

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE FERHAT ABBAS SETIF-1

FACULTE DE TECHNOLOGIE

Domaine : Sciences et Technologie

## **THESE**

Présentée au Département de Génie des Procédés

Pour l'obtention du diplôme de

## **DOCTORAT**

**Filière :** Génie des Procédés

**Option :** Electrochimie des Matériaux

Par

M<sup>elle</sup> Amina ALOUACHE

## **THEME**

**Synthèse, caractérisation et étude électrochimique de nouvelles structures bases de Schiff bidentates et leurs complexes - Identification par rayons-X**

Soutenue le 20/01/2019 devant le Jury:

NAAMOUNE Farid	Professeur	Univ. F. Abbas Sétif 1	Président
OURARI Ali	Professeur	Univ. F. Abbas Sétif 1	Directeur de thèse
MOUSSER A/Hamid	Professeur	Univ. F. Mantouri Constantine1	Co-Directeur
BENAICHA Mohamed	Professeur	Univ. F. Abbas Sétif 1	Examineur
BOUKEROUI A/Hamid	Professeur	Univ. A. Mira Bejaia	Examineur

# Remerciements

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire d'Electrochimie, d'Ingénierie Moléculaire et de Catalyse Rédox (LEIMCR) de la Faculté de Technologie, Département Génie des Procédés de l'Université Ferhat ABAS Setif-1-, sous la direction du Professeur Ali OURARI.*

*Je tiens tout d'abord à remercier « ALLAH » le tout puissant Clément et miséricordieux, qui m'a donné la force et la patience d'accomplir ce Modeste travail.*

*J'exprime mes remerciements les plus sincères à mon Professeur Ali OURARI, pour ses précieux conseils, ainsi que son soutien constant durant la période de ma formation doctorale.*

*Aussi, je tiens à lui exprimer ma profonde et respectueuse gratitude pour son soutien, sa disponibilité. Je tiens énormément à souligner ses qualités humaines, sa serviabilité et son enthousiasme qui m'ont aidé à surmonter beaucoup de difficultés. Que Monsieur le Professeur Farid NAAMOUNE, de l'UFAS-1, trouve l'expression de ma profonde gratitude et reconnaissance d'avoir accepté de présider ce jury.*

*En second lieu, mes vifs remerciements vont également aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté au travail de cette thèse et d'avoir accepté de participer à ce jury. Je désire aussi témoigner ma gratitude à Monsieur BENAICHA Mohamed Professeur à l'UFAS-1 et Monsieur BOUKEROUI Abdelhamid, Professeur à l'Université de BEJAIA.*

*Enfin, je tiens également à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail sans oublier Madame Emilia MORALLON, Professeur au laboratoire de l'Electrocatalyse et Groupe Polymère*

*Electrochimique à l'Université d'ALICANTE (Espagne), pour sa gentillesse et son accueil chaleureux.*

*Je remercie vivement, notre collègue Monsieur BEZZI Hamza, Doctorant à l'UFAS-1, pour son soutien matériel, moral et intellectuel.*

*Je ne saurais oublier de remercier chaleureusement mes chers parents puisque sans eux, je n'aurais jamais pu soutenir cette thèse.*

## Abréviations

<b>AN</b>	Acétonitrile
<b>Ar</b>	Aromatique
<b>ATD</b>	Analyse Thermique Différentielle
<b>ATG</b>	Analyse Thermogravimétrique
<b>BrCP</b>	Bromocyclopentane
<b>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></b>	Dichloromethane
<b>CCM</b>	Chromatographie sur couche mince
<b>CDCl<sub>3</sub></b>	Chloroforme deutéré
<b>CV</b>	Carbone vitreux
<b>DMF</b>	Diméthylformamide
<b>DMSO</b>	Diméthylsulfoxyde
<b>E<sub>1/2</sub></b>	Potentiel de demi-vague
<b>ΔE</b>	Différence de Potentiels anodique et cathodique
<b>E<sub>pa</sub></b>	Potentiels de pic anodique
<b>E<sub>pc</sub></b>	Potentiels de pic cathodique
<b>EA</b>	Electrode auxiliaire
<b>ECS</b>	Electrode au calomel saturé
<b>ET</b>	Electrode de travail
<b>Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub></b>	Tetra-n-ethylammonium tetrafluoroborate
<b>EtOH</b>	Ethanol
<b>I<sub>pa</sub></b>	Courant de pic anodique
<b>I<sub>pc</sub></b>	Courant de pic cathodique
<b>IR</b>	Infrarouge
<b>IPh</b>	Iodobenzène
<b>MeOH</b>	Methanol
<b>RMN<sup>13</sup>C</b>	Résonance Magnétique Nucléaire du carbone treize
<b>RMN<sup>1</sup>H</b>	Résonance Magnétique Nucléaire du Proton
<b>R<sub>f</sub></b>	Facteur de rétention
<b>T<sub>f</sub></b>	Température de fusion
<b>TMS</b>	Tétramethylsilane
<b>UV-vis</b>	Ultra violette visible
<b>v</b>	Vitesse de balayage
<b>VC</b>	Voltammogramme cyclique
<b>X</b>	Halogénure

# **Table des matières**

# Table des matières

Abréviations.....	
<b>Introduction générale.....</b>	<b>01</b>
Références bibliographiques.....	04

## CHAPITRE I

### Concepts théoriques sur les bases de Schiff et leurs complexes de métaux de transition

	Pages
I.1 Introduction .....	05
I.2 Les bases de Schiff.....	05
I.2.1 Définition et historique .....	05
I.2.2 Classification .....	06
I.2.3 Méthodes de synthèse.....	08
I.2.3.1 Synthèse classique.....	08
I.2.3.2 Synthèse par micro-ondes.....	08
I.3. Complexes bases de Schiff .....	09
I.3.1 Définition et historique .....	09
I.3.2 Classification .....	10
I.3.3 Structure des complexes.....	10
I.3.4 Stabilité des complexes.....	11
I.3.5 Procédés de synthèse des complexes bases de Schiff.....	11
I.3.5.1 La synthèse d'un ligand suivie par complexation directe.....	11
I.3.5.2 La synthèse Template.....	12
I.4. Applications des complexes des métaux de transition bases de Schiff.....	13

