. Haffar, L. Bouzidi, Z. Bouanane, *Int. J. Electrochem. Sci.* **12** (2017) 11042 – 11063
- [123]: Y. Bellal, S. Keraghel, F. Benghanem, L .Toukal, G. Siğircık, R. Bourzami, A. Ourari,

- Int. J. Electrochem. Sci.*, **13** (2018) 7218 – 7245
- [124]: A. A. Farag, M.A. Migahed, A.M. Al-Sabagh, *Egypt. j. petrol.* **24** (2015) 307–315
- [125]: M.A. Hegazy, A.Y. El-Etre, K. M. Berry, *EJBAS.* **2** (2015) 36 – 51
- [126]: W. Al Zoubi , Y. Gun Ko, *Appl. Organometal. Chem.* (2016) 1–12
- [127]: K.C. Gupta , A.K. Sutar, *Coord. Chem. Rev.* **252** (2008) 1420–1450
- [128]: A. A. Abdel Aziz, A.N. M. Salem, M.A. Sayed, M.M. Aboaly, *J. Mol. Struct.* **1010** (2012) 130–138
- [129]: J. Chakraborty, M. Nandi, H. Mayer-Figge, W.S. Sheldrick, L. Sorace, A. Bhaumik, P. Banerjee, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2007) 5033–5044
- [130]: T.A. Alsalim, J.S Hadi, O.N .Ali, H.S Abbo , S.JJ. Titinchi, *Chem.Cent J.* **7**(3)(2013)1-8
- [131]: A. Sachse, N. C. Moisch-Zanetti, G. Lyashenko, J. W. Wielandt, K. Most, J. Magull, F. Dall’Antonia, A. Pal, R. Herbst-Irmer, *Inorg Chem.* **46** (2007) 7129- 713
- [132]: M. Lashanizadegan, R. K. Alavijeh, M. Sarkheil, *Reac. Kinet. Mech. Cat.* (2017) 1-13

Chapitre II

Synthèse et caractérisation des ligands bases de Schiff et de leurs complexes des métaux de transition

II.1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre nous décrivons la synthèse et la caractérisation de deux nouveaux ligands bases de Schiff non symétriques (HL¹) et (HL²) respectivement tri et bidentés ainsi que leurs complexes des métaux de transition Ni(II), Cu(II), Co(III) et Mn(III). Les méthodes spectroscopiques classiques utilisées pour identifier les produits synthétisés sont : la spectroscopie infra-rouge (FT-IR), la spectrophotométrie ultraviolet-visible (UV-Vis), la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (¹H RMN, ¹³C RMN), la spectrométrie de masse (SM), la spectroscopie de photoélectrons X (XPS) et la diffraction des rayons X (DRX). Les structures proposées ont été confirmées par l'analyse élémentaire. La pureté des produits préparés a été contrôlée par chromatographie sur couche mince, sur des plaques en gel de silice et avec un éluant approprié pour chaque composé.

II.2. Principes théoriques des techniques de mesures physico-chimiques et appareillages utilisés

II.2.1. Chromatographie sur couche mince

La chromatographie sur couche mince (CCM) repose principalement sur les phénomènes d'affinité chimique du soluté sur la phase stationnaire ou d'adsorption. La phase mobile est un solvant ou un mélange de solvants qui progressent en entraînant le soluté le long de la phase stationnaire fixée sur un support rigide, en verre, en plastique ou en aluminium. Après le dépôt du soluté sur la phase stationnaire, les substances migrent à une vitesse dépendante de leur nature et de celle du solvant, caractérisée par un rapport frontal (R_f) défini par l'expression:

$$R_f = d_{\text{substance}} / d_{\text{solvant}}$$

$d_{\text{substance}}$: Distance parcourue par le composé

d_{solvant} : Distance parcourue par le solvant

II.2.2. Mesure de la température de fusion

La table chauffante de Köfler 7779, appelée en pratique banc Köfler est un appareil de mesure permettant d'estimer la température de fusion d'une matière. Il s'agit d'une plaque chauffante présentant un gradient de température entre 40°C et 250°C, sur laquelle se déplace un échantillon. La détermination du point de fusion est une donnée physique importante caractéristique d'une substance.

II.2.3. Conductimétrie

La conductimétrie permet de déterminer les propriétés conductrices d'une substance en solution en mesurant son pouvoir conducteur. En pratique, on détermine la conductance Λ d'un volume d'une solution à l'aide d'une cellule de mesure constituée de deux plaques parallèles de surface S et séparées d'une distance l . La conductance a été mesurée avec un conductimètre Meter MeterLab CDM-210.

II.2.4. Analyse élémentaire

La microanalyse se propose de déterminer la composition chimique centésimale des éléments d'une structure donnée. Dans certains cas, il faut associer une ou plusieurs molécules de solvant de recristallisation à la structure pour mettre en évidence cette composition des éléments étudiés. Les analyses élémentaires ont été effectuées sur un analyseur Euro Vector EA3000. Instituto Universitario de Materiales, Universidadde Alicante, Ap. 99. E-03080 Alicante, ESPAÑA.

II.2.5. Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge (FT-IR) est une technique analytique qualitative permettant de déterminer la présence ou l'absence des groupes fonctionnels. Elle exprime l'interaction électromagnétique des radiations avec les différentes parties de la molécule. Les radiations IR provoquent la vibration des liaisons entre deux atomes dans une structure organique, étant donné que les atomes des molécules organiques sont liés entre eux dans un arrangement particulier caractérisant les groupes fonctionnels. Le spectre IR d'une substance organique affiche plusieurs raies exprimant chacune l'absorption d'énergie. La position d'une bande d'absorption dans le spectre IR est exprimée en unité de longueur d'onde (μm) ou en nombre d'onde (cm^{-1}) présentant l'avantage d'être proportionnel à l'énergie absorbée ΔE . Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer 1000-FT-IR en utilisant des pastilles de KBr séché préalablement.

II.2.6. Spectrophotométrie d'absorption Ultra Violet-Visible

La spectrophotométrie d'absorption ultra-violet et visible (UV-Vis) est à la fois une méthode d'analyse quantitative et qualitative. Elle repose essentiellement sur le phénomène d'absorption d'énergie lumineuse par une substance. Lorsqu'une molécule absorbe une partie

d'énergie de la radiation électromagnétique, elle est automatiquement accompagnée d'une transition électronique d'un niveau fondamental à un niveau d'énergie supérieure.

Ces transitions électroniques, se produisant à l'échelle moléculaire, concernent les électrons de valences. Les absorptions énergétiques sont exprimées par la loi de BEER LAMBERT.

Les spectres électroniques ont été effectués sur un spectrophotomètre UV-Vis 1800 UNICAM (version vision 32) spectrophotometer. Les spectres sont enregistrés dans une solution de DMF 10^{-5} M en utilisant des cellules en quartz standard de 1cm.

II.2.7. Spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse (SM) est une technique physique d'analyse permettant de détecter et d'identifier des molécules chimiques par la mesure de la masse de leurs fragments et pics moléculaires et par conséquent, de caractériser leur structure chimique. Son principe réside dans la fragmentation des molécules neutres sous l'action d'un faisceau d'électrons, de protons ou d'un rayonnement laser en molécules chargées (ions) en fonction de leur rapport masse/charge (m/z). L'analyse par spectrométrie de masse est réalisée sur un appareil HPLC Agilent series 1100 couplé à un spectromètre de masse avec un détecteur ionique (Agilent model 1100 Series LC/MSD Trap SL) à Instituto Universitario de Materiales, Universidadde Alicante, Ap. 99. E-03080 Alicante, ESPAÑA.

II.2.8. Résonance magnétique nucléaire

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une propriété de certains noyaux atomiques possédant un spin nucléaire (par exemple ^1H , ^{13}C , ^{17}O , ^{19}F , ^{31}P , ^{129}Xe ...), placés dans un champ magnétique. Lorsqu'ils sont soumis à un rayonnement électromagnétique (radiofréquence), le plus souvent appliqué sous forme d'impulsions, les noyaux atomiques peuvent absorber l'énergie du rayonnement puis la relâcher lors de la relaxation. L'énergie mise en jeu lors de ce phénomène de résonance correspond à une fréquence très précise, dépendant du champ magnétique et d'autres facteurs moléculaires. Ce phénomène permet donc l'observation des propriétés quantiques magnétiques des noyaux dans les phases gaz, liquide ou solide. Seuls les atomes dont les noyaux possèdent un moment magnétique donnent lieu au phénomène de résonance.

Les spectres RMN du proton (^1H NMR) et du carbone 13 (^{13}C NMR) des composés ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Bruker 400 MHz à 298.9K à Instituto Universitario

de Materiales, Universidadde Alicante, Ap. 99. E-03080 Alicante, ESPAÑA. Le solvant deutéré utilisé est CDCl_3 ou DMSO-d_6 . Les déplacements chimiques sont donnés en ppm par rapport au tétraméthylsilane (TMS) comme référence interne ($\delta\text{H/ppm}$).

Les positions des pics (déplacements chimiques) sont données en échelle δ et sont exprimées en partie par millions (ppm). Les constantes de couplage (J) sont exprimées en Hertz (Hz). Les notations suivantes sont utilisées : s: singulet, sL: singulet large, d: doublet, t: triplet, q: quadruplet, m: multiplet, dd: doublet dédoublé, td: triplet dédoublé, etc.

II.2.9. Spectroscopie de photoélectrons X

La spectroscopie de photoélectrons induit par les rayons X (XPS) a été développée au milieu des années 1960 par Siegbahn et ses collègues de l'Université d'Uppsala, en Suède [1]. Les électrons sont libérés par l'échantillon à la suite d'un processus de photoémission. Un électron est éjecté à partir d'un niveau d'énergie atomique ou une bande de valence par un photon de rayons X, la plupart du temps à partir d'une source primaire d'Al-Ka ou de Mg-Ka, et son énergie cinétique est analysée par un spectromètre. Les données sont présentées sous forme de graphique de l'intensité (habituellement exprimées sous forme de comptages ou unités atomiques) par rapport à l'énergie des électrons est de rayons X induit par le spectre photoélectronique (**Figure (II.1)**) [2].

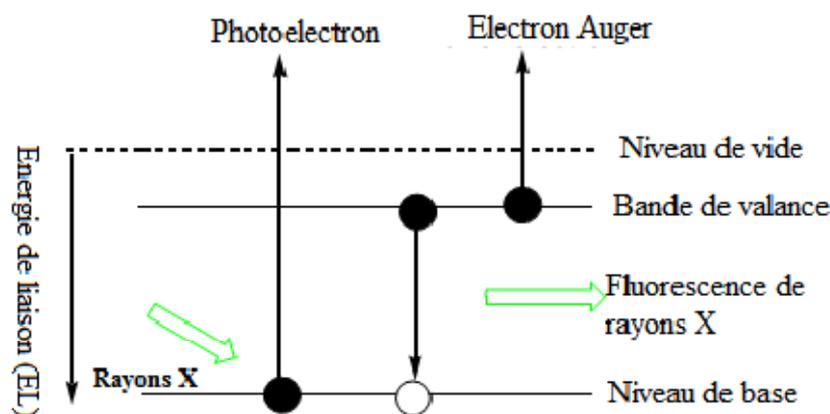
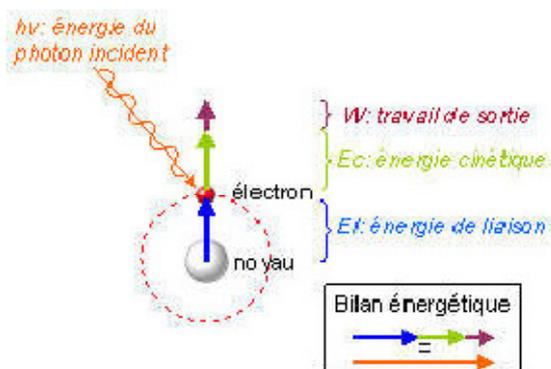


Figure (II.1): Représentation schématique du processus de photo-ionisation et mécanisme de relaxation [2].

L'XPS permet non seulement d'identifier et de quantifier les éléments constitutifs d'un échantillon, mais rend également possible d'obtenir des informations sur leur état chimique. Les pics de niveau de base dans l' XPS montrent un net changement dans l'énergie de liaison,

changement chimique, liée à des différences dans l'environnement chimique de l'élément d'émission. L'interaction de photons d'une source X avec la matière rend instable les atomes qui la composent. Cet apport d'énergie, pour peu qu'il soit suffisant, permet aux électrons qui gravitent autour du noyau de rompre l'attraction qui les maintient sur leurs orbitales. Ils quittent alors l'atome avec une énergie cinétique E_c . Propulsés dans la matière, ils parcourent une distance qui est fonction de cette énergie et du matériau dans lequel ils évoluent. Si leur énergie est suffisante, certains électrons atteignent la surface, sont extraits du matériau et passent dans le vide. Les électrons émis sont collectés et comptés en fonction de leurs énergies cinétiques.

La relation $E_l = hv - E_c - W_{\text{travail de sortie}}$ permet de déterminer l'énergie de liaison E_l des électrons et d'identifier les atomes dont ils proviennent. Ces grandeurs sont indiquées sur le schéma (II.1) donné ci-dessous.



$$E_l = hv - E_c - W$$

Schéma (II.1): Présentation des énergies de liaisons

Les spectres XPS ont été enregistrés en France sur le spectrophotomètre MULTILAB 2000 (THERMO VG), équipé d'une source de rayons X Al K α (1486,6 eV). Cet appareil est localisé à l'Institut de chimie et procédés pour l'énergie, l'environnement et la santé (ICPEES - UMR 7515) du CNRS et de l'Université de Strasbourg. Les spectres généraux et les spectres à haute résolution ont été enregistrés sur un appareil dont l'analyseur d'énergie a été fixé à (100 et 20 eV, respectivement) en mode constant (constant analyzer energy; CAE). La composition de l'échantillon a été calculée d'après les intensités des pics, lesquelles ont été déterminées par plusieurs balayages suivis d'une correction linéaire pour la ligne de base corrigée par la fonction de transmission, la section efficace de photoémission avec le libre parcours moyen pour les photoélectrons. Le programme CASAXPS doté avec une fonction Gaussienne-Lorentzienne et les soustractions Shirley de ligne de base a été utilisée pour la

déconvolution des spectres XPS. Le C 1s pic à 284,6 eV a été utilisé pour corriger l'effet de charge.

II.2.10. Diffraction des Rayons X

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

La diffraction des rayons X sur monocristal permet la localisation des positions atomiques constituant l'édifice moléculaire cristallin. Elle permet également, d'une part, de décrire la géométrie d'une conformation stable du système en termes de longueur de liaison, d'angle de valence et d'angle de torsion, d'autre part, l'examen des forces intermoléculaires (interactions électrostatiques, ponts hydrogène, interactions de Van Der Waals...) assurant la cohésion cristalline, fournit des indications sur les liaisons faibles susceptibles d'être mises en jeu lors de l'interaction intermoléculaire du ligand avec le récepteur [3].

Le principe de mesure consiste à la diffraction d'un faisceau de rayons X parallèles sur la surface d'un cristal et sa pénétration profondément dans le cristal. Les nœuds du réseau cristallin, ou les atomes renvoient dans toutes les directions les rayons qui les frappent. On dit que les rayons X sont diffractés. C'est pourquoi qu'on peut observer des rayons X diffractés dans plusieurs directions correspondant aux différents plans réticulaires de l'arrangement cristallin. L'intensité du rayon diffracté dans une direction donnée n'est importante que si le plan réticulaire correspondant contient un grand nombre de nœuds susceptibles de renvoyer les rayons X. L'analyse par DRX des deux ligands bases de Schiff HL¹ et HL² synthétisés a été effectuée par un diffractomètre Bruker SMART APEXII CCD à l'Ecole de Chimie Université Louis Pasteur Strasbourg France et au laboratoire des Sciences Chimiques, Rennes 1, France respectivement.

II.3. Synthèse et caractérisation des ligands et leurs complexes de métaux de transition

Le travail présenté, consiste en la synthèse et caractérisation de deux ligands non symétriques bases de Schiff ainsi que leurs complexes de certains métaux de transition. Il

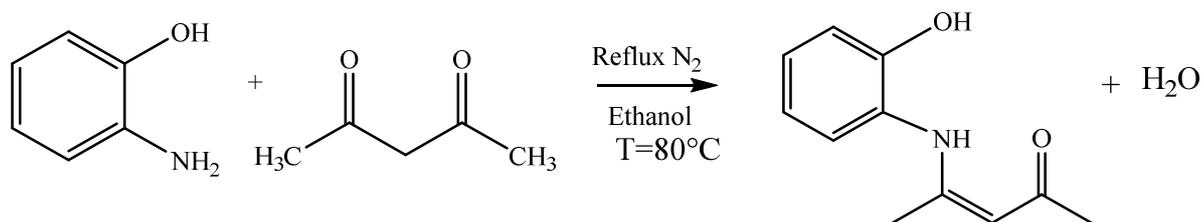
comporte également des mesures de la conductivité molaire dans le DMF de toutes les structures.

Le premier ligand, (Z)-4-(2-Hydroxyanilino) pent-3-en-2-one (HL^1), est synthétisé par condensation du 2-aminophenol et de l'acétylacétone, tandis que le second 1-[(4-Hydroxyanilino) methylidene]-naphthalen-2(1H)-one (HL^2), il est obtenu par réaction du 4-aminophenol et du 2-hydroxy-1-naphthaldehyde. L'objectif étant d'obtenir des complexes bases de Schiff non symétriques polydentés pour complexer les métaux de transition tels que Ni(II), Cu(II), Co(II) et Mn(II) par des liaisons de coordinence.

II.3.1. Synthèse du ligand base de Schiff (HL^1) et de ses complexes de Ni(II), Cu(II), Co(III) et Mn(III)

II.3.1.1. Synthèse du ligand (Z)-4-(2-Hydroxyanilino) pent-3-en-2-one (HL^1)

Le schéma réactionnel de synthèse de HL^1 est représenté ci-après (Schéma(II.2)).



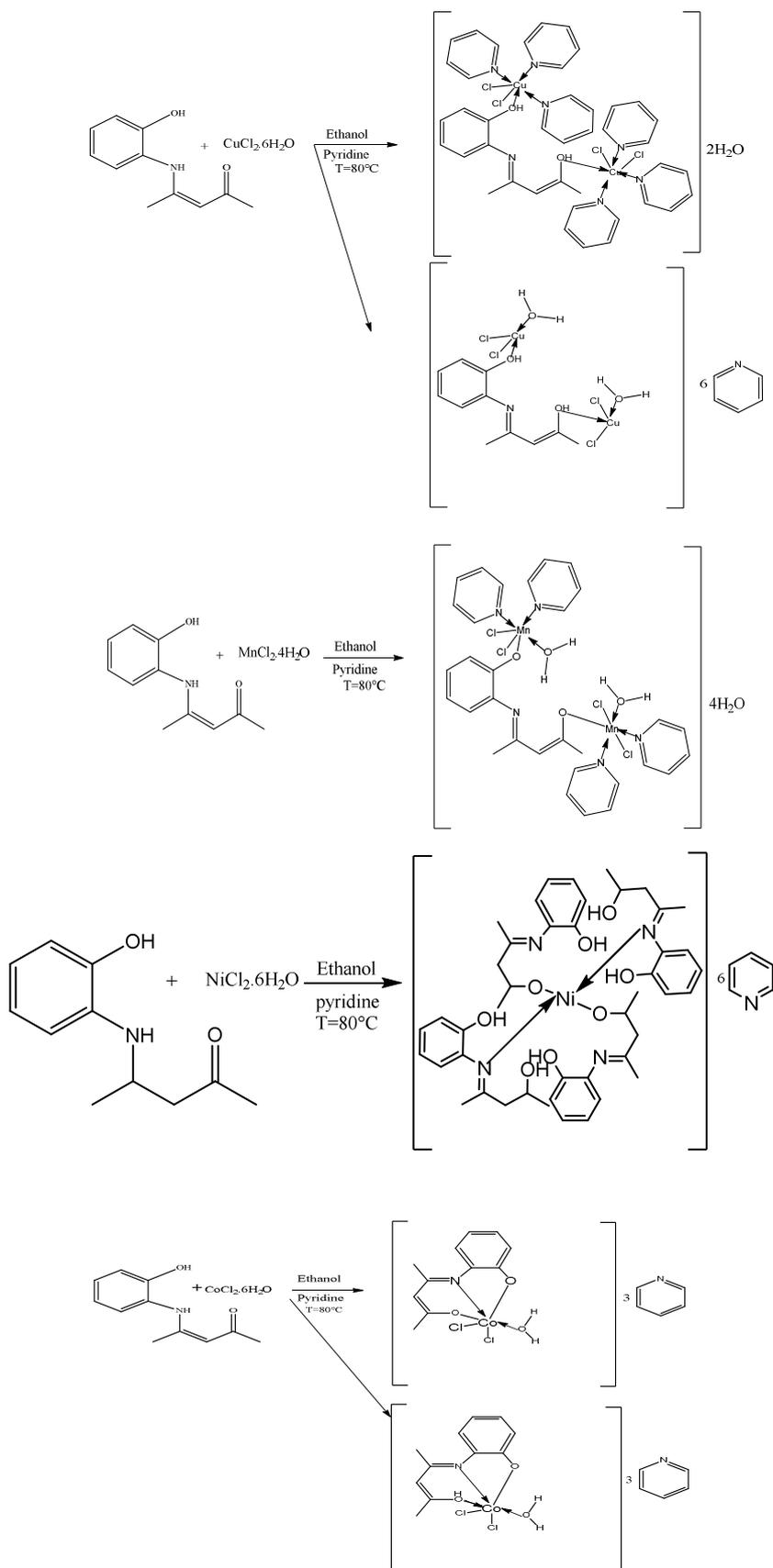
Schéma(II.2) : Schéma réactionnel pour la préparation du ligand HL^1

Mode opératoire

Pour la synthèse de ce ligand tridenté, nous nous sommes inspirés des travaux de B.B. Parekh [4]. On dissout 0,109 g (1mmol) de 2-aminophenol dans 5 ml d'éthanol absolu que l'on place dans un ballon de 100 ml. Cette solution est mise sous agitation magnétique. Ensuite, on ajoute 0,1g (1mmol) de 2,4-pentanedione dissout dans de l'éthanol. Le mélange est agité sous azote. Après 5 heures de reflux, la solution est retirée et laissée à basse température. Au bout de 20 jours, des cristaux en forme d'aiguilles et de couleur jaune sont obtenues. Le produit est filtré et lavé à l'éther. Le rendement de la réaction a été estimé à 60%.

II.3.1.2. Synthèse des complexes de Ni(II), Cu(II), Co(III) et Mn(III) avec le ligand (HL¹)

La synthèse des complexes issus du ligand HL¹, a été réalisée en adoptant le protocole de O.Seiler et coll. [5] (**Schéma (II.3)**). Celle-ci consiste à ajouter goutte à goutte une solution millimolaire de sel de métal hydraté, sous forme de chlorure de Ni(II), Cu(II), Mn(II) et Co(II) dissoute dans 10 ml d'éthanol, à 0.382g (2 mmol) d'une solution de ligand HL¹ dissout dans 20 ml d'éthanol contenant quelques gouttes de la pyridine. Le mélange est maintenu sous reflux et sous agitation pendant **8** jours. Le précipité formé est séparé par filtration et lavé à l'éthanol. Les couleurs des produits ainsi obtenus sont: grenat pour le complexe de Ni(II) (rendement 40%), vert clair pour le complexe de Cu(II) (rendement 40%), marron pour le complexe de Mn(III) (rendement 60%) et vert pour le complexe de Co(III) (rendement 40%). On note que le manganèse s'est oxydé durant la préparation du complexe et il devient Mn(III). La même chose est observée pour le complexe de cobalt.

Schéma(II.3): Schéma réactionnel de la préparation des complexes bases de Schiff avec HL¹

II.3.2. Caractérisation du ligand base de Schiff HL¹ et de ses complexes

Une fois le ligand et ses complexes purifiés, il a été procédé à leurs caractérisations. Des mesures de conductivité électriques ont été prises pour définir le pouvoir ou la nature électrolytique de ces composés. Les points de fusion de ces derniers ont été également mesurés. Les différentes méthodes d'analyses spectrales classiques telles que l'ultraviolet-visible, l'infrarouge, la diffraction des rayons X, la résonance magnétique nucléaire et l'analyse élémentaire ont permis l'identification et la proposition des structures.

II.3.2.1. Conductivité molaire

Les résultats de l'étude par conductimétrie des solutions de concentration de 10⁻³M dans le DMF du ligand et ses complexes sont consignés dans le **Tableau (II.1)**.

Les conductivités molaires des solutions fraîchement préparées sont comprises entre 2.44 et 35.4Ω⁻¹cm²mole⁻¹ pour le ligand et les complexes de cuivre, de cobalt et de manganèse. Ces valeurs étant faibles montrent que les solutions de la base de Schiff ainsi que les complexes correspondants ne sont pas des électrolytes [6, 7]. La littérature a montré qu'une conductivité est significative pour une structure quelconque en solution liquide si sa valeur était supérieure à 75Ω⁻¹cm²mole⁻¹[7]. L'ensemble des caractéristiques physico-chimiques du ligand et ses complexes sont données dans le **tableau (II.1)**.

Tableau (II.1): Caractéristiques physico-chimiques de HL¹ et ses complexes

Composés	Formule brute	Couleur	R (%)	T _f (°C)	Λ (Ω ⁻¹ cm ² mole ⁻¹)
HL ¹	C ₁₁ H ₁₃ NO ₂	Jaune	60	173	2.44
[Cu ₂ (L ¹)Py ₆ Cl ₄](H ₂ O) ₂ [Cu ₂ (L ¹)(H ₂ O) ₂ Cl ₄]Py ₆	[Cu ₂ C ₄₁ H ₄₃ N ₇ O ₂ Cl ₄](H ₂ O) ₂ [Cu ₂ C ₁₁ H ₁₇ NO ₄ Cl ₄](C ₅ H ₅ N) ₆	Vert clair	40	252	32,48
Ni(L ¹) ₂ (HL ¹) ₂ Py ₆	NiC ₇₄ H ₇₈ N ₁₀ O ₈	Grenat	40	246	99,6
Mn ₂ (L ¹)Py ₄ Cl ₄ (H ₂ O) ₆	[Mn ₂ C ₃₁ H ₃₃ N ₅ O ₂ Cl ₄](H ₂ O) ₆	Vert	40	248	28
Co ^I (L ¹)Py ₃ Cl ₂ (H ₂ O) Co (HL ¹)Py ₃ Cl ₂ (H ₂ O)	[CoC ₂₆ H ₂₇ N ₄ O ₂ Cl ₂] (H ₂ O) [CoC ₂₆ H ₂₈ N ₄ O ₂ Cl ₂] (H ₂ O)	Marron	60	>250	35,4

II.3.2.2. Analyse élémentaire

Le **tableau (II.2)** regroupe les résultats de l'analyse élémentaire du ligand et ses complexes.

Tableau (II.2): Résultats de la microanalyse des complexes de HL¹

Composés	% Expérimental			% Théorique			Structures proposées
	C	H	N	C	H	N	
Complexe de Cu	49.84	3.42	10.45	50.73	4.88	10.1	[Cu ₂ (L ¹) Py ₆ Cl ₄](H ₂ O) ₂
Complexe de Ni	69.56	4.28	10.53	68.68	6.07	10.82	Ni(L ¹) ₂ (HL ¹) ₂ Py ₆
Complexe de Mn	42.22	3.47	9.09	43.02	5.01	8.09	Mn ₂ (L ¹) Py ₄ Cl ₄ (H ₂ O) ₆
Complexe de Co	53.41	4.06	9.95	54.27	5.08	9.74	Co (L ¹)Py ₃ Cl ₂ (H ₂ O)
				54.18	5.25	9.72	Co (HL ¹)Py ₃ Cl ₂ (H ₂ O)

II.3.2.3. Analyse par spectrophotométrie d'absorption UV-Visible

Les spectres UV-visible du ligand HL¹ et ses complexes ont été enregistrés dans du DMF entre 300 et 800nm, à température ambiante à une concentration de **10⁻⁵mol/l**. La **figure (II.2)** illustre le spectre UV-visible du ligand, qui présente une bande d'absorption intense à 326nm et qui peut être attribuée à la transition $n \rightarrow \pi^*$ du groupe C=N [8, 9, 10].

Le spectre d'absorption UV-vis du complexe de cuivre [Cu₂(L¹) Py₆Cl₄](H₂O)₂ (**Figure (II.2)**) enregistré dans le domaine 250-800nm en milieu DMF, présente trois bandes d'absorption à 415, 433 et 500nm. Les deux premières bandes correspondent au transfert de charge ligand-métal (TCLM) [8, 11, 12], tandis que la troisième, intense, est attribuée à la transition d-d [8, 12]. Un déplacement bathochrome est observé pour le complexe par rapport à son ligand dans le solvant DMF. Ces résultats confirment la complexation de HL¹ avec l'ion Cu(II).

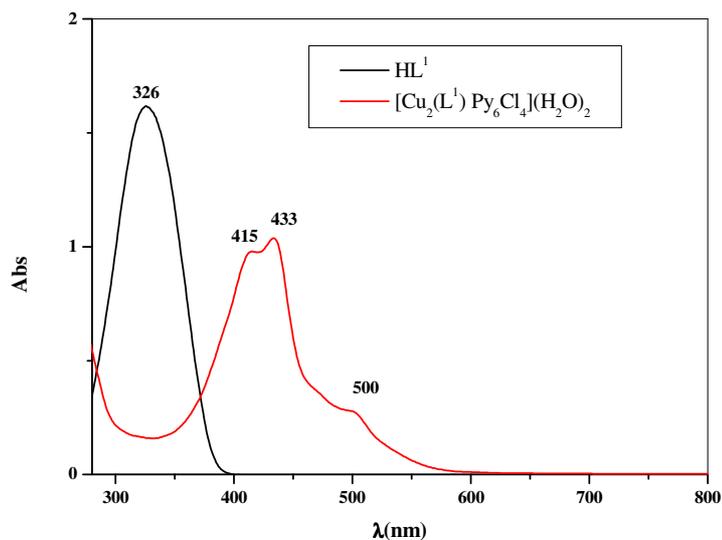


Figure (II.2): Spectre UV-Visible de HL^1 et de $[Cu_2(L^1) Py_6Cl_4](H_2O)_2$ dans DMF.

Le spectre de l'analyse par spectroscopie d'absorption UV-visible du complexe de nickel $Ni(L^1)_4 Py_6$ est enregistré dans le domaine 250-800nm en milieu DMF. Le phénomène de complexation est confirmé par l'apparition de nouvelles bandes d'absorption de transition de transfert de charge, ligand-métal (TCLM) à 416, 433nm [11] et d'absorption 499nm dues aux transitions d-d [11,12] (**Figure (II.3)**).

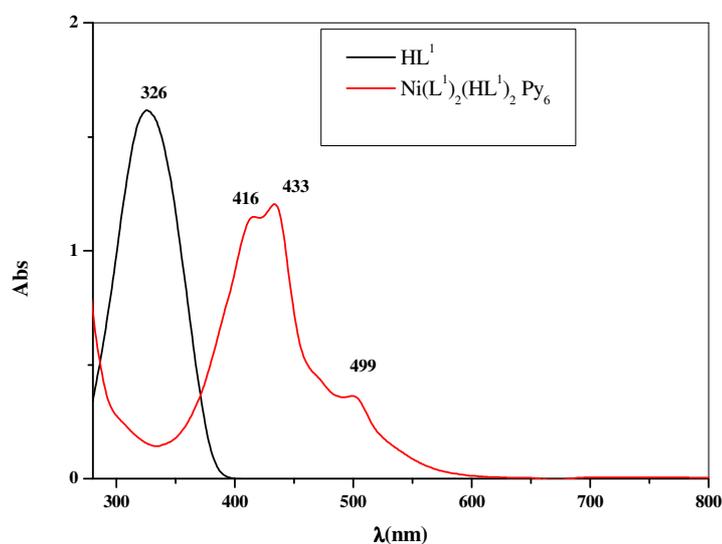


Figure (II.3): Spectre UV-Visible de HL^1 et de $Ni(L^1)_2(HL^1)_2 Py_6$ dans DMF.

Le spectre UV-Visible (**Figure (II.4)**) enregistré dans le domaine 200-800nm dans le DMF, présente trois bandes d'absorption du complexe $\text{Mn}_2(\text{L}^1)\text{Py}_4\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_6$. Les longueurs d'ondes auxquelles ces absorptions ont été enregistrées sont 415, 433 et 500nm respectivement. Les deux premières bandes d'absorption sont attribuées à la transition de transfert de charge ligand-métal (TCLM). La troisième bande d'absorption caractérise la transition d-d du manganèse [11].

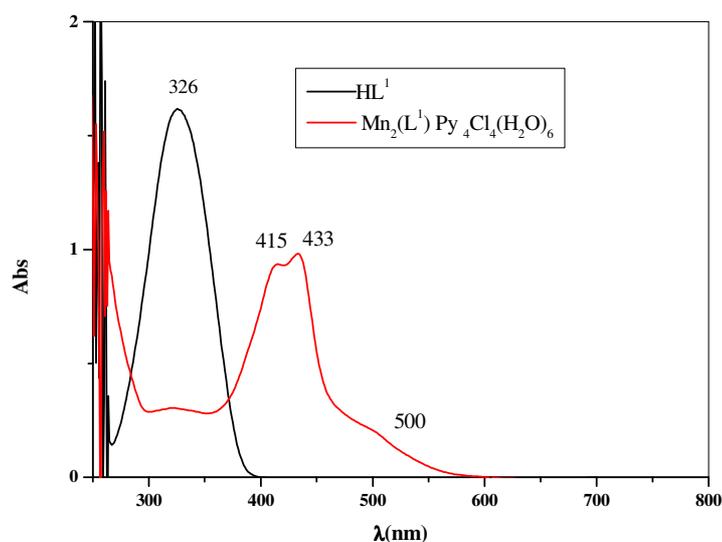


Figure (II.4): Spectre UV-Visible de HL^1 et de $\text{Mn}_2(\text{L}^1)\text{Py}_4\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_6$ dans DMF.

Le spectre UV-Visible du complexe $\text{Co}(\text{L}^1)\text{Py}_3\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})$ est caractérisé par deux transitions intenses à 413 et 430nm, attribuées à des transferts de charge [13, 14, 15] et par trois bandes de transition d-d moins intenses à 503, 595 et 672nm [13, 14] (**Figure (II.5)**).

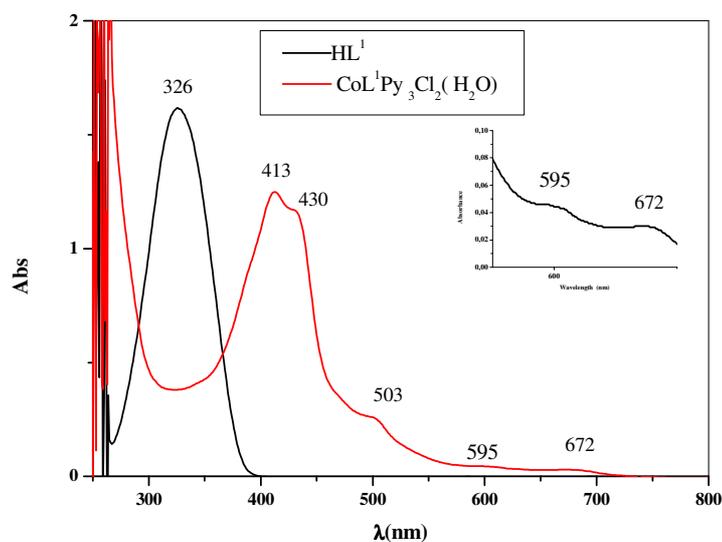


Figure (II.5): Spectre UV-Visible de HL^1 et de $Co(L^1)Py_3Cl_2(H_2O)$ dans DMF

Sur tous les spectres électroniques des complexes on observe un déplacement bathochrome pour les complexes par rapport au ligand dans le solvant DMF. Ce qui confirme la complexation.

II.3.2.4. Analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge

Les tracés des spectres infrarouges pour toutes les structures ont été réalisés à l'état solide. Les spectres d'absorption infrarouge sont obtenus avec un appareil de type Perkin-Elmer série 1000-FTIR, en utilisant une pastille de KBr, dans laquelle le produit a été dispersé dans 150mg de KBr à une concentration de 3% sous une pression de 80 tonnes/cm². L'intervalle de fréquences exploité pour cette analyse est compris entre 4000 et 400cm⁻¹. Les figures (II.6-II.10) ci-après donnent les spectres IR du ligand HL^1 et de ses complexes.

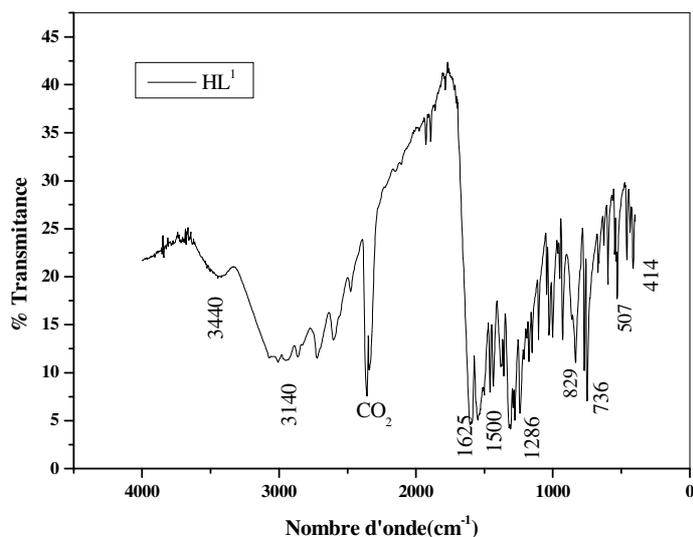
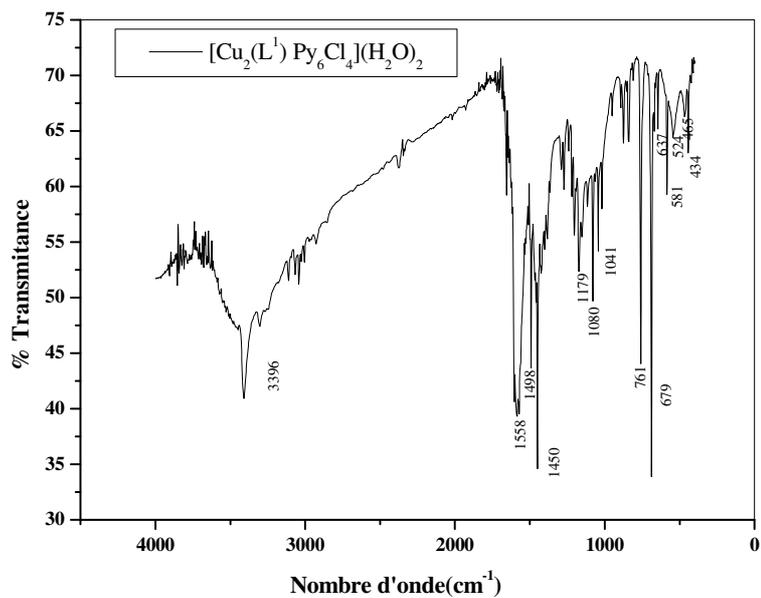
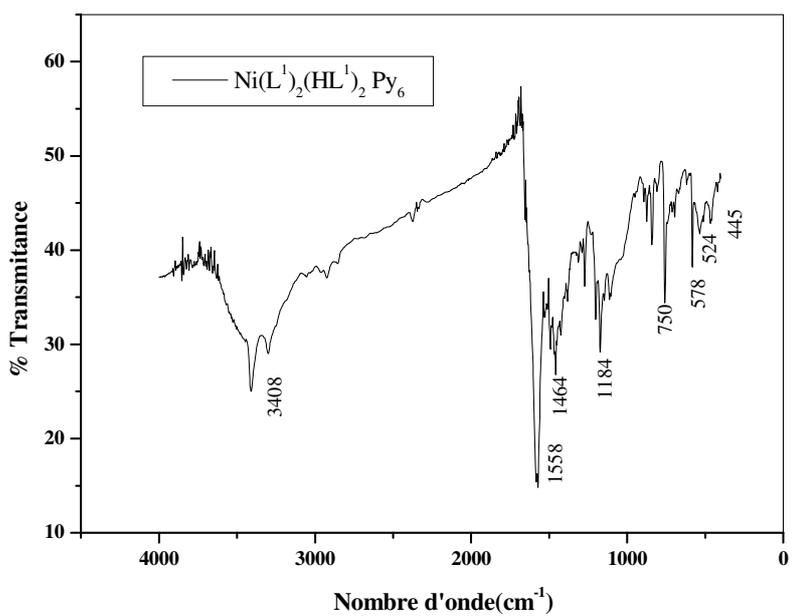


Figure (II.6) : Spectre IR de HL¹

Les vibrations de valence du groupement hydroxyle O-H, pour le ligand HL¹ sont observées vers 3440 cm⁻¹ dans le spectre électromagnétique (**Figure (II.6)**) [4], sous forme de bande large à cause des interactions intramoléculaires entre l'hydrogène de l'hydroxyle et l'azote.

En ce qui concerne les spectres des complexes de cuivre, de nickel, de manganèse et de cobalt, les bandes observées dans la région 3329 - 3396 cm⁻¹ sont liées aux vibrations de valence du groupement hydroxyle O-H. La présence de molécules d'eau est confirmée par l'analyse élémentaire pour les complexes de cuivre, de manganèse et de cobalt.

Il apparaît des bandes d'absorption vers 3140, 1625, 1500 et 1286 cm⁻¹, attribuables respectivement aux vibrations $\nu(\text{N-H})$, $\nu(\text{C=O})$, $\nu(\text{C=C})$ et $\nu(\text{C-O})$ phénolique pour le ligand [10, 4]. Dans les cas des complexes, la bande d'absorption du groupement azométhine (C=N) est observée à 1558cm⁻¹[8, 16, 17, 18, 10]. Ce déplacement bathochrome des bandes de vibration d'élongation de la liaison azométhine (C=N).corrobore avec la littérature et indique sans ambiguïté la coordinance du ligand aux ions métalliques. La nature de la liaison métal-ligand est confirmée par l'apparition de nouvelles bandes dans les régions 500-600cm⁻¹ et 400-500cm⁻¹ dans les spectres des complexes métalliques qui sont attribués à $\nu(\text{M-O})$ et $\nu(\text{M-N})$, respectivement [10, 11, 18, 19]. Ces bandes sont absentes dans les spectres du ligand. La vibration de la liaison M-Cl est aussi observée dans les régions 400-435cm⁻¹ [20]

**Figure (II.7):** Spectre IR du complexe de cuivre**Figure (II.8):** Spectre IR du complexe de nickel

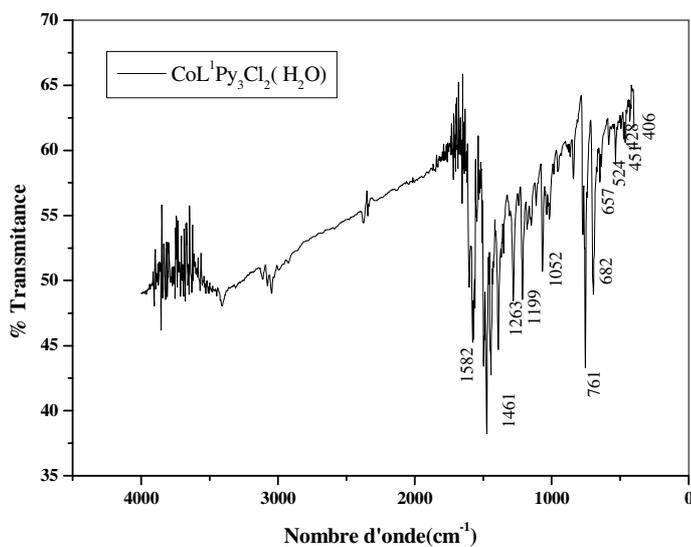


Figure (II.9): Spectre IR du complexe de cobalt

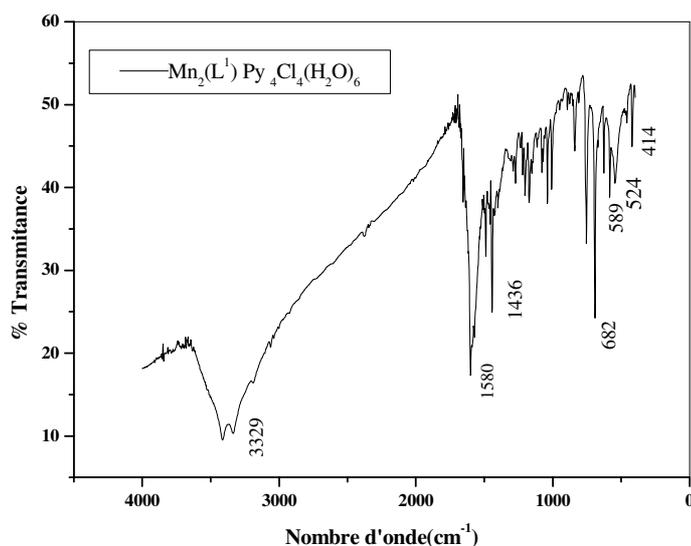


Figure (II.10): Spectre IR du complexe de manganèse

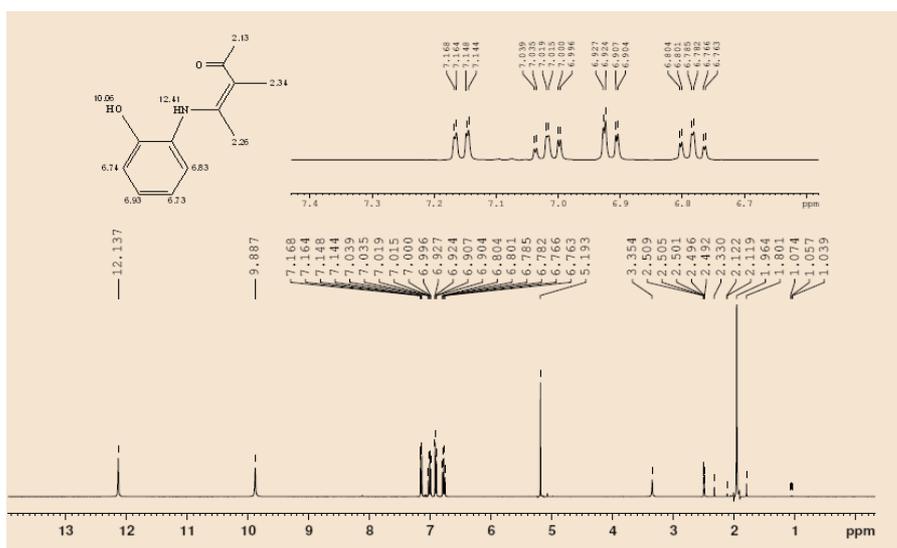
Les données spectroscopiques d'analyse IR caractéristiques des complexes et leur ligand HL^1 sont regroupées dans le **tableau (II.3)**.

Tableau (II.3) : Bandes d'absorption en IR caractéristiques des complexes et leur ligand HL¹

Composés	Infrarouge (cm ⁻¹)						
	$\nu_{\text{O-H}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C=C}}$	$\nu_{\text{C=N}}$	$\nu_{\text{M-N}}$	$\nu_{\text{M-O}}$	$\nu_{\text{M-Cl}}$
HL ¹	3440	1625	1500	-	-	-	-
[Cu ₂ (L ¹)Py ₆ Cl ₄](HO) ₂	3396	-	1498	1558	465	581	434
Ni(L ¹) ₂ (HL ¹) ₂ Py ₆	3408	-	1464	1558	445	578	-
Co(L ¹) Py ₃ Cl ₂ (H ₂ O)	3414	-	1461	1582	451	524	428
Mn ₂ (L ¹)Py ₄ Cl ₄ (H ₂ O) ₆	3329	-	1436	1580	414	589	414

II.3.2.5. Analyse par ¹H-RMN

Une analyse structurale sur le ligand HL¹ a été effectuée par résonance magnétique nucléaire du proton sur un spectromètre Bruker 400 MHz, en utilisant le TMS comme référence interne et le DMSO-d₆ comme solvant. Le spectre RMN¹H du ligand (**Figure (II.11)**) présente les différentes valeurs des déplacements chimiques. Le signal du proton (1H, NH/OH) est observé à $\delta=12,13$ ppm [10], le signal du proton de l'hydroxyle, O—H(1H) est vu à $\delta=9,88$ ppm sous forme de singulet [10], les signaux des protons aromatiques apparaissent sous forme de deux triplets à $\delta=6,76$ -7,015ppm, et deux singulets à $\delta=6,99$ -7,76 ppm (4H) [10, 4, 16], un singulet à $\delta=5,19$ ppm, (1H, C-H) [10, 4], un singulet à $\delta=2,11$ ppm, (6H, CH₃) [10, 4]. Les courbes intégrales sont quasiment en accord avec le nombre de protons dans cette structure, ce qui confirme bien entendu la structure proposée du composé synthétisé HL¹.

**Figure (II.11):** Spectre ¹H RMN de HL¹ dans le DMSO-d₆

II.3.2.6. Description de la structure cristalline du ligand (Z)-4-(2-Hydroxyanilino) pent-3-en-2-one (HL¹)

La description et les données cristallographiques de ce ligand sont publiées en 2012 [21]. Le ligand (HL¹) cristallise selon un système orthorhombique dans le groupe d'espace P2₁2₁2₁. Les données cristallographiques (paramètres de maille) et les conditions d'enregistrement des intensités sont présentées dans le **tableau (II.4)**. L'affinement de la structure du ligand (HL¹) a conduit aux facteurs: R₁ = 5.10 %, wR₂ = 12.55 % ce qui reflète la bonne qualité des données collectées.

II.3.2.6. 1. Unité asymétrique

Le ligand cristallisé dans l'éthanol donne des cristaux jaunes de formule C₁₁H₁₃NO₂. La **figure (II.12)** montre la représentation du graphique moléculaire du ligand HL¹ construit en utilisant l'ORTEP-3. Les autres dessins de la molécule ont été obtenus en utilisant le programme MERCURY.

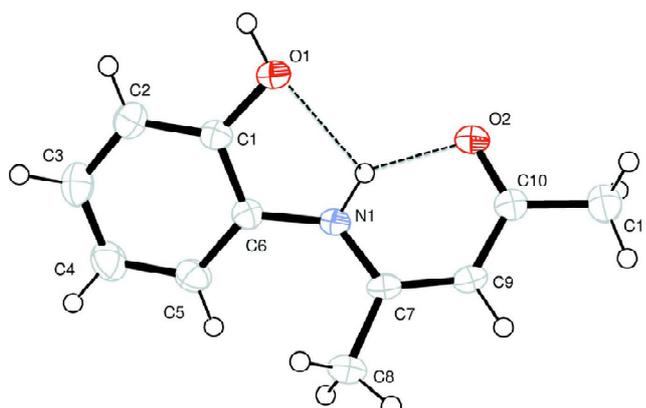


Figure (II.12): ORTEP-3 de la molécule HL¹

La molécule est asymétrique et non plane. L'angle dièdre entre les deux plans définis par O1, C1-C6, N1 et O2, C7-C11 est égal à 31,01 (10) °. La faible valeur de la liaison N1—C7 (1,346 (2) Å) en comparaison avec la longueur de la liaison N1—C6 (1,416 (3) Å) se traduit par une modification significative de l'angle de liaison C7—N1—C6 de 130.76 (17)°. La différence dans les distances de liaison C-N est supposée être due à la présence du groupe carbonyle situé à la position C10. Les principales distances et angles sont regroupés dans le **tableau (II.5)**.

Tableau (II. 4) : Données cristallographiques de HL¹

Entité de formule moléculaire	C ₁₁ H ₁₃ NO ₂
Poids Moléculaire (g/mol)	191,22
Température (K)	173(2)
Radiation λ	Mo-K α (0.71073 Å)
Système Crystallin	orthorhombique
Groupe Spacial	P2 ₁ /c
$a/\text{Å}$	8,7826 (4)
$b/\text{Å}$	10,3999(5)
$c/\text{Å}$	11,1827(3)
α°	90,00
β°	90,00
γ°	90,00
$V/\text{Å}^3$	1021,41 (7)
Z	4
D_{calc} (g cm ⁻³)	1,24
Taille du Cristal (mm ³)	0,50 x 0,30 x 0,20
Description du Cristal	Prisme
Couleur du Cristal	Jaune
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	0,086
$F(0\ 0\ 0)$	408
Reflexions collectés/unique	7005/1359
Rang/indices (h, k, l)	-10, 11; -12, 13; -14, 12
θ_{limit}	0,998 – 27,485
Nbre de données observées, $I >$	1260
$2\text{Sigma}(I)$	137
Nbre de variables	0
Nbre de restraints	1,072
Qualité d'ajustement sur F^2	0,220 and -0,146
Pic et trou les plus larges (e Å ⁻³)	0,0472 ; 0,1213
$R_1, wR_2 [I \geq 2\text{Sigma}(I)]^a$	0,0510 ; 0,1255
R_1, wR_2 (toutes les données) ^a	

Tableau (II. 5): Longueur des liaisons et angles caractérisant le cristal de HL¹

Longueur des liaisons (Å)		Angles (°)	
C1 – C2	1,390(3)	C2 – C1 – C6	119,90(2)
C1 – C6	1,406(3)	C2 – C1 – O1	123,40(2)
C1 – O1	1,359(2)	C6 – C1 – O1	116,70(2)
C2 – C3	1,387(2)	C3 – C2 – C1	120,00(2)
C3 – C4	1,384(3)	C2 – C3 – C4	120,40(2)
C4 – C5	1,389(4)	C5 – C4 – C3	120,20(2)
C5 – C6	1,395(3)	C4 – C5 – C6	120,10(2)
C6 – N1	1,416(2)	C5 – C6 – C1	119,40(2)
C7 – C8	1,505(3)	C1 – C6 – N1	115,80(2)
C7 – C9	1,378(3)	C5 – C6 – N1	124,70(2)
C7 – N1	1,346(2)	C8 – C7 – C9	119,30(2)
C9 – C10	1,415(3)	C8 – C7 – N1	120,00(2)
C10 – C11	1,501(3)	C9 – C7 – N1	120,60(2)
C11 – C12	1,399(3)	C7 – C9 – C10	124,60(2)
C11 – O2	1,264(2)	C10 – C10 – C11	119,10(2)
		C9 – C10 – O2	122,20(2)
		C6 – N1 – C7	130,70(2)

II.3.2.6. 2. Les liaisons hydrogène

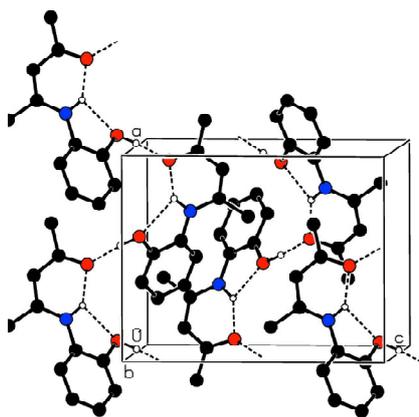
La faible valeur de la longueur de la liaison C7-N1 et la grande valeur de l'angle C7-N1-C6 conduit à supposer l'existence d'une liaison hydrogène intramoléculaire N1-H1 ... O2 avec un cycle S (6) [22]. La deuxième liaison hydrogène intramoléculaire N1-H1 ... O1 donne un cycle S (5) (Tableau (II. 6)).

Tableau (II.6): Paramètres des liaisons hydrogène intramoléculaires

D—H.....A	D—H	H.....A	D.....A	D—H....A
N1—H1N....O1	0,96 (3)	2,28 (3)	2,633 (2)	100,9 (18)
N1—H1N....O2	0,96 (3)	1,85 (3)	2,641 (2)	139 (2)
O1—H1.....O2 ⁱ	0,93 (3)	1,72 (3)	2,637 (2)	172 (3)

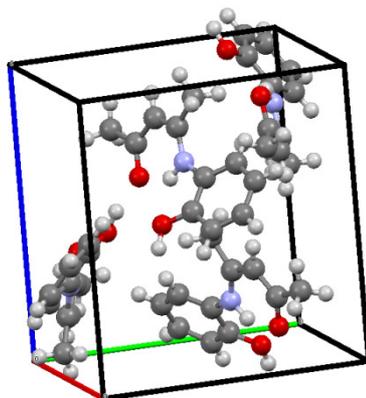
Code de symétrie : (i) $x - 1/2; -y + 3/2; -z$.

Dans le cristal, les molécules sont liées par des liaisons hydrogène OH O pour former des chaînes de propagation le long de l'axe [100] (**Figure (II.13)**).

**Figure (II.13) :** Vue sur le plan [100] du réseau cristallin du ligand

II.3.2.6. 3. Maille élémentaire

La maille élémentaire du composé HL¹ contient quatre unités asymétriques dont l'empilement suivant les trois directions conduit à une structure tridimensionnelle. Les paramètres de la maille élémentaire sont : $a = 8,7826 (4) \text{ \AA}$, $b = 10,3999 (5) \text{ \AA}$, $c = 11,1827 (3) \text{ \AA}$, $V = 2872,30 (5) \text{ \AA}^3$ et $Z = 4$ (Z : nombre de motifs par maille) (**Figure (II.14)**).

**Figure (II. 14):** Représentation de la maille élémentaire de la structure du ligand HL¹

II.3.3. Synthèse du ligand base de Schiff (HL^2) et de ses complexes de Ni(II), Cu(II), Co(III) et Mn(III)

II.3.3.1. Synthèse du ligand 1-[(4-Hydroxyanilino) methylidene]-naphthalen-2(1H)-one (HL^2)

Une quantité du 4-aminophénol (0,109 g ou 1 mmol) a été dissoute dans un ballon contenant 5 ml d'éthanol absolu. A cette solution, 1 mmol, équivalant à 0,172 g de 2-hydroxy-1-naphthaldéhyde, dissoute dans 5 ml d'éthanol a été ajoutée. Le mélange réactionnel a été porté à reflux pendant cinq heures. Lorsqu'un précipité rouge est apparu, il est recueilli par filtration. Le produit a été rincé avec de l'éthanol puis avec de l'éther. Le rendement de la réaction a été estimé à 60%. La recrystallisation de ce produit a été effectuée dans l'éthanol à chaud. Le schéma réactionnel global de la réaction de synthèse du ligand base de Schiff est représenté ci-dessous (**Schéma (II.4)**):

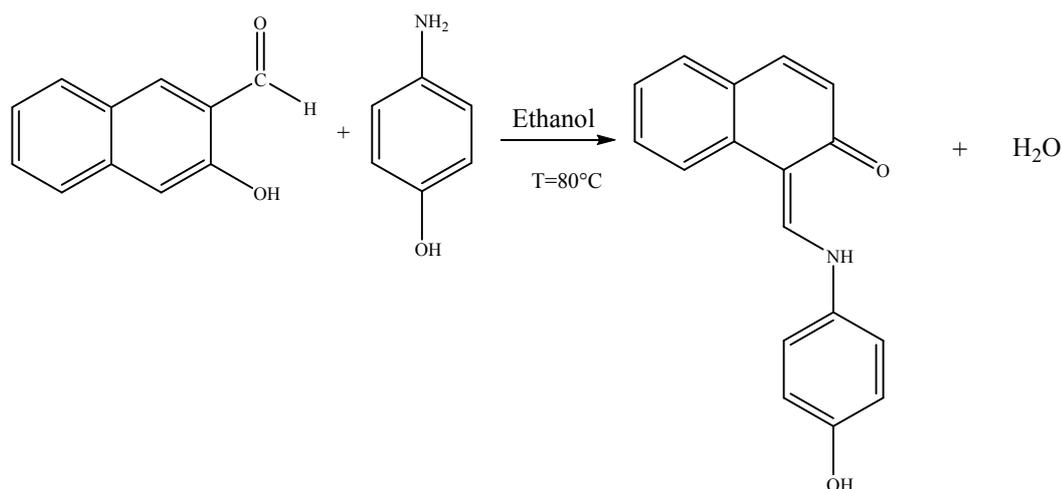


Schéma (II.4): Schéma réactionnel de la préparation du ligand HL^2

II.3.3.2. Synthèse des complexes de Ni(II), Cu(II), Co(III) et Mn(III) avec le ligand (HL^2)

La synthèse des complexes issus du ligand HL^2 a été réalisée en adoptant le protocole de A. Blagus et coll. [20, 23]. Ce dernier consiste à ajouter goutte à goutte une solution millimolaire de sel de métal hydraté, sous forme de chlorure de Ni(II), Cu(II), Co(II) et Mn(II) dissout dans 10ml d'éthanol, à une solution de 0.526g (2 mmol) de ligand HL^2 dissout dans 20 ml de méthanol, en présence de pyridine à reflux et sous agitation pendant 8 jours. Le manganèse et le cobalt se sont oxydés durant la préparation des complexes et ils deviennent Mn(III) et Co(III) [23, 24]. Le précipité formé dans chaque cas, est séparé par filtration et lavé au méthanol, puis à l'éther diéthylique et ensuite séché sous vide. Le **Schéma (II.5)**

représente la réaction de formation des complexes de la base de Schiff bidentate pour l'obtention du ligand HL^2 .

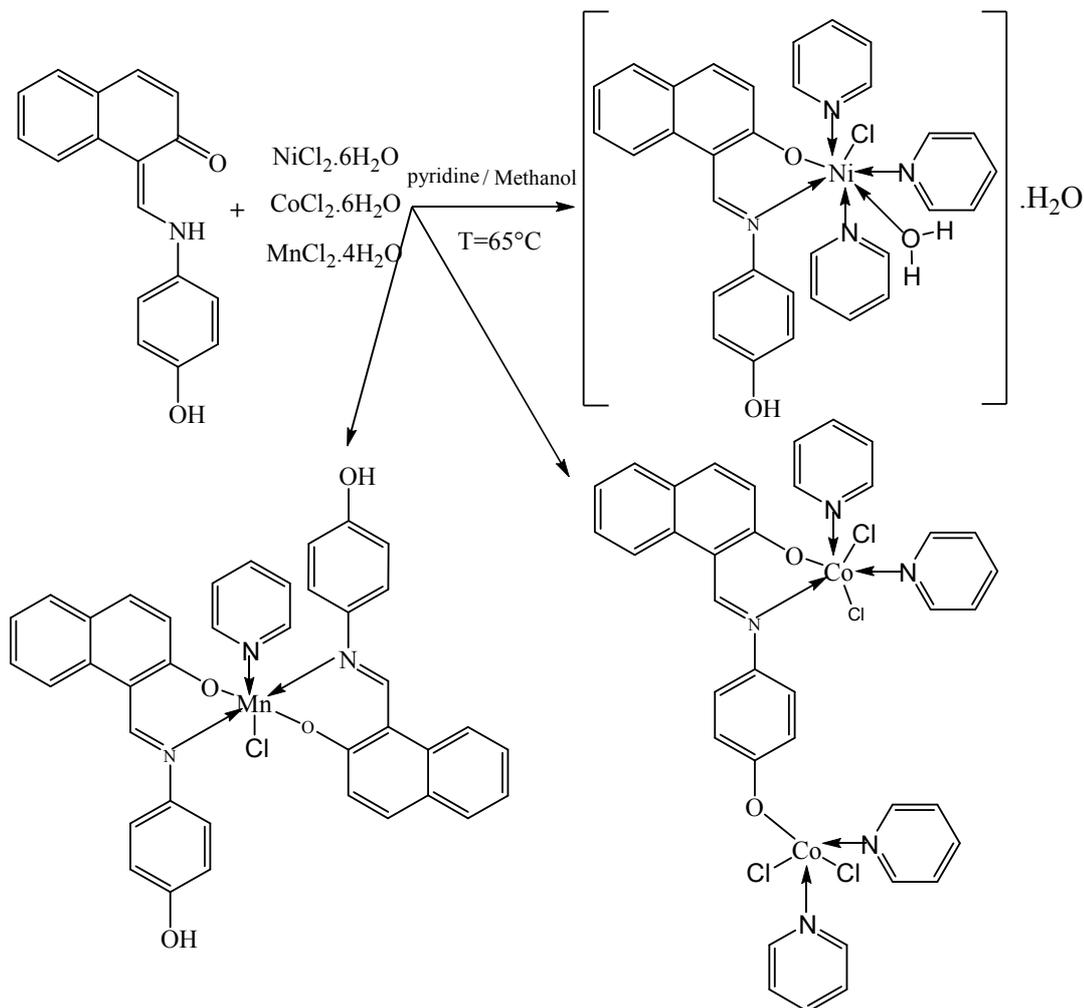


Schéma (II.5): Schéma réactionnel de préparation des complexes base de Schiff avec HL^2

II.3.4. Caractérisation du ligand base de Schiff (HL^2) et de ses complexes

II.3.4.1. Conductivité molaire

Le **tableau (II.6)** présente les conductivités molaires déterminées pour des solutions du ligand et des complexes de concentration $10^{-3}M$ dans le DMF.

Tableau (II.6): Caractéristiques physicochimiques du ligand et de ses complexes.

Composés	Formule brute	Couleur	R (%)	T _f (°C)	Λ ($\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mole}^{-1}$)
HL ²	C ₁₇ H ₁₃ NO ₂	Rouge clair	60%	206	2.22
CuPy ₃ Cl ₂ (H ₂ O) ₃	CuC ₁₅ H ₁₅ N ₃ Cl ₂ (H ₂ O) ₃	noir	38%	>250	31,8
NiHL ² Py ₃ Cl ₂	NiC ₃₂ H ₂₈ N ₄ O ₂ Cl ₂	Vert foncé	40%	>250	126,8
Co ₂ L ² Py ₃ Cl ₄	Co ₂ C ₃₂ H ₂₆ N ₄ O ₂ Cl ₄ Co ₂ C ₃₂ H ₂₈ N ₄ O ₂ Cl ₄	Vert foncé	55%	>250	51,9
MnL ² ₂ Cl Py	MnC ₃₉ H ₂₉ N ₃ O ₄ Cl	Marron foncé	80%	>250	22.13

On note que les conductivités molaires sont comprises entre 2.22 et 51.9 $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mole}^{-1}$ pour le ligand et les complexes de cuivre, de cobalt et de manganèse. Ces valeurs étant < 75 $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mole}^{-1}$ impliquent que les solutions de la base de Schiff (HL²) ainsi que ses complexes ne sont pas des électrolytes [6, 7].

II.3.4.2. Analyse élémentaire

Le tableau (II.7) regroupe les résultats de l'analyse élémentaire du ligand (HL²) et ses complexes. A la base de ces résultats, des structures ont été proposées pour chacun des complexes synthétisés.

Tableau (II.7) : Résultats de l'analyse élémentaire des complexes de HL²

Composés	% Expérimental			% Théorique			Structures proposées
	C	H	N	C	H	N	
Complexe Cu	42.59	3.57	9.6	42.31	4.97	9.87	Cu Py ₃ Cl ₂ (H ₂ O) ₃
Complexe Ni	60.51	3.95	9.33	60.99	4.48	8.89	NiHL ² Py ₃ Cl ₂
Complexe Mn	67.08	3.71	6.75	67.49	4.18	6.05	Mn L ² ₂ Py Cl
Complexe Co	49.83	3.45	8.15	50.69 50.55	3.46 3.71	7.39 7.37	Co ₂ L ² Py ₃ Cl ₄ Co ₂ HL ² Py ₃ Cl ₄

II.3.4.3. Analyse par spectrophotométrie d'absorption UV-visible

Les spectres électroniques du ligand base de Schiff et de ses complexes ont été mesurés dans le DMF dans l'intervalle 200-800nm et à température ambiante.

Le spectre du ligand base de Schiff (HL^2) (**Figure (II.15)**) présente cinq bandes d'absorption. Les deux premières bandes apparaissant à 326 et 340nm sont attribuables aux transitions électroniques $\pi \rightarrow \pi^*$ associées à l'unité naphthalène [25, 26, 27]. La troisième bande d'absorption située à 390 nm est affectée à $n \rightarrow \pi^*$ transition de conjugaison entre la paire d'électrons libre et une liaison conjuguée du cycle aromatique [26]. La présence de bandes à des longueurs d'ondes supérieures à 400 nm telles que 444 et 475 nm indique l'existence d'un tautomère céto-amine de la base de Schiff [28, 29]

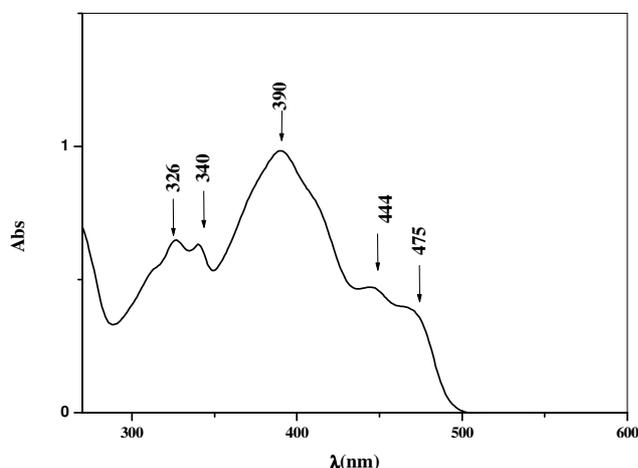


Figure (II.15): Spectre UV-Vis. du 1-[(4-Hydroxyanilino) méthylidène]-naphthalen-2(1H)-one (HL^2) dans le DMF.

Après complexation, on observe des modifications sur l'allure du spectre du ligand (HL^2). Les spectres électroniques des complexes de nickel, cuivre, cobalt et de manganèse confirment la coordination du ligand aux sites métalliques. En effet, l'apparition de nouvelles bandes d'absorption de transition par transfert de charge ligand-métal (TCLM) sont observées à 483, 433 et 413 nm et ce pour les complexes de nickel, de cuivre et cobalt respectivement. Ceci est en accord avec la complexation [27, 30-32]. En ce qui concerne le spectre électronique du complexe du Mn(III), il présente une grande bande d'absorption à 450 nm, appelée couramment bande de sorète comme dans les composés porphyriniques [33]. Il est intéressant de noter que l'intensité de cette bande s'est révélée renforcée par les bandes résiduelles de ses deux molécules de ligand observées au début dans la même région selon la

discussion rapportée dans la littérature [34, 35]. Ainsi, la bande de transition à 450nm indique que le centre métallique est effectivement coordonné aux ions Mn(III) et exprime un transfert de charge entre le ligand et le métal (TCLM) [36, 37]. Ces transitions électroniques peuvent également être associées au fragment azopyridine (N-Pyr) [38].

Une autre bande d'absorption observée entre 500 et 700nm est caractéristique des transitions d-d [27, 31]. Les différents spectres sont illustrés dans les figures (II. 16-19).

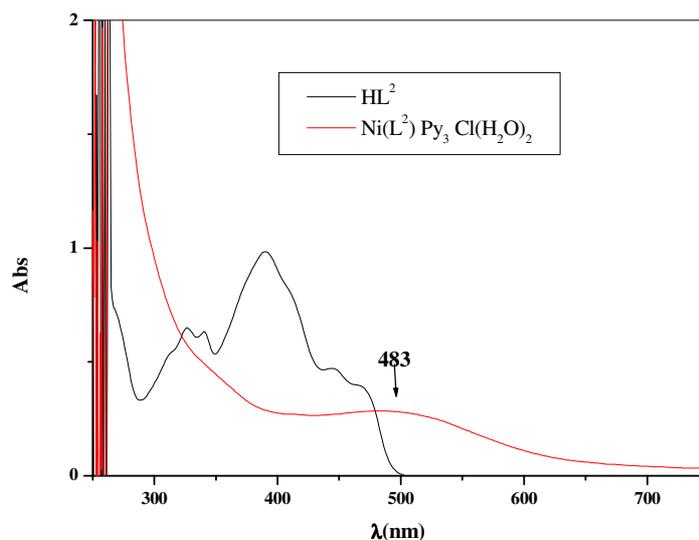


Figure (II. 16): Spectre UV-Vis du complexe $\text{Ni}(\text{L}^2)\text{Py}_3\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2$ dans DMF.

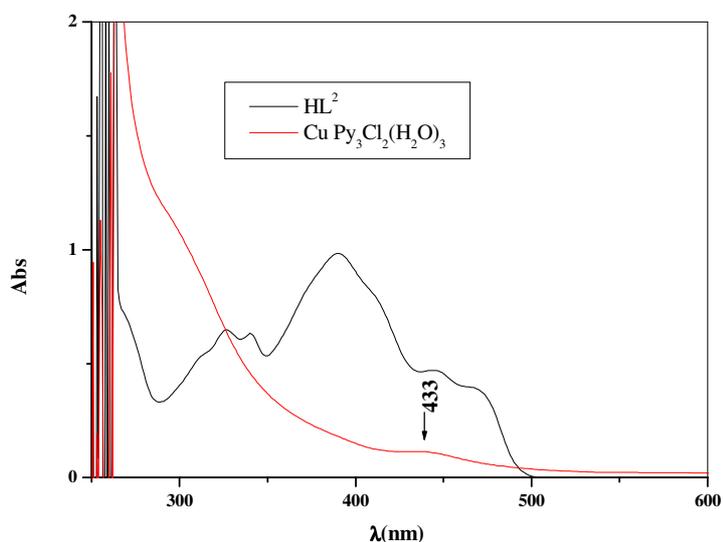


Figure (II.17): Spectre UV-Vis du complexe $\text{Cu Py}_3\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_3$ dans DMF.

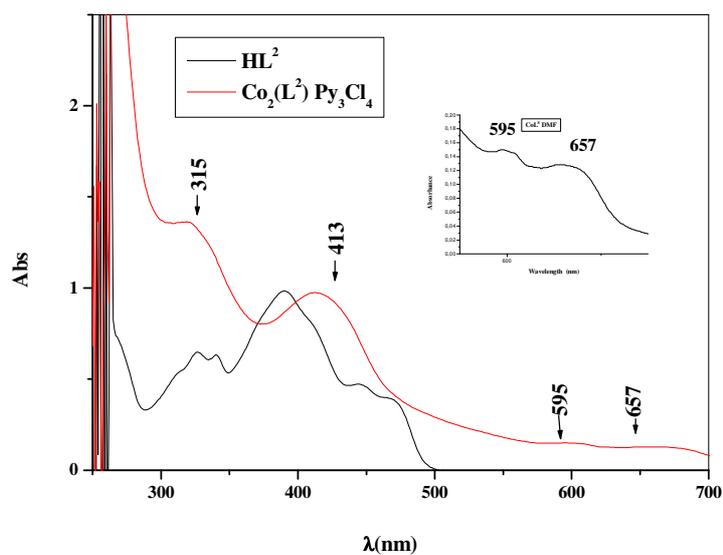


Figure (II. 18): Spectre UV-Vis du complexe $Co_2(L^2)Py_3Cl_4$ dans DMF.

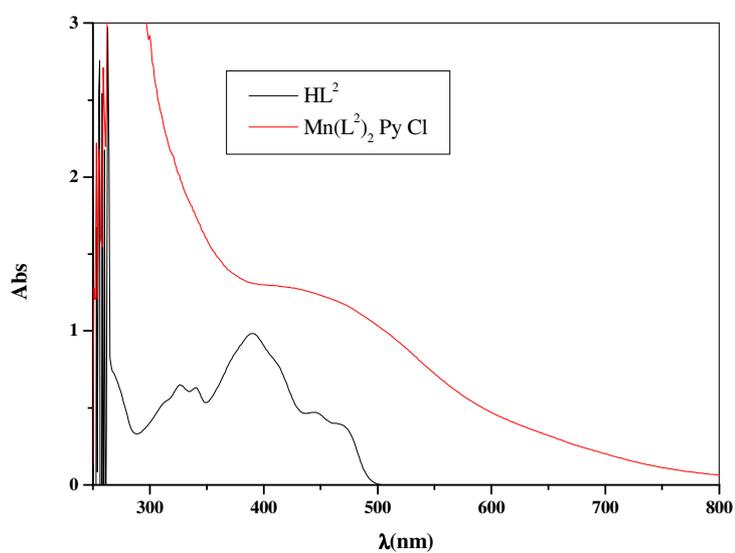


Figure (II. 19): Spectre UV-Vis du complexe $Mn(L^2)_2PyCl$ dans DMF

Les bandes d'absorption en UV-Vis du ligand et ses complexes sont données dans le **tableau (II. 8)**.

Tableau (II. 8) : Bandes d'absorption en UV-Vis de HL² et ses complexes

Composés	λ_{max} (nm) [ϵ] (l.mol ⁻¹ cm ⁻¹)
HL ²	326 [64900], 340 [63300], 390 [98400], 444 [47100], 475 [34700]
Complexe de Cu	433 [11900]
Complexe de Ni	483 [28100]
Complexe de Mn	450 [123000]
Complexe de Co	315 [136000], 413 [97900], 595 [15400], 657 [13400]

II.3.4.4. Analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge

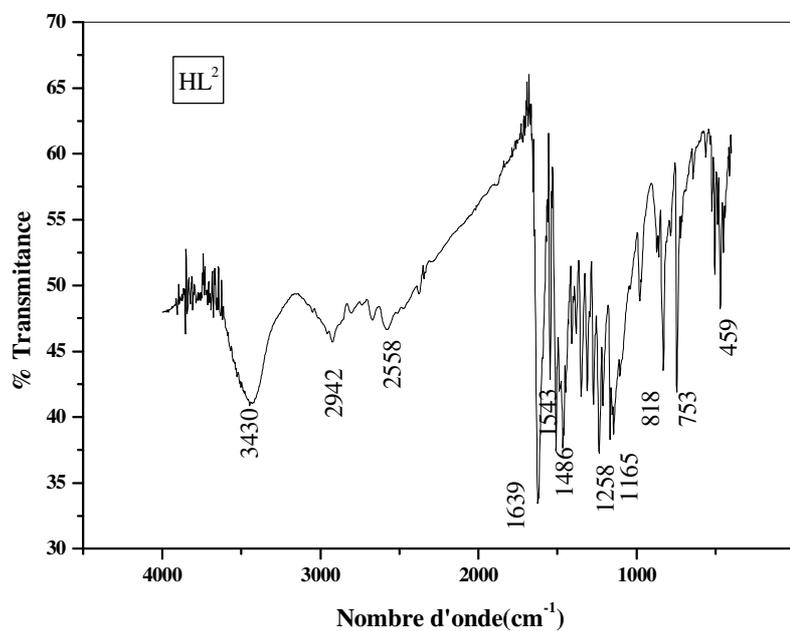
Les résultats de la spectroscopie infrarouge du ligand et de ses complexes de cuivre, de nickel, de cobalt et de manganèse enregistrés dans le domaine de 4000 à 400cm⁻¹ sont reportés dans le **tableau (II. 9)**. Nous remarquons que le spectre infrarouge du ligand HL² se caractérise par une bande de vibration moyenne, apparaissant à 3430cm⁻¹, caractéristique du groupement OH [39], suivie d'une autre à 1639cm⁻¹, attribuée à la fonction C=O ou C=N formée [29]. Une autre bande est observée au voisinage de 1543cm⁻¹, elle correspond à la vibration de valence des doubles liaisons C=C [30] (**Figure (II.20)**).