I.4.1	Pharmacologie.....	13
I.4.2	Les capteurs électrochimiques.....	14
I.4.3	L'inhibition contre la corrosion.....	15
I.4.4	Catalyse.....	16
I.4.4.1	La catalyse homogène.....	16
I.4.4.2	La catalyse hétérogène.....	17
I.4.4.3	Exemples d'applications des complexes bases de Schiff en électrocatalyse .....	17
I.4.4.3.1	La réduction électrocatalytique des halogénures.....	17
I.4.4.3.2	L'oxydation électrocatalytique des alcools.....	22
I.5	Bases de Schiff bidentates. ....	24
I.5.1	Bases de Schiff bidentates symétriques.....	24
I.5.2	Bases de Schiff bidentates asymétriques.....	26
I.6	Synthèse des ligands bases de Schiff bidentates et de leurs complexes métaux de transition.....	27
I.6.1	Travaux de G. Venkatachalam et R. Ramesh.....	27
I.6.2	Travaux de M. Dolaz et coll.....	28
I.6.3	Travaux de Grivani et coll.....	29
I.6.4	Travaux de bag et coll.....	31
I.6.5	Travaux de Saha et coll.....	32
I.6.6	Travaux de Khalaji et coll.....	33
I.6.7	Travaux de Shabbir et coll.....	34
	Références bibliographiques I.....	36

## CHAPITRE II

### Synthèse et caractérisation physico chimique du ligand base de Schiff bidentate et de ses complexes de Métaux de Transition

	Pages
II.1 Introduction .....	42
II.2 Mesures physico-chimiques .....	42
II.2.1 Chromatographie sur couche mince.....	42
II.2.2 Température de fusion .....	43
II.2.3 Conductimétrie.....	43
II.2.4 Microanalyse.....	43
II.2.5 Spectroscopie d'absorption UV-VIS.....	44
II.2.6 Spectroscopie infrarouge.....	45
II.2.7 Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN).....	45
II.2.8 Analyse Thermogravimétrique (ATG) et Thermodifférentielle (ATD)...	46
II.2.8.1 Analyse Thermogravimétrique.....	46
II.2.8.2 Analyse Thermodifférentielle .....	46
II.3 Synthèse du ligand et de Ses complexes .....	47
II.3.1 Réactifs et solvants utilisés .....	47
II.3.2 Synthèse du ligand .....	47
II.3.3 Synthèse des complexes bases de Schiff .....	48
II.4 Résultats et discussions .....	49
II.4.1 Caractéristiques physico-chimiques.....	49
II.4.2 Caractérisations et identification du ligand et de ses complexes .....	49
II.4.2.1 Conductivité molaire .....	50
II.4.2.2 Microanalyse.....	50

II.4.3	Caractérisations spectrales et identification du ligand et de ses complexes.....	51
II.4.3.1	Analyse par UV/Vis.....	51
II.4.3.2	Analyse par IR.....	53
II.4.3.3	Analyse par RMN <sup>1</sup> H.....	56
II.4.3.4	Analyse par RMN <sup>13</sup> C.....	59
II.4.4	Analyse Thermogravimétrique.....	62
II.5	Conclusion.....	65
	Référence bibliographiques II.....	66

## CHAPITRE III

### Etude électrochimique du ligand et de ses complexes en milieu organique

	Pages	
III.1	Introduction .....	69
III.2	Voltampérométrie cyclique .....	69
III.2.1	Expressions mathématiques du courant et du potentiel de pic.....	71
III.2.2	Critères de discrimination entre les différents systèmes et mécanismes réactionnels.....	73
III.3	Description des conditions opératoires .....	74
III.3.1	Dispositifs expérimentaux.....	74
III.3.2	Electrolyte support .....	74
III.3.3	Conditions opératoires générales .....	75
III.4	Résultats et discussions.....	75
III.4.1	Domaine d'électroactivité.....	75
III.4.2	Comportement électrochimique du ligand HL.....	76

III.4.3	Comportement électrochimique des complexes.....	81
III.4.3.1	Complexe de nickel Ni(II)-2L .....	81
III.4.3.1.a	Système Ni(II)/Ni(I).....	82
III.4.3.1.b	Système Ni(III)/Ni(II).....	85
III.4.3.2	Complexe de cobalt Co(III)-3L.....	87
III.4.3.2.a	Système Co(II)/Co(I).....	88
III.4.3.2.b	Système Co(III)/Co(II).....	91
III.4.3.3	Complexe de cuivre Cu (II)-2L.....	93
III.4.3.3.a	Système Cu(II)/Cu(I).....	94
III.4.3.3.b	Système Cu(III)/C(II).....	98
III.5	Conclusion.....	101
	Références bibliographiques III.....	102

## CHAPITRE IV

### Application des complexes bases de Schiff en catalyse homogène

	Pages	
IV.1	Introduction.....	104
IV.2	Résultats et discussion.....	104
IV.2.1	La réduction des halogénures d'alkyles (R-X).....	104
IV.2.1.1	Comportement électrochimique du bromocyclopentane.....	104
IV.2.1.2	Comportement électrochimique d'iodobenzene.....	105
IV.2.1.3	Comportement électrochimique de Ni (II)-2L en présence du brCP et I <sub>ph</sub> .....	106
IV.4.1.3.a	Effet de la concentration.....	106
IV.4.1.3.b	Effet de la vitesse.....	108

IV.2.1.4	Comportement électrochimique de Co (III)-3L en présence du BrCP et Iph.....	108
IV.2.1.5	Comportement électrochimique de Cu (II)-2L en présence du brCP.....	110
IV.2.1.5.a	Effet de la concentration.....	110
IV.2.1.5.b	Effet de la vitesse.....	112
IV.2.1.6	Mécanisme proposé pour l'électro-réduction de cyclobromopentane.....	112
IV.2.2	L'oxydation du méthanol.....	115
IV.2.2.1	Comportement électrochimique du méthanol.....	115
IV.2.2.2	Comportement électrochimique de Ni(II)-2L en présence du méthanol.....	116
IV.2.2.3	Mécanisme de l'électro-oxydation du méthanol par un complexe de nickel proposé par N. Hellal .....	117
IV.3	Conclusion .....	119
	Références bibliographiques IV.....	120
	<b>Conclusion générale</b> .....	121

# Introduction générale

## Introduction générale

---

La synthèse des complexes métalliques relève de la chimie de coordination y compris des organométalliques. Les travaux de recherche dans ce domaine ont été largement investigués compte tenu de l'importance de ces matériaux tant sur le plan académique ou sur le plan applications pratiques. Dans ce cas, nous pouvons noter les divers enrichissements théoriques ainsi qu'une multitude d'applications à commencer par celles de la biologie, la catalyse et l'électrocatalyse, les détecteurs de biomolécules ainsi que la corrosion en tant qu'inhibiteurs.