Après complexation du cuivre, du nickel, du cobalt et du manganèse par le ligand HL², les spectres infrarouge des complexes sont caractérisés par l'apparition de nouvelles bandes apparaissant entre 400 et 500cm⁻¹ et que l'on attribue aux vibrations ν (M-N) [38, 26] et d'autres entre 500 et 700cm⁻¹, assignées à la vibration (M-O) [39, 27] (**Figure (II. 21-II. 24)**). D'où la confirmation de la coordinence du ligand aux ions métalliques.

On note aussi qu'une bande apparait entre 400 et 435 cm⁻¹ dans les spectres des différents complexes attribuée à la vibration de la liaison M-Cl [20]. La bande entre 1608 et 1635 cm⁻¹ est probablement due à la vibration de la liaison C=N de l'azomethine.

Tableau (II.9): Bandes d'absorption en IR caractéristiques du ligand et ses complexes

Composé	Infrarouge (cm ⁻¹)						
	$\nu_{\text{O-H}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C=C}}$	$\nu_{\text{C=N}}$	$\nu_{\text{M-N}}$	$\nu_{\text{M-O}}$	$\nu_{\text{M-Cl}}$
HL ²	3430	1622	1543	-	-	-	
Complexe de Cu	3447	-	1503	1608	442	629	425
Complexe de Ni	3433	-	1503	1608	445	510	434
Complexe de Co	3447	-	1529	1596	482	688	417
Complexe de Mn	3420	1635		1635	400	672	428

**Figure (II.20):** Spectre IR du ligand HL²

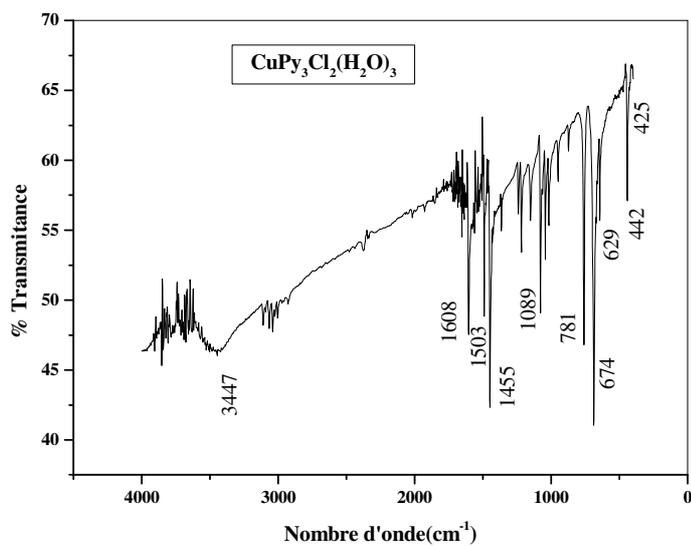


Figure (II. 21): Spectre IR du complexe de cuivre

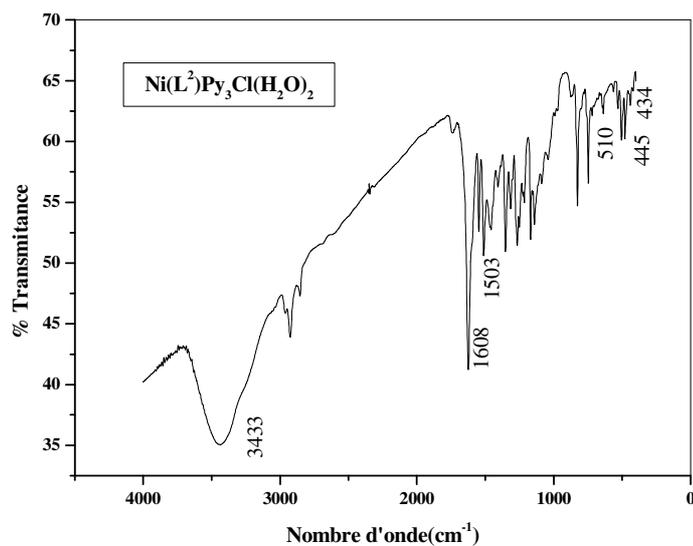


Figure (II. 22): Spectre IR du complexe de nickel

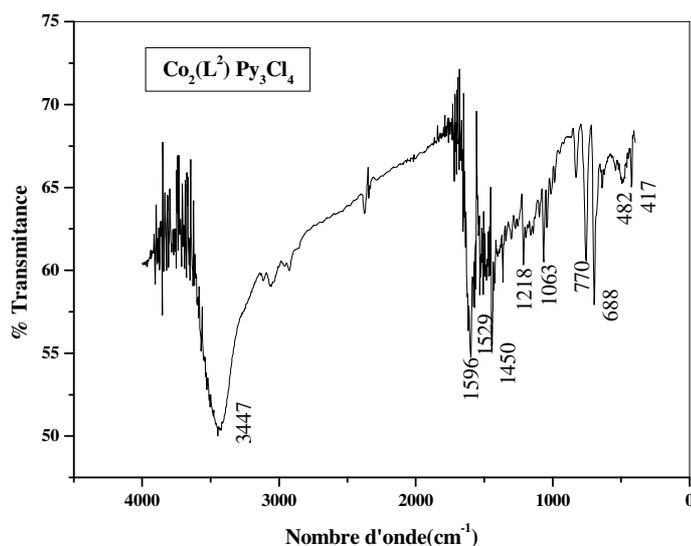


Figure (II. 23): Spectre IR du complexe de cobalt

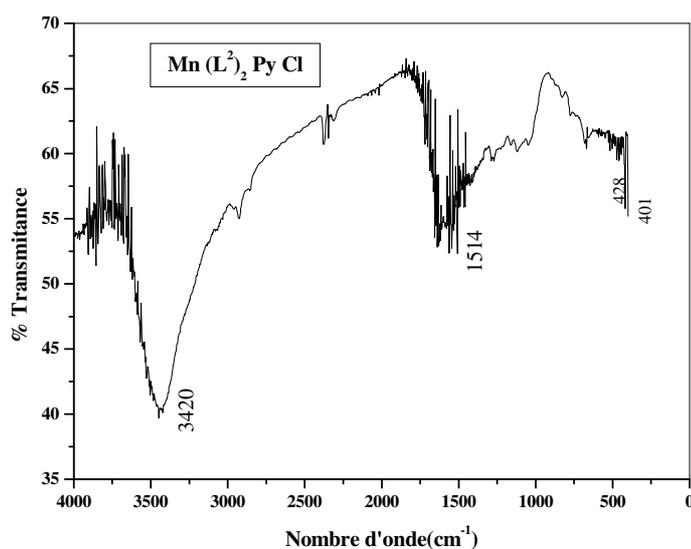


Figure (II. 24): Spectre IR du complexe de manganèse

II.3.4.5. Analyse par ^1H RMN et ^{13}C RMN

La figure (II. 25A) montre le spectre ^1H RMN du ligand base de Schiff bidenté HL^2 . Les pics présents à $\delta = 16,07$ ppm et $\delta = 9,70$ ppm sont attribués aux protons amino ($\text{NH} \dots \text{O}$) et énamine ($= \text{CH}-\text{NH}$) du tautomère céto-amine [27, 29]. Le pic apparu à 9,58 ppm dont l'intégration correspond à un proton, est attribué au groupement OH. Quant aux pics existants entre 6.86 et 8.48 ppm, ils sont attribués aux protons aromatiques du ligand comme rapporté

dans la littérature [39, 40]. La figure (II. 25B) montre le spectre RMN ^{13}C de la même molécule HL^2 . Sur ce spectre, un signal a été observé à 168,95 ppm. Ce déplacement chimique est attribué à des atomes de carbone du carbonyle ($\text{C} = \text{O}$) de la forme tautomère céto-amine [41]. Les atomes de carbone phénoliques ($\text{C}-\text{OH}$) et aminés ($\text{CH}-\text{N}$) sont observés à 153,87 ppm et 156,66 ppm, respectivement [42, 41]. De plus, ce spectre présente d'autres pics entre 135,78 et 108,51 ppm correspondant aux carbones des cycles aromatiques [42, 41]. Les résultats de l'analyse RMN sont conformes avec la structure du ligand HL^2 proposée.

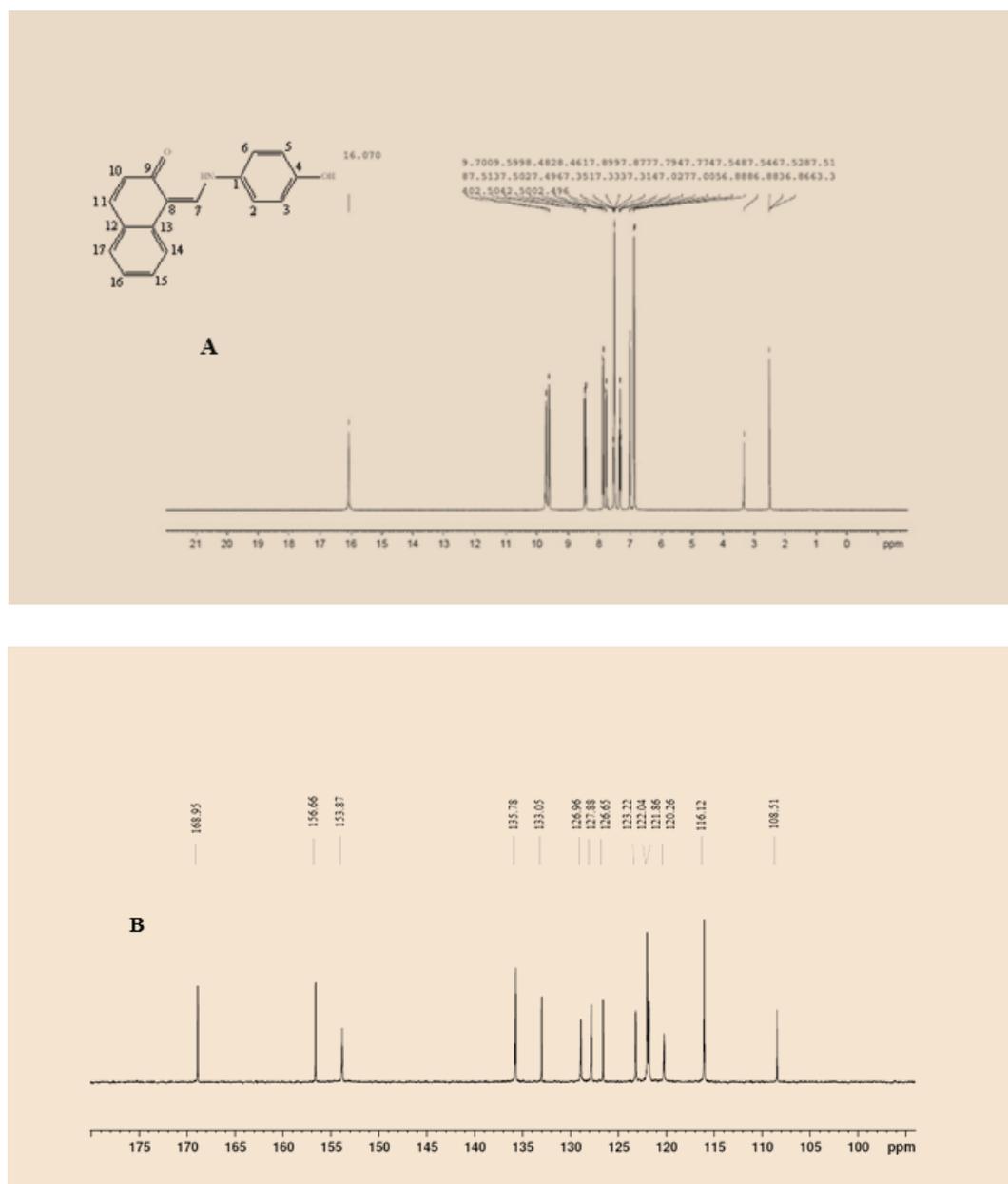


Figure (II. 25) : Spectres ^1H RMN et ^{13}C RMN du ligand HL^2 dans le $\text{DMSO}-d_6$

II.3.4.6. Description de la structure cristalline du ligand 1-[(4-hydroxyanilino)méthylidène]-naphthalen-2(1H)-one (HL²)

Le ligand bidenté HL² est préparé par la condensation du 4-aminophénol et 2-hydroxy-1-naphthaldéhyde. Le mode de synthèse et les paramètres cristallographiques de ce ligand sont publiés en 2014 [43]. Ce ligand cristallise dans un système Orthorhombique selon le groupe d'espace P2₁2₁2₁. Les caractéristiques de maille et les conditions d'enregistrement des intensités sont rassemblées dans le **tableau (II. 10)**.

II.3.4.6. 1. Unité asymétrique

Le composé HL² de formule chimique C₁₇H₁₃NO₂ est cristallisé dans l'éthanol sous forme de cristaux rouge. La **figure (II. 26)** suivante montre la représentation obtenue par l'ORTEP-3 de la géométrie de la molécule du ligand HL² avec numérotation des atomes. Le reste des figures sont obtenues en utilisant le programme MERCURY.

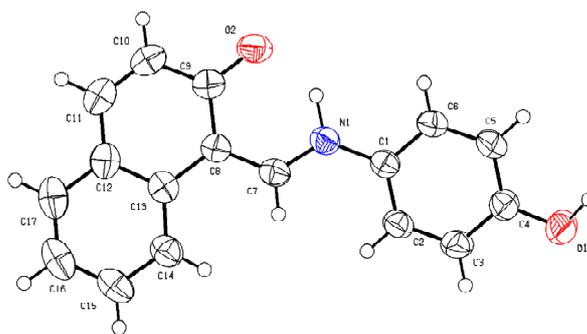


Figure (II. 26) : ORTEP-3 de la molécule HL²

Tableau (II. 10): Données cristallographiques de HL²

Entité de formule Moléculaire	C ₁₇ H ₁₃ NO ₂
Poids Moléculaire	263,28
Température (K)	296
Radiation λ	Mo-K α (0,71073Å)
Système Cristallin	orthorhombique
Groupement d'espace	P2 ₁ /c
$a/\text{Å}$	6,1997 (7)
$b/\text{Å}$	12,9145 (15)
$c/\text{Å}$	16,5910 (19)
α°	90,00
β°	90,00
γ°	90,00
$V/\text{Å}^3$	1328,4 (3) Å ³
Z	4
D _{calc} (Mg m ⁻³)	1,316
Taille du Cristal (mm ³)	0,2 × 0,05 × 0,03
Description du cristal	Prisme
Couleur du Cristal	Aiguille
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	rouge
$F(0\ 0\ 0)$	0,09
Reflexions collectées/unique	552
Rang/indices (h, k, l)	7005/1359
Teta _{limit}	
Nbre de données observées, $I >$	-8, 8; -16, 16; -21, 21
2Sigma(I)	2,5–21,5
Nbre de variables	1260
Nbre de restraints	137
Qualité d'ajustement sur F^2	0
Diff. de Pic et trou la plus large (e Å ⁻³)	1,072
$R_1, wR_2 [I \geq 2\text{Sigma}(I)]^a$	0,220 et -0,146
R_1, wR_2 (toutes données) ^a	0,0472 ; 0,1213
	0,0510 ; 0,1255

Le tautomère céto-amine est la forme privilégiée pour ce composé à l'état solide [43] (Figure (II. 26)). Les principales distances et angles sont regroupés dans le tableau (II. 11). Les liaisons C9-O2 et C7-C8 étant très courtes peuvent être considérées comme les doubles liaisons C=O et C=C respectivement. La liaison C10-C11 étant très courte aussi, suggère la présence d'un effet quinoïdal significatif. Ce même effet a été observé pour la 1-[(2-hydroxy-5-méthylphénylamino)-méthylène] naphthalène-2-(1*H*)-one (C=O =1,281 (2) Å [44], pour

1-[*N*-(*p*-hydroxyphényl)-aminométhylidène] naphthalèn-2(1*H*)-one propan-1-ol hemisolvate (C=O = 1,292 (2) et 1,295 (2) Å [45] et pour 1-[(4-Acétylphénylamino)méthylène]-naphthalèn-2(1*H*)-one (C=O = 1,2822 (17) Å [46]. La structure cristallographique à l'état solide est stabilisée par des liaisons hydrogène intramoléculaires N1-H1 ...O2. La molécule est asymétrique et non plane. Le cristal est photochromique à l'état solide [47, 23]. L'angle dièdre entre les deux plans définis par O(1)—C(1)—C(2)—C(3)—C(4)—C(5)—C(6)—N(1) et C(7)—C(8)—C(9)—C(10)—C(11)—C(12)—C(13)—C(14)—C(15)—C(16)—C(17) est égal à 14,79 (7)°. La faible valeur de la liaison N1-C7 (1,309 (3) Å) par rapport à la longueur de la liaison N1-C1 (1,414 (3) Å) se traduit par un écart significatif de 125,97(18) ° dans la valeur de l'angle C1-N1-C7. La différence dans les distances de liaison C-N est supposée être due à la présence du groupe carbonyle situé à la position C9.

Tableau (II. 11): Longueur des liaisons et angles caractérisant le cristal de HL²

Longueur des liaisons (Å°)		Angles (°)	
C1 — C2	1,383 (3)	C2 — C1 — C6	119,00(19)
C1 — C6	1,382 (3)	C2 — C1 — N1	122,62 (18)
C1 — N1	1,414 (3)	C6 — C1 — N1	118,38(17)
C2 — C3	1,371 (3)	C3 — C2 — C1	120,35(19)
C3 — C4	1,384 (3)	C2 — C3 — C4	120,7 (2)
C4 — C5	1,379 (3)	C5 — C4 — C3	119,2 (2)
C5 — C6	1,381 (3)	O1—C4—C3	118,31 (19)
C7 — N1	1,309 (3)	O1—C4—C5	122,51 (19)
C7 — C8	1,399 (3)	C4 — C5 — C6	120,1 (2)
C8 — C9	1,428 (3)	C5 — C6 — C1	120,61 (19)
C8 — C13	1,445 (3)	C7 — N1 — C1	125,97 (18)
C9 — C10	1,431 (3)	C8 — C7 — N1	124,34 (19)
C9 — O2	1,286(3)	C13 — C8 — C7	120,38 (18)
C10 — C11	1,338 (3)	C7 — C8 — C9	119,26 (19)
C11 — C12	1,427 (3)	C10 — C9 — O2	120,32 (19)
C12 — C13	1,412 (3)	C10—C9—C8	118,0 (2)
C12 — C17	1,407 (3)	C11 — C10 — C9	121,5 (2)
C13 — C14	1,413 (3)	C12 — C11 — C10	122,4 (2)
C14 — C15	1,370 (3)	C13 — C12 — C11	118,8 (2)
C15 — C16	1,386 (4)	C17 — C12 — C11	121,4 (2)
C16 — C17	1,360 (4)	C17 — C12 — C13	119,8 (2)
		C14—C13—C12	117,3 (2)
		C12—C13—C8	119,01 (19)
		C14—C13—C8	123,6 (2)
		C15—C14—C13	121,3 (2)
		C14—C15—C16	120,8 (2)
		C17—C16—C15	119,7 (3)
		C16—C17—C12	121,1 (3)

II.3.4.6. 2. Les liaisons hydrogène

La faible valeur de la longueur de la liaison C7-N1 et la grande valeur de l'angle C7-N1-C1 conduit à supposer l'existence d'une liaison hydrogène intramoléculaire N1-H2N ...O2 formant ainsi un cycle S(6) [43, 44] (Tableau (II.12), Figure (II. 27)).

Des liaisons hydrogène O1—H1A... .O2ⁱ lient les molécules dans le cristal en formant des chaînes se propageant en forme de zigzag le long de l'axe [100] (Figure (II. 28)).

Tableau(II. 12) : Paramètres des liaisons hydrogène intramoléculaires

D—H.....A	D—H	H.....A	D.....A	D—H.....A
N1—H2N....O2	0,98 (3)	1,75 (3)	2,563 (2)	138 (2)
O1—H1A... .O2 ⁱ	0,89 (3)	1,80 (3)	2,680 (2)	171 (3)

Code de symétrie : (i) -x; y +1/2;-z +3/ 2

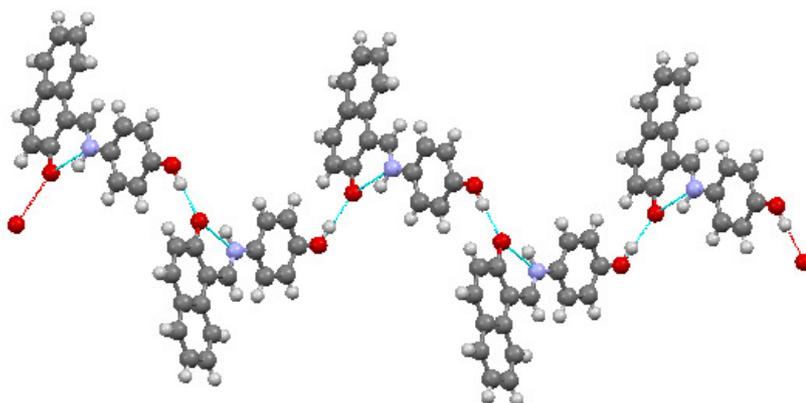


Figure (II. 27) : Vue sur le plan [100] du réseau cristallin du ligand HL²

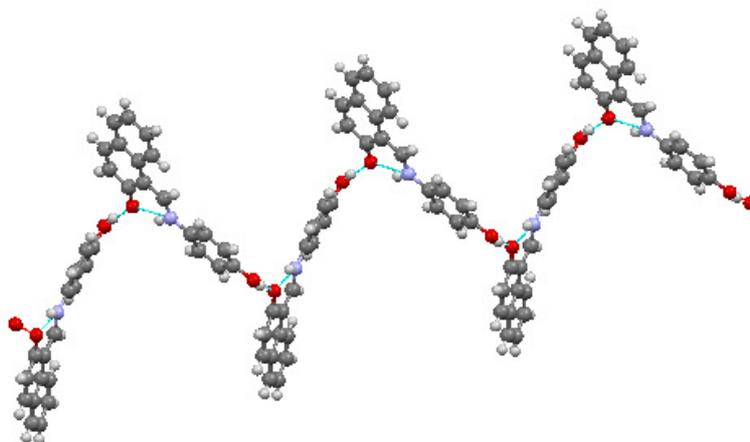


Figure (II. 28) : Vue sur un réseau cristallin du ligand le long de plan [100]

II.3.4.6. 3. Maille élémentaire

La maille élémentaire du composé HL^2 contient quatre unités asymétriques dont l'empilement suivant les quatre directions conduit à une structure tridimensionnelle (**Figure (II. 29)**). Les paramètres de la maille élémentaire sont : $a= 6.1997(7) \text{ \AA}$, $b= 12.9145(15) \text{ \AA}$, $c= 16.5910(19) \text{ \AA}$, $V= 1328.4(3)\text{\AA}^3$ et $Z= 4$ (Z : nombre de motifs par maille).

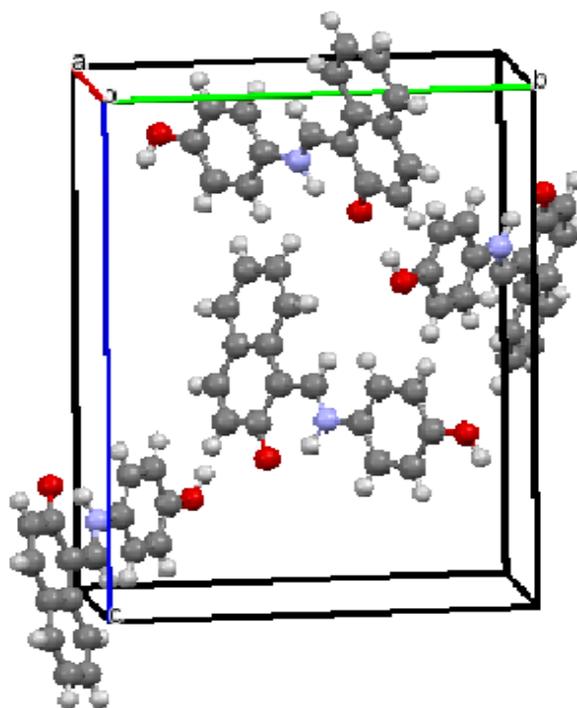


Figure (II. 29): Représentation de la maille élémentaire de la structure du ligand HL^2

II.3.4.6. Spectrométrie de masse du complexe de manganèse

Les spectres de masse du complexe de manganèse (**Figure (II. 30)**) ont été enregistrés sur un équipement HPLC-MS en utilisant la technique d'ionisation par pulvérisation électrostatique (ESI). Les spectres obtenus montrent le pic moléculaire du complexe de manganèse avec sa formule générale $[Mn(III)L_2ClPy]^+$. Ce pic est observé avec un rapport m/z 693,9. Cette masse concorde avec le poids moléculaire du composé attendu. Le schéma (II.6) illustre les principaux fragments issus de différentes manières de fragmentation de ce complexe. Les atomes de chlore sont les premières espèces perdues de la forme moléculaire du complexe étudié conduisant, après coordination à une molécule d'eau, à une perte de $3H^+$ ou $4H^+$ donnant deux fragments cationiques m/z 673.2 $[Mn(III)L_2PyOH]^+$ et m/z 672,1 $[Mn(V)=OL_2Py]^+$ respectivement. De plus, ces deux espèces perdent simultanément leur

molécule de pyridine avec un ligand (L^2) pour donner presque les mêmes fragments que m/z 317.1 et m/z 318.0. Ces deux espèces ont été tétrahydratées par un processus de coordination accompagné d'une protonation donnant le fragment de m/z 391.2. En outre, les deux espèces m/z 317,1 et m/z 318,0 ont continué leur voie de fragmentation générant des résidus moléculaires plus faibles comme ceux correspondant à des rapports m/z égaux à 264,1, 245,1 et 170,9. Quant à l'entité phénolique qui n'était pas impliquée dans la sphère de coordination du complexe étudié, elle a été imputée de chacun des deux ligands impliqués dans la forme complexe pour donner m/z 466.9 comme pic de base. Il semble que ce fragment pourrait être généré à partir d'un mécanisme concerté stabilisant sa structure par ré-homogénéisation. Cette espèce, à son tour, perd également sa molécule de pyridine avec deux protons pour former le fragment m/z 385.2.

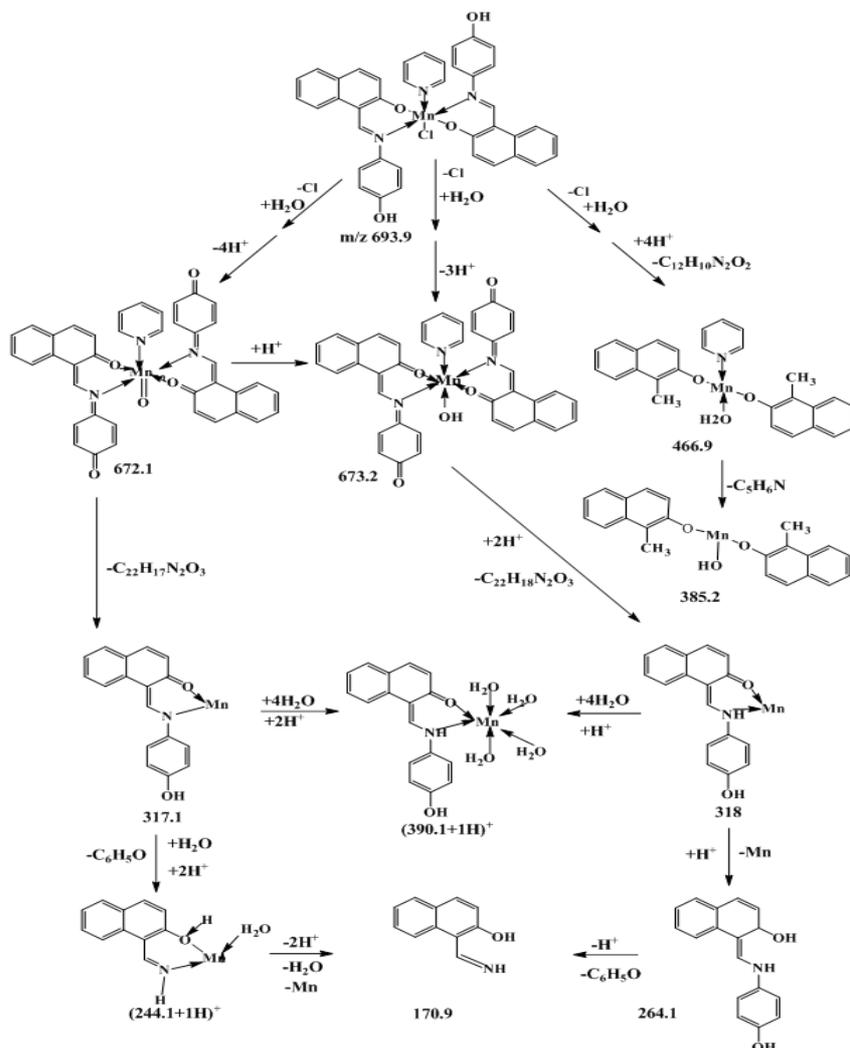


Schéma (II.6) : Schéma des principaux fragments du complexe Mn(III)L₂ClPy

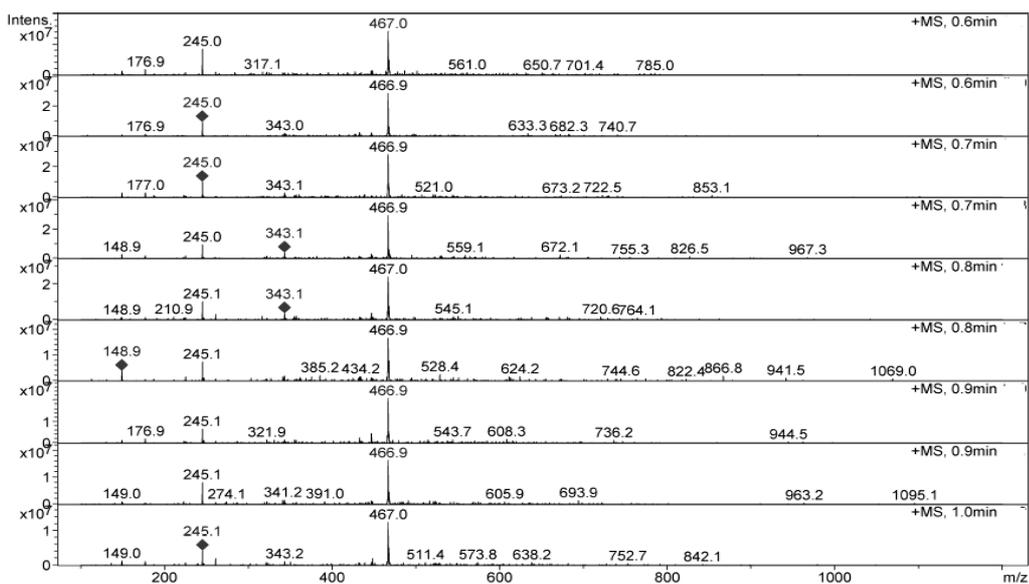


Figure (II. 30): Spectres de masse du complexe Mn(III)L₂ClPy

II.3.4.7. Analyse XPS du complexe de manganèse

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) a été utilisée pour explorer la composition de surface du complexe Mn(III). La présence de Mn, Cl, C, N et O a été confirmée, et leurs pics principaux associés sont représentés sur la **Figure (II. 31)**. Plus précisément, la région de photoémission O1 peut être déconvoluée en deux composants pour ces composés selon la littérature [48, 49]. Les pics de la région O1 à 531,4eV et 533,9eV sont attribués aux atomes d'oxygène des groupes carbonyle et hydroxyle voir **Figure (II. 31)**. De plus, le signal du C montre deux pics à C=285,485eV et à 286,6eV qui pourraient être simultanément assignés à C=N et C=O. Le pic Cl 2p pour le complexe Mn(III) a également été observé à une énergie de liaison légèrement inférieure à 200,8eV. Le pic N1s est centré à 399,4eV, étant attribué au groupe imine impliqué dans la délocalisation électronique, alors que dans la région Mn 2p, deux pics à 642,1eV et 654,9eV, correspondant au doublet Mn, ont été trouvés. Toutes ces énergies de liaison peuvent être identifiées avec le complexe Mn(III) proposé et sont en accord avec la littérature [48, 49]. Les résultats des analyses semi-quantitatives XPS des couches de surface sont en accord avec la composition de l'échantillon proposée ci-dessus.

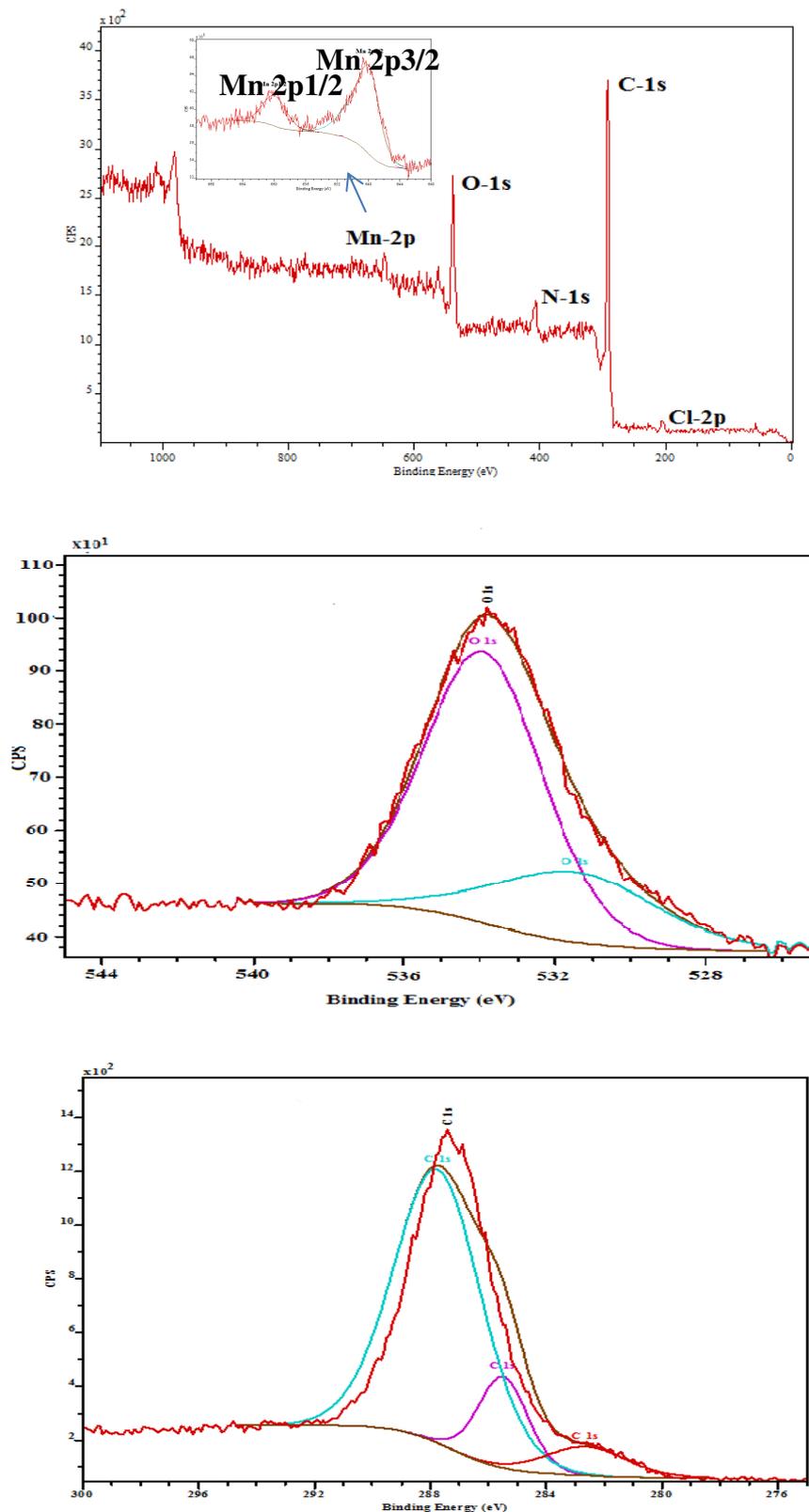


Figure (II. 31) : Spectres XPS de Mn(III)L2ClPy

Références bibliographiques

- [1]: K. Siegbahn, "ESCA: Atomic, molecular and solid state structure studied by means of electron spectroscopy", Almqvist & Wiksells Boktryckeri AB, Uppsala (1967).
- [2]: J.F. Watts, J. Wolstenholme, "An introduction to surface analysis by XPS and AES", John Wiley & Sons Ltd, England (2003).
- [3]: H.L Monaco, G. Artioli, Fundamentals of Crystallography. Edition 2 (Ed. C.Giacovazzo). Oxford University Press (2002).344-347
- [4]: B.B. Parekh, D.H. Purohit, P.Sagayaraj, H.S. Joshi, M.J. Joshi, *Cryst. Res. Technol.* **42** (2007) 407–415
- [5]: S. Oliver, C. Burschka, S. Metz, M. Penka, R. Tacke, *Chem. Eur. J.* **11** (2005) 7379 – 7386
- [6]: A. A. Osowole, *E- J. of Chem.* **5** (2008) 130-135
- [7]: W.J. Geary, *Coord. Chem. Rev.* **7** (1971) 81-122
- [8]: O. Diouf, D.G. Sall, M.L. Gaye, A.S. Sall, *C. R. Chimie.* **10** (2007) 473-481
- [9]: S.A. Sadeek, M.S. Refat, *J. Korean Chem. Soc.* **50** (2006) 107-115
- [10]: A.H. Kianfar, S. Ramazani, R.H. Fath, M. Roushani, *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc.* **105** (2013) 374–382
- [11]: M. Usharani, E. Akila, R. Rajavel, *J. chem. pharm. res.* **4** (2012)726-731
- [12]: M. Salavati-Niasari, S.N. Mirsattari, *J. Mol. Catal A Chem.* **268** (2007) 50–58
- [13]: G. Ceyhan, M. Köse, V. McKee, S. Ulus, A. Gölcü, M.Tümer, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* **95** (2012) 382–398
- [14]: A. Pui, C. Policar, J. Mahy, *Inorganica Chimica Acta.* **360** (2007) 2139–2144
- [15]: M.V. Rodić, V.M. Leovac, L.S. Jovanović, L.S. Vojinović-Ješić, V. Divjaković, V.I. Češljević, *Polyhedron*, **46** (2012) 124–132
- [16]: N. Raman, V. Muthuraj, S. Ravichandran, A. Kulandaisamy, *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*. **115** (2003)161–167
- [17]: A.Sharma, T. Mehta, M.K. Shah, *Der Chemica Sinica.* **4** (2013) 141-146
- [18]: A. Shehab, A. S. Orabi, *Transition Metal Chemistry.* **27** (2002) 447–453.
- [19]: P. Subbaraj, A. Ramu, N. Raman, J. Dharmaraja, *IJESE.* **1**(2013) 2319–6378.
- [20]: A.S. El-Tabl, M.M. Abd-El Wahed, M.A. Wahba, R.W. Farid, S.M.F. Hashim, *J. Chem. Bio. Phy. Sci., A* **5** (2015) 3629-3644
- [21]: F. Benganem, S. Keraghel, S. Chahmana, A. Ourari, L. BreLOT, *Acta Cryst.*(2012). **E68**, o2188–o2189.