Notons que cette chimie est largement impliquée dans une recherche très intense de préparation de nouveaux ligands que l'on coordine avec des ions métalliques. Cet axe de recherche apparait sous forme de plusieurs classes de ligands entre autres ceux des porphyrines, des cyclames et des bases de Schiff qui font l'objet des recherches développées dans cette thèse.

L'objet de ces travaux de recherche sont essentiellement focalisés sur la synthèse de nouveaux ligands bases de Schiff afin de pouvoir accéder également à de nouveaux complexes. Ce choix est grandement justifié par des méthodes de préparation aisées et simples souvent réalisées en une seule étape et avec des rendements quantitatifs. Aussi, les composés résultants sont doués d'une solubilité plus au moins acceptable et d'une stabilité élevée permettant de coordiner divers cas de configurations électroniques que ce soit du côté ion métallique ou ligand.

Les ligands bases de Schiff et les complexes métalliques correspondants ont reçu beaucoup d'attention ces dernières années en raison de leur large utilisation comme catalyseurs, colorants et pigments, intermédiaires dans la synthèse organique, stabilisateurs de polymères et en raison de leur large gamme d'activités biologiques, incluant les antifongiques, antibactériennes, antipaludiques, anti-inflammatoires [1-4]. Les bases de Schiff sont des composés issus de la réaction de condensation d'aldéhyde ou cétone sur une amine primaire et dans lesquels le groupe carbonyle est remplacé par un groupe imine couramment appelé azométhine.

## Introduction générale

---

Ce dernier contient une double liaison carbone-azote qui peut être soit de série aliphatique ou aromatique. Le salicylaldéhyde et ses dérivés sont particulièrement impliqués dans la synthèse des ligands bases de Schiff. Ces derniers sont communément connus pour leurs excellentes propriétés de coordination avec les ions métalliques ouvrant de larges horizons pour la préparation des complexes métalliques [5, 6].

Le domaine de la catalyse et l'électrocatalyse fait également partie des travaux de recherche développés dans cette thèse. Ainsi, nos matériaux catalytiques ont été testés comme catalyseurs dans l'électroréduction des halogénures d'alkyles et d'aryles. L'électrocatalyse utilisant ces composés constitue une actualité puisqu'elle peut être considérée comme une nouvelle technique catalytique lorsqu'elle est comparée à la catalyse chimique classique. Ainsi, nos investigations ont été focalisées sur les performances électrocatalytiques de la réduction des halogénures d'alkyle et d'aryle utilisant les complexes de nickel, de cobalt et de cuivre dans différents solvants [7-10].

L'oxydation des alcools est l'une des techniques qui sont impliquées dans une recherche hautement intense comme celle des piles à combustibles notamment le stockage d'hydrogène (voiture électrique). Au cours de nos recherches, nous avons pu étudier l'aptitude de nos complexes de nickel à oxyder la molécule du méthanol [11,12].

Enfin, ce travail comprend quatre chapitres, le premier présente une étude bibliographique sur les ligands bases de Schiff possédant une variété de sites chélatants. Aussi, des généralités sur les bases de Schiff bidentates, suivi par les principaux travaux concernant la synthèse des complexes et leurs applications dans différents domaines.

## Introduction générale

---

Le second chapitre est consacré à l'identification et la caractérisation du ligand et de ses complexes bases de Schiff synthétisés, en s'appuyant sur les diverses techniques d'analyses physico-chimiques usuellement pratiquées.

Quant au troisième chapitre, il décrit l'étude du comportement et des propriétés électrochimiques du ligand et des complexes préparés. La voltammétrie cyclique permet d'étudier la cinétique des couples rédox de nos complexes dans un milieu organique.

L'application des complexes de nickel, de cobalt et de cuivre comme catalyseurs pour la réduction des halogénures et l'oxydation du méthanol par le complexe de nickel est présentée dans le quatrième chapitre.

### Références bibliographiques

- [1] I. R. Hernández-Molina, A. Mederos, *Comprehens. Coord. Chem. II*, **1**(2003) 411.
- [2] P. Anand, V.M. Patil, V.K. Sharma, R.L. Khosa, N. Masand, *Internat. J. Drug Desig. Discov.*, **3** (2012) 85.
- [3] K.C. Gupta, A. Kumar Sutar, C.-C. Lin, *Coord. Chem. Rev.*, **253** (2009) 1926.
- [4] K.C. Gupta, A.K. Sutar, *Coord. Chem. Rev.*, **252** (2008)1420.
- [5] M. Amirasr, A.H. Mahmoudkhani, A. Gorji, S. Dehghanpour, H.R. Bijanzadeh, *Polyhedron*, **21** (2002) 2733.
- [6] A. Sharma and M. Shah, *J. Appl. Chem.*, **3** (2013) 62.
- [7] M. Salehi, M. Amirasr, K. Mereiter, *J. Iran. Chem. Soc.*, **7** (2010) 740.
- [8] A.D. Khalaji, S.M. Rad, G. Grivani, M. Rezaei, K. Gotoh, H. Ishida, *Chin. J. Chem.*, **29** (2011) 1613.
- [9] T. Okada, K. Katou, T. Hirose, M. Yuasa, I. Sekine, *J. Electrochem. Soc.*, **146** (1999) 2562.
- [10] A.H. Kianfar, S. Zargari, *J. Coord. Chem.*, **61** (2008) 341.
- [11] M.Revenga-Parra, T. García, E. Lorenzo, F. Pariente, *Sens. Actuat. B*, **130** (2008) 730.
- [12] M. Asgari, M. Ghannadi Maragheh, R. Davarkhah, E. Lohrasbi, A N. Golikand, *Electroch. Acta*, **59** (2012) 284.