- [22]: J.D. Bernstein, R.E. Davis, L. Shimoni, N-L. Chang, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **34** (1995) 1555–1573.
- [23]: A. Blagus, D. Cinčić, T. Friščić, B. Kaitner, V. Stilinović, *Maced. J. Chem. Chem. Eng.* **29** (2010)117–138.
- [24]: S. Biswas, K. Mitra, S.K. Chattopadhyay, B. Adhikary, *Transiti. Metal Chem.* **30** (2005) 393–398
- [25]: Z.A. Taha, A.M. Ajlouni, W.A. Momani, *J. Lumin.* **132** (2012) 2832-2841.
- [26]: A.M. Ajlouni, Z. Taha, K. Al-Hassan, A.M. Abu Anzeh, *J. Lumin.* **132** (2012) 1357-1363.
- [27]: H. Temel, S. Pasaa, Y.S. Ocak, I. Yilmaz, S. Demird, I. Ozdemird, *Synthetic Metals.* **161** (2012) 2765_2776.
- [28]: Ö. Güngör, P. Gürkan, *Spectrochim. Acta. A.* **77** (2010) 304-311.
- [29]: Z. Popović, G. Pavlović, V. Roje, N. Došlić, D. Matković-Čalogović, I. Leban, *Structural Chemistry,* **15** (2004)587-597
- [30]: P.A. Sangamesh, U.N. Shrishila, K.D Ajaykumar , N.H Vinod, B.S Prema , *J. Mol. Struct.* **985** (2011) 330–338.
- [31]: M. Das, S. Chattopadhyay, *J. Mol. Struct.***1051** (2013) 250–258.
- [32]: M. Yıldırım, İ. Kaya, *J. Fluoresc.* **20** (2010) 771–777.
- [33]: C. Rimington, *Biochem. J.***75** (1960) 620-623.
- [34]: S.R. Salman, F.S. Kamounah, *Spectroscopy,* **17** (2003) 747-752.
- [35]: A.A Soliman, *Spectrochimica Acta Part A,* **53** (1997) 509-515.
- [36]: S. Ray, S. Konar, A. Jana, K. Das, A. Dhara, S. Chatterjee, S.K. Kar, *J. Molec. Struct. ,* **1058** (2014) 213-220.
- [37]: S. Sasi, M. Sithambaresan, M.R. Prathapachandra Kurup, H.K. Fun, *Polyhedron,* **29** (2010) 2643-2650.
- [38]: S.D. Bella, I. Fragala, I. Ledoux, M.A. Diaz-Garcia, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.,* **119** (1997) 9550-9557.
- [39]: V. Gomathi, R.Selvameena, R. Subbalakshmi, G. Valarmathy, *Int J Recent Sci Res.* **4** (2013) 80-83.
- [40]: M.M.Tamizh, K. Mereiter, K. Kirchner, B. Ramachandra Bhart , R. Karvermbu, *Polyhedron,* **28** (2009) 2157-2164
- [41]: T.K. Venkatachalam, G.K. Pierens, P.V. Bernhardt, L. Hammond, D.C. Reutens, *J. Chem. Crystallogr ,* **41** (2011) 944

- [42] M. Yıldız, E. Tan, N. emir, N. Yıldırım, H. Ünver, K. Mestav, *Russ. J. Gen. Chem.* 85 (2015) 2149- 2162
- [43]: S. Chahmana, S. Keraghel, F. Benghanem, A. Ourari , *Acta Cryst.* **E68** (2014). E70, o107.
- [44]: A. özek, S. Yüce, C. Albayrak, M. Odabaşođlu, O. Büyükgüngör, *Acta Cryst.* **E60** (2004) o828–o830.
- [45]: M. Odabaşođlu, C. Albayrak, O. Büyükgüngör, *Acta Cryst.* **E60** (2004) O142–o144.
- [46]: S. Yüce, A. özek, C. Albayrak, M. Odabaşođlu, O. Büyükgüngör, *Acta Cryst.* **E60** (2004) o1217–o1218.
- [47]: H. Üniver, K. Güven, T.Durlu, *Z. Naturforsch. Teil B.* **57**(2002) 685–690 .
- [48]: R. Ji, K. Yu, Lan-Lan Lou, C. Zhang, Y. Han, S. Pan, S. Liu, *Inorg. Chem. Comm.* **25** (2012) 65-69.
- [49]: A.R. Silva, V. Budarin, J.H. Clark, B. de Castro, C. Freire, *Carbon*, **43** (2005) 2096-2105.

Chapitre III

Etude du comportement électrochimique des ligands et de leurs complexes métalliques en milieu organique

III.1. INTRODUCTION

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

Dans cette partie du travail de recherche effectué, nous présentons le comportement électrochimique des ligands synthétisés (HL^1) et (HL^2) et de leurs complexes de Cu(II), Ni(II), Co(III) et Mn(III). L'étude est réalisée par voltampérométrie cyclique sur électrode de carbone vitreux en milieu diméthylformamide (DMF) en présence de tétrabutylammonium perchlorate (TBAP) $10^{-1}M$.

III.2. Principe de la voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique se définit comme une méthode analytique transitoire sur électrode stationnaire dans laquelle le potentiel de l'électrode indicatrice varie linéairement en fonction du temps. Cette méthode permet d'apprécier le degré de réversibilité des systèmes redox étudiés, de déterminer dans certains cas le mécanisme à l'électrode, notamment lorsque des réactions chimiques sont associées au transfert d'électrons réactionnel. La **figure (III.1)** montre l'allure de courbe de polarisation obtenue et les différentes grandeurs expérimentales mesurées par cette méthode.

E_{pa} : Potentiel de pic anodique

E_{pc} : Potentiel de pic cathodique

$E_{1/2}$: Potentiel de demi-vague

j_{pa} : Courant de pic anodique

j_{pc} : Courant de pic cathodique

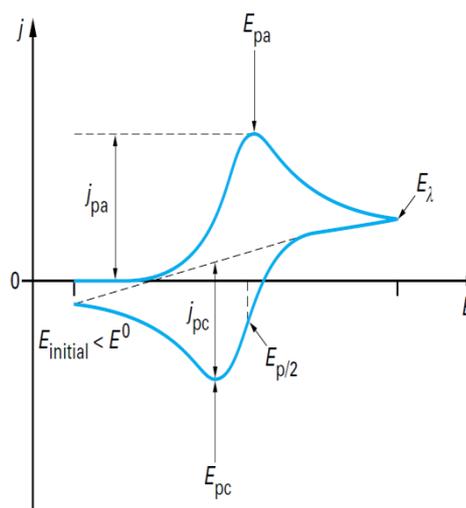
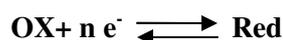


Figure (III.1): Allure générale et caractéristiques d'un voltampérogramme cyclique pour un processus électrochimique réversible.

III.2.1. Expressions mathématiques du courant et du potentiel de pic

Les expressions mathématiques du courant et du potentiel du pic ont été développées initialement pour un balayage aller par Randels et Sevcik [1, 2] pour les systèmes rapides et par Delahay [3] pour les systèmes lents. Cette théorie a été étendue par Matsuda et Ayabe [4] aux systèmes semi-rapides. Les travaux de Nicholson et Shain [5] ont permis la mise au point des relations décrivant les courbes expérimentales des balayages cycliques.

*Dans le cas d'un transfert de charge rapide:



$$I_p = 0.269An^{3/2}D_{\text{OX}}^{1/2}C_{\text{OX}}v^{1/2} \quad (\text{III.1})$$

$$E_p = E_{1/2} - 0.029/n \quad (\text{volt}) \quad (\text{III.2})$$

L'indice **p** indique que la grandeur se reporte au maximum du pic.

Pour un balayage "aller-retour" la différence des potentiels de pic anodique et cathodique s'exprime par :

$$|E_{p_c} - E_{p_a}| = 0.058/n \quad (\text{volt}) \quad (\text{III.3})$$

et le rapport du courant anodique au courant cathodique est: $(i_{p_a} / i_{p_c}) = 1$

- Pour un système Semi-rapide: $\text{OX} + n e^- \rightleftharpoons \text{Red}$

$$I_p = 0.269An^{3/2}D_{\text{OX}}^{1/2}C_{\text{OX}}k_s v^{1/2} \quad (\text{III.4})$$

$$E_p = E_{1/2} - [0.026 I(\Lambda, \alpha)]/n \quad (\text{volt}) \quad (\text{III.5})$$

- Lors d'un système lent: $\text{OX} + n e^- \longrightarrow \text{Red}$

$$I_p = 0.29A(n\alpha)^{1/2}C_{\text{OX}}D_{\text{OX}}^{1/2}v^{1/2} \quad (\text{III.6})$$

$$E_p = E_0 - [1/\alpha n(0.067 - 0.059 \log \frac{k_s}{\sqrt{D_{\text{OX}}}} + \frac{0.059}{2} \log(\alpha n v))] \quad (\text{III.7})$$

k_s : Constante de vitesse.

α : Coefficient de transfert.

D_{ox} : Coefficient de diffusion en cm^2/s .

C : Concentration de l'espèce réagissant au sein de l'électrolyte en mole/cm^3

v : Vitesse de balayage V/s .

A : Surface d'électrode en cm^2 .

n : Nombre total d'électrons transférés

III.2.2. Critères d'analyse

À partir des grandeurs expérimentales I_P et E_P mesurées à différentes vitesses de balayage, les tracés des graphes $I_P = f(v^{1/2})$ et $E_P = f(\log v)$ peuvent nous informer sur la nature de l'étape limitante dans un processus électrochimique et sur la cinétique du transfert de charge dans une transformation électrochimique.

- Si $I_P = f(v^{1/2})$ est une droite passant par l'origine le courant de pic est un courant de diffusion.
- Si $I_P = f(v^{1/2})$ est une courbe de concavité tournée vers l'axe des vitesses, cela signifie qu'une réaction chimique est associée au transfert de charge.
- Si $I_P = f(v^{1/2})$ est une courbe de concavité tournée vers l'axe des courants, cela constitue l'indice d'une adsorption à la surface de l'électrode.
- Si $E_P = f(\log v)$ est une droite :
 - (1) de pente nulle, ceci est caractéristique d'un processus à l'électrode rapide.
 - (2) de pente différente de zéro et est égale à $\frac{-30}{\alpha n}$ (mV) il s'agit d'un transfert de charge lent.
- Si $E_P = f(\log v)$ est une courbe et $I_{PC} = f(v^{1/2})$ est une droite on a affaire à un transfert de charge semi-rapide.

La différence $|E_P - E_{P/2}|$ est fonction de la vitesse de balayage dans ce cas.

On notera que pour un transfert de charge contrôlé par la diffusion, le courant de pic I_P est proportionnel à la concentration analytique de l'espèce électroactive.

III.3. Conditions opératoires

L'étude est réalisée par voltampérométrie cyclique à une concentration de $10^{-3}M$ en milieu DMF en présence de TBAP 0.1M et sur une électrode de carbone vitreux (CV) de diamètre de 3mm. Les potentiels sont mesurés par rapport à l'électrode de référence au calomel saturé (ECS). La contre électrode ou électrode auxiliaire est un fil de platine. Les expériences sont réalisées dans une cellule à double parois à température ambiante et sous atmosphère inerte d'azote.

Le domaine de potentiel dans lequel la solution organique DMF-TBAP ne présente aucune réponse voltampérométrique se situe entre -3 et 3V/ECS (**Figure (III.2)**).

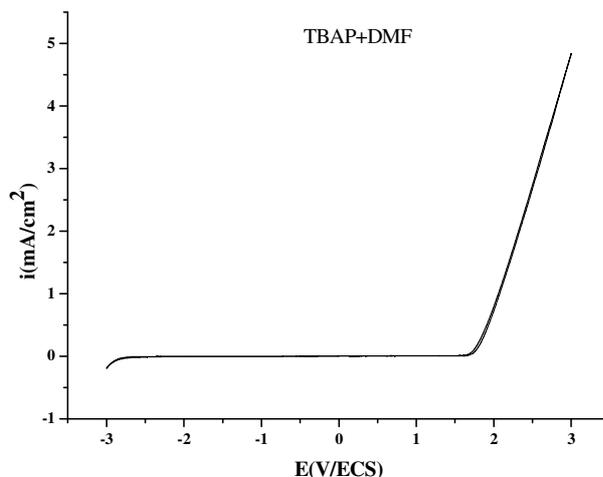


Figure (III.2): Domaine d'électroactivité du milieu (DMF+TBAP) 0.1 M.

III.4. Etude du comportement électrochimique du ligand (HL¹) et de ses complexes métalliques

III.4.1. Comportement électrochimique du composé (Z)-4-(2-hydroxy-anilino) pent-3-en-2-one (HL¹)

Le ligand HL¹ (Schéma (III.1)) est étudié par voltampérométrie cyclique en milieu (DMF+TBAP) 0.1M.

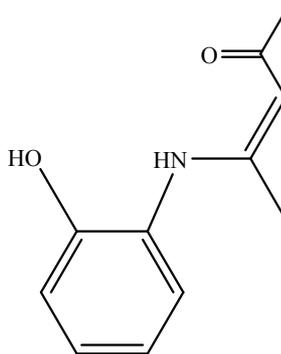


Schéma (III.1): Structure de HL¹

Le voltampérogramme cyclique d'oxydoréduction d'une solution de la première base de Schiff étudiée HL¹ enregistré sur une plage de tension allant de +2 à -2V/ECS à une vitesse de balayage de 100mV/s présenté sur la **figure (III.3)** montre deux pics anodiques à $E_{pa1} = 0.89$ V/ECS et $E_{pa2} = 1.23$ V/ES correspondant à l'oxydation de l'amine [6] et du

groupement OH [7] respectivement. Au balayage cathodique on observe un seul pic à $E_{pc1} = -2.2V/ECS$. Vu que ce type de composé peut se tautomeriser en solution et les deux formes ceto amine et enol imine peuvent être présentes, ce dernier signal électrochimique peut être dû à la réduction de la fonction carbonyle C=O [8] ou imine C=N [9].

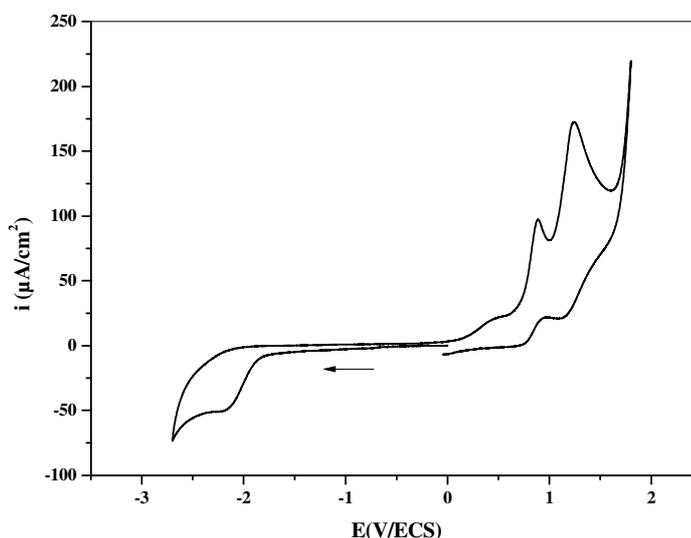


Figure (III.3): Voltampérogramme cyclique de HL^1 ($C=10^{-3}$ M) dans (DMF+TBAP) 0.1 M sur CV à $v=100mV/s$.

L'étude de la cinétique des processus anodiques et cathodique observés est réalisée par variation des vitesses de balayage des potentiels entre 10 et 600mV/s. Les caractéristiques électrochimiques pour l'oxydation et la réduction du composé HL^1 obtenues dans le solvant DMF sont résumées dans le **tableau (III.1)**.

Tableau (III.1): Evolution des caractéristiques électrochimiques des pics d'oxydoréduction de HL^1 dans (DMF + TBAP) 0.1M à $C= 10^{-3}M$ sur CV.

v (mV/s)	10	25	50	75	100	300	600
$E_{pa1}(V/ECS)$	0.92	0.97	0.98	0.99	1	1.03	1.28
$i_{pa1}(\mu A/cm^2)$	28.68	40.88	68.12	77.68	86.74	108.21	125.18
$E_{pa2}(V/ECS)$	1.33	1.35	1.37	1.38	1.39	1.44	1.51
$i_{pa2}(\mu A/cm^2)$	17.79	25.44	35.59	45.6	52.6	94.75	119.99
$E_{pc}(V/ECS)$	-2.26	-2.29	-2.30	-2.33	-2.31	-2.33	-2.32
$i_{pc}(\mu A/cm^2)$	-2.19	-3.59	-5.26	-6.51	-7.64	-14.04	-19.74

On constate un accroissement des courants des pics et un déplacement anodique ou cathodique respectivement du potentiel d'oxydation des groupements NH et OH et du potentiel de réduction de l'imine en fonction de la vitesse de balayage des potentiels. L'évolution du courant des pics en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage

(Figures III.4, III.5 et III.8)) et la variation du potentiel du pic en fonction de $\log v$ (Figures III.6, III.7 et III.9)) confirment que, l'oxydation de HL^1 est régie par un système semi rapide couplé à une étape chimique (première étape) et purement diffusionnel (seconde étape). Quant à la réduction elle est lente contrôlée par la diffusion.

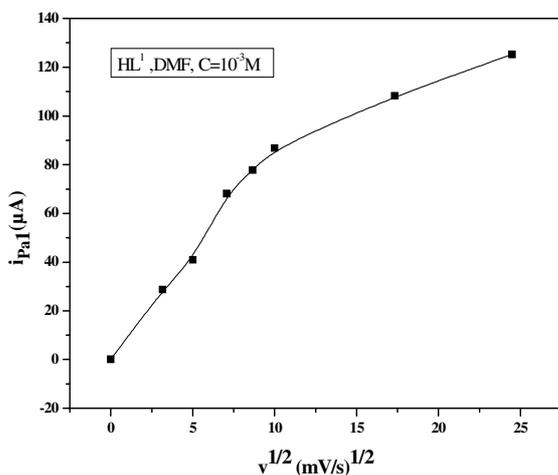


Figure III.4): Evolution de $i_{pa1} = f(v^{1/2})$ pour l'oxydation de HL^1 ($10^{-3}M$) dans (DMF + TBAP) 0.1M sur CV

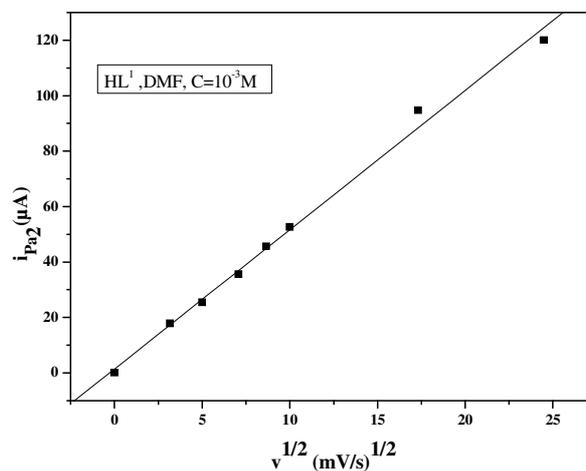


Figure III.5): Evolution de $i_{pa2} = f(v^{1/2})$ pour l'oxydation de HL^1 ($10^{-3}M$) dans (DMF + TBAP) 0.1M sur CV.

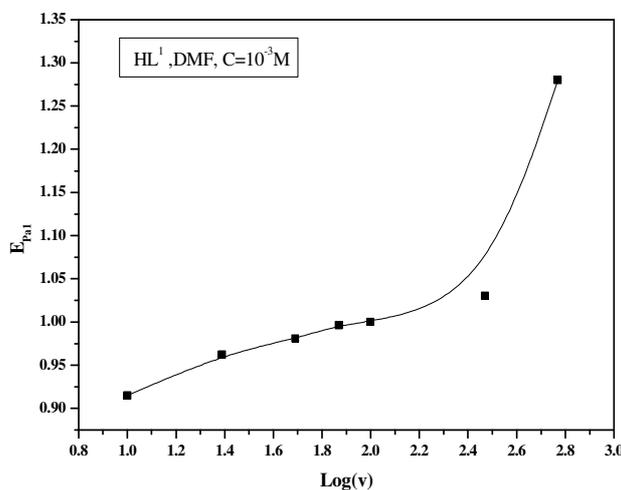


Figure III.6): Evolution de $E_{pa1} = f(\log v)$ pour HL^1 ($10^{-3}M$) (DMF + TBAP) 0.1M sur CV.

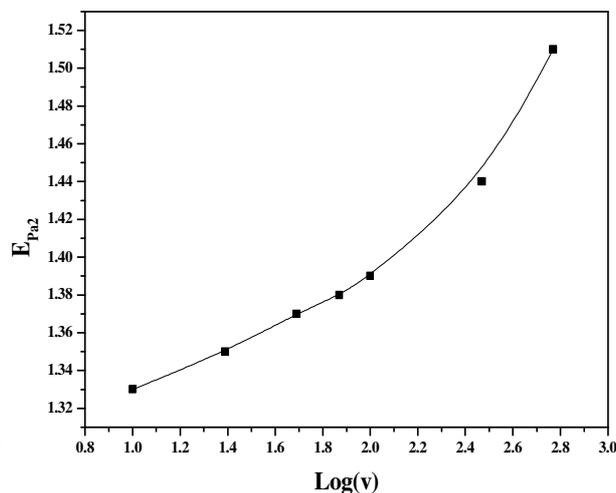


Figure III.7): Evolution de $E_{pa2} = f(\log v)$ pour HL^1 ($10^{-3}M$) (DMF + TBAP) 0.1M sur CV.

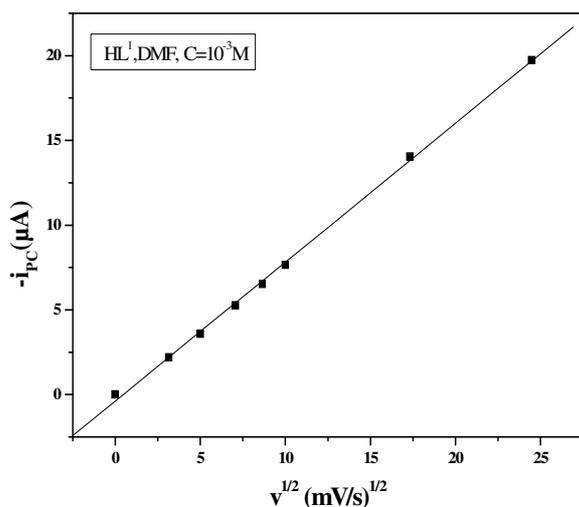


Figure (III.8): Evolution de $i_{pc} = f(v^{1/2})$ pour l'oxydation de HL^1 ($10^{-3}M$) dans (DMF + TBAP) 0.1M sur CV.

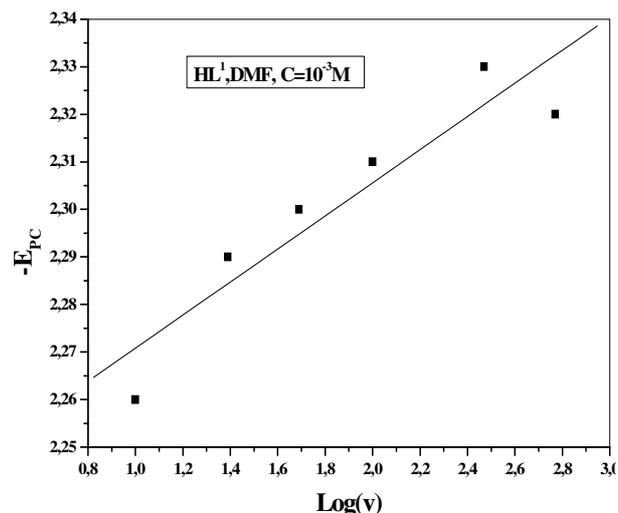


Figure (III.9): Evolution de $E_{pc} = f(\log v)$ pour HL^1 ($10^{-3}M$) (DMF + TBAP) 0.1M sur CV.

Sur la base de ces résultats nous pouvons conclure que le composé HL^1 s'oxyde en deux étapes semi rapides selon un transfert de charge diffusionnel couplé à une complication cinétique par contre il se réduit en une seule étape lente conduisant probablement à la formation d'une amine.

III.4.2. Comportement électrochimique des complexes du ligand HL^1

III.4.2.1. Complexe de cuivre

La structure proposée du complexe $[Cu_2(HL^1)Py_2Cl_4]Py_4(H_2O)_2$ est présenté sur le schéma (III.2)

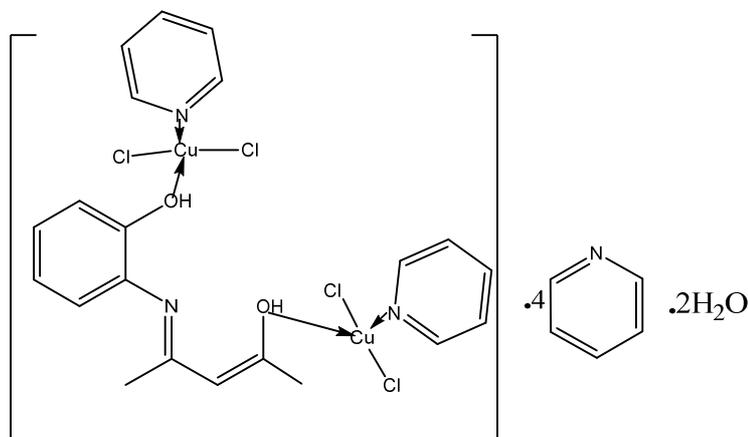


Schéma (III.2): Structure du complexe $[Cu_2(HL^1)Py_2Cl_4]Py_4(H_2O)_2$

Le comportement électrochimique du complexe de cuivre à 10^{-3}M (**Figure (III. 10)**) présente deux pics cathodiques à $E_{pc1} = -0.86\text{V/ECS}$ et $E_{pc2} = -2.24\text{V/ECS}$ dûs à la réduction du Cu(II) en Cu(I) [10, 11, 9] et à la réduction de la fonction imine respectivement. En oxydation, trois pics anodiques situés à -0.02V , $+0.68$ et $+1.28\text{V/ECS}$ sont présents. Ce dernier pic est celui de l'oxydation du groupement OH du ligand dans le complexe qui se trouve déplacé anodiquement confirmant ainsi la coordination du ligand avec le Cu(II) . Le pic quasi réversible observé à $+0.68\text{V/ECS}$ correspond à l'oxydation du Cu(II) en Cu(III) [11] alors que celui apparu à -0.02V/ECS il peut être imputé probablement à un phénomène d'adsorption. La comparaison des cyclovoltammogrammes du ligand et son complexe de cuivre met en évidence la complexation (**Figure (III.11)**). En effet, les pics relatifs à l'imine et à l'hydroxyle sont déplacés par contre celui de l'amine il a totalement disparu. Deux couples ox/red du cuivre sont apparus.

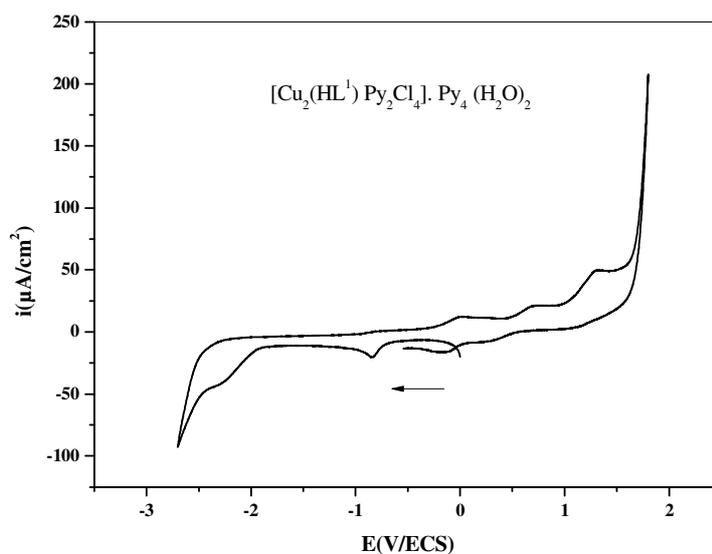


Figure (III.10): Voltampérogramme cyclique du complexe de cuivre (10^{-3}M) dans (DMF +TBAP) 0.1M sur CV, $v = 100\text{ mV/s}$.

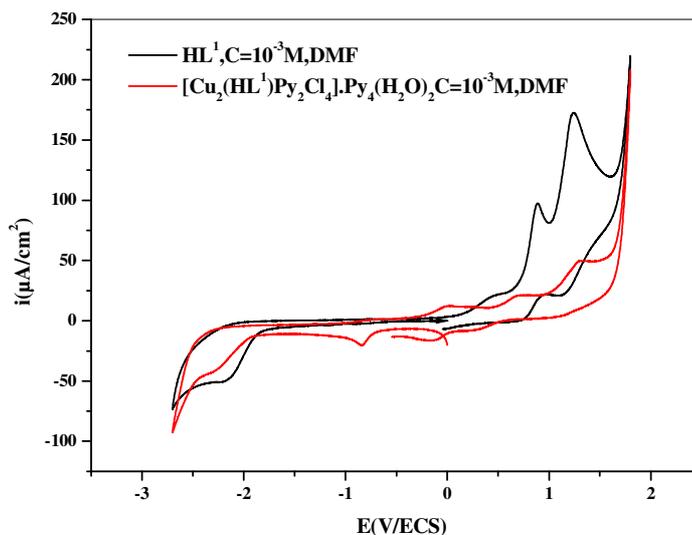


Figure (III.11): Voltampérogrammes cycliques du complexe de cuivre (10^{-3} M) et de HL^1 (10^{-3} M) dans (DMF + TBAP) 0.1M sur CV, $v = 100$ mV/s.

La limitation du domaine de balayage a permis de mieux cerner les systèmes Cu(III)/Cu(II) et Cu(II)/Cu(I) (Figure (III.12)).

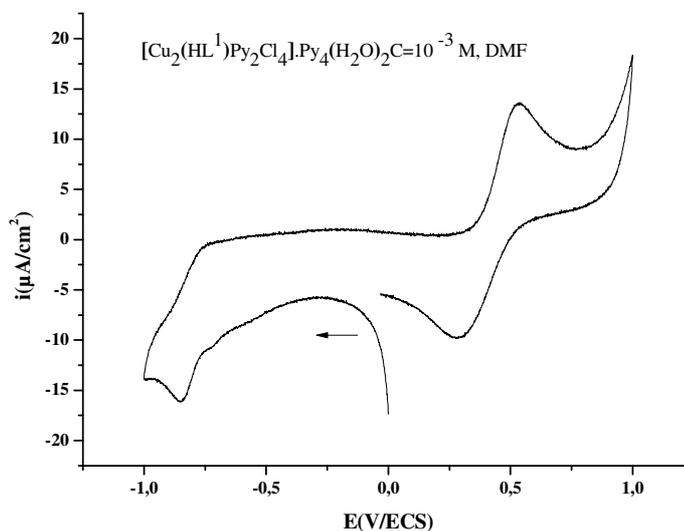


Figure (III.12): Voltampérogramme cyclique de l'oxydoréduction du complexe de cuivre (10^{-3} M) dans (DMF + TBAP) 0.1M sur CV, $v = 100$ mV/s.

Pour voir la nature du courant limite et la cinétique du transfert de charge durant l'étape d'oxydation du complexe de cuivre(II) en cuivre(III), nous avons procédé par l'analyse des cyclovoltammogrammes obtenus à différentes vitesses de balayage des potentiels tout en cernant le couple redox en question. Le **tableau (III.2)** résume les paramètres électrochimiques observés pour l'évolution du premier processus d'oxydation de $[\text{Cu}_2(\text{HL}^1)\text{Py}_2\text{Cl}_4]\text{Py}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ dans (DMF + TBAP) 0.1M à $C = 10^{-3}\text{M}$ sur électrode de CV.

Tableau (III.2) : Evolution des caractéristiques électrochimiques observées pour le premier pic d'oxydation de $[\text{Cu}_2(\text{HL}^1)\text{Py}_2\text{Cl}_4]\text{Py}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ dans (DMF + TBAP) 0.1M à $C = 10^{-3}\text{M}$ sur CV en fonction de v .

v (mV/s)	10	25	50	75	100	300	600
i_{pa} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	3.7	5.4	7.4	8.7	9.5	15	22.6
E_{pa} (mV/ECS)	510	523	535	548	545	600	606
i_{pc} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	-3.6	-5.3	-6.9	-8.4	-9	-15	-19
E_{pc} (mV/ECS)	360	339	330	308	289	225	204
i_{pc}/i_{pa}	0.96	0.97	0.93	0.95	0.94	0.98	0.85
ΔE_p (mV)	150	185	206	241	256	375	402

On note que l'intensité du pic anodique croît avec l'augmentation de la vitesse de balayage et le potentiel se déplace vers des valeurs plus positives. Nous avons tracé l'évolution du courant de pic d'oxydation en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage ainsi que la variation de potentiel de pic avec le logarithme décimal de la vitesse de balayage des potentiels. Il est montré que $E_{pa} = f(\log v)$ est une courbe (**Figure (III.14)**) et $i_{pa} = f(v^{1/2})$ est une droite (**Figure (III.13)**). Ceci confirme que le premier transfert de charge du processus d'oxydation (Cu(III)/Cu(II)) est quasi réversible régi par la diffusion.

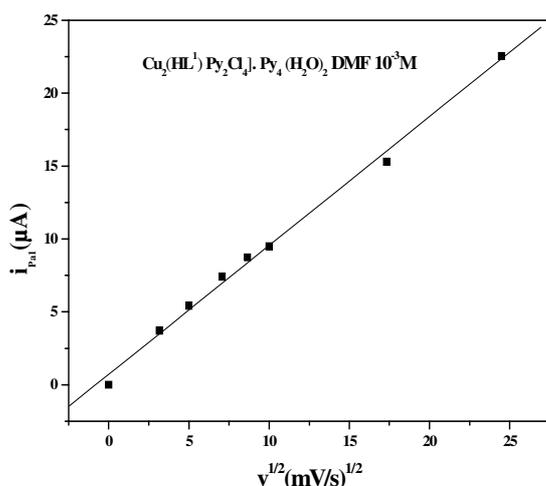


Figure (III.13): Evolution de $i_{pa1} = f(v^{1/2})$ pour l'oxydation du complexe de cuivre (10^{-3}M) dans (DMF + TBAP) 0.1M sur CV.

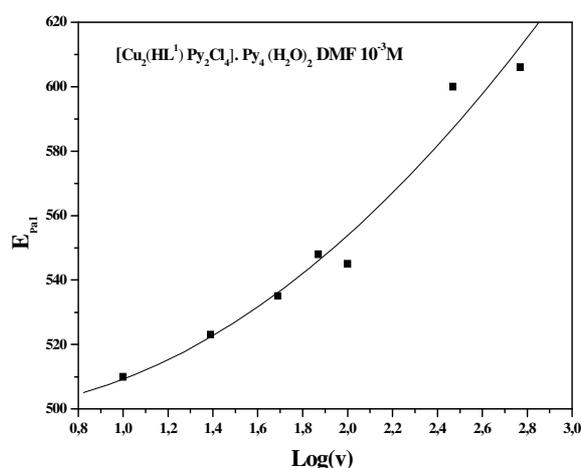


Figure (III.14): Evolution de $E_{pa1} = f(\log v)$ pour le complexe de cuivre (10^{-3}M) dans (DMF + TBAP) 0.1M sur CV.

La même étude est effectuée pour le pic de réduction du complexe de cuivre $[\text{Cu}_2(\text{HL}^1)\text{Py}_2\text{Cl}_4] \cdot \text{Py}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ dans le DMF (**Figure (III.15)**). Les caractéristiques électrochimiques (E_{pc} , i_{pc}) obtenues révèlent que :

- * Les courants augmentent linéairement avec la vitesse de balayage
- * Les potentiels se déplacent cathodiquement et suivant une droite linéaire avec la vitesse de balayage
- * La variation du courant de pic de réduction en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage (**Figure (III.16)**) et la variation du potentiel du pic en fonction de $\log v$ (**Figure (III.17)**) confirment que la réaction de réduction est contrôlée par un phénomène diffusionnel lent.

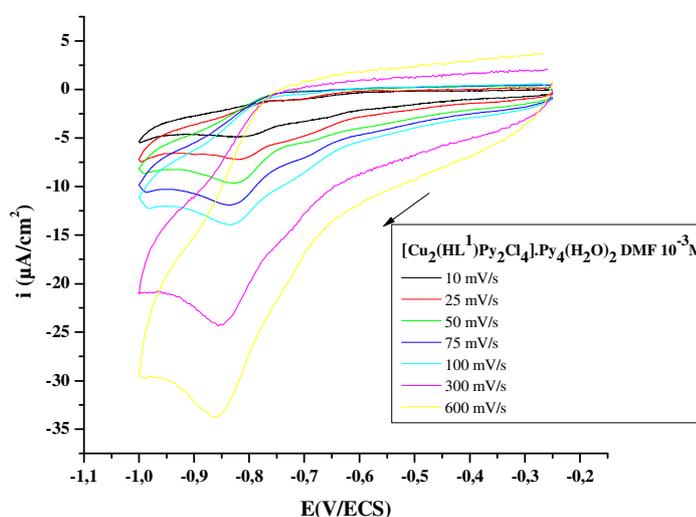


Figure (III.15): Evolution des voltampérogrammes cycliques de la réduction du complexe de cuivre (10^{-3}M) dans (DMF + TBAP) 0.1M sur CV en fonction de v .

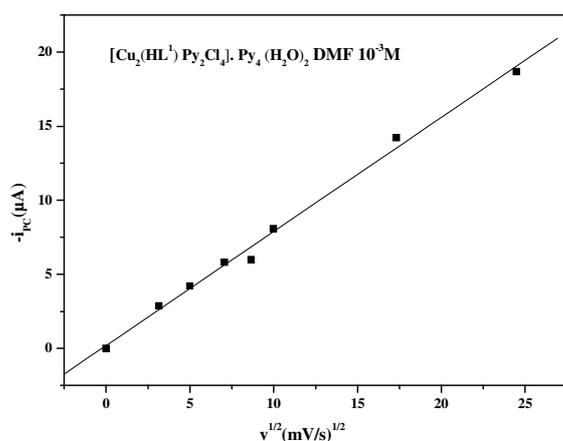


Figure (III.16): Evolution de $i_{\text{pc}} = f(v^{1/2})$ pour le complexe de Cuivre (10^{-3}M) dans (DMF + TBAP) 0.1M sur CV.