# **Chapitre I**

**Concepts théoriques sur les bases de Schiff  
et leurs complexes de métaux de transition**

## I. Concepts théoriques sur les bases de Schiff et leurs complexes de métaux de transition

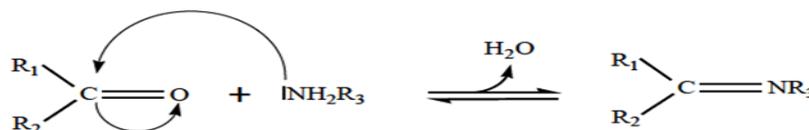
### I.1. Introduction

Les ligands bases de Schiff et leurs complexes de métaux de transition représentent une classe importante de chélates dans la chimie de coordination. Ces composés ont toujours joué un rôle important dans différents domaines de la chimie. En effet, des efforts considérables ont été déployés pour développer les méthodes de synthèse de ces composés. Cette catégorie de composés a été une sorte de modèles pour les ligands porphyrines et leurs complexes de métaux de transition qui ont suscité, pendant très longtemps une attention très particulière chez beaucoup de chercheurs en se basant sur leur importance dans le domaine biologique, médicale, pharmaceutique, catalytique, magnétisme ainsi que dans le domaine industriel.

### I.2. Les bases de Schiff

#### I.2.1. Définition et historique

Cette classe de composés azométhiniques fut synthétisée pour la première fois par le chimiste italien Hugo Schiff en 1864 [1]. Une base de Schiff est définie comme étant un produit comportant une fonction imine dont l'un des constituants sur le carbone ou sur l'azote, est un groupement aliphatique ou aromatique [2,3]. Le produit résultant de l'attaque de l'agent nucléophile qui est l'amine primaire sur un composé carbonyle (aldéhyde ou cétone) présentant un foyer électrophile qui est l'atome de carbone de la fonction carbonyle. Cette étape est suivie de la formation d'une molécule d'eau qui doit être éliminée du milieu réactionnel afin de pouvoir déplacer l'équilibre de la réaction vers la formation de la base de Schiff (figure I.1).

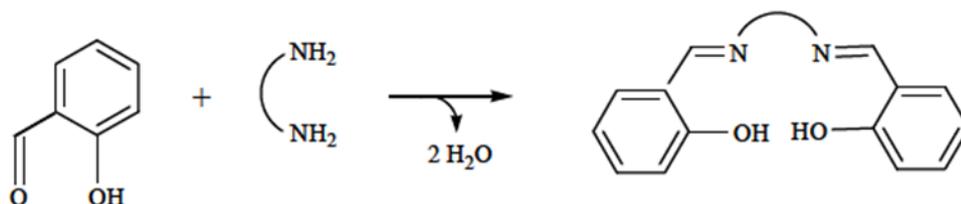


$R_1$  et  $R_2 = H$ , alkyle, aryle.

$R_3 =$  alkyle, aryle, OH, NHR, OR.

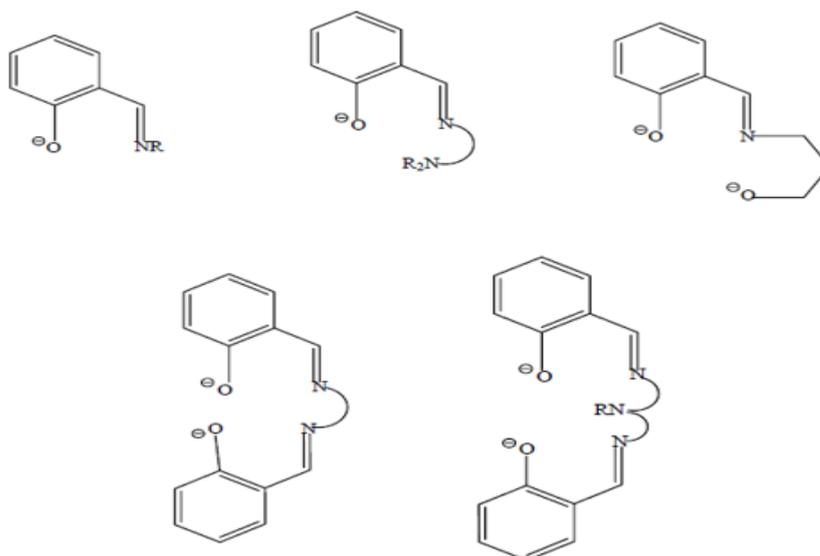
**Figure I.1:** Réaction générale de formation d'une base de Schiff.

Les bases de Schiff les plus étudiées sont obtenues par condensation du salicylaldéhyde ou de ses dérivés sur une diamine comme est illustré par la figure I.2 suivante:



**Figure I.2:** figure de réaction entre le salicylaldéhyde et une diamine.

Les dérivés salicylaldéhydiques sont porteurs de la fonction carbonyle et ont été utilisés dans la synthèse des bases de Schiff et leurs complexes de métaux de transitions. Quelques classes importantes de ligands dérivant du salicylaldéhyde sont indiquées ci-dessous sous leur forme anionique (déprotoné) [4] ( figure I.3).