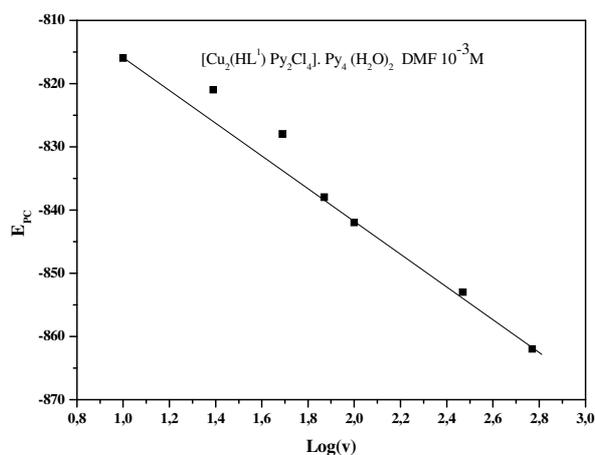


Figure (III.17): Evolution de $E_{\text{pc}} = f(\log v)$ pour le complexe de cuivre (10^{-3}M) dans (DMF + TBAP) 0.1M sur CV.

On conclue que le processus d'oxydation du cuivre (Cu(III)/Cu(II)) est quasi réversible et diffusionnel alors que celui de la réduction est contrôlée par un phénomène diffusionnel lent.

III.4.2.2. Complexe de nickel

Le schéma (III.3) illustre la structure du complexe de nickel $\text{Ni}(\text{L}^1)_2(\text{HL}^1)_2 \text{Py}_6$

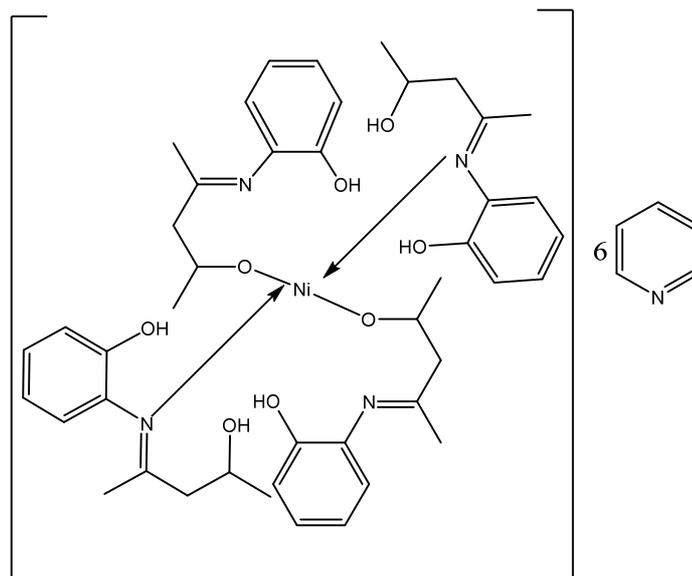


Schéma (III.3): Structure du complexe $\text{Ni}(\text{L}^1)_2(\text{HL}^1)_2 \text{Py}_6$

L'étude électrochimique du complexe $\text{Ni}(\text{L}^1)_2(\text{HL}^1)_2 \text{Py}_6$ a été effectuée dans le DMF sur la plage de potentiel variant de -1.8 à +1.8V/ECS. Le comportement redox du complexe étudié sur toute l'étendue du domaine d'électroactivité du milieu (DMF+ TBAP) 0.1M sur CV est représenté sur la **figure (III.18a)**. Le voltampérogramme du complexes du $\text{Ni}(\text{L}^1)_2(\text{HL}^1)_2 \text{Py}_6$ enregistré présente deux pics anodiques irréversibles à $E_{\text{pa}1} = 0.81$, et $E_{\text{pa}2} = 1.23\text{V/ECS}$. Le premier pic est dû à l'oxydation du complexe Ni(II) en Ni(III) [11] tandis que le deuxième il est assigné à l'oxydation du groupement OH du ligand complexé [9, 11].

En réduction, deux pics cathodiques quasi réversibles à -0.94V/ECS et à -1.36V/ECS sont présents. Le premier est dû à la réduction du complexe Ni(II) en Ni(I) [12, 13] alors que le second, on l'attribue probablement à la réduction du ligand dans le complexe.

A l'inverse du complexe de cuivre, la réduction de la fonction imine n'est pas observée dans ce cas (**Figure (III.18b)**). Probablement que le ligand dans ce complexe s'est protoné au niveau de la double liaison C=N. D'où la déduction que dans ce cas-là c'est la

forme céto-amine du ligand complexé qui prédomine. Au balayage retour et vers 1 V/ECS un signal anodique est observé. C'est dû probablement à l'oxydation de ce groupement amine.

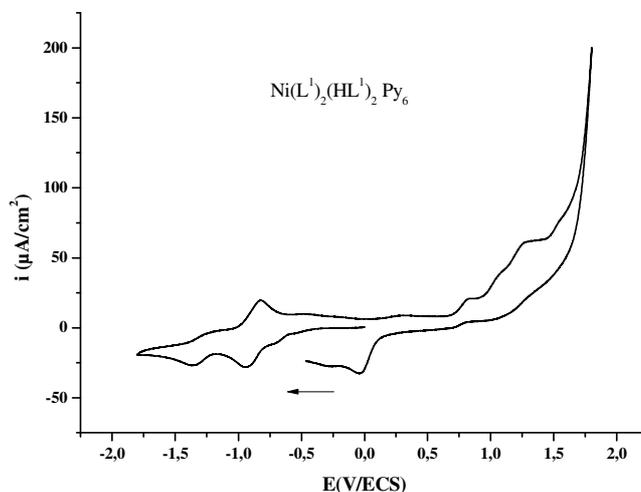


Figure (III.18a): Voltampérogramme cyclique du complexe de nickel (10^{-3} M) dans (DMF+TBAP) 0.1M sur CV à $v=100$ mV/s.

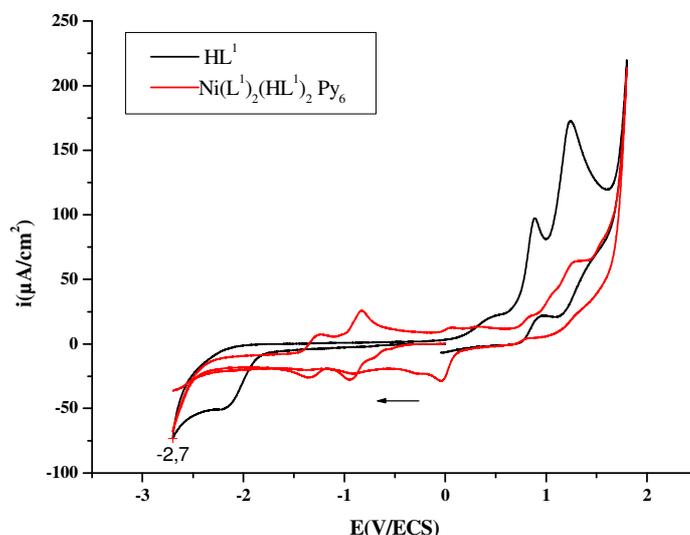


Figure (III.18b): Voltampérogrammes cycliques du complexe de nickel (10^{-3} M) et de HL^1 dans (DMF + TBAP) 0.1M sur CV $v = 100$ mV/s.

En limitant le balayage des potentiels à la gamme -200 à +1000mV/ECS, nous avons observé l'augmentation successive de l'intensité du courant des pics d'oxydation au fur et à mesure que la vitesse de balayage augmente accompagnée d'une meilleure définition du pic de reoxydation de l'espèce réduite vers -0.1V/ECS (**Figure (III.19)**).

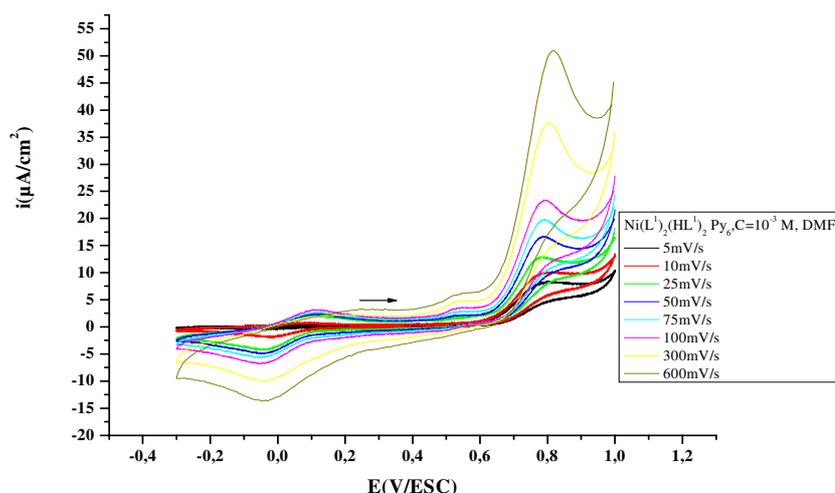


Figure (III.19): Voltampérogrammes cycliques du complexe de nickel (10^{-3} M) enregistré dans (DMF + TBAP) 0.1 M sur CV entre -200 et 1000 mV/ECS.

L'analyse des courbes expérimentales permet de noter que de la variation du courant du second pic d'oxydation en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage des potentiels (**Figure (III.20)**) et la variation linéaire du potentiel du pic en fonction de $\log v$ (**Figure (III.21)**), confirment que la réaction d'oxydation est contrôlée par un phénomène diffusionnel pur et que le processus de transfert de charge est quasi-réversible. L'évolution des courants du second pic d'oxydation en fonction de la racine carrée des vitesses de balayage des potentiels est une droite linéaire qui passe par l'origine.

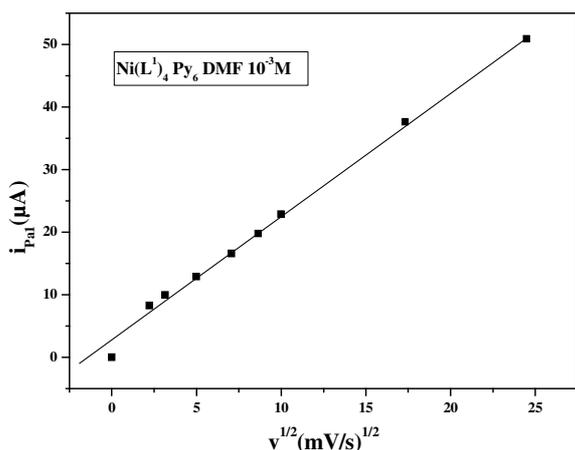


Figure (III.20): Evolution de $i_{pa1} = f(v^{1/2})$ pour le complexe de Nickel (10^{-3} M) dans (DMF + TBAP) 0.1 M à $C = 10^{-3}$ M sur CV.

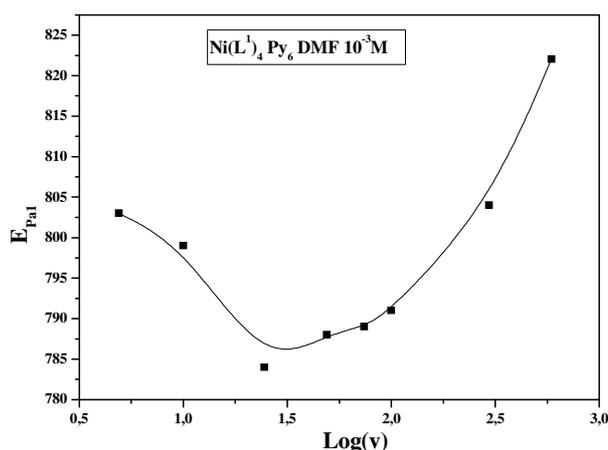


Figure (III.21): Evolution de $E_{pa1} = f(\log v)$ pour le complexe de Nickel (10^{-3} M) dans (DMF + TBAP) 0.1 M à $C = 10^{-3}$ M sur CV

Pour examiner la cinétique des transferts de charge liés aux pics cathodiques, nous avons analysé les courbes expérimentales à différentes vitesses de balayage. Nous avons suivi l'évolution des potentiels et des courants en fonction de la variation de la vitesse de balayage entre -500 et -1200mV/ECS et entre -1000 et -1600mV/ECS. Dans ce cas nous remarquons une augmentation des intensités des pics au fur et à mesure que la vitesse de balayage augmente comme cela est indiqué par les **figures (III.22, III.23)**.

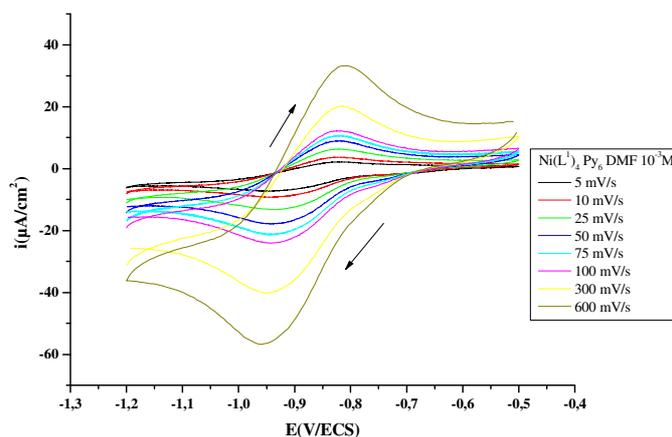


Figure (III.22): Voltampérogrammes cycliques de $\text{NiL}^1_4\text{Py}_6$ (10^{-3}M) enregistés dans (DMF + TBAP) 0.1M à $C= 10^{-3}\text{M}$ sur CV entre -500 et -1200mV/ECS.

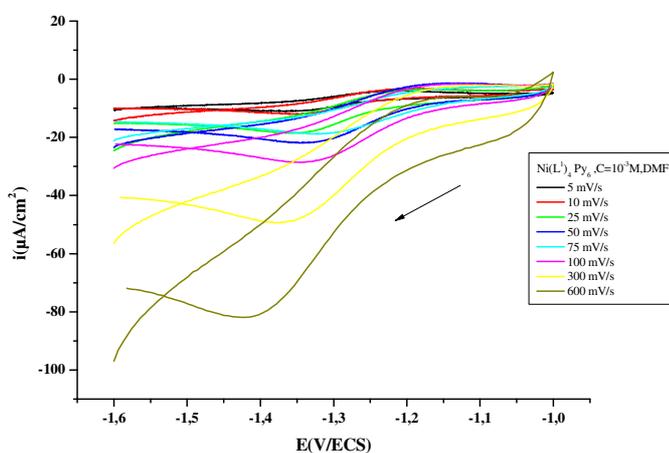


Figure (III.23): Voltampérogrammes cycliques $\text{NiL}^1_4\text{Py}_6$ (10^{-3}M) enregistés dans (DMF +TBAP) 0.1M à $C= 10^{-3}\text{M}$ sur CV, entre -1000 et -1600mV/ECS.

On constate que les potentiels des pics de réduction se déplacent cathodiquement avec l'augmentation de la vitesse de balayage. La variation du courant des pics cathodiques en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage (**Figures (III.24, III.25)**) et la variation

du potentiel du pic en fonction ($\log v$) (Figures (III.26, III.27)) confirment que les réactions de réduction sont régies par un contrôle diffusionnel semi rapide. Le rapport des courants anodiques et cathodiques croît vers l'unité ($i_{pa1}/i_{pc1}=0.93$) et l'écart des potentiels de pics ΔE_p est fonction de v .

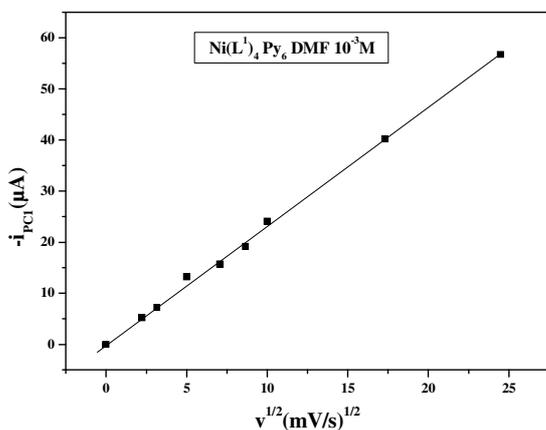


Figure (III.24): Evolution de $i_{pc1} = f(v^{1/2})$ pour le complexe de Nickel (10^{-3}M) dans (DMF + TBAP) 0.1M à $C= 10^{-3}\text{M}$ sur CV.

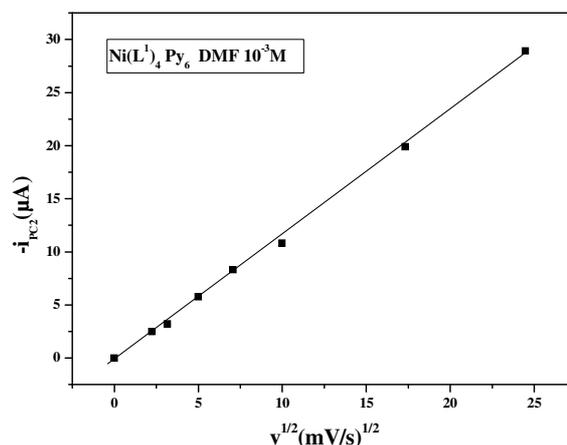


Figure (III.25): Evolution de $E_{pc1} = f(\log v)$ pour le complexe de Nickel (10^{-3}M) dans (DMF + 0.1M TBAP) à $C= 10^{-3}\text{M}$ sur CV.

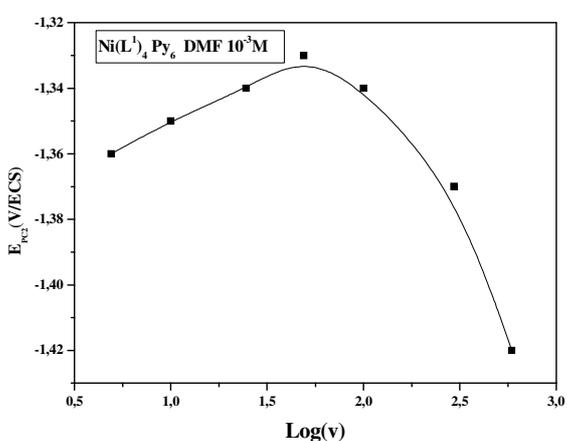


Figure (III.26): Evolution de $i_{pc2} = f(v^{1/2})$ pour le complexe de Nickel (10^{-3}M) dans (DMF + TBAP) 0.1M à $C= 10^{-3}\text{M}$ sur CV

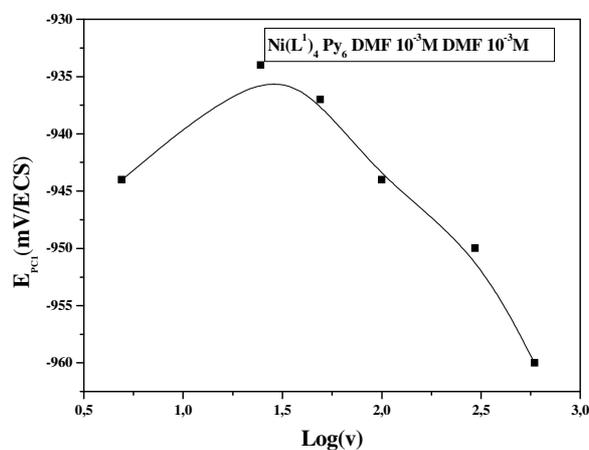


Figure (III.27): Evolution de $E_{pc2} = f(\log v)$ pour le complexe de Nickel (10^{-3}M) dans (DMF + TBAP) 0.1M à $C= 10^{-3}\text{M}$ sur CV.

Nous pouvons conclure que le complexe de nickel s'oxyde et se réduit en deux étapes selon des transferts de charge diffusionnels semi rapides.

III.4.2.3. Complexe de cobalt

La structure du complexe $\text{Co}(\text{L}^1)\text{Py}_3\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})$ proposée est présentée au schéma (III.4)

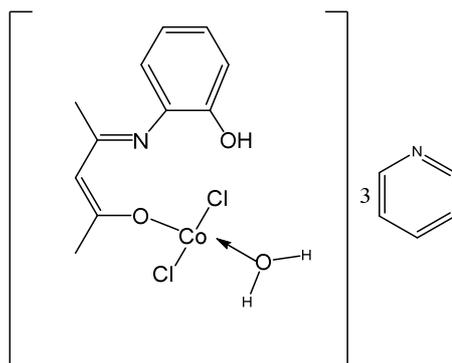


Schéma (III.4): Structure du complexe $\text{Co}(\text{L}^1)\text{Py}_3\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})$.

Le voltampérogramme cyclique du complexe $[\text{Co}(\text{L}^1)\text{Py}_3\text{Cl}_2]\text{H}_2\text{O}$, enregistré entre +1.8 et -1.8V/ECS présente deux pics cathodiques à -0.65 et -1.45 V/ECS (Figure (III.28)) attribués à la réduction du cobalt complexé $\text{Co}(\text{III})$ en $\text{Co}(\text{II})$ et du ligand dans le complexe respectivement [14-16]. Le balayage dans la zone anodique conduit à l'apparition de deux pics au voisinage de +0.73 et +1.22 V/ECS attribués à l'oxydation du $\text{Co}(\text{II})$ en $\text{Co}(\text{III})$ [16] et à l'oxydation du groupement OH.

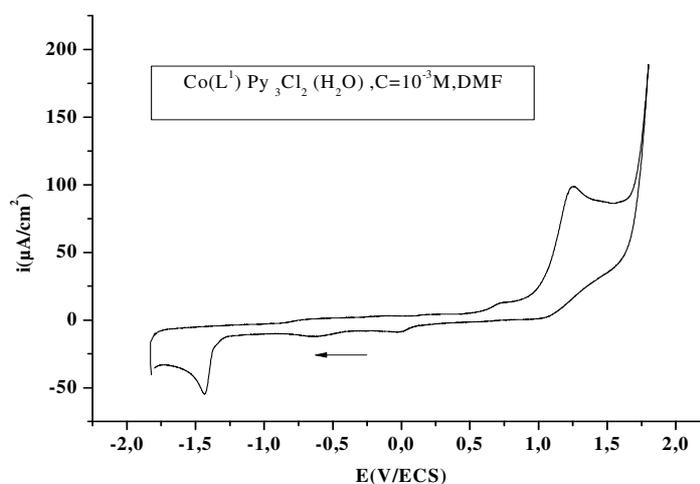


Figure (III.28): Voltampérogrammes cycliques du complexe de cobalt (10^{-3}M) dans (DMF + TBAP) 0.1M, ET = CV et $v = 100 \text{ mV/s}$.

En limitant le balayage entre -1000 et +1000 mV/ECS, on note la présence des premiers pics de réduction et d'oxydation du complexe (**Figure (III.29)**).

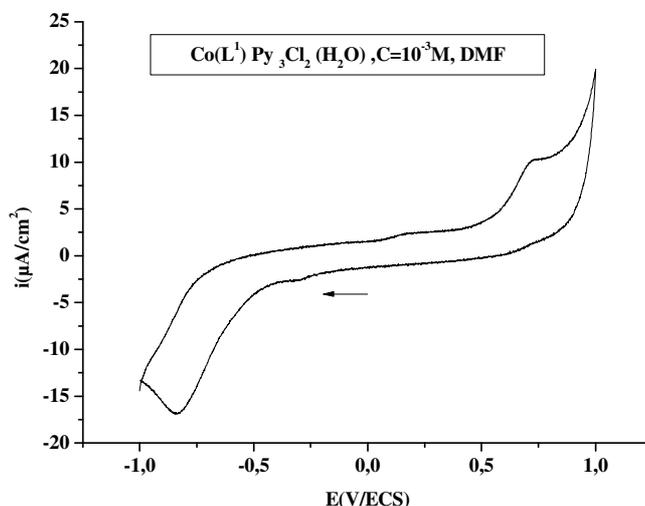


Figure (III.29): Voltampérogramme cyclique du complexe de cobalt (10^{-3} M) dans (DMF + TBAP) 0.1M, enregistré entre -1 et 1 V/ECS, ET = CV à 100 mV/s.

L'étude de la cinétique du processus cathodique du complexe dans le DMF est réalisée par variation des vitesses de balayage. Les caractéristiques électrochimiques obtenues sont résumées dans le **tableau (III.3)**. On déduit que :

- * Les potentiels sont fonction de la vitesse de balayage.
- * La variation du courant de pic en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage (**Figure (III.30)**) est une droite. Cela signifie que le processus de transfert de charge est diffusionnel.
- * La variation du potentiel du pic cathodique en fonction de $\log v$ (**Figure (III.31)**) étant une courbe implique que la réaction électrochimique est contrôlée par un phénomène diffusionnel semi rapide. L'évolution de i_{pa1}/i_{pc1} et ΔE_p avec v confirme que le processus est irréversible.

Tableau (III.3): Evolution des caractéristiques électrochimiques observées pour les pics de réduction de $\text{Co(L}^1\text{) Py}_3\text{Cl}_2\text{(H}_2\text{O)}$ dans (DMF + TBAP) 0.1M à $C= 10^{-3}$ M.

v (mV/s)	10	25	50	75	100	300	600
E_{pc1} (mV/ECS)	-890	-916	-942	-938	-847	-869	-887
i_{pc1} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	-1.3	-1.69	-2.91	-3.1	-5.23	-7.94	-13.95
E_{pa1} (mV/ECS)	-545	-614	-791	-758	-791	-745	-778
i_{pa1} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	0.18	0.34	1.02	1.08	1.2	2.36	3.28
i_{pa1}/i_{pc1}	0.13	0.20	0.35	0.34	0.22	0.29	0.23
ΔE_p	345	302	151	180	56	124	109

La réduction du complexe de cobalt est contrôlée par un phénomène diffusionnel semi rapide.

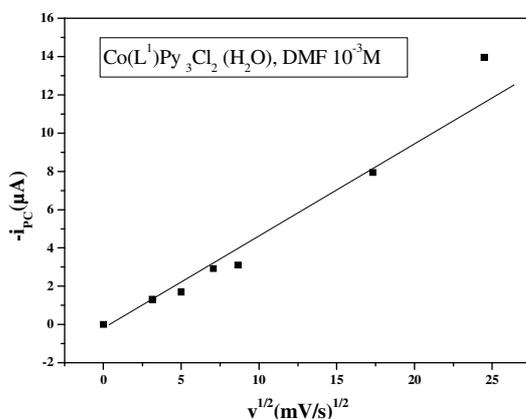


Figure (III.30): Evolution de $i_{pc} = f(v^{1/2})$ pour le complexe de cobalt (10^{-3} M) dans (DMF + TBAP) 0.1M

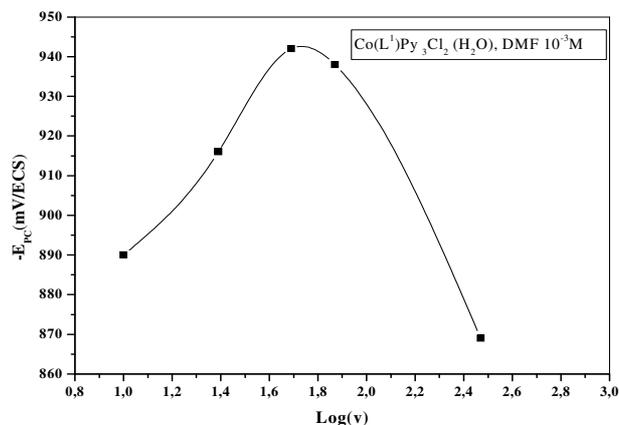
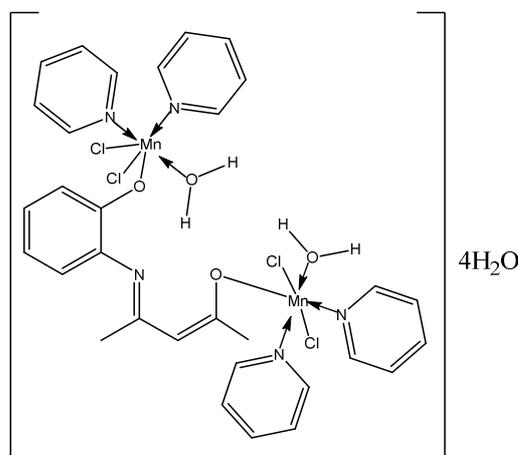


Figure (III.31): Evolution de $E_{pc} = f(\log v)$ pour le complexe de cobalt (10^{-3} M) dans (DMF + TBAP) 0.1M.

III.4.2.4. Complexe de manganèse

La structure du complexe binucléaire $[Mn_2(L^1)Py_4Cl_4(H_2O)_2](H_2O)_4$ est illustrée sur le schéma(III.5)



Schéma(III.5): Structure du complexe $Mn_2(L^1)Py_4Cl_4(H_2O)_6$

Selon un balayage de potentiel de -1800 à +1800mV/ECS, le complexe $Mn_2(L^1)Py_4Cl_4(H_2O)_6$ présente dans la région anodique un pic d'oxydation à +1.14V/ECS attribué à l'oxydation du ligand dans le complexe [17] et deux pics cathodiques situés à -0.2 et -0.650 V/ECS. Le second pic est du à la réduction du Mn(III) au Mn(II) [18, 19] (Figure (III.32)).

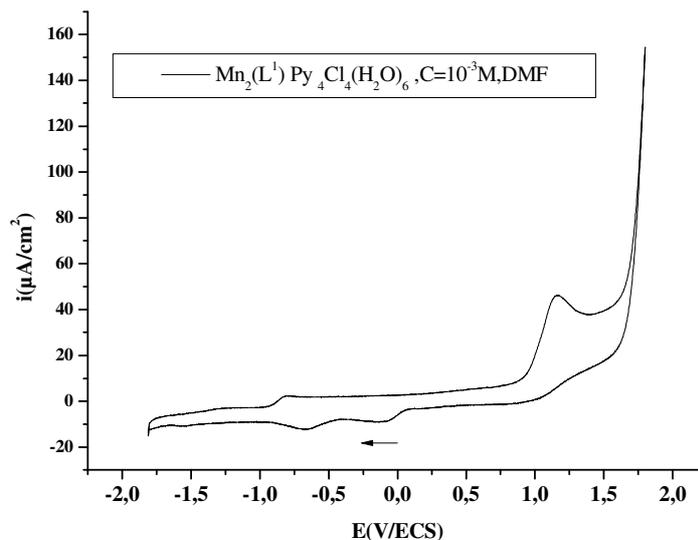


Figure (III.32): Voltampérogramme cyclique de $\text{Mn}_2(\text{L}^1) \text{Py}_4\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_6$ (10^{-3}M) dans $\text{DMF}+\text{TBAP}$ (0,1M), sur CV à $v = 100 \text{ mV/s}$

Afin de voir la cinétique du transfert de charge nous avons suivi l'évolution des potentiels et des courants cathodiques en fonction de la variation de la vitesse de balayage. Dans ce cas aussi on remarque, l'augmentation de l'intensité du courant du second pic i_{pc2} au fur à mesure que la vitesse de balayage augmente. Le système redox Mn(III)/Mn(II) est mieux défini lorsque les vitesses de balayage sont élevées (**figure (III.33)**).

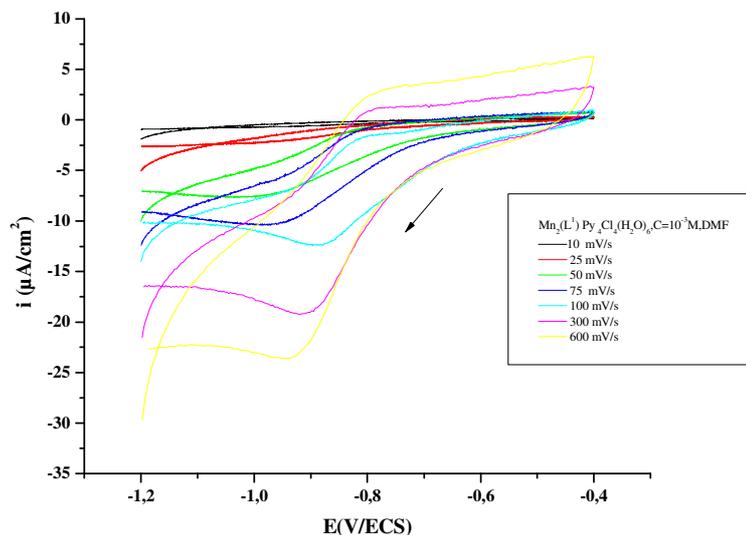


Figure (III.33): Voltampérogrammes cycliques de $\text{Mn}_2(\text{L}^1) \text{Py}_4\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_6$ (10^{-3}M) enregistrés dans une solution DMF contenant 0,1M TBAP sur CV.

Les caractéristiques électrochimiques obtenues ont permis de tracer les courbes d'analyse. La variation du courant du pic cathodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de

balayage et la variation du potentiel du pic en fonction ($\log v$) confirment que la réaction de réduction est régie par un contrôle diffusionnel semi rapide couplé à une étape chimique.

Conclusion

L'ensemble des résultats obtenus quant au comportement électrochimique du ligand HL¹ et ses complexes dans le milieu (DMF + TBAP) 0.1M permet de conclure que tous nos produits sont électroactifs sur électrode de carbone vitreux. On note que le complexe de Mn dérivé du ligand HL¹ se comporte différemment que ses homologues de cuivre, de nickel et de cobalt. Le signal de réduction de l'imine présent dans le voltammogramme de ces derniers est absent. Tous les complexes à l'exception du manganèse s'oxydent et se réduisent en deux étapes dont l'une est celle observée dans le ligand. Les potentiels de réduction et d'oxydation de la première étape suivent les séquences suivantes :

$$E_{pc1}^{Ni} < E_{pc1}^{Cu} < E_{pc1}^{Co} \leq E_{pc1}^{Mn}$$

$$E_{pa1}^{Cu} < E_{pa1}^{Co} < E_{pa1}^{Ni}$$

III. 5. Etude électrochimique du ligand HL² et de ses complexes métalliques en milieu organique

III.5.1. Comportement électrochimique du composé 1-[(4-Hydroxyanilino) methylidene]-naphthalen-2(1H)-one (HL²)

Le schéma (III.6) représente la structure chimique du ligand HL².

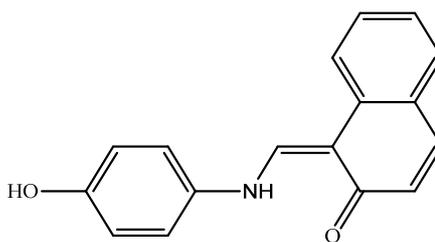


Schéma (III.6): Structure du ligand HL²

Le voltammogramme du ligand HL² (Figure (III.34)) enregistré dans le domaine de potentiel allant de -2,2 V/ECS à 1,6 V/ECS, montre trois pics anodiques situés à $E_{pa1} = 0,50$, $E_{pa2} = 0,75$ et $E_{pa3} = 1,07$ V/ECS. Le premier est assigné probablement à la quinone générée à partir de l'équilibre tautomère (Ketoamine-Enamine) [8, 20]. Les deux autres, sont respectivement attribuées à l'oxydation du groupe amine et OH phénolique [6, 17]. En

réduction une vague cathodique a été observée à $-1,65\text{V/ECS}$ assignable au groupe azométhine [7]. L'espèce formée à ce potentiel est réoxydée vers $E_{pa} = -1.7 \text{ V/ECS}$.

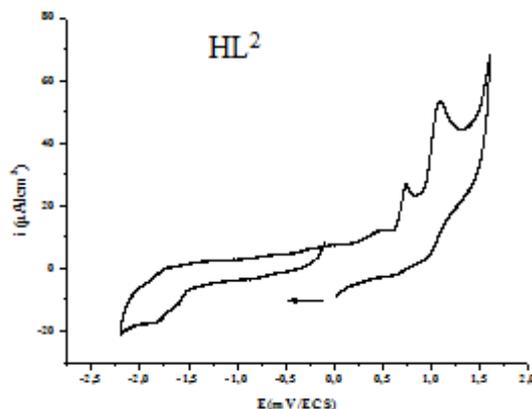


Figure (III.34): Voltampérogramme cyclique du ligand (10^{-3}M) enregistré dans (DMF + TBAP) 0.1M sur CV, à $v = 100\text{mV/s}$.

L'étude électrochimique du ligand en milieu DMF a été effectuée sur une plage allant de $+0$ à $+900\text{mV/ECS}$ et $-1,2$ à $-2,2 \text{ V/ECS}$ afin de voir la cinétique des processus d'oxydation et de réduction respectivement. On a constaté l'augmentation de l'intensité des courants des pics d'oxydation et de réduction et le déplacement anodique et cathodique des potentiels correspondants à l'oxydation et à la réduction du ligand HL^2 . La limitation du domaine de balayage entre 900mV/ECS et 1500mV/ECS montre la même évolution avec la vitesse de balayage concernant le pic d'oxydation à 1070 mV/ECS . Les caractéristiques électrochimiques obtenues sont résumées dans le **tableau (III.4)**.

Tableau (III.4) : Evolution des caractéristiques électrochimiques observées pour les pics d'oxydoréduction de HL^2 dans (DMF + TBAP) 0.1M à $C = 10^{-3}\text{M}$ sur CV.

$v \text{ (mV/s)}$	5	10	25	50	75	100	300	600
$E_{pa1} \text{ (mV/ECS)}$	743	723	731	730	741	746	765	780
$i_{pa1} \text{ (}\mu\text{A/cm}^2\text{)}$	1.72	2.35	4.16	6.13	8.99	9.71	12.79	15.26
$E_{pa2} \text{ (mV/ECS)}$	1.16	1.17	1.19	1.16	1.17	1.17	1.20	1.21
$i_{pa2} \text{ (}\mu\text{A/cm}^2\text{)}$	4	5.80	6.74	7.75	13.63	15.63	17	22.61
$E_{pc} \text{ (V/ECS)}$			-1.90	-1.89	-1.86	-1.87	-1.88	-1.89
$i_{pc} \text{ (}\mu\text{A/cm}^2\text{)}$			-0.97	-1.58	-2.6	-2.78	-3.00	-3.88
$E_{pa} \text{ (V/ECS)}$			-1.82	-1.83	-1.80	-1.83	-1.79	-1.79
$i_{pa} \text{ (}\mu\text{A/cm}^2\text{)}$			0.52	0.55	0.8	0.88	2.17	2.04
i_{pa}/i_{pc}			0.53	0.34	0.30	0.47	0.9	0.52
$\Delta E_p \text{ (V/ECS)}$			0.08	0.06	0.06	0.04	0.09	0.1

On constate un déplacement anodique du potentiel d'oxydation des groupements NH et OH et cathodique de celui de l'imine et un accroissement des courants des pics en fonction de la vitesse de balayage des potentiels. Les courbes d'analyse des données expérimentales montrent que la variation des courants des pics en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage (Figures III.35- III.37) et la variation des potentiels des pics en fonction ($\log v$) (Figures III.38- III.40) confirment que l'oxydation et la réduction de HL^2 sont régies par un contrôle diffusionnel semi rapide couplé à une étape chimique. L'évolution de $i_p = f(v^{1/2})$ et celle de $E_p = f(\log v)$ sont des courbes concaves dans les deux cas.

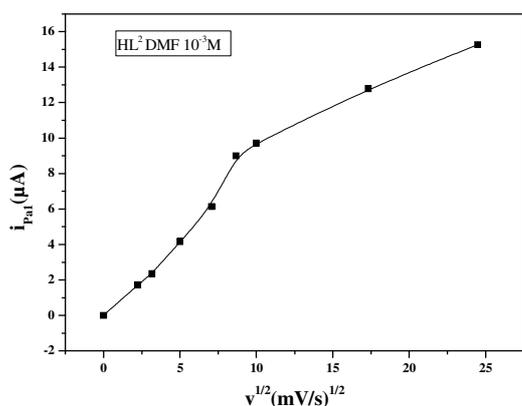


Figure III.35): Evolution de $i_{pa1} = f(v^{1/2})$ pour l'oxydation de HL^2 ($10^{-3}M$) dans (DMF + TBAP) 0.1M sur CV.