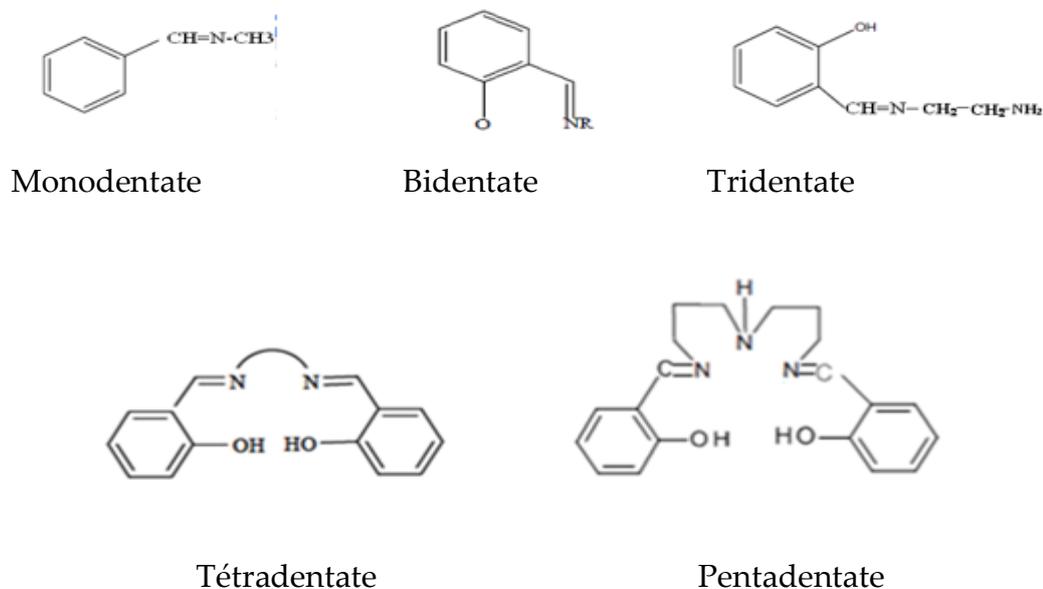


**Figure I.3:** Ligands importants dérivés du salicylaldéhyde.

### I.2.2. Classification

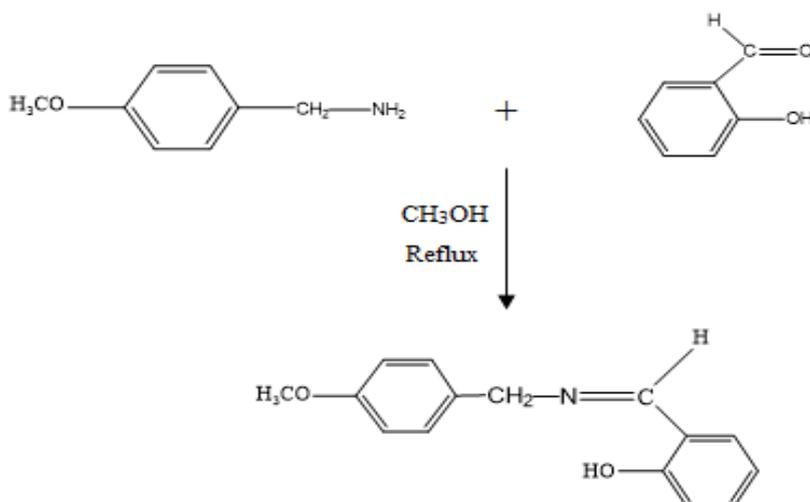
Compte tenu de l'aptitude de composés imines à former des liaisons de coordination notamment avec les métaux de transition, ils peuvent être classés selon

leurs nombres de sites de chélation. Ces ligands peuvent alors être mono, bi, tri, tétra, ou pentadentate comme le montre les exemples de la figure I.4 suivante:



**Figure I.4:** Différents ligands du type base de Schiff.

Le ligand auquel nous nous sommes intéressés plus particulièrement pour la réalisation de notre travail est une base de Schiff bidentate. Ce ligand est obtenu par la condensation de l'aldéhyde salicylique ou ses dérivés sur une amine aromatique, selon le schéma réactionnel suivant:



**Schéma I.1:** Schéma de réaction entre le salicylaldéhyde et une amine aromatique.

C'est donc ce ligand que nous allons prendre comme produit de départ pour la préparation de nos complexes de métaux de transition.

### I.2.3. Méthodes de synthèse

#### I.2.3.1. Synthèse classique

La synthèse classique rapportée par Schiff implique la condensation d'un composé carbonyle avec une amine sous une distillation azéotropique [5]. Des tamis moléculaires sont alors utilisés pour éliminer complètement l'eau formée dans le système [6]. Dans les années 90, une méthode d'élimination de l'eau a été mise au point en utilisant des solvants déshydratants tels que l'orthosilicate de tétraméthyle ou l'orthoformiate de triméthyle [7,8]. En 2004, Chakraborti et coll. ont démontré que l'efficacité de ces méthodes dépend de l'utilisation de composés carbonyles fortement électrophiles et d'amines fortement nucléophiles. Ils ont proposé comme alternative l'utilisation de substances qui fonctionnent comme des acides de Brønsted-Lowry ou de Lewis pour activer le groupe carbonyle des aldéhydes, catalyser l'attaque nucléophile par les amines et déshydrater le système, éliminant l'eau comme étape finale [9]. Des exemples d'acides de Brønsted-Lowry ou de Lewis utilisés pour la synthèse de bases de Schiff comprennent  $ZnCl_2$ ,  $TiCl_4$ , PPTS,  $Ti(OR)_4$ ,  $H_2SO_4$ ,  $NaHCO_3$ ,  $Mg(ClO_4)_2$ ,  $CH_3COOH$ ,  $Er(OTf)_3$ ,  $P_2O_5/Al_2O_3$ ,  $HCl$  [9-21].

#### I.2.3.2. Synthèse par micro-ondes

Au cours de ces dernières années, un certain nombre d'innovations et de nouvelles techniques ont été rapportées, y compris l'utilisation de l'irradiation de micro-ondes /sans solvant, la synthèse à l'état solide. L'irradiation par micro-ondes a été largement utilisée en raison de sa simplicité opérationnelle [22]. L'utilisation de l'irradiation micro-ondes a commencé avec les études indépendantes de Rousell et Majetich [23, 24].

L'irradiation par micro-ondes est moins problématique sur le plan de l'environnement que d'autres méthodes, car elle supprime l'utilisation excessive de solvants aromatiques et de l'appareil Dean-Stark pour l'élimination azéotropique de l'eau. Une autre caractéristique de cette technique est que les réactions atteignent une efficacité élevée dans un laps de temps plus court [5].

### I.3. Complexes bases de Schiff

#### I.3.1. Définition et historique

La découverte des propriétés complexantes de bases de Schiff par V.P. Pfeiffer en 1931 a conféré à ces dernières années une importance particulière et sans cesse grandissante [25], comme le prouve la multitude de travaux dont elles font l'objet jusqu'à nos jours.