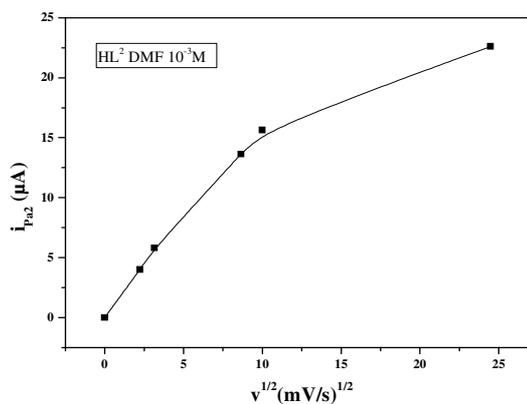


Figure III.36): Evolution de $i_{pa2} = f(v^{1/2})$ pour l'oxydation de HL^2 ($10^{-3}M$) dans (DMF + TBAP) 0.1M sur CV.

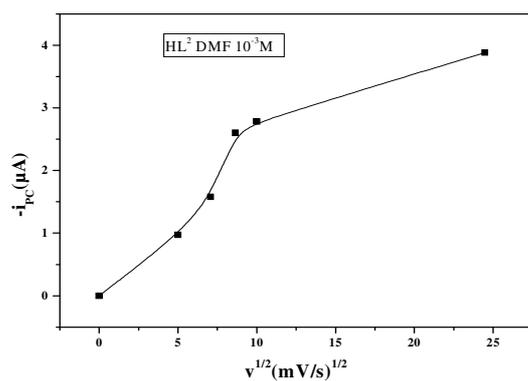


Figure III.37): Evolution de $i_{pc} = f(v^{1/2})$ pour la réduction de HL^2 ($10^{-3}M$) dans (DMF + TBAP) 0.1M sur CV.

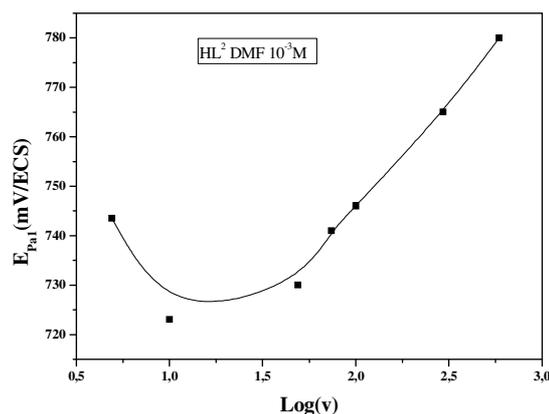


Figure III.38): Evolution de $E_{pa1} = f(\log v)$ pour HL^2 ($10^{-3}M$)(DMF + TBAP) 0.1M sur CV

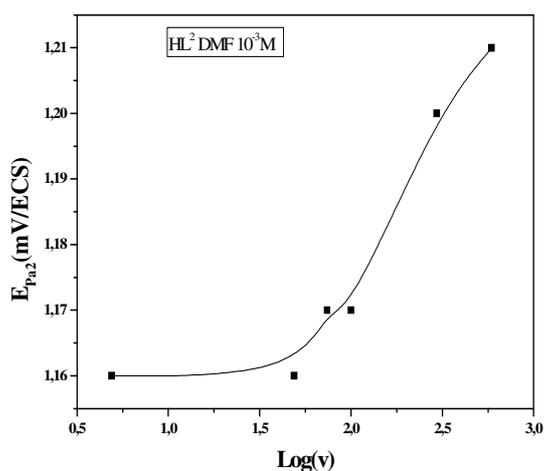


Figure (III.39): Evolution de $E_{pa2} = f(\log v)$ pour HL^2 ($10^{-3}M$) (DMF + TBAP) 0.1M sur CV.

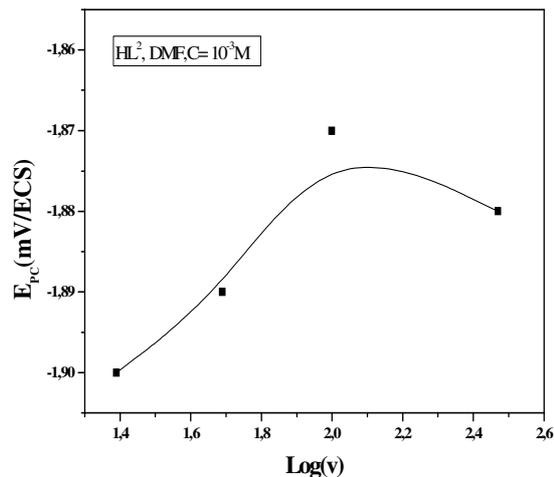


Figure (III.40): Evolution de $E_{pc} = f(\log v)$ pour HL^2 ($10^{-3}M$) (DMF + TBAP) 0.1M sur CV.

Comme son homologue HL^1 le composé HL^2 s'oxyde en deux étapes semi rapides selon un transfert de charge diffusionnel couplé à une complication cinétique (une étape chimique). En réduction il présente une seule étape diffusionnelle conduisant probablement à la formation d'une amine.

III.5.2. Comportement électrochimique des complexes du ligand HL^2

III.5.2.1. Complexe du cuivre

La structure proposée quant au complexe de cuivre obtenu lors de la réaction du ligand HL^2 avec le sel de cuivre ($CuCl_2(H_2O)_4$) en présence de pyridine est schématisée ci-dessous (Schéma (III.7)). Le complexe est formé uniquement avec la pyridine: le ligand n'est pas coordonné.

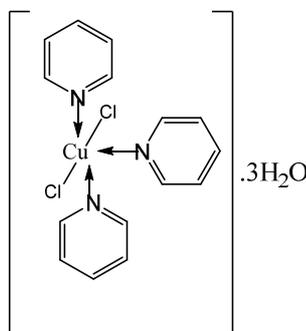


Schéma (III.7): Structure du complexe $[CuPy_3Cl_2](H_2O)_3$

Le tracé de la courbe de polarisation par voltampérométrie cyclique pour ce complexe dans l'intervalle de potentiel allant de -1.8 à $+1.8$ V/ECS, (**Figure (III.41)**) permet d'observer deux vagues d'oxydation à $E_{pa1}=0,52$ et $E_{pa2}=1,39$ V/ECS attribuées respectivement à l'oxydation du Cu(II) en Cu(III) [21] et du ligand. En ce qui concerne la réduction, on remarque la présence d'un seul pic cathodique à $E_{pc1}= -0.89$ V/ECS correspondant au couple redox Cu(II)/Cu(I) [22, 23]. On note l'absence totale des pics d'oxydoreduction du ligand HL²⁻. Ceci confirme que cette entité chimique n'est pas coordonné au cuivre.

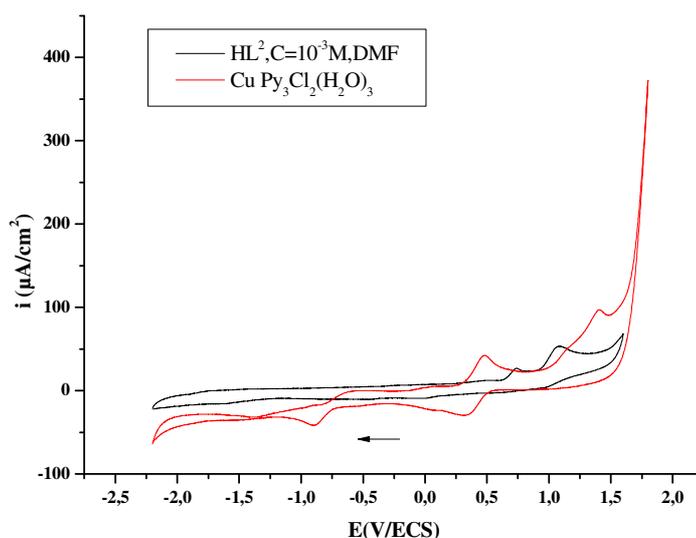


Figure (III.41): Voltampérogrammes cycliques du complexe de cuivre (10^{-3} M) et du ligand dans DMF-TBAP (0.1 M), enregistré entre -2.2 et 1.8 V/ECS sur CV à 100 mV/s.

L'étude de l'effet de la vitesse de balayage sur le couple redox Cu(III)/Cu(II) montre une augmentation progressive de l'intensité des courants de pic, un léger déplacement du potentiel de pic vers des valeurs plus positives et une évolution de l'écart des potentiels des pics anodique et cathodique (ΔE_p) avec v (**Tableau (III.5)**). Aussi le rapport des courants (i_{pa}/i_{pc}) étant inférieur à l'unité indique que ce transfert de charge est quasi réversible.

Tableau (III.5): Evolution des caractéristiques électrochimiques observées pour les pics d'oxydation du complexe de cuivre dans (DMF +0.1M TBAP) à $C= 10^{-3}$ M sur CV.

v (mV/s)	5	10	25	50	75	100	300	600
E_{pa} (mV/ECS)	472	479	475	486	486	500	512	524
i_{pa} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	4.90	5.36	10.58	13.75	17.78	20.59	27.09	28.41
E_{pc} (mV/ECS)	385	371	376	365	360	354	335	320
i_{pc} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	-4.44	-5.08	-10.20	-13.49	-15.21	-16.52	-18.5	-19.98
i_{pc}/i_{pa}	0.90	0.94	0.96	0.98	0.85	0.80	0.68	0.70
ΔE_p	87	108	99	126	126	139	157	204

On note que:

- L'évolution de $i_{pa} = f(v^{1/2})$ est une courbe de concavité tournée vers l'axe des vitesses confirmant ainsi que le processus de transfert de charge est couplé à une complication chimique (**Figure (III.42)**).
- Le tracé de l'évolution $E_{pa} = f(\log v)$ est une courbe. Ceci indique que le transfert de charge est semi rapide (**Figure (III.43)**).

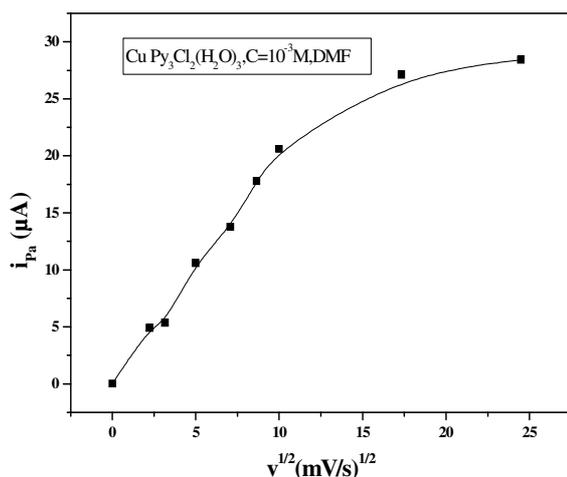
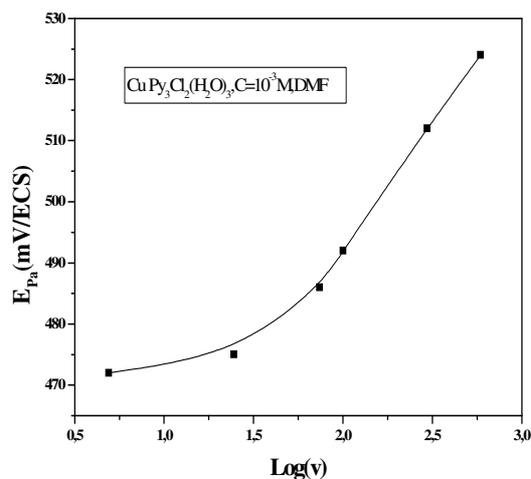


Figure (III.42): Evolution de $i_{pa} = f(v^{1/2})$ pour le complexe de cuivre (10^{-3}M) dans (DMF + TBAP) 0.1M sur CV.



Figure(III.43): Evolution de $E_{pa} = f(\log v)$ pour le complexe de cuivre (10^{-3}M) dans (DMF + TBAP) 0.1 M sur CV.

L'effet de la vitesse de balayage des potentiels sur l'allure du voltampérogramme enregistré entre -200 et -1200 mV/ECS montre une augmentation de l'intensité du pic cathodique et un déplacement vers des valeurs plus négatives du potentiel de réduction en fonction de l'élévation de la vitesse de balayage (**Tableau (III.6)**). On remarque aussi que ce pic est irréversible. La réaction de réduction est contrôlée par un phénomène diffusionnel lent couplé à une réaction chimique (**Figure (III.44) et Figure (III.45)**).

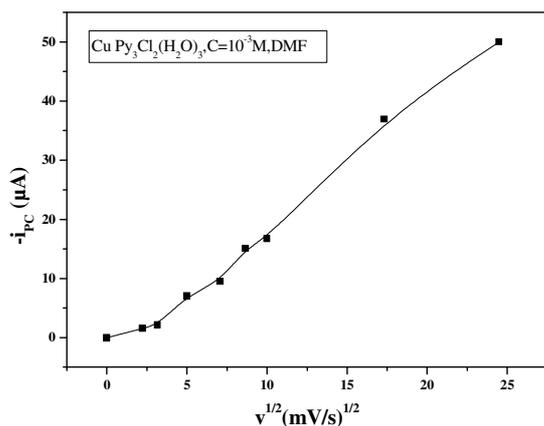


Figure (III.44): Evolution de $i_{pc} = f(v^{1/2})$ pour le complexe de cuivre (10^{-3}M) dans (DMF + TBAP) 0.1 M sur CV.

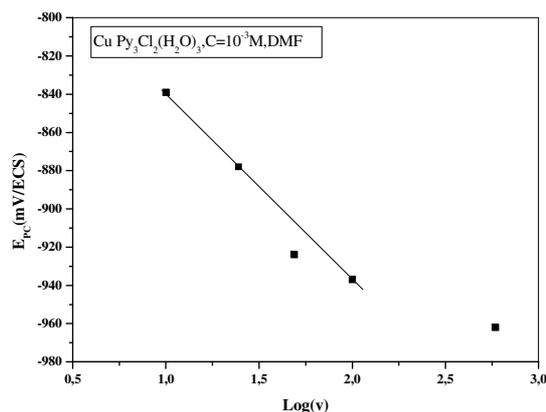


Figure (III.45): Evolution de $E_{pc} = f(\text{log}v)$ pour le complexe de cuivre (10^{-3}M) (DMF + TBAP) 0.1M sur CV.

III.5.2.2. Complexe du nickel

Le complexe étudié est présenté au schéma (III.8).

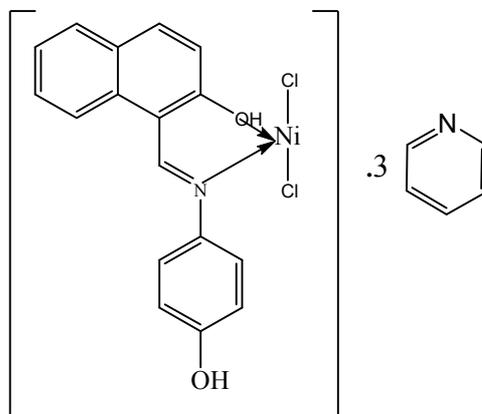


Schéma (III.8): Structure du complexe $[\text{NiHL}^2\text{Cl}_2].\text{Py}_3$

Le voltammogramme du complexe de Ni(II), enregistré entre -2000 et $+2000$ mV/ECS (**Figure (III.46)**) présente un seul pic en oxydation à $E_{pa1}=1.28\text{V/ECS}$ attribué à l'oxydation du ligand. L'absence du pic d'oxydation de Ni(II) concorde avec la littérature [24]. En réduction, on remarque deux vagues cathodiques irréversibles à $E_{pc1}= - 0,70$ et à

$E_{pc2} = -1,67$ V/ECS, qui sont attribuées à la réduction du Ni(II)/Ni(I) [24] et la réduction de la fonction imine respectivement.

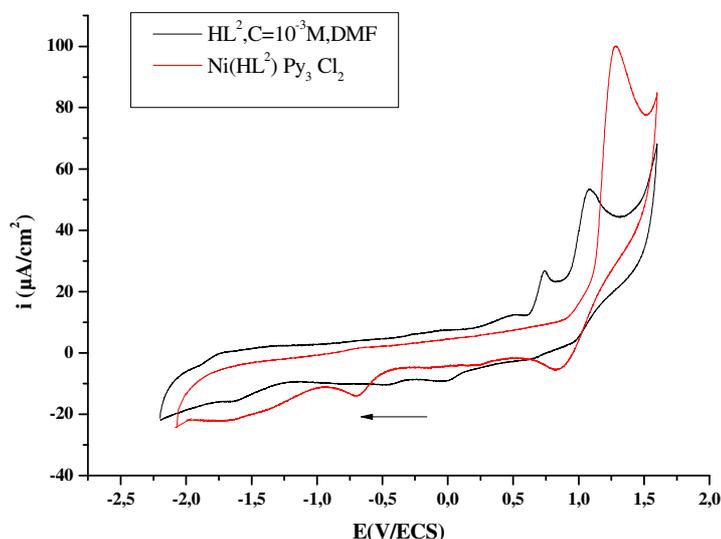


Figure (III.46): Voltampérogrammes cycliques du complexe de nickel et du ligand (10^{-3} M) dans (DMF-TBAP) 0.1 M, sur CV à 100 mV/s

L'enregistrement des courbes à différentes vitesses de balayage entre -200 et -900 mV/ECS présente une augmentation de l'intensité des pics cathodiques au fur et à mesure que la vitesse de balayage augmente (**Tableau (III.6)**).

- La variation du courant du premier pic cathodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage (**Figure (III.47)**) est une courbe déviée vers l'axe des vitesses de balayage. Ce qui est conforme avec un transfert de charge couplé à une complication cinétique. La variation du potentiel du pic cathodique en fonction de $\log v$ (**Figure (III.48)**) est une courbe montrant que le processus électrochimique est semi rapide.

- Ces résultats confirment que la réaction de réduction du complexe du nickel est régie par un contrôle diffusionnel semi rapide couplé à une étape chimique.

Tableau (III.6) : Evolution des caractéristiques électrochimiques observées pour le premier pic de réduction du complexe de nickel dans (DMF+TBAP) 0.1 M à $C = 10^{-3}$ M sur CV

v (mV/s)	25	50	75	100	300	600
E_{pc1} (mV/ECS)	-597	-591	-603	-616	-632	-650
i_{pc1} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	-0.81	-1.10	-1.2	-1.33	-1.42	-1.95

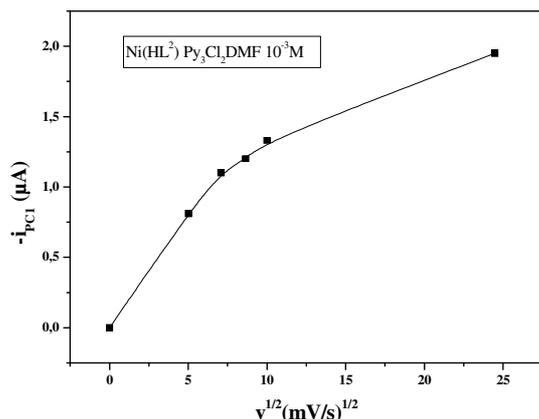


Figure (III.47): Evolution de $i_{pc1} = f(v^{1/2})$ pour le complexe de nickel ($10^{-3}M$) dans (DMF +TBAP) 0.1M sur CV.

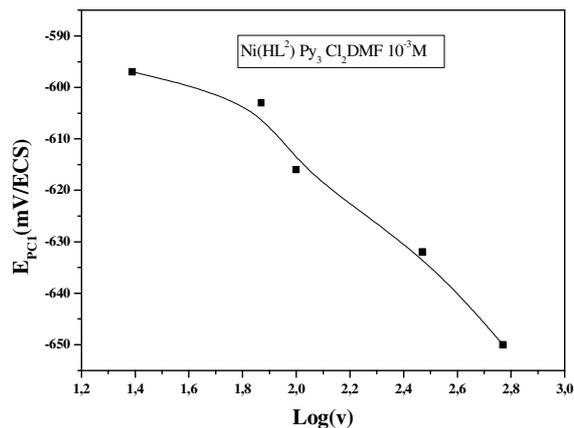


Figure (III.48): Evolution de $E_{pc1} = f(\log v)$ pour le complexe de Nickel ($10^{-3}M$) (DMF +TBAP) 0.1M sur CV.

III.5.2.3. Complexe de Cobalt

Sur le schéma (III.9) est présentée la structure chimique du complexe $Co_2(L^2) Py_3 Cl_4$.

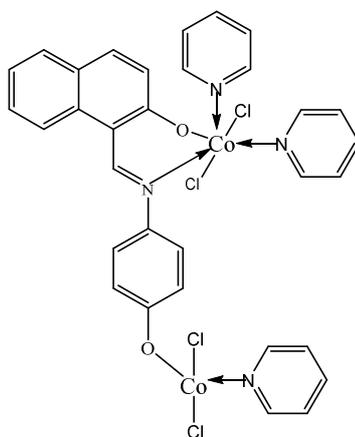


Schéma (III.9): Structure du complexe $Co_2(L^2) Py_3 Cl_4$

Le voltampérogramme cyclique du complexe de cobalt, enregistré entre 2.2 et $-1.8V/ECS$ présente trois pics cathodiques à -0.64 et $-1.20V/ECS$ attribués à la réduction des ions du cobalt complexé $Co(III)$ en $Co(II)$ et $Co(II)$ en $Co(I)$ [25-27] et un pic à $-1.56 V/ECS$ attribués à la réduction de l'azométhine du ligand. Le balayage dans la zone anodique (Figure III.49)) montre deux pics au voisinage de $+0.800$ et $+1.34V/ECS$ attribués à l'oxydation du $Co(III)$ en $Co(IV)$ [28] et à l'oxydation du ligand respectivement. En balayage successifs dans les mêmes conditions, un pic vers $-0.15V/ECS$ apparaît (Figure III. 50)).

C'est la réoxydation du cobalt(II). Ceci traduit et confirme l'attribution du second pic de réduction de ce complexe à savoir la réduction du Co(II) en Co(III).

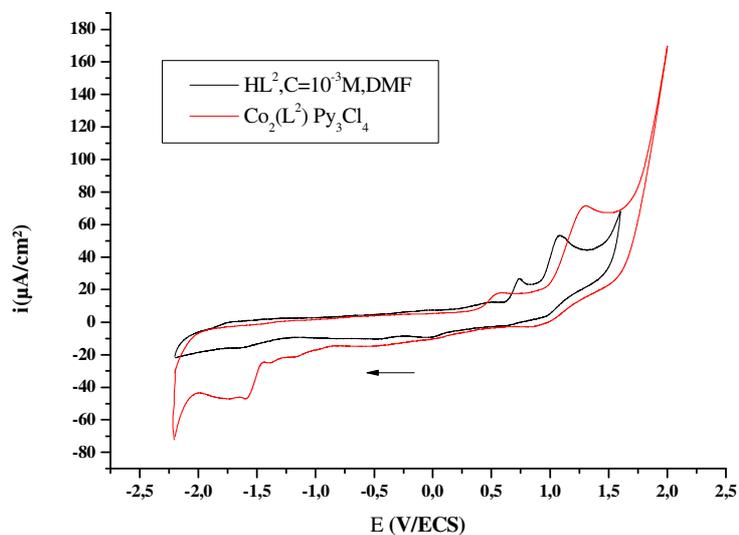


Figure (III.49): Voltampérogrammes cycliques du complexe de cobalt et du ligand HL^2 ($10^{-3}M$) dans (DMF+TBAP) 0.1 M, enregistré entre -2 et $+2$ V/ECS sur CV à 100 mV/s.

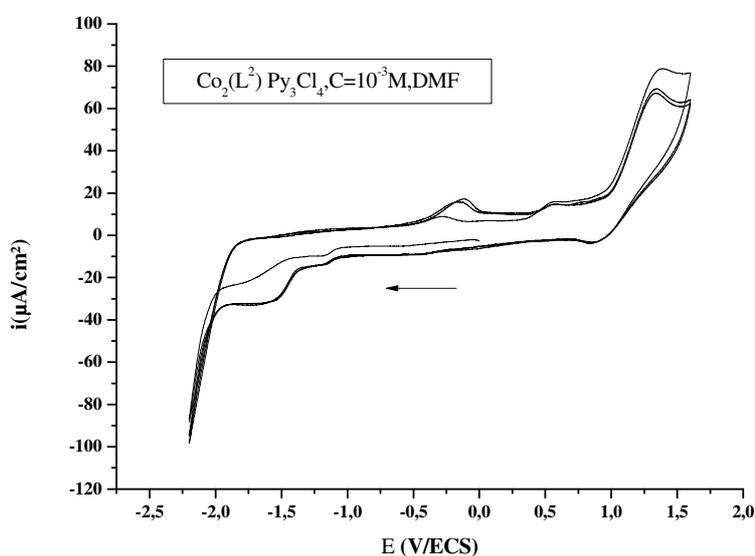


Figure (III.50): Voltampérogrammes cycliques (balayage successifs) du complexe de cobalt ($10^{-3}M$) dans (DMF+TBAP) 0.1 M, enregistré entre -2 et $+2$ V/ECS sur CV à 100 mV/s

L'enregistrement des voltammogrammes cycliques à différentes vitesses de balayage montre l'augmentation de l'intensité du pic anodique relatif à l'oxydation du cobalt. Les tracés des courbes $i_{pa} = f(v^{1/2})$ étant une courbe de concavité tournée vers l'axe des vitesses et $E_{pa} = f(\log v)$ montrant une variation linéaire (**Figures (III.51, III.52)**) impliquent que le processus d'oxydation du cobalt à l'électrode est un transfert de charge lent couplé à une complication cinétique.

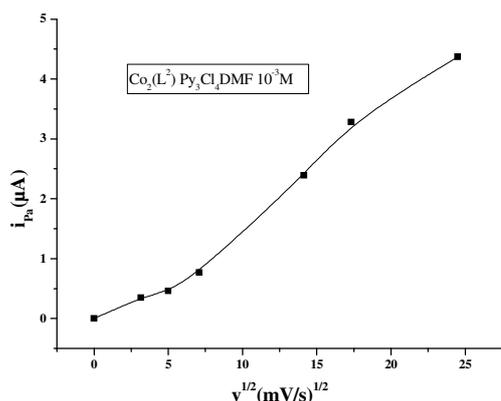


Figure (III. 51): Evolution de $i_{pa} = f(v^{1/2})$ pour le complexe de cobalt ($10^{-3}M$) dans (DMF + TBAP) 0.1M sur CV.

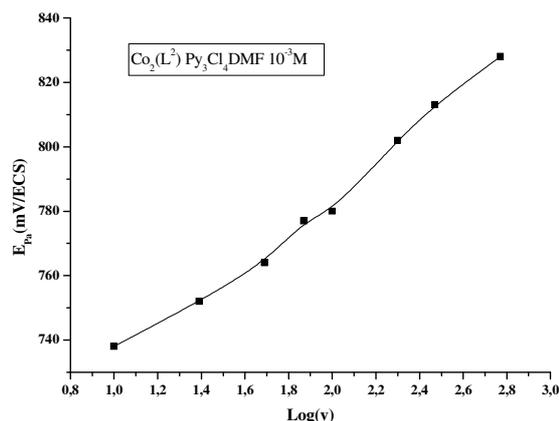


Figure (III. 52): Evolution de $E_{pa} = f(\log v)$ pour le complexe de cobalt ($10^{-3}M$) dans (DMF + TBAP) 0.1M sur CV.

Les caractéristiques électrochimiques obtenues après limitation des potentiels aux pics de réduction du cobalt (**Figure (III. 53)**) sont présentées aux (**Tableaux (III.7)**).

Tableaux (III.7): Evolution des caractéristiques électrochimiques observées pour les pics de réduction du complexe de cobalt dans (DMF + TBAP) 0.1M à $C = 10^{-3}M$ sur CV

v (mV/s)	10	50	75	100	200	600
E_{pc1} (mV/ECS)	-543	-572	-592	-640	-634	-678
i_{pc1} ($\mu A/cm^2$)	-0.76	-1.21	-1.06	-2.42	-2.13	-3.58
E_{pa1} (mV/ECS)	-364	-347	-357	-350	-364	-
i_{pa1} ($\mu A/cm^2$)	0.42	0.90	0.41	0.66	0.48	-
i_{pa1}/i_{pc1}	0.55	0.74	0.38	0.27	0.22	-
ΔE_p	179	225	235	290	270	-
E_{pc2} (mV/ECS)	-1.12	-1.16	-1.18	-1.20	-1.24	-1.25
i_{pc2} ($\mu A/cm^2$)	-0.42	-1.40	-1.16	-1.48	-1.73	-3.02

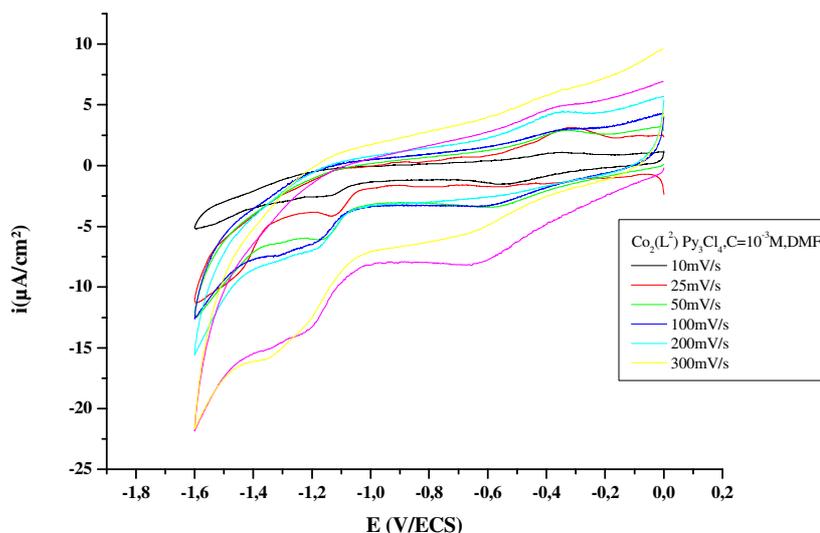


Figure (III. 53): Evolution des voltampérogrammes cycliques du complexe de cobalt (10^3M) dans (DMF +TBAP) 0,1M, enregistré entre 0 et -1600 mV/ECS sur CV.

On constate que les potentiels des pics de réduction se déplacent cathodiquement et le courant i_{pc1} augmente avec l'augmentation de la vitesse de balayage (**Tableaux (III.7)**). La différence des valeurs des potentiels des pics anodique et cathodique du premier pic du complexe ($\Delta E_p > 120\text{ mV/ECS}$) varie avec l'accroissement de la vitesse de balayage. Le rapport des courants cathodiques et anodiques (i_{pa}/i_{pc}) inférieur à l'unité diminuent au fur et à mesure que v croit. La variation du courant des pics cathodiques en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage (**Figures (III.54, III.55)**) et la variation du potentiel du pic en fonction ($\log v$) (**Figures (III.56, III.57)**) confirment que les réactions de réduction sont régies par un contrôle diffusionnel semi rapide.

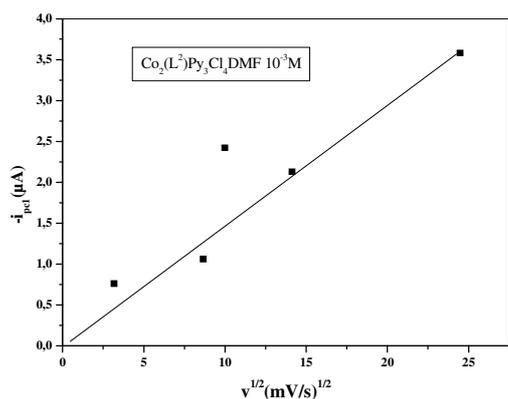


Figure (III.54): Evolution de $i_{pc1} = f(v^{1/2})$ pour le complexe de cobalt (10^{-3}M) dans (DMF + TBAP) 0.1M à $C = 10^{-3}\text{M}$ sur CV.

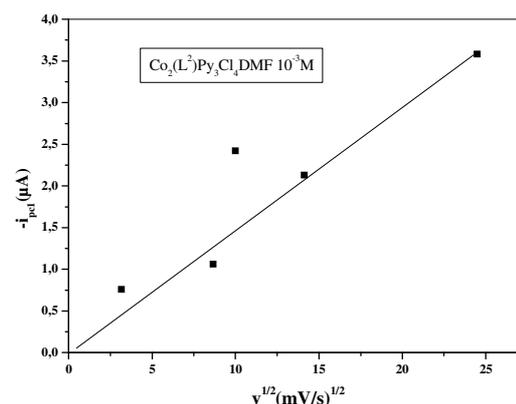


Figure (III.55): Evolution de $i_{pc2} = f(v^{1/2})$ pour le complexe de cobalt (10^{-3}M) dans (DMF + TBAP) 0.1M à $C = 10^{-3}\text{M}$ sur CV .

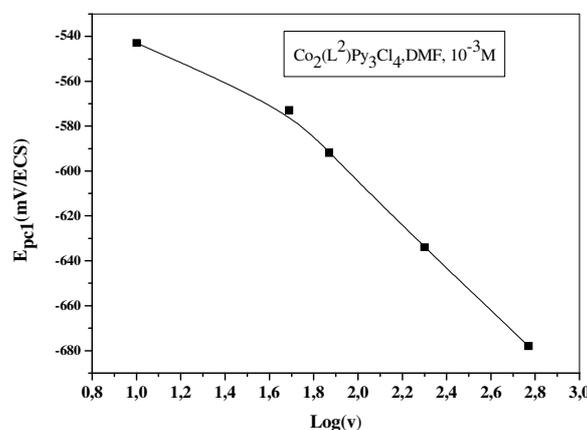


Figure (III.56): Evolution de $E_{pc1} = f(\text{log}v)$ pour le complexe de cobalt (10^{-3}M) dans (DMF + 0.1M TBAP) à $C = 10^{-3}\text{M}$ sur CV.

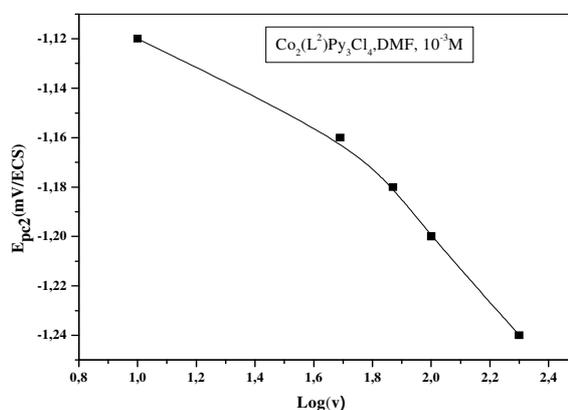


Figure (III.57): Evolution de $E_{pc2} = f(\text{log}v)$ pour le complexe de cobalt (10^{-3}M) dans (DMF + 0.1M TBAP) à $C = 10^{-3}\text{M}$ sur CV.

Le complexe du cobalt s'oxyde en une seule étape lente selon un transfert de charge diffusionnel et se réduit en deux étapes selon des transferts de charge diffusionnel semi rapides.

III.5.2.4. Complexe de Manganèse

A l'exception de tous les autres complexes de HL^2 , le complexe de manganèse dans ce cas se lie à deux ligands comme c'est montré sur le schéma (III.10).

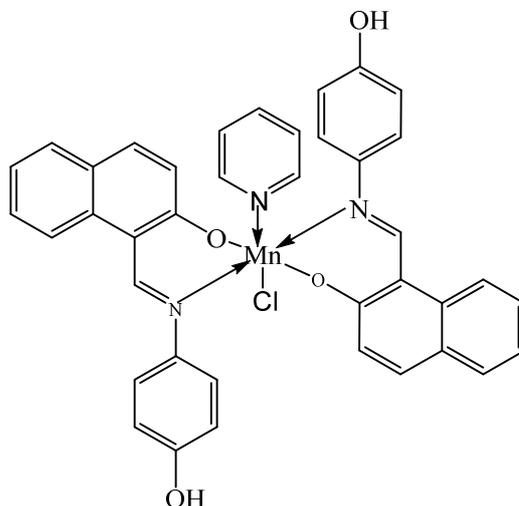


Schéma (III.10): Structure du complexe $Mn(L^2)_2PyCl$

Sur le voltamogramme cyclique du complexe de Mn(III) un pic d'oxydation intense se situe à $E_{pa1} = 1.21 V/ECS$ (**Figure (III.58)**). On observe une disparition des deux premiers pics observés dans le cas du ligand libre ($E_{pa1} = 0,50$, $E_{pa2} = 0,75 V/ECS$). Cela confirme que les ions métalliques Mn(III) ont été coordonnés aux groupes phénolique et azométhine. En limitant le domaine de potentiel exploré de $-1,6$ à $1 V/ECS$, deux vagues anodiques ont été clairement observées à $E_{pa1} = -0,50$ et $E_{pa2} = 0,60 V/ECS$ comme le montre la **figure (III.59)**. En ce qui concerne le côté cathodique, deux pics de réduction ont également été observés à $E_{pc1} = -0,62$ et $E_{pc2} = -1,45 V/ECS$. Ces pics correspondent à la réduction des espèces Mn(III) en Mn(II) du complexe et de son groupement azométhine, respectivement [18, 29]. Quant au pic anodique, observé à $E_{pa1} = 0,60 V/ECS$, il peut probablement être dû à l'état d'oxydation plus élevé de Mn(III) à Mn(IV) [19]. Le potentiel de l'oxydation de l'hydroxyle phénolique semble être plus positif que sa valeur initialement observée pour le ligand. Ce fait peut être lié à la stabilité relative entre le ligand et son complexe.

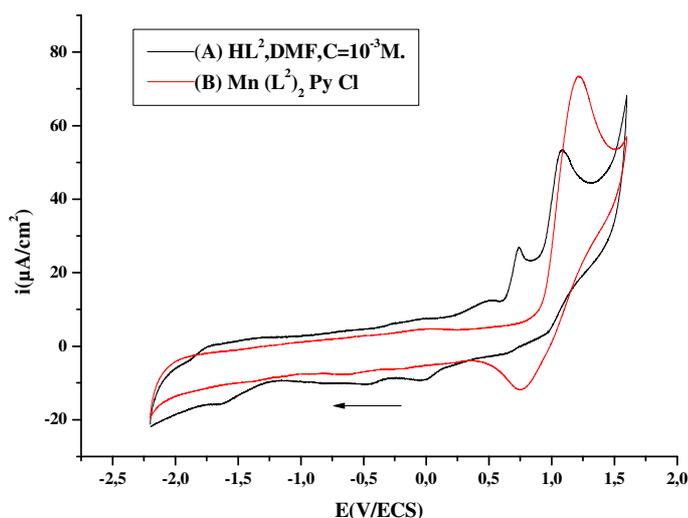


Figure (III.58): Voltampérogrammes cycliques du complexe de manganèse et de HL^2 ($10^{-3}M$) dans (DMF +TBAP) 0,1M, sur CV à 100 mV/s.