Un complexe est un édifice polyatomique qui est constitué d'un cation métallique central, entouré d'un ion ou de molécule(s) associées à l'atome central par des liaisons chimiques. Nous utilisons aussi le terme composé de coordination pour caractériser les complexes.

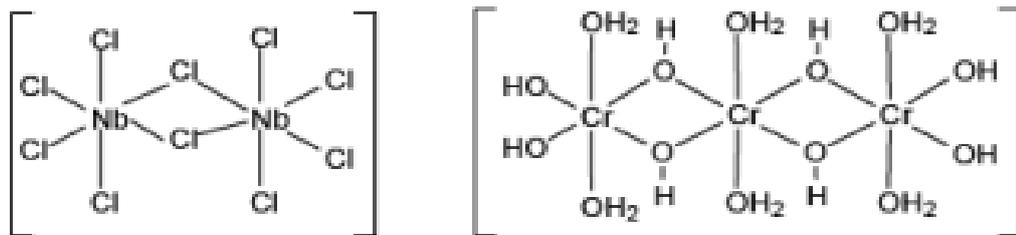
La complexation à l'état solide fait l'objet de la synthèse du complexe à partir du ligand isolé, cette complexation permet d'établir (avec les bases de Schiff) des complexes du type  $ML$ ,  $ML_2$  et  $M_2L$  avec des métaux de la première série de transition, selon la nature du milieu et sa température, ces complexes s'avèrent adopter une géométrie spatiale qui nous permet l'étude de leurs modes de coordination et la mise en exergue de leurs configurations spatiales [26-30].

Le complexe formé possède un certain nombre de caractéristiques: structure, basicité et stabilité, lorsque le ligand ne comporte qu'un atome donneur d'électron on a une liaison unique et le complexe est dit monodenté.

Très souvent, le ligand comporte deux ou plusieurs groupes fonctionnels donneurs d'électrons, qui, lorsqu'ils sont placés dans une conformation leur permettant d'interagir avec le même élément l'emprisonnent. L'élément se trouve ainsi pris entre les pinces de la molécule organique. Il est dit chélaté et le ligand s'appelle chélateur. Lorsque l'élément forme avec la molécule chélatrice des cycles de cinq ou six liaisons, le complexe est généralement très stable.

### I.3.2. Classification

La classification des complexes se base sur le nombre d'ions (ou d'atomes) centraux qu'ils comportent. Les complexes dont les formules sont organisées autour d'un seul ion central sont des complexes monométalliques (on dit aussi mononucléaires). Si l'entité complexe comporte deux ou plusieurs ions métalliques on la désigne par les termes bimétallique (binucléaire), trimétallique (trinucléaire), polymétallique (polynucléaire) (figure I.5) [31].



Complexe bimétallique Nb (V)

Complexe trimétallique Cr (III)

Figure I.5: Exemples des complexes polymétalliques.

### I.3.3. Structure des complexes

Selon la théorie des orbitales moléculaires, en fonction de la disponibilité de l'ion central des états (s, p, d) différentes hybridations sont connues et par conséquent diverses géométries sont possibles:

- L'hybridation sp ou sd implique une géométrie linéaire.
- L'hybridation sp<sup>3</sup> ou d<sup>3</sup>s implique une géométrie tétraédrique.
- L'hybridation dsp<sup>2</sup> implique une géométrie plane carrée.
- L'hybridation sp<sup>3</sup>d<sup>2</sup> ou d<sup>2</sup>sp<sup>3</sup> implique une géométrie octaédrique

On distingue deux types de complexes:

- Les complexes labiles à orbitales externes.
- Les complexes à orbitales internes.

Les liaisons s'appuient sur la coordination des orbitales « d » incomplètes de l'ion central et le doublet libre d'un atome généralement d'oxygène, ou de soufre provenant du ligand. Les complexes sont appelés aussi chélates lorsqu'un coordina

multidenté peut se fixer au métal par deux ou plusieurs dents en formant une structure particulièrement stable.

#### **I.3.4. Stabilité des complexes**

Un même cation métallique forme des liaisons plus ou moins stables avec différents ligands. Les paramètres qui influent sur la stabilité des liaisons formées sont:

- L'encombrement stérique du ligand, l'accessibilité de son doublet et la répulsion électrostatique dans l'édifice formé.
- Un autre facteur, d'origine thermodynamique intervient dans le cas où les complexes contiennent des ligands polydentés. La stabilité relative aux complexes formés est fortement influencée par la répulsion électrostatique et la gêne stérique que peuvent exercer les ligands déjà liés au cation métallique sur d'éventuels nouveaux ligands. Les ligands neutres et peu « volumineux » donnent des complexes successifs de stabilité voisine alors que les ligands fortement chargés et très volumineux donnent des complexes successifs de faible stabilité. Le plus souvent, la stabilité d'un complexe diminue quand le nombre de ligands coordonnés au cation métallique augmente [32].

#### **I.3.5. Procédés de synthèse des complexes bases de Schiff**

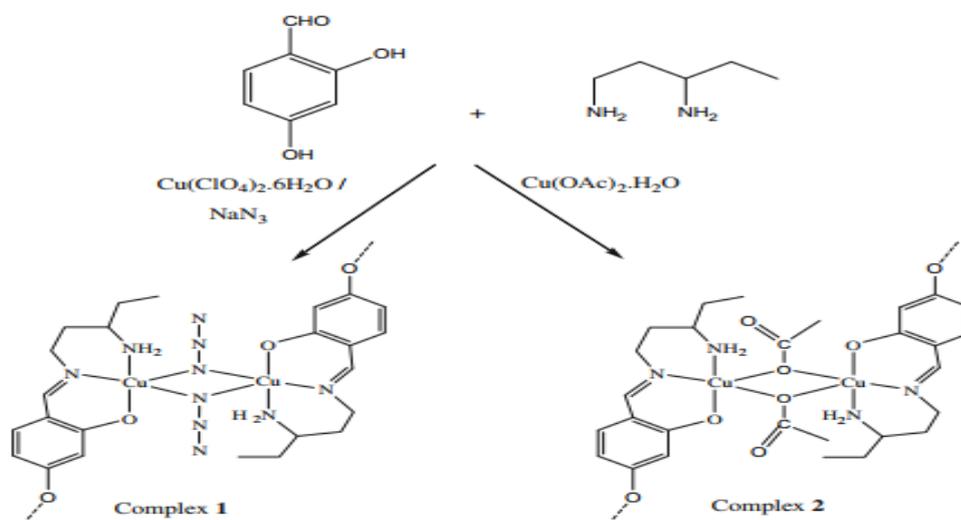
La préparation des complexes bases de Schiff peut être réalisée par les procédés suivants:

##### **I.3.5.1. La synthèse d'un ligand suivie par complexation directe**

Dans ce procédé, l'isolement et la purification des bases de Schiff sont effectuées avant la complexation. Les complexes sont préparés en traitant ensuite l'ion métallique avec le ligand base de Schiff. L'un des avantages de cette méthode est qu'il est possible d'effectuer la caractérisation spectrale des complexes en comparaison avec les données spectrales des ligands étudiés.

### I.3.5.2. La synthèse Template

Dans cette méthode, la synthèse des complexes est effectuée sans isolement des bases de Schiff, l'aldéhyde, l'amine et le composé métallique provoque simultanément une réaction impliquant une seule étape [33,34]. La réaction Template est illustrée dans la figure I.6 ci- après. Les ions métalliques catalysent la réaction en agissant comme matrice de réaction. Busch et coll. ont défini comme matrice, l'espèce chimique qui « organise un ensemble d'atomes, par rapport à un ou plusieurs lieux géométriques, de manière à obtenir une liaison particulière d'atomes » [35]. La synthèse Template a été utilisée pour préparer les assemblées qui ont des topologies inhabituelles, comme rotaxanes, hélicates, macrocycles et caténanes [36]. Par conséquent, un agent servant de modèle peut être dit pour contenir les informations nécessaires pour organiser une collection de blocs de construction de sorte qu'ils puissent être reliés entre eux d'une manière spécifique. Il existe deux types de processus: matricés thermodynamiques et cinétiques. Dans le premier cas, la matrice se lie à l'un des réactifs et déplace l'équilibre vers la formation du produit. Dans le cas des processus cinétiques, des modèles fonctionnent dans des conditions de stabilisation irréversibles car tous les états de transition mènent à la formation du produit désiré [37].



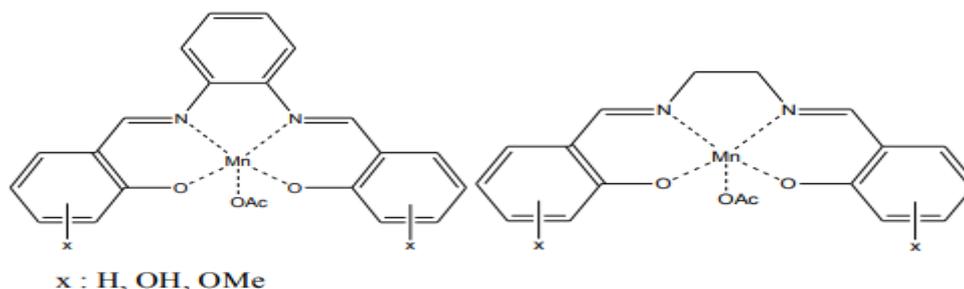
**Schéma I.6:** Formation des complexes binucléaires de cuivre par la méthode Template.

## **I.4. Applications des complexes de métaux de transition bases de Schiff**

Au cours de ces dernières décennies, les chercheurs ont prêté une grande importance à la synthèse et la caractérisation des bases de Schiff et de leurs complexes métalliques en vue de les appliquer dans différents domaines de la chimie, à savoir : la chimie analytique, la catalyse homogène et hétérogène, la protection contre la corrosion, l'industrie pharmaceutique, la médecine ainsi que l'activité biologique comme agents antibactériens et antifongiques. Ces applications ne se sont pas limitées à l'échelle du laboratoire seulement, mais elles ont été extrapolées à l'échelle industrielle, faisant partie des systèmes innovants les plus exploités dans le domaine de la recherche. Ces différentes applications vont être discutées ultérieurement.

### **I.4.1. Pharmacologie**

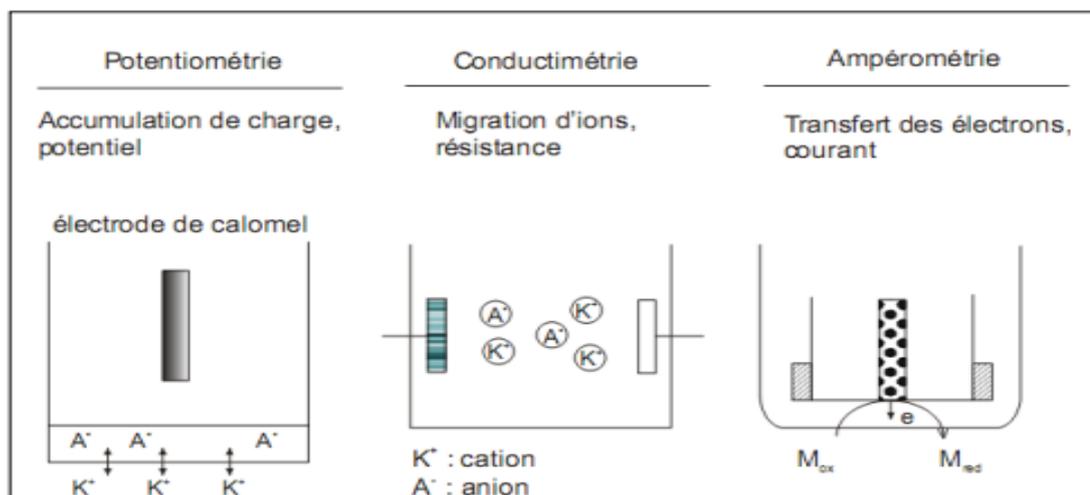
En pharmacologie, ces composés ont fait l'objet de nombreux travaux durant ces dernières décennies et acquièrent actuellement une importance primordiale, tant sur le plan de la recherche que sur le plan industriel, en s'intéressant principalement à leurs propriétés anti-inflammatoires [38], antifongiques [39], anti tumeur et activités cytotoxiques [40]. Khairul I. Ansari et coll. [41], ont analysé l'activité d'apoptose et anti-tumorales de plusieurs complexes Mn(salen) et Mn(salphen) vers trois cellules cancéreuses humaines en culture et non-cancéreuses différentes. Plusieurs complexes Mn-salen et -salphen (figure I.4) ont montré une sélectivité envers les cellules cancéreuses telles que des cellules MCF7 (cancer du sein), CCL228 (cancer du côlon) et sur une MCF10 de cellule non cancéreuse normale (cellules épithéliales du sein) indiquant leur application potentielle à la thérapie anti-tumeur.