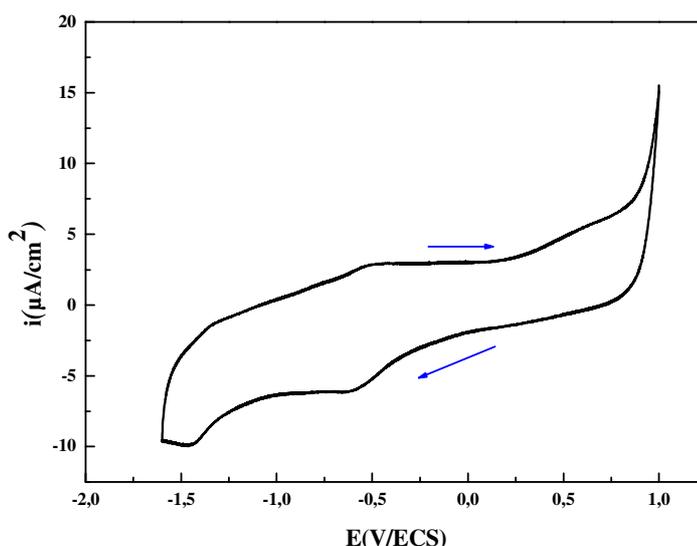


Figure (III.59): Voltampérogrammes cycliques du complexe de manganèse ($10^{-3}M$) dans (DMF +TBAP) 0,1M, sur CV à 100 mV/s.

Nous avons suivi l'évolution des potentiels et des courants cathodiques en fonction de la variation de la vitesse de balayage dans la gamme des potentiels (-900 -300 mV/ECS). Le courant cathodique (i_{pc1}) augmente et la différence des valeurs des potentiels des pics anodique et cathodique du couple redox Mn(III)/Mn(II) du complexe (ΔE_p) égal à 120mV/ECS aux faibles vitesses augmente avec l'accroissement de la vitesse de balayage. Le rapport des courants cathodiques et anodiques (i_{pa}/i_{pc}) inférieur à l'unité augmente

progressivement pour atteindre l'unité à des vitesses de balayage élevées. Les données électrochimiques obtenues sont cohérentes avec un processus de transfert de charge monoélectronique quasi-réversible, pour le premier système à $E_{pc1} = -0,62$ V/ECS. Le second, observé à $E_{pc2} = -1,45$ V/ECS, est plutôt irréversible. La courbe d'analyse du potentiel du pic cathodique par rapport au log de la vitesse de balayage montre une variation non linéaire (**Figure (III.61)**). Cependant, le courant augmente linéairement avec l'augmentation de la racine carrée de la vitesse de balayage (**Figure (III.60)**). Ce comportement électrochimique corrobore avec un système quasi-réversible contrôlé par diffusion [30].

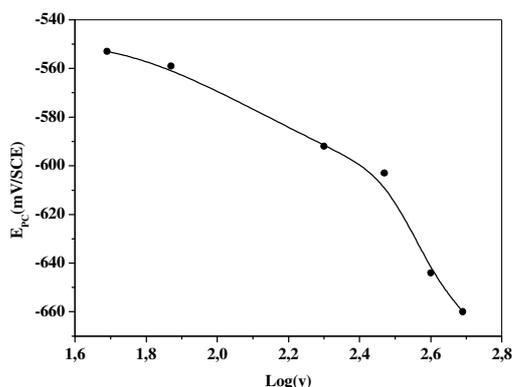


Figure (III.60): Evolution de $E_{pc} = f(\log v)$ pour le complexe de manganèse (10^{-3} M) (DMF +TBAP) 0.1M sur CV.

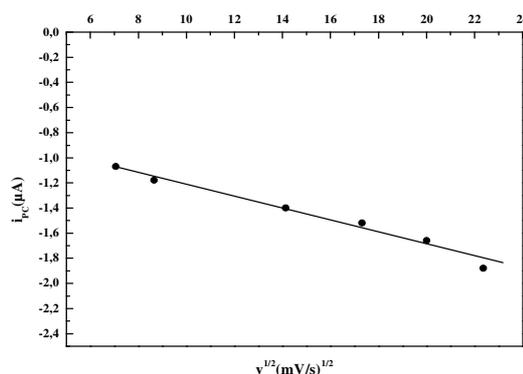


Figure (III.61): Evolution de $i_{pc} = f(v^{1/2})$ pour le complexe de manganèse (10^{-3} M) dans (DMF +TBAP) 0.1M sur CV.

Conclusion

Au vu de l'ensemble des résultats de l'étude du comportement électrochimique des ligands bases de Schiff HL^1 et HL^2 et leurs complexes du Cu(II), Ni(II), Co(III) et Mn(III) synthétisés, nous pouvons déduire les conclusions suivantes:

* Les deux ligands et tous leurs complexes sont électroactifs sur carbone vitreux et dans le milieu d'étude (DMF+TBAP) 0.1M.

* Le comportement électrochimique de HL^1 et HL^2 est semblable. Ils s'oxydent en deux étapes selon des processus à l'électrode semi rapides et couplés à une réaction chimique et se réduisent en une seule étape relative au groupement azométhine selon un processus lent diffusionnel pour HL^1 et semi rapide associé à une étape chimique pour HL^2 . La dernière étape d'oxydation concerne la fonction OH du groupement phénolique. Le ligand HL^1 s'oxyde à un potentiel plus positif que celui de HL^2 . La réduction de HL^2 est plus facile que celle de HL^1 . Cela est dû à la présence du groupement naphthol dans la structure de HL^2 qui augmente la

densité électronique sur l'azote iminique comparé à l'acétylacétone. Aussi on peut expliquer ce comportement par le fait que la position para de la fonction OH de l'aminophenol influence moins que lorsqu'elle est en position ortho.

* Tous les complexes du ligand HL¹ à l'exception du complexe de manganèse s'oxydent et se réduisent en deux étapes dont l'une est celle observée dans le ligand. Les potentiels de réduction et d'oxydation de la première étape suivent les séquences suivantes :

$$E_{pc1}^{Ni} < E_{pc1}^{Cu} < E_{pc1}^{Co} \leq E_{pc1}^{Mn}$$

$$E_{pa1}^{Cu} < E_{pa1}^{Co} < E_{pa1}^{Ni}$$

Il est clair et concordant avec la littérature que le cuivre s'oxyde plus facilement vu sa position au tableau périodique de Mendeliev par rapport aux autres métaux. Sa couche externe est plus riche en électrons. La couche externe de la configuration électronique du cobalt exige qu'il lui soit plus facile de perdre l'électron libre que celui du nickel.

* On note que le complexe de manganèse dérivé du ligand HL¹ se comporte différemment que ces homologues de cuivre, de nickel et de cobalt. Le signal de réduction de l'imine présent dans le complexe de cuivre est absent dans tous les autres.

* Les complexes avec le ligand HL² sont mononucléaires sauf celui du cobalt qui est binucléaire. Le complexe du manganèse fait l'exception de présenter une coordination à deux ligands.

* Les potentiels de la première étape de réduction et d'oxydation des complexes avec HL² sont dans l'ordre suivant:

$$E_{pc1}^{Cu} < E_{pc1}^{Ni} < E_{pc1}^{Co} < E_{pc1}^{Mn}$$

$$E_{pa1}^{Cu} < E_{pa1}^{Mn} < E_{pa1}^{Co}$$

Ces résultats sont en bon accord avec la littérature. La structure du ligand influence notablement sur le comportement électrochimique des complexes des métaux de transition.

* La première étape de réduction des complexes avec HL¹ est plus facile que celle avec HL².

Références bibliographiques

- [1]: J. Randles, *Trans. Faraday. Soc* **44** (1948) 327-338
- [2]: A. Sevick. *Chem. Com.* **13** (1948) 349-377
- [3]: T. Berzins, P.DeLahay , *J. Am. Chem. Soc.* **75** (22) (1953) 5716–5720
- [4]: H. Matsuda, Y. Ayabe. *Electrochem.* **59** (1955) 494-503
- [5]: R.S. Nicholson, I. Schain. *Anal. Chem.* **36** (1964) 706
- [6]: J. Niu, J. Y. Lee, A. Neudeck, L. Dunsch, *Synthetic Metals.* **99** (1999) 133–142.
- [7]: A. Ourari K. Ouari, M.A. Khan, G. Bouet, *J. Coordination Chemistry.* **61**(23) (2008) 3846-3859
- [8]: C. Amatore , O.Buriez, E. Labbe, J. Verpeaux, *J. Electroanal. Chem.* **621** (2008) 134–145
- [9]: B. Bouzerafa, A. Ourari, Dj. Aggoun, R. Ruiz-Rosas, Y. Ouennoughi, E. Morallon, *Res. Chem. Intermed.*, (2015)1-20
- [10]: B. Sarkar, G. Bocelli , A. Cantoni, A. Ghosh, *Polyhedron*, **27** (2008) 693–700
- [11]: S. Basak, S. Sen, S. Mitra, C. Marschner, W. S. Sheldrick, *Struct Chem.* **19**(2008)115–121
- [12]: P. W. Raess, M. S. Mubarak, M. A. Ischay, M. P. Foley, T. B. Jennermann, K. Raghavachari, D. G. Peters, *J. Electroanal. Chem.* **603** (2007) 124–134
- [13]: K.N. Knust, M.P. Foley, M.S. Mubarak, S. Skljarevski, K. Raghavachari, D.G. Peters, *J. Electroanal. Chem.* **638** (2010) 100–108
- [14]: S. Ilhan, H. Temel, I. Yilmaz, M. Sekerci, *J. Organomet. Chem.* **692** (2007) 3855–3865
- [15]: L.Q. Chai, J.J. Huang H.S. Zhang, Y.L. Zhang, J.Y. Zhang, Y.X. Li, *Spectroc. Acta A.* **131** (2014) 526–533
- [16]: S. Meghdadi, M. Amirasr , K. Mereiter , H. Molaei , A. Amiri, *Polyhedron*, **30** (2011) 1651–1656
- [17]: A. Ourari, K. Ouari, W. Moumeni, L. Sibous, *Trans. Met. Chem.* **31**(2006)169–175
- [18]: C. K. Modi, D.H. Jani, *J. Therm. Anal. Calorim.* **102** (2010) 1001–1010
- [19]: C. Robert Lucas, *Trans. Met. Chem.* **30** (2005) 30:393–398
- [20]: M. Chandrasekaran, M. Noel, V. Krishnan, *J. Electroanal. Chem.* **303**(1991)185-197

- [21]: A. Pérez-Rebolledo, O.E. Piro, E.E. Castellano, L.R. Teixeira, A.A. Batista, H. Beraldo, *J. Mol. Struct.* **794** (2006) 18–23
- [22]: A. Ríos-Escudero, M. Villagràn, F. Caruso, J.P. Muena, E. Spodine, D. Venegas-Yazigi, L. Massa, L.J. Todaro, J.H. Zagal, G.I. Cárdenas-Jiron, M. Paez, J. Costamagna, *Inorg. Chim. Acta.* **359** (2006) 3947–3953
- [23]: S.A. Patil, S.N. Unki, A.D. Kulkarni, V.H. Naik, P.S. Badami, *J. Mol. Struct.* **985** (2011) 330–338
- [24]: A.A. Khandar, C. Cardin, S.A. Hosseini-Yazdi, J. McGrady, M. Abedi, S.A. Zarei, Y. Gan, *Inorg. Chim. Acta.* **363** (2010) 4080–4087
- [25]: R. Bikas, K. Pothiraj, T. Baskaran, *Inorg. Chem. Commun.* **15** (2012) 151–155
- [26]: K.J. Schenk, S. Meghdadi, M. Amirnasr, M.H. Habibi, A. Amiri, M. Salehi, A. Kashi, *Polyhedron*, **26** (2007) 5448–5457
- [27]: M.V. Rodić, V. M. Leovac, L.S. Jovanović, L.S. Vojinović -Ješić, V. Divjaković, V. I. Češljevi, *Polyhedron*, **46** (2012) 124–132
- [28]: H. Iranmanesh, M. Behzad, G. Bruno, H. A. Rudbari, H. Nazari, A. Mohammadi, O. Taheri, *Inorg. Chim. Acta.* **395** (2013) 81–88
- [29]: S. Yagmur, S. Yilmaz, G. Saglikoglu, M. Sadikoglu, M. Yildiz, K. Polat, *J. Serb. Chem. Soc.* **78** (2013) 795–804
- [30]: A.J. Bard, L.R. Izatt, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, second ed, Wiley, New York, (2001)

Chapitre IV

Etude de l'activité biologique des ligands et leurs complexes

IV.1. INTRODUCTION

Vu la grande importance révélée des bases de Schiff et leurs complexes des métaux de transition dans l'application en biologie principalement comme antifongiques, antibactérien oxydants, nous nous sommes intéressées à étudier dans ce chapitre la sensibilité des bactéries (*Escherichia coli* (gram négatif), *Staphylococcus* (gram positif), *Candidats albicans*, *Aspergillusniger*)aux nouveaux ligands base de Schiff tri et bidentées synthétisés HL¹ et HL² ainsi qu'à leurs complexes des métaux de transition Cu(II), Ni(II), Co(III), et Mn(III). Nous avons également analysé le pouvoir antioxydant (activité de piégeage des radicaux DPPH) de l'une de nos bases de Schiff HL²à titre d'exemple et de son complexe de Mn(III) activité de piégeage des radicaux DPPH

IV.2. Généralités sur les bactéries

IV.2.1. Historique

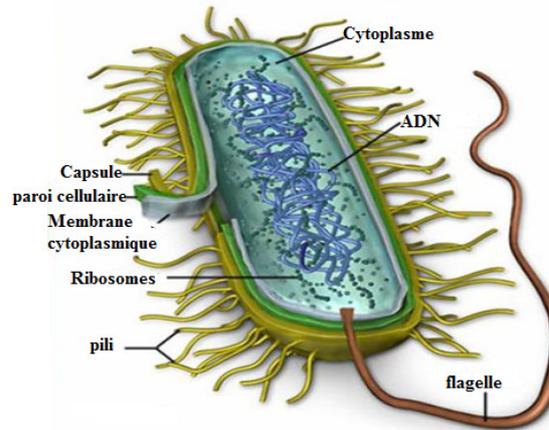
Les bactéries sont des organismes unicellulaires que l'on trouve à peu près partout. Elles manifestent parfois leur présence dans les blessures et la viande. Ces substances vivantes sont habituellement ignorées à cause de leur petite taille.

Antoni Van Leeuwenhoek (1632-1723) fut le premier à observer les bactéries qu'il appela animalcules. En plus de la première description des globules rouges et des spermatozoïdes, ce drapier hollandais observa pour la première fois les bactéries et décrivit leurs différentes formes.

Ce n'est que deux siècles plus tard que le rôle des bactéries dans les processus de fermentation et dans la transmission des bactéries a été découvert et que leur étude a commencé [1, 2].

IV.2.2. Définition

La cellule bactérienne est entourée par une enveloppe rigide (la paroi) qui lui garde sa forme, lui donne sa résistance et entoure une autre enveloppe plus mince, la membrane cytoplasmique (**Figure(IV.1)**). Le cytoplasme homogène contient des ribosomes, des substances de réserve, des pigments, des vacuoles à gaz, mais aucun des organites décrits dans la cellule eucaryote (réticulum endoplasmique, chloroplastes, mitochondries, etc.). L'appareil nucléaire est un filament d'ADN non entouré par une membrane (cellule procaryote). Il forme un chromosome unique. La cellule bactérienne est haploïde. À côté de ces éléments constants, la cellule bactérienne peut posséder une capsule, des flagelles, un pili ou fimbriae. Certaines bactéries produisent des spores [2].



Figure(IV.1): Structure des bactéries

IV.2.3. Morphologie bactérienne

D'une façon générale, une bactérie est composée de [1]

Cytoplasme: le cytoplasme des bactéries contient de nombreux ribosomes et un chromosome fait d'ADN" à double brin, en général unique et circulaire

Membrane Cytoplasmique : Entoure le cytoplasme et fait la limite avec le milieu extérieur. Elle permet le maintien d'un milieu interne dans un état constant. Elle est composée de protéines et de lipides. Elle sert de barrière perméable et sélective comme elle contrôle les échanges de la cellule avec le milieu extérieur.

Paroi cellulaire: Elle donne la forme à la bactérie et la protège de la lyse osmotique. Elle présente des constituants qui contribuent aux pouvoirs pathogènes.

Elle protège contre les substances toxiques. C'est le site d'action des antibiotiques. La structure de la paroi varie selon les bactéries et conditionne leur aspect après la coloration de Gram. On distingue deux types de bactéries : bactéries Gram positif, et bactéries à Gram négatif d'après la coloration. La distinction entre ces deux types repose sur une différence de composition pariétale. La paroi des bactéries Gram positif est riche en acide teichoïque, absent chez les bactéries Gram négatif et en acide diaminopimélique, moins abondant chez les Gram négatif lesquelles ont une paroi plus riche en lipides.

Capsule : Couche supplémentaire à l'extérieur de la paroi composée de polysaccharides.

Appendices : certaines bactéries peuvent se déplacer dans un milieu liquide grâce à des flagelles de nature protéique. Certaines bactéries possèdent également des pilis, elles sont des éléments rigides plus courts que les flagelles, de nature protéique. Ils peuvent intervenir dans les interactions avec d'autres bactéries ou avec des cellules eucaryotes.

IV.2.4. Classification et identification des bactéries

Les bactéries sont classées selon une nomenclature internationale, elles sont désignées par deux mots latins écrits en italique : le premier, commence par une majuscule, désigne le genre, et le second en commence par une minuscule, qui caractérise l'espèce (par exemple *Staphylocoques aureus*). En pratique, on utilise aussi des termes communs tels que staphylocoque, colibacille, etc.

La classification des bactéries (taxonomie) a d'abord été fondée sur l'étude de leurs caractères phénotypiques, puis de leurs caractères génotypiques [1, 2].

IV.2.4.1. Définition de la résistance

La résistance des bactéries aux antibiotiques est soit naturelle, soit acquise [2]

IV.2.4.1.1. Résistance naturelle

La résistance naturelle, ou intrinsèque, à l'égard d'un antibiotique est un caractère présent pour toutes les souches sauvages appartenant à la même espèce bactérienne. La résistance naturelle d'une espèce bactérienne vis-à-vis d'un antibiotique explique le spectre d'activité d'un antibiotique.

La résistance naturelle des bactéries à l'égard d'un antibiotique provient de facteurs génétiques de la bactérie. Elle dépend de caractéristiques métaboliques et de structure de cette espèce.

Elle peut être due à :

- ✓ Une imperméabilité de la paroi bactérienne
- ✓ La sécrétion d'enzyme inactivant l'antibiotique
- ✓ L'absence de cible moléculaire à l'antibiotique ou absence de site d'action

IV.2.4.1.2. Résistance acquise

Pour une espèce bactérienne, la résistance acquise à un antibiotique résulte d'une modification des informations de la bactérie type sauvage. Elle provient d'une information génétique nouvelle située sur le chromosome ou sur un plasmide R (ou sur un transposon).

Elle existe deux types de résistance :

- ✓ Chromosomique : L'apparition de la résistance est en général la conséquence d'une mutation qui apparaît dans le chromosome.
- ✓ Plasmidique : Les plasmides naturels en général un certain nombre de gènes et en particulier des gènes de résistances à des antibiotiques, ainsi que des gènes de transfert

permettant le passage du plasmide d'une bactérie à une autre. Ce transfert s'effectue en général par conjugaison.

IV.2. 5. Paramètres d'activité

L'analyse de l'activité d'un antibiotique donné sur une bactérie a conduit à définir un certain nombre de paramètres qualitatifs et quantitatifs, pour chaque antibiotique on mesure le diamètre d'inhibition en mm et en déduit la sensibilité ou la résistance.

On définit deux concentrations critiques d'antibiotique :

*Concentration minimale inhibitrice ou CMI (en anglais MIC, pour Minimal Inhibitory Concentration). Dans la pratique, on définit la CMI comme la concentration minimale d'antibiotique permettant d'inhiber (bactériostase) totalement la multiplication bactérienne, après 18 à 24 heures de contact à 37 °C.

*Concentration minimale bactéricide ou CMB, c'est la plus faible concentration permettant de détruire ou de tuer (bactéricidie) 99,99 % des bactéries après 18 à 24 heures de contact avec l'antibiotique.

L'analyse de la concentration minimale bactéricide et de la concentration minimale inhibitrice permet de caractériser l'effet de l'antibiotique étudié sur une souche bactérienne donnée :

- Lorsque le rapport $CMB / CMI = 1$, l'antibiotique est dit « bactéricide absolu »
- S'il est proche de 1, l'antibiotique est dit « bactéricide »
- S'il est supérieur à 2, l'antibiotique est dit simplement « bactériostatique » [2].

IV.2. 6. Méthodes d'études de la bactériostase

IV.2.6.1. Définition de bactériostase

C'est une méthode technique qui permet de savoir si l'antibiotique a seulement inhibé la croissance [1].

IV.2.6. 2. Méthode de dilution

➤ **En milieu liquide :** Préparation d'une série de tubes d'une gamme de concentrations d'antibiotique à tester, (par exemple 0.5mg/l, 1, 2, 4, 6, 8 mg/l) puis addition d'une même quantité de germes. Après incubation à 37° C pendant 18 heures on détermine la plus faible concentration d'antibiotique inhibant la croissance bactérienne visible à l'œil nu.

➤ **En milieu solide :** Incorporation de l'antibiotique à une concentration donnée dans une gélose, maintenue liquide à 42°C puis coulée en boîtes de Pétri. Après solidification les boîtes

sont ensemencées avec les bactéries. Après incubation à 37°C pendant 18 heures on détermine la plus faible concentration ne donnant pas décroissance visible.

IV.2.6. 3. Méthode de diffusion

Les méthodes de diffusion ou antibiogrammes standards sont les plus utilisées par les laboratoires de diagnostic. Des disques à papier buvard, imprégnés des antibiotiques à tester à une certaine concentration sont déposés à la surface d'un milieu gélosé, préalablement ensemencé avec une culture pure de la souche à étudier. Après incubation d'une nuit à 37°C, les disques s'entourent de zones d'inhibition circulaires correspondant à une absence de culture. Chaque zone peut être mesurée selon divers moyens en mm, puis il sera possible de calculer la CMI de l'antibiotique pour la souche examinée en reportant ce diamètre sur une courbe de concordance (**Figure (IV.2)**)

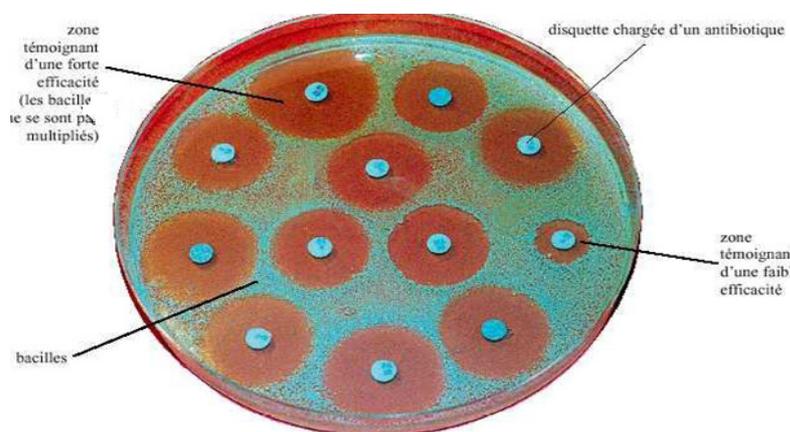


Figure (IV.2): Efficacité des antibiotiques

IV.3. Etude de l'activité biologique des ligands et leurs complexes

IV.3.1. Les souches bactériennes et les souches fongiques

Notre travail consiste à étudier l'activité des bases de Schiff synthétisées vis à-vis des souches bactériennes *Escherichia coli* Gram (-), *Staphylococcus aureus* : Gram (+), *Candidats albicans* et *Aspergillus niger*.

IV.3.2. Méthodologie de travail

Les ligands et leurs complexes métallique ont été testé pour leur activité antibactérienne contre les bactéries *Escherichia coli* ATCC 25922 et *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 en utilisant la méthode de diffusion agar [3]. L'activité antifongique des composés a également été testée par la méthode de diffusion de puits contre les champignons

Aspergillus niger et levure *Candida albicans* ATCC 10231. Une densité de suspension bactérienne égale au standard 0,5 de Mac Farland (10^8 CFU/ml), se diffuse sur Muller-Hinton Agar (MHA) comme milieu et un antibiotique comme contrôle positif, Gentamycin (GEN $10\mu\text{g/ml}$) 10^7 CFU/ml pour les bactéries et 10^6 spore/ml et pour la diffusion des champignons sur le Potato Dextrose Agar (PDA) de pomme de terre comme milieu et 5 Fluorocytosin (5FC $10\mu\text{g/ml}$) et un fongicide comme contrôle positif. Chaque composé a été dissout dans du diméthylsulfoxyde (DMSO, Sigma-Aldrich) dans une solution 1 mg/ml. Des disques de papier filtre stérile de 6 mm (whatman N°1) ont été imprégnés avec 15 μl du composé. Dans une procédure typique, un puits a été fait sur le milieu agar inoculé avec le microorganisme et ont été déposés à distance égales sur la surface agar inoculés MHA et PDA. Le puits a été rempli avec la solution test en utilisant une micropipette. Après incubation, le diamètre de la zone claire de l'inhibition entourant l'échantillon a été pris comme mesure du pouvoir inhibiteur de l'échantillon contre l'organisme de test particulier. Le diamètre d'inhibition a été mesuré après 24 h à 37 °C pour les bactéries, 48 h d'incubation à 37 °C pour les levures (*Candida albicans*) et 7 jours d'incubation à 28 °C pour les champignons. Tous les tests ont été réalisés en triple et les diamètres des zones d'inhibition ont été mesurés en millimètres.

L'efficacité du composé peut être prédite si on connaît la valeur de la zone d'inhibition en mm. L'activité antibactérienne a donc été interprétée comme suit :

Le diamètre de la zone d'inhibition > 15,0 mm a été considéré comme activité antibactérienne forte ; 10,0 à 14,5 mm pouvoir antibactérien modéré et <10,0 comme action antibactérienne faible.

IV.3.3. Résultats et discussion

Les résultats obtenues sont résumés dans les **tableaux (IV.1-2)** respectivement pour l'analyse du ligand HL¹ et les complexes correspondants ainsi que pour l'autre ligand HL² et ses chélates avec les métaux de transition C(II), Ni(II), Co(II) et Mn(III).

Les bases de Schiff étudiées et leurs complexes présentent différents effets antibactériens contre les bactéries pathogènes *Escherichia coli* (G⁻), *Staphylococcus aureus* (G⁺) et les champignons *Candida albicans* (Fungus). Tous les composés analysés n'ont aucune action sur les champignons *Aspergillus niger* (Fungus) (**Tableaux (IV.1-2)**) et (**Figure (IV.3)**).

Tableau (IV.1): Activité antimicrobienne de HL¹ et de ses complexes métalliques

Composé	Diamètre de la zoned'inhibition en mm			
	<i>Escherichia coli</i> (G ⁻)	<i>Staphylococcus aureus</i> (G ⁺)	<i>Aspergillus niger</i> (champignon)	<i>Candida albicans</i> (levure)
HL ¹	10.25	9	00	18.75
NiL ¹	10.5	11	00	9.5
CuL ¹	10.75	9.25	00	14.75
CoL ¹	10	12	00	21.75
MnL ¹	10.5	10.5	00	33.75

Tableau (IV.2): Activité antimicrobienne de HL² et de ses complexes métalliques

Composé	Diamètre de la zoned'inhibition en mm			
	<i>Escherichia coli</i> (G ⁻)	<i>Staphylococcus aureus</i> (G ⁺)	<i>Aspergillus niger</i> (champignon)	<i>Candida albicans</i> (levure)
HL ²	10.25	10	00	10.5
NiL ²	23.5	10	00	10.5
CuL ²	9.5	12	00	10.5
CoL ²	12.75	10	00	26
MnL ²	00	00	00	00

Les bactéries *Aspergillus niger* représentent une souche qui montre une résistance complète aux produits testés. En général, la résistance des bactéries testées est notée dans l'ordre décroissant suivant : *Candida albicans* < *Escherichia coli* ATCC 25922 < *Staphylococcus aureus* ATCC 25923 dans le cas du ligand HL¹ et ses complexes. L'activité antimicrobienne de HL² et de ses complexes métalliques est aléatoire.

Notons que le pouvoir antimicrobien de HL¹ et de tous ses complexes est modéré vis-à-vis des bactéries *Escherichia coli* (G⁻) et *Staphylococcus aureus* (G⁺) alors qu'il est fort pour les levures *Candida albicans* (levure). D'une manière générale, les complexes avec HL¹ montrent une activité antifongique et antibactérienne supérieure à celle du ligand libre. Ceci est en accord avec la bibliographie [4]. Concernant l'activité aussi bien fongique qu'antibactérienne du ligand HL² elle est inférieure comparée à celle de ses complexes de Cobalt et de Nickel. A l'exception de tous les complexes avec HL² qui présentent des activités modérées, le complexe de Cobalt avec HL² exhibe un pouvoir antifongique fort vis-à-vis des levures *Candida albicans* (levure). Il est observé aussi que le complexe de Manganèse n'est pas actif dans aucun cas.

Enfin, l'action antimicrobienne du ligand HL¹ est modérée et comparable à celle du ligand HL² alors que le pouvoir antifongique, il est fort et supérieur pour le ligand HL¹ que pour HL².

Le mode d'action des bases de Schiff peut invoquer des liaisons hydrogène via le groupe HC-NH-CH- avec les centres actifs de la paroi cellulaire et donc interférer avec le processus normal de la cellule. Il est connu que la présence de substituant polaires devrait améliorer l'activité antibactérienne [5]. Les bases de Schiff portant dans leurs structures en position ortho ou para un groupe hydroxyle ont montré une forte activité inhibitrice des levures (*Candida albicans*) comme souches fongiques [6]. Ces dernières peuvent être influencées par formation d'une liaison hydrogène entre les groupes fonctionnels et l'élément cible de la structure cellulaire. Ceci conduit à l'endommagement de la membrane cellulaire externe et par conséquent inhibe la croissance des bactéries [6].

Les complexes présentent une activité élevée par rapport au ligand libre. Ceci peut être attribué à la chélation qui réduit la polarité de l'ion métallique par échange partiel de charge positive d'atomes donneurs du ligand [4, 7]. Cela augmente le caractère lipophile, favorisant la pénétration du composé organique à travers les couches lipidiques de la membrane bactérienne [4, 7].

L'absence de l'activité antimicrobienne du complexe de Mn (III) est due à la nature de l'ion métallique associée aux effets stériques, la géométrie intrinsèque et à la membrane cellulaire des micro-organismes. Le pouvoir antifongique, il est fort et supérieur pour le ligand HL¹ que pour HL².

IV.4. Activité antioxydante de HL² et de son complexe Mn(III)L₂ ClPy

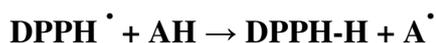
IV.4.1. Activité de piégeage des radicaux libre DPPH

Cette analyse (activité de piégeage des radicaux DPPH) utilise le radical DPPH stable comme réactif [8]. Nous avons mesuré la capacité des composés étudiés à donner un atome d'hydrogène ou un électron sur la base du blanchiment de la solution méthanoïque de couleur violet du 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle (DPPH). L'étude a été faite avec la spectrophotométrie UV-Vis. Une quantité de 50 µl de diverses concentrations des échantillons a été ajoutée à 5 ml d'une solution à 0,004% de DPPH dans du méthanol. Après une période d'incubation de 30 min à température ambiante, l'absorbance a été enregistrée contre un blanc à 517 nm à l'aide d'un spectrophotomètre Techcomp 8500 UV-Vis. L'inhibition du radical libre DPPH en pourcentage (I%) a été calculée à partir de l'équation suivante :

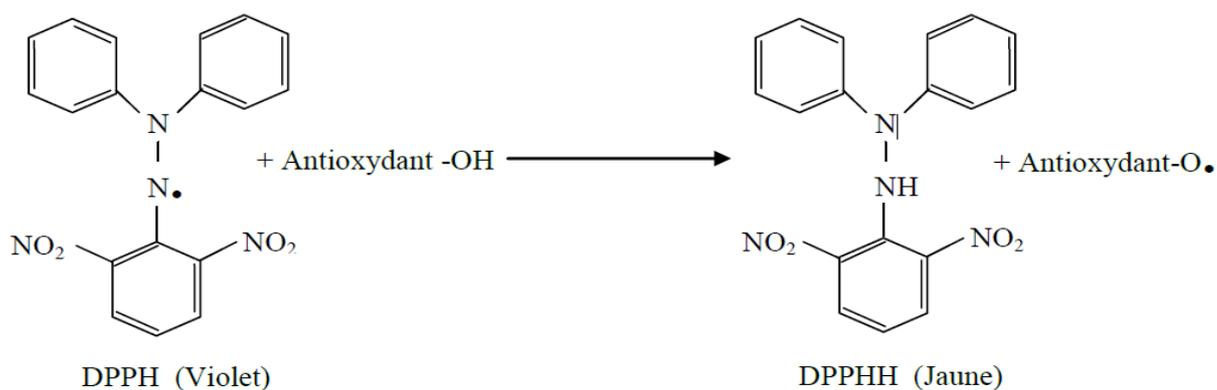
$$I\% = [(A_{\text{blanc}} - A_{\text{échantillon}})100] / A_{\text{blanc}}$$

où A_{blanc} est l'absorbance de la réaction de contrôle (contenant tous les réactifs sauf le composé testé) et $A_{\text{échantillon}}$ est l'absorbance du composé testé. Nous avons calculé la concentration de l'échantillon fournissant 50% d'inhibition (IC_{50}) à partir d'une courbe de $I\%$ en fonction de la concentration. Les dosages ont été réalisés trois fois pour confirmation.

Deux mécanismes majeurs sont connus pour qu'un antioxydant désactive des radicaux: (a) transfert d'atome d'hydrogène (HAT) ou (b) transfert d'électron unique (SET). L'essai radicalaire 1,1-diphényl-2-picrylhydrazyle (DPPH) fournit un moyen facile et rapide d'évaluer les activités anti radicalaires des antioxydants. Le DPPH est un radical libre stable contenant un électron impair dans sa structure et habituellement utilisé pour la détection de l'activité de piégeage des radicaux dans l'analyse chimique. La DPPH de couleur violette qui devient jaune quand il est réduit par un donneur de proton H^+ , (Schéma(IV.1)) souvent utilisé pour mesurer l'activité de piégeage des radicaux.



Les antioxydants réagissent avec le DPPH, le convertissant en 1,1-diphényl-2-picrylhydrazine incolore et le degré de décoloration indique la capacité de l'antioxydant à pénétrer dans les radicaux. La capacité de réduction des radicaux DPPH a été déterminée à partir de la diminution de son absorbance à 517 nm induite par des antioxydants. Les données ont été obtenues à partir d'un graphique du pourcentage de capacité de piégeage d'un antioxydant en fonction de la concentration [9].



Schéma(IV.1): Réaction d'un antioxydant avec le radical DPPH[•]

IV.4.2. Résultats et discussion

Les effets inhibiteurs de la base de Schiff HL² et de son complexe Mn (III) sur la DPPH dépendent de la concentration **Figure (IV.3)**.

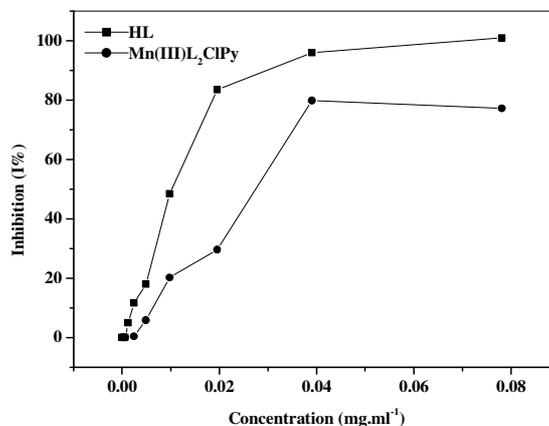


Figure (IV.3): Activité de piégeage des radicaux DPPH du ligand et de son complexe Mn(III).

Chaque point expérimental est exprimé en termes de valeur moyenne et d'écart-type pour un ensemble de déterminations en triple.

Les résultats ont révélé que la base de Schiff et son complexe Mn(III) présentent une bonne activité en tant qu'agents de radicaux libres. La base de Schiff et son complexe Mn(III) peuvent différer dans leurs valeurs CI50 et leurs propriétés à piéger les radicaux libres (**Figure (IV.4)**). Dans la présente étude, le ligand était plus puissant dans l'élimination des radicaux libres que le complexe de Mn (III).

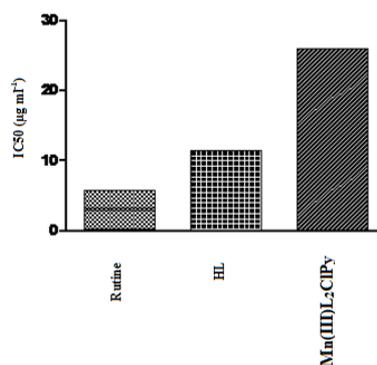


Figure (IV.5): Concentration inhibitrice CI50 de HL² et de son complexe Mn(III) pour 50% du radical DPPH. La comparaison a été faite contre Rutine: p <0,001.

Références bibliographiques

- [1]: E. de Lavergne; J.C. Burdin ; les bactéries, *presses universitaires de France-Paris* (1973)
- [2]: P. Singleton; J. Dusart ; Bactériologie, *6ème édition DUNOD*, Paris, (2005). P.3-455
- [3]: AW. Bauer, WM. Kirby, J. C. Sherris, M. Turck, *Am. J. Clin. Pathol.* **45** (1966) 493-6
- [4]: N. Raman, V .Muthuraj, S. Ravichandran, A. Kulandaisamy, *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*, **115** (2003) 161-167
- [5]: B. Murukan, K. Mohanan, *Transit. Metal. Chem.***31** (2006) 441-446
- [6]:S. Hisaindee, L.Al-Kaabi , S. Ajeb , Y. Torky ,R. Iratni , N. Saleh, S. F. AbuQamar, *Arab. J. Chem.***8** (2015) 828-836
- [7]: M. Usharani, E. Akila , R. Rajavel, *J. Chem. Pharm. Res.***4** (2012) 726-731
- [8]: W. Brand-Williams, M.E. Cuvelier, C. Berset, *Food Sci. Technol.*, **28** (1995) 25-30
- [9]: R.L. Prior, X. Wu, K. Schaich, *J. Agric. Food Chem.*, **53** (2005) 4290

Chapitre V

**Corrélation théorique de la structure
moléculaire des ligands et des complexes
étudiés**

La chimie quantique et en particulier les calculs théoriques par la méthode de la théorie de densité fonctionnelle (DFT), utilisés récemment dans le domaine de la chimie organique, renseignent sur la réactivité des composés organiques.

Ainsi le présent travail a pour objectif d'étudier les structures moléculaires et électroniques de deux bases de Schiff et leurs complexes de manganèse. La géométrie des molécules étudiées a été entièrement optimisée en utilisant la méthode DFT au niveau B3LYP avec la base 6-31G (d,p) [1, 2]. Les indices quantiques à savoir : l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO) (Highest Occupied Molecular Orbital) et l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus basse inoccupée (LUMO) (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), le gap ($\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$), le moment dipolaire (μ), l'électronégativité absolue (χ), la dureté absolue (η), la mollesse (σ), le potentiel chimique (P_i) et les densités de charges de Mulliken ont été calculés avec le logiciel GAUSSIAN 05.

V.1. Structures géométriques optimisées

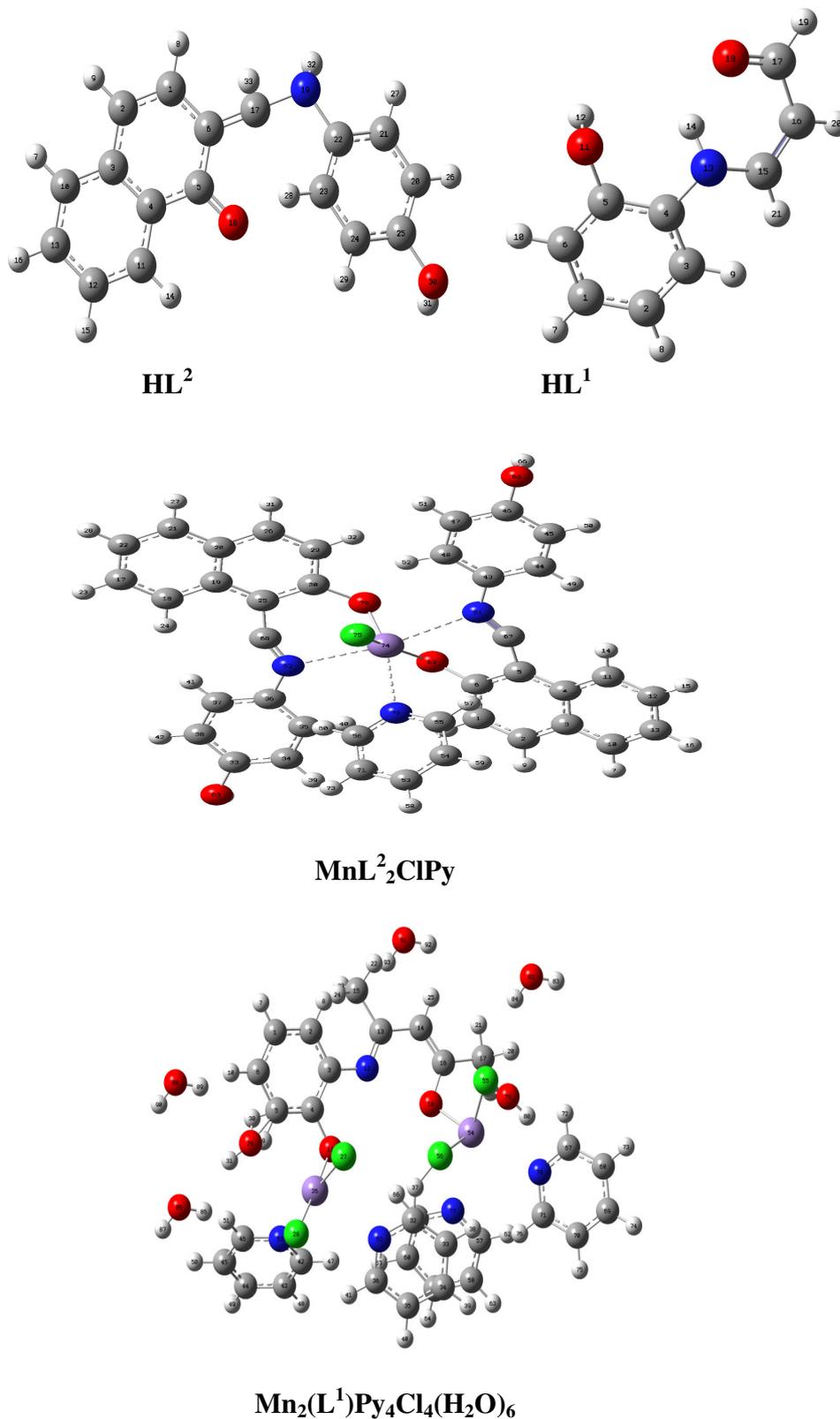
Les structures géométriques des bases de Schiff et leurs complexes à l'état neutre et en phase gazeuse sont obtenues par une optimisation globale caractérisée par un calcul des fréquences de vibration (**Figure (V.1)**).

V.2. Charges atomiques de Mulliken

Les charges atomiques de Mulliken des bases de Schiff et leurs complexes de manganèse étudiés ont été également calculées par optimisation des structures géométrique neutre à l'état gazeux. Les résultats obtenus sont résumés dans les **tableaux (V.1a, b)** et **(V.2a, b)**.

La charge de Mulliken est directement liée aux propriétés vibrationnelles de la molécule et quantifie comment la structure électronique se charge sous le déplacement atomique. Les atomes les plus négatifs sont l'oxygène et l'azote tandis que les protons attachés sont les plus positifs [3, 4]. Les résultats montrent également que les atomes C17(HL¹) et C5(HL²) ont la charge atomique la plus positive. Cela est dû à leur liaison à l'atome d'oxygène du groupement cétonique [5].

L'analyse des résultats présentés dans les **tableaux (V.1a, b)** et **(V.2a, b)** montre que les atomes les plus négatifs sont: O11, O18, O30, N13 et N19. Ces derniers sont des centres actifs dans la réactivité de ces molécules.



Figure(V.1): Structures moléculaires optimisées des bases Schiff: HL¹, HL² et leurs complexes.

Tableau (V.1a): Charges atomiques de Mulliken de HL¹

Atome	HL ¹	
	Mulliken charges	NBO charges
C1	-0.093626	-0.25109
C2	-0.099093	-0.22409
C3	-0.11272	-0.27016
C4	0.235796	0.11947
C5	0.256591	0.27393
C6	-0.095212	-0.2572
H7	0.086011	0.23999
H8	0.086571	0.23954
H9	0.090612	0.2285
H10	0.096409	0.2492
O11	-0.590101	-0.73888
H12	0.320259	0.49464
N13	-0.53199	-0.60173
H14	0.292408	0.44422
C15	0.127767	0.05173
C16	-0.199307	-0.41299
C17	0.268895	0.35228
O18	-0.452607	-0.58036
H19	0.096018	0.17333
H20	0.092471	0.24196
H21	0.124849	0.22769

Tableau (V.1b): Charges atomiques de Mulliken du complexe de manganèse.

$Mn_2(L^1)Py_4Cl_4(H_2O)_6$								
Atome	Mulliken charges	NBO charges	Atome	Mulliken charges	NBO charges	Atome	Mulliken charges	NBO charges
C1	-0.125	-0.240	C 32	0.152	0.067	H 63	0.094	0.247
C2	-0.055	-0.173	C 33	-0.103	-0.269	H 64	0.105	0.248
C3	0.167	0.099	C 34	-0.054	-0.220	H 65	0.094	0.240
C 4	0.420	0.364	C 35	-0.099	-0.275	H 66	0.194	0.274
C5	-0.260	-0.409	C 36	0.104	-0.003	C 67	0.136	0.046
C 6	-0.137	-0.185	H 37	0.105	0.200	C 68	-0.103	-0.256
H 7	0.075	0.231	H 38	0.096	0.236	C 69	-0.040	-0.192
H 8	0.095	0.186	H 39	0.080	0.238	C 70	-0.114	-0.257
H 9	-0.066	0.245	H 40	0.076	0.237	C 71	0.172	0.031
H 10	0.104	0.229	H 41	0.108	0.226	H 72	0.156	0.250
O 11	-0.671	-0.684	C 42	0.152	0.044	H 73	0.113	0.252
N 12	-0.483	-0.432	C 43	-0.106	-0.255	H 74	0.116	0.251
C 13	0.290	0.269	C 44	-0.050	-0.190	H 75	0.103	0.247
C 14	-0.138	-0.361	C 45	-0.123	-0.269	H 76	0.086	0.208
C 15	-0.547	-0.708	C 46	0.108	-0.024	N 77	-0.485	-0.490
C 16	0.344	0.401	H 47	0.116	0.231	N 78	-0.517	-0.491
C 17	-0.481	-1.061	H 48	0.100	0.245	O 79	-0.367	-0.967
O 18	-0.557	-0.597	H 49	0.115	0.251	H 80	0.151	0.400
H 19	0.169	0.422	H 50	0.079	0.235	H 81	0.347	0.588
H 20	0.163	0.352	H 51	0.137	0.240	O 82	-0.628	-0.940
H 21	0.109	0.328	N 52	-0.495	-0.468	H 83	0.300	0.472
H 22	0.226	0.290	N 53	-0.487	-0.443	H 84	0.331	0.472
			Mn					
H 23	0.131	0.242	54	0.693	0.889	O 85	-0.624	-0.981
H 24	0.191	0.214	Cl 55	-0.354	-0.419	H 86	0.322	0.485
H 25	0.032	0.210	Cl 56	-0.168	-0.208	H 87	0.320	0.482
Mn 26	0.645	0.890	C 57	0.096	0.015	O 88	-0.624	-0.957
Cl 27	-0.371	-0.427	C 58	-0.092	-0.273	H 89	0.312	0.477
Cl 28	-0.435	-0.517	C 59	-0.051	-0.189	H 90	0.313	0.480
O 29	0.125	-0.531	C 60	-0.066	-0.246	O 91	-0.577	-0.983
H 30	0.183	0.412	C 61	0.114	0.055	H 92	0.297	0.477
H 31	0.254	0.452	H 62	0.110	0.220	H 93	0.3140	0.491

Tableau (V.2a): Charges atomiques de Mulliken de HL².

HL ²		
Atome	Mulliken charges	NBO charges
C1	-0.126343	-0.18465
C2	-0.152167	-0.2343
C3	0.140841	-0.04801
C4	0.035015	-0.12686
C5	0.354227	0.4882
C6	0.00253	-0.30738
H7	0.082116	0.23658
H8	0.081608	0.24237
H9	0.082754	0.23978
C10	-0.154741	-0.21376
C11	-0.103535	-0.15592
C12	-0.097234	-0.24633
C13	-0.08129	-0.2076
H14	0.108731	0.26056
H15	0.083821	0.24028
H16	0.083235	0.23953
C17	0.17919	0.42156
O18	-0.595783	-0.60846
N19	-0.58408	-0.63443
C20	-0.098969	-0.2702
C21	-0.126861	-0.26371
C22	0.207633	0.1358
C23	-0.052455	-0.22635
C24	-0.120444	-0.25589
C25	0.290423	0.29346
H26	0.095846	0.24804
H27	0.084259	0.23471
H28	0.143659	0.27273
H29	0.106394	0.25288
O30	-0.596632	-0.74518
H31	0.31922	0.49314
H32	0.269523	0.42943

Tableau (V.2b): Charges atomiques de Mulliken du complexe de manganèse.

MnL ₂ ClPy					
Atome	Mulliken charges	NBO charges	Atome	Mulliken charges	NBO charges
C1	-0.113	-0.240	H39	0.101	0.252
C2	-0.121	-0.176	H40	0.176	0.275
C3	0.108	-0.081	H41	0.107	0.248
C4	0.1145	-0.044	H42	0.104	0.254
C5	-0.063	-0.213	C43	0.246	0.124
C6	0.334	0.362	C44	-0.082	-0.222
H7	0.087	0.237	C45	-0.109	-0.270
H8	0.104	0.254	C46	0.299	0.308
H9	0.092	0.241	C47	-0.108	-0.270
C10	-0.148	-0.197	C48	-0.078	-0.200
C11	-0.130	-0.208	H49	0.097	0.243
C12	-0.094	-0.223	H50	0.100	0.251
C13	-0.086	-0.242	H51	0.101	0.252
H14	0.090	0.238	H52	0.146	0.269
H15	0.089	0.241	C53	-0.049	-0.199
H16	0.086	0.240	C54	-0.103	-0.263
C17	-0.093	-0.223	C55	0.141	0.044
C18	-0.127	-0.206	C56	0.096	0.021
C19	0.129	-0.033	H57	0.127	0.236
C20	0.109	-0.080	H58	0.102	0.244
C21	-0.145	-0.192	H59	0.098	0.245
C22	-0.086	-0.243	H60	0.168	0.244
H23	0.086	0.239	N61	-0.5263	-0.382
H24	0.083	0.234	N62	-0.570	-0.429
C25	-0.036	-0.206	O63	-0.593	-0.741
C26	-0.118	-0.165	H64	0.323	0.497
H27	0.087	0.237	O65	-0.594	-0.742
H28	0.084	0.239	H66	0.320	0.495
C29	-0.120	-0.273	C67	0.295	0.418
C30	0.356	0.384	C68	0.306	0.432
H31	0.093	0.24	O69	-0.7009	-0.746
H32	0.103	0.252	O70	-0.704	-0.736
C33	0.299	0.310	C71	-0.114	-0.268
C34	-0.095	-0.269	N72	-0.492	-0.480
C35	-0.198	-0.271	H73	0.098	0.244
C36	0.275	0.134	Mn74	0.895	1.118
C37	-0.084	-0.217	C75	-0.472	-0.550
C38	-0.109	-0.267			

V.3. Energies des orbitales moléculaires frontières (HOMO et LUMO)

Généralement, la réactivité des bases de Schiff est liée à leurs orbitales moléculaires frontières y compris la plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) et la plus basse orbitale moléculaire inoccupée (LUMO). Une molécule qui a une grande énergie de la plus haute orbitale moléculaire occupée (E_{HOMO}) est un donneur d'électrons à un accepteur approprié qui est une orbitale vide à une faible énergie (E_{LUMO}) [6]. Les valeurs de E_{HOMO} les plus élevées montrent que la molécule est un bon donneur d'électrons, Par ailleurs, la faible valeur d'énergie (E_{LUMO}) indique aussi que le pouvoir accepteur d'électrons de la molécule est plus élevé [5-7]. Si toutes les valeurs de E_{HOMO} et E_{LUMO} sont négatives et que le gap énergétique (ΔE_{GAP}) est faible, cela montrent que les molécules préparées sont stables [6].

Le gap énergétique est la différence, $\Delta E_{\text{GAP}} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ exprimant l'énergie minimum nécessaire pour exciter un électron dans une molécule. La réactivité de la molécule augmente avec la diminution de la valeur du gap. D'après les calculs théoriques effectués pour nos composés, il résulte que ces derniers sont stables [7].

Le moment dipolaire (μ) est un indicateur de distribution électronique dans une molécule et constitue une des propriétés utilisées pour discuter la structure moléculaire. Le moment dipolaire élevé provoque le transfert des électrons de la molécule vers le métal [8, 9].

Les paramètres quantiques tels que: E_{HOMO} , E_{LUMO} , ΔE_{GAP} , μ et ceux définis plus bas ont été calculés pour les composés HL^1 , HL^2 , $\text{Mn}_2(\text{L}^1)\text{Py}_4\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_6$ et $\text{MnL}^2_2\text{ClPy}$ et sont regroupés dans le **tableau (V.3)**. La **figure (V.2)** illustre la distribution des densités électroniques des orbitales moléculaires frontières.

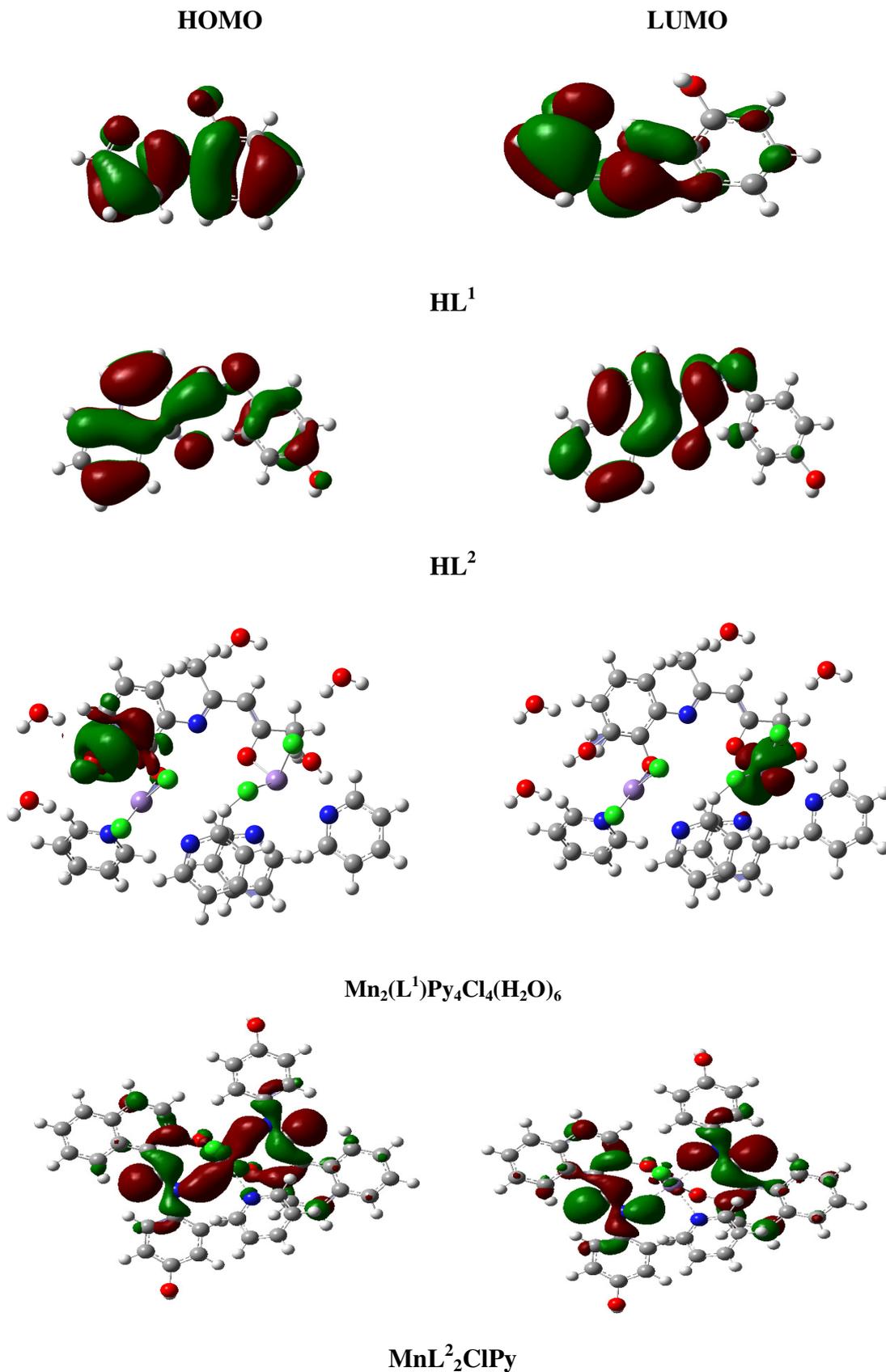


Figure (V.2): Distribution des densités électroniques des orbitales moléculaires frontières

V.4. Dureté et Mollesse

La dureté absolue (η) est une propriété importante qui renseigne à la fois sur la stabilité et la réactivité d'une molécule. Une approximation de ce paramètre, dans la théorie des orbitales moléculaires, est donnée par :

$$\eta = I - A / 2 \quad I = -E_{\text{HOMO}} \quad A = -E_{\text{LUMO}}$$

La mollesse (σ) est l'inverse de la dureté exprimée par :

$$\sigma = 1/\eta$$

La dureté globale indique la résistance à la déformation ou à la polarisation du nuage des électrons des atomes, des ions ou des molécules sous une petite perturbation de la réaction chimique. Une molécule dure a un gap énergétique élevé et une molécule molle présente un gap énergétique petit [6]. Généralement, la faible valeur de la dureté globale et la valeur élevée de la mollesse sont l'indice d'une bonne réactivité. Les ligands se caractérisant d'une valeur élevée de σ ont une bonne tendance à chélater les ions métalliques [6, 5]. Selon les valeurs trouvées pour nos ligands, HL¹ est plus mol que HL². Le premier ligand est plus réactif confirmement à ce qui est trouvé plus haut.

V.5. Fraction d'électrons transférés (ΔN)

La fraction d'électrons transférés (ΔN) peut être exprimée par l'équation suivante [10]:

$$\Delta N_{\text{max}} = -P_i / \eta$$

où: $P_i = -\chi$

L'électronégativité absolue χ des molécules est donnée comme suit :

$$\chi = I + A / 2$$

D'autre part, ΔN qui montre la fraction des électrons transférés du ligand au métal, indique la capacité du ligand de donner des électrons. Alors, l'efficacité du ligand augmente avec l'accroissement de la capacité de donner des électrons au métal et par conséquent avec l'augmentation de la valeur ΔN . D'après le **tableau (V.3)**, on observe que les valeurs de ΔN de nos ligands sont inférieures à 3.6 ($\Delta N < 3.6$), ceci indique que les électrons sont transférés du ligand vers le métal, ce qui favorise la formation des liaisons de coordination [11].

Les résultats du calcul théorique (**tableau (V.3)**) indiquent aussi que le ligand HL¹ a la plus grande valeur de ΔN et donc a la plus grande aptitude à donner des électrons. Donc HL¹ est plus réactif. Les valeurs des différents paramètres quantiques confirment cette constatation.

Tableau (V.3) : Paramètres quantiques pour les composés HL¹, HL², MnL¹ et MnL²

composés	E _{tot} (KeV)	E _{Homo} (eV)	E _{Lumo} (eV)	ΔE _{GAP} (eV)	μ (Debye)	η (eV)	σ	χ (eV)	ΔN
HL ¹	-15.06	-5,86	-1.66	4,20	3.97	2,10	0,47	3,76	1.79
MnL ¹	-97.38	-3,34	-1,26	2,07	14,98	1,03	0,96	2,30	2.23
HL ²	-23.14	-7,56	-0,97	6.59	4,96	3,29	0,30	4,26	1.29
MnL ²	-169.33	0.85	-2,75	3.6	22,42	0,95	1.05	0.95	0.90

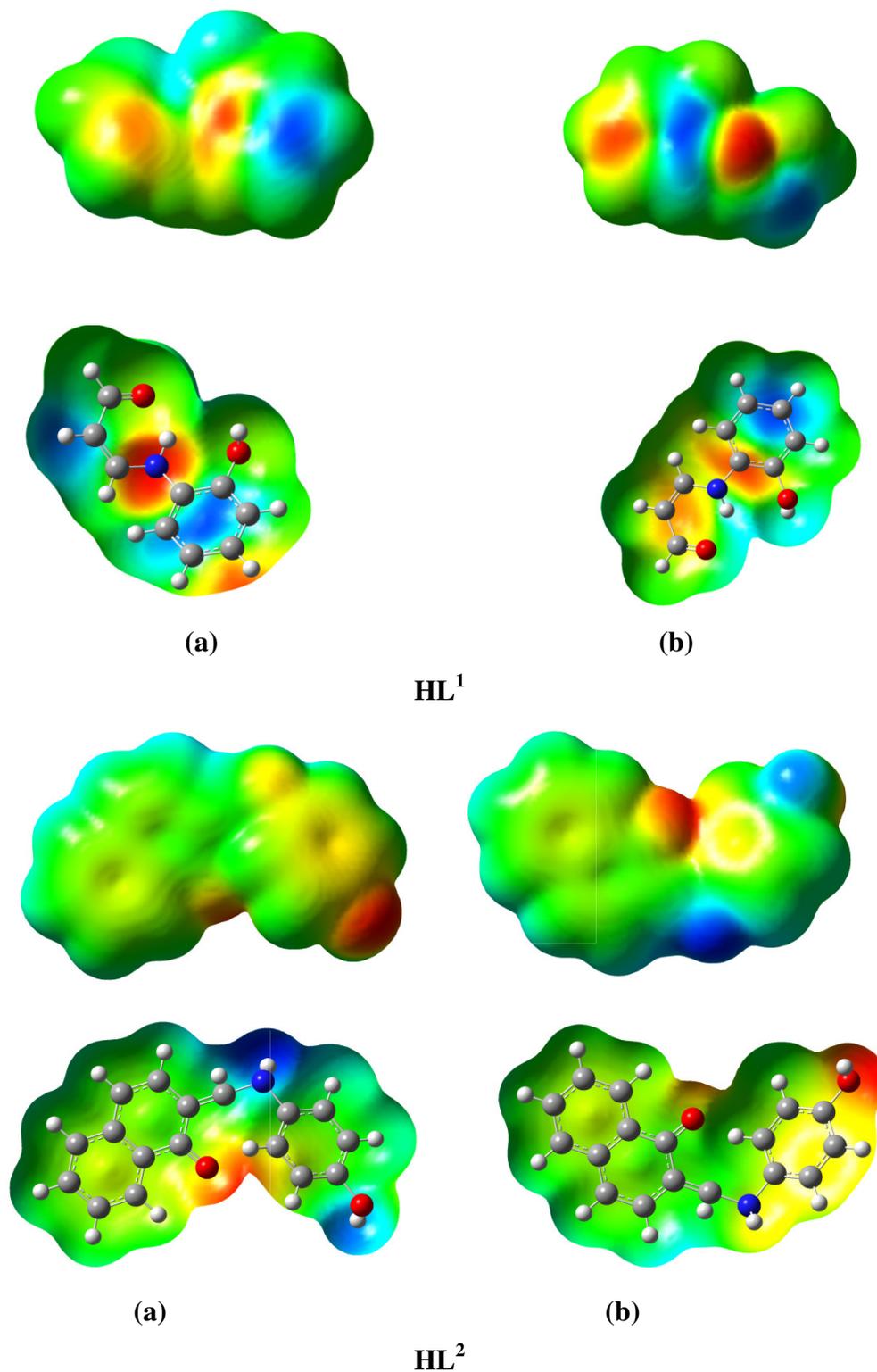
V. 6. Orbitales de liaison naturelle (NBO)

L'analyse des orbitales de liaison naturelle (NBO) est une méthode efficace pour étudier la liaison intra et inter-moléculaire et les interactions entre les liaisons. Les interactions entre les orbitales pleines d'un sous-système et les orbitales vacantes d'un autre système ont été étudiées. Les valeurs de NBO calculées ont été données dans les **tableaux (V.1, V.2)** où il est noté que l'azote, l'oxygène et certains atomes de carbone des molécules ont des charges négatives. Ainsi, ils sont des sites privilégiés pour former des liaisons de coordination avec le métal [10, 12].

V.7. Potentiel électrostatique moléculaire (MEP)

Le potentiel électrostatique moléculaire (MEP) est lié à la densité électronique. Afin de trouver les sites actifs responsables aux attaques électrophiles et nucléophiles, nous avons choisi d'utiliser le potentiel électrostatique moléculaire comme descripteur utile. La **figure (V.3)** illustre le MEP des molécules étudiées. Pour cela, Nous avons utilisé la géométrie optimisée des molécules étudiées pour déterminer les régions de MEP et pour examiner les sites réactifs aux attaques électrophiles et nucléophiles.

L'examen des couleurs des présentations de la **figure (V.3)** montre que les couleurs rouges et jaunes indiquent les régions négatives du MEP relatives à la réactivité électrophile, tandis que la couleur bleu indique les régions positives liées à la réactivité nucléophile.



Figure(V.3): Cartographe du potentiel électrostatique moléculaire des ligands étudiés (a) : Vue de face et (b) Vue arrière.

Comme le montre la **figure (V.3)**, les ligands étudiés disposent chacun de trois sites d'attaques électrophiles possibles à savoir les atomes O11, O18 et N13 ainsi que O18, O30 et N19 respectivement pour les composés HL¹ et HL². D'autre part, le cycle phénylique du

premier composé étudié est une région négative qui est un autre site possible pour l'attaque électrophile. À partir des régions de MEP calculées, on remarque que les sites négatifs potentiels sont situés sur les atomes électronégatifs (azote et oxygène) et les doubles liaisons conjuguées alors que les sites positifs potentiels pouvant générer des attaques nucléophiles sont situés autour des atomes d'hydrogène [5, 6].

Conclusion

Les résultats du calcul théorique montrent:

* La stabilité et la réactivité des ligands et leurs complexes. Le ligand HL¹ et le complexe MnL¹ sont les plus stables.

* La réactivité suit la séquence suivante:

HL² < HL¹ et MnL² < MnL¹ Vu que les gaps énergétiques évoluent dans le sens :

$$\Delta E_{\text{GAP}}^{\text{HL1}} < \Delta E_{\text{GAP}}^{\text{HL2}}, \Delta E_{\text{GAP}}^{\text{MnL1}} < \Delta E_{\text{GAP}}^{\text{MnL2}}$$

*Le ligand HL¹ est plus mol et a une bonne tendance à chélater les ions métalliques.

Références bibliographiques

- [1]: C. Lee, W. Yang and R.G. Parr, *Phys. Rev. B.*, 37 (1988) 785-789
- [2]: M. Frisch, G. Trucks, H. Schlegel, G. Scuseria, M. Robb, J. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. Petersson, Gaussian 09, Revision A.1, Gaussian Inc., Wallingford, CT. (2009)
- [3]: H.P. Ebrahimi, J.S. Hadi, Z.A. Abdulnabiet, Z. Bolandnazar, *Spectrochim. Acta A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **117** (2014) 485–492
- [4]: L.H. Abdel-Rahman, N.M. Ismail, M. Ismael, A.M. Abu-Dief, E. Abdel-Hameed Ahmed, *J. Mol. Struct.* **1134** (2017) 851 -862
- [5]: R.A.A. Ammar, A.M.A. Alaghaz, A.A. Elhenawy, *J. Mol. Struct.* **1067** (2014) 94–103
- [6]: T.A. Yousef, O.K. Alduaij, S.F. Ahmed, G.M. Abu El-Reash, O.A. El-Gammal, *J. Mol. Struct.* **1119** (2016) 351-364
- [7]: Nursel Acar ; Cenk Selçuki ; Emine Coşkun ; *J Mol Model.* (2017) 1-12
- [8]: O.E. Sherif, N.S. Abdel-Kader, *Arab. J. Chem.* (2015) 1-14
- [9]: S. Bhanuka, H.L. Singh, *Rasayan, J. Chem.* **9** (2016) 614 - 626
- [10]: P. K. Vishwakarma, J.M. Mir, R.CH. Maurya, *J. Chem. Sci.* **128** (2016) 511–522
- [11]: B. Xu, W.Gong, K. Zhang, W. Yang, Y. Liu, X. Yin, H. Shi and Y. Chen, *J. Taiwan. Inst. Chem. Eng.* **51** (2015) 193
- [12]: P. Tyagi, S. Chandra, B.S. Saraswat, *Spectrochim. Acta A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **134** (2015) 200–209

CONCLUSION GENERALE

Notre travail vise la synthèse, la caractérisation physicochimique par IR, H-RMN, UV-Vis, SM et RX et électrochimique par voltampérométrie cyclique sur électrode en carbone vitreux en milieu diméthylformamide en présence du tétrabutylammonium perchlorate de deux nouveaux ligands bases de Schiff non symétriques dérivant de l'aminophénol et le 2- hydroxynaphtaldehyde ou l'acetylacétone ainsi que leurs complexes avec les métaux: Ni(II), Cu(II), Co(III) et Mn(III). Leur application comme antibactériens et l'analyse du pouvoir antioxydant de HL² et de son complexe de manganèse fait l'objet aussi de cette recherche. Nos études visent également la simulation à l'aide de l'étude théorique par DFT des structures des ligands préparés et de leurs complexes de manganèse.

Les résultats de la synthèse, la caractérisation physico-chimique et cristallographique des nouveaux ligands bases de Schiff non symétriques tri et bidentates:

*(Z)-4-(2-Hydroxyanilino) pent-3-en-2-one (HL¹)

*1-[(4-Hydroxyanilino) methyldene]-naphthalen-2(1H)-one (HL²)

et de leur complexes confirment les structures proposées suite à l'analyse élémentaire. Les deux ligands sont des monocristaux originaux. Les complexes obtenus sont soit mononucléaires ou binucléaires.

Le comportement électrochimique des ligands et des complexes correspondant est fortement influencé par la structure chimique des composés étudiés. Les deux ligands et tous leurs complexes sont électroactifs. Le comportement électrochimique de HL¹ et HL² est semblable. Le ligand HL¹ s'oxyde à un potentiel plus positif que celui de HL². Cela est dû à la présence du groupement naphthol dans la structure de HL² qui augmente la densité électronique sur l'azote iminique comparé à l'acétylacétone. Aussi on peut expliquer ce comportement par le fait que la position para de la fonction OH de l'aminophenol influe moins que lorsqu'elle est en position ortho.

Tous les complexes du ligand HL¹ à l'exception du complexe de manganèse s'oxydent et se réduisent en deux étapes dont l'une est celle observée dans le ligand. Les potentiels de réduction et d'oxydation de leur première étape suivent les séquences suivantes:

$$E_{pc1}^{Ni} < E_{pc1}^{Cu} < E_{pc1}^{Co} \leq E_{pc1}^{Mn}$$

$$E_{pa1}^{Cu} < E_{pa1}^{Co} < E_{pa1}^{Ni}$$

Alors que celles des complexes avec HL² sont dans l'ordre suivant:

$$E_{pc1}^{Cu} < E_{pc1}^{Ni} < E_{pc1}^{Co} < E_{pc1}^{Mn}$$

$$E_{pa1}^{Cu} < E_{pa1}^{Mn} < E_{pa1}^{Co}$$

La première étape de réduction des complexes avec HL¹ est plus facile que celle avec HL².

Les bases de Schiff étudiées et leurs complexes présentent différents effets antibactériens contre les bactéries pathogènes *Escherichia coli* (G⁻), *Staphylococcus aureus* (G⁺) et les champignons *Candida albicans* (levure). Tous les composés analysés n'ont aucune action sur les champignons *Aspergillus niger* (Fungus). L'action antibactérienne du ligand HL¹ est modérée et comparable à celle du ligand HL² alors que le pouvoir antifongique, il est fort et supérieur pour le ligand HL¹ que pour HL². En générale, les complexes présentent une activité élevée par rapport au ligand libre. L'activité antimicrobienne du complexe de Mn (III) avec HL² est négative.

Quant aux résultats de l'étude de l'activité anti-oxydante de la base de Schiff HL² et son complexe de Mn(III), on peut déduire qu'ils présentent une bonne activité en tant qu'agents des radicaux libres. La base de Schiff et son complexe Mn(III) peuvent différer dans leurs valeurs CI50 et leurs propriétés à piéger les radicaux libres. Le ligand est plus puissant dans l'élimination des radicaux libres que le complexe de Mn(III).

L'ensemble des résultats obtenus est en bon accord avec la littérature et ouvre des perspectives d'application de ces bases de Schiff et leurs complexes en chimie analytique et en médecine.

Résumé : Le travail concerne la synthèse, la caractérisation physico-chimique et cristallographie de deux nouveaux ligands bases de Schiff tri et bidentées non symétriques dérivant de l'aminophénol et le 2-hydroxynaphtaldehyde ou l'acetylacétone et de leurs complexes de Cu(II), de Ni(II), de Co(III) et Mn(III). Il comporte également l'étude de leur réactivité électrochimique par voltampérométrie cyclique sur électrode en carbone vitreux dans le milieu (DMF + TBAP) 0.1M. Leur application comme antibactériens et antioxydants a fait aussi l'objet de cette recherche. Nos études visent également la simulation par DFT de certaines structures des composés préparés. Les résultats de la synthèse, la caractérisation physico-chimique et cristallographique des composés préparés sont concordants et corroborent avec les structures proposées. Les ligands sont des monocristaux et les complexes obtenus sont soit mononucléaires ou binucléaires. Le comportement électrochimique des ligands et des complexes correspondant est fortement influencé par la structure chimique des composés étudiés. Une différence de réactivité redox est notée. Celle-ci est affectée par la présence du groupement naphthol ou de l'acetylacétone dans la structure. Une séquence des potentiels est donnée. Les bases de Schiff étudiées et leurs complexes présentent différents effets antibactériens contre les bactéries pathogènes *Escherichia coli* (G⁻), *Staphylococcus aureus* (G⁺) et les champignons *Candida albicans* (Fungus) par contre ils n'ont aucune action sur les champignons *Aspergillus niger* (Fungus). Quant aux résultats de l'étude de l'activité antioxydante de la base de Schiff HL² et son complexe Mn (III) on peut déduire qu'ils présentent une bonne activité en tant qu'agents de radicaux libres. Les résultats de l'analyse par DFT des ligands et de certains complexes sont satisfaisants dans l'ensemble. Les résultats obtenus sont en bon accord avec la littérature et ouvrent des perspectives d'applications de ces bases de Schiff et leurs complexes en chimie analytique et en médecine.

Mots clés: Bases de Schiff non symétriques tri et bidentées, Complexes, RX, Voltamétrie cyclique, Activité biologique, Activité antioxydant, DFT.

Abstract: The work concerns the synthesis, the physicochemical and crystallographical characterization of two new original non-symmetrical tri-bidentate Schiff bases derived from aminophenol and 2 hydroxynaphthaldehyde or acetylacétone and their complexes of Cu (II), Ni (II), Co (III) and Mn (III). It also includes the study of their electrochemical reactivity by cyclic voltammetry on glassy carbon electrode in (DMF + TBAP) 0.1M solution. Their application as antibacterials and antioxidants was also be the subject of this research. Our studies concerns the DFT simulation of structures of the prepared compounds. The results of the synthesis, the physicochemical and crystallographic characterization of the prepared compounds are concordant and corroborate with the proposed structures. The ligands are single crystals and the complexes obtained are either mononuclear or binuclear. The electrochemical behavior of the corresponding ligands and complexes is strongly influenced by the chemical structure of the studied compounds. A difference in redox reactivity is noted and it is be affected by the presence of the naphthol group or acetylacétone in the structure. A sequence of potentials is given. The studied Schiff's bases and their complexes have different antibacterial effects against the pathogenic bacteria *Escherichia coli* (G₋), *Staphylococcus aureus* (G +) and the fungi *Candida albicans* (Fungus) by cons they have no action on fungi *Aspergillusniger* (Fungus) . As for the results of the study of the antioxidant activity of the Schiff base HL² and its Mn (III) complex, it can be deduced that they exhibit good activity as free radical agents. The results of the DFT analysis of the ligands and some complexes are satisfactory overall. The results obtained are in good agreement with the literature and open prospects for applications of these Schiff bases and their complexes in analytical chemistry and in medicine.

Key words: Tri-bidentate non-symmetric Schiff Bases, Complexes, , RX, Cyclic voltammetry, Biological activity, Antioxidant activity, DFT..

ملخص:

يركز هذا العمل على تركيب و توصيف المعقدات الجديدة للمعادن الانتقالية(النكل, النحاس,الكوبالت المنغنيز .قواعد شيف الغير المتناظرة اعدت من أمينوفينول و2هيدروكسيد نفتا أدهيد أو الأستيل لأستينون. هذه المركبات تلعب دورا هاما في الكيمياء التحليلية والطب. لتوصيف هذه المعقدات استخدمنا اساليب التوصيف المعتادة مثل الأشعة تحت الحمراء والأشعة فوق البنفسجية , التحليل الطيفي الشامل ,تحليل العناصر و تقنية الكهروكيميائية. ولقد تم تطبيق هذه المعقدات كمضادات للبكتيريا و الفطريات كذلك للأكسدة وكانت نتائجها ايجابية بالنسبة للبكتيريا وليس لها اي تأثير على الفطريات أسبرجيلوس أما بالنسبة للنتائج دراسة النشاط المضاد للأكسدة فيمكن استنتاج أنها تظهر نشاطا جيدا كمؤكسدة للجذور الحرة

الكلمات المفتاحية: قواعد شيف الغير المتناظرة , معقدات , تقنية الكهروكيميائية .