**Figure I.7:** Complexe de type salphen (à gauche) et de type salen (à droite).

#### I.4.2. Les capteurs électrochimiques

Nous allons classer les capteurs électrochimiques selon leur mode de transduction : ampérométrique, potentiométrique ou conductimétrique comme dans la figure I.8. Les capteurs potentiométriques et ampérométriques sont les plus répandus mais il y a peu de travaux portant sur les capteurs conductimétriques. Toutefois, depuis les années 1980s, les capteurs conductimétriques commencent à être à leur tour de plus en plus utilisés compte tenu de leur facilité d'élaboration.



**Figure I.8:** Détection électrochimique.

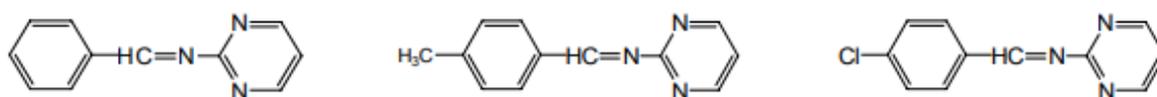
Les bases de Schiff ont été utilisées en tant que supports pour la préparation des capteurs potentiométriques pour la détermination des cations et des anions [42,43].

Le complexe base de Schiff de ruthénium (III) a été utilisé dans la fabrication des capteurs à membrane de PVC à base de chlorure [44]. Il présente aussi une forte sélectivité vis à vis des ions chlorure.

Récemment Gupta et al. ont utilisé le N,N'-bis (salicylidène)-1,2-cyclohexanediamine comme un support neutre dans la matrice de poly (chlorure de vinyle) (PVC) [45] qui a été appliquée avec succès pour la détermination directe de l'aluminium (III) dans des échantillons biologiques, environnementaux et industriels.

#### I.4.3. L'inhibition contre la corrosion

De nombreuses études récemment réalisées sur les bases de Schiff ont mis en exergue pour ces systèmes, d'excellentes propriétés inhibitrices de corrosion, vis-à-vis de matériaux divers tels, l'acier [46-49], le cuivre [50], l'aluminium [51,52] et le zinc [53]. Tel est le cas par exemple pour certaines bases de Schiff dérivées de l'aldéhyde benzoïque dont, la benzylidène-pyrimidin-2-yl-amine, la (4-méthylbenzylidène) -pyrimidine2-yl-amine et la (4-chlorobenzylidène) -pyrimidine-2-yl-amine, qui se sont révélées d'excellents inhibiteurs de corrosion de l'acier doux, en milieu chlorhydrique (figure I.9) [54].



**Figure I.9:** Bases de Schiff dérivées de l'aldéhyde benzoïque, inhibitrices de corrosion de l'acier doux [54].

L'utilisation de bases de Schiff tétradentates telles, la N,N'-bis(salicylidène)-1,2-diaminoéthane (H<sub>2</sub>Salen) et la N,N'-bis(3-méthoxysalicylidène)-1,2-diaminoéthane (MSalen), comme agents inhibiteurs de corrosion, vis-à-vis de l'alliage d'aluminium AA6063, en présence d'acide chlorhydrique 1M (figure I.10) [55]. L'introduction du groupement méthoxy en position ortho de l'hydroxyle s'est avérée améliorer notablement les vertus anticorrosives de la base de Schiff.

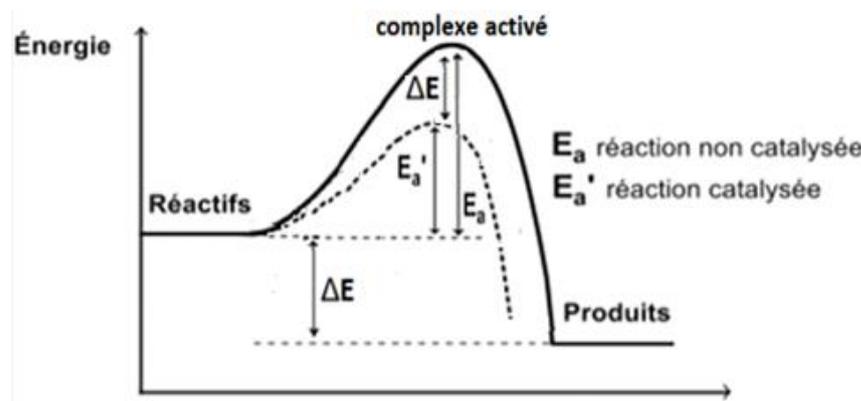


**Figure I.10:** Bases de Schiff tétradentates de type H<sub>2</sub>Salen, inhibitrices de corrosion de l'alliage d'aluminium AA6063 [55].

### I.4.4. Catalyse

La catalyse est une voie privilégiée d'accès à une chimie propre efficace et performante. Un catalyseur, sans qu'il soit consommé au cours du processus réactionnel, est un outil magique permettant d'accéder à de nouvelles structures, d'améliorer la productivité d'installations industrielles, de diminuer la consommation de matières premières et d'énergie. Cette voie a pour objet de diminuer l'impact des procédés sur l'environnement, en minimisant l'éjection de sous-produits ou en traitant des émissions et toutes sortes de rejets en indésirables.

La catalyse est le processus qui permet d'accélérer les réactions chimiques, ou, en d'autres termes, d'abaisser les barrières d'énergie présentes lors du déroulement d'une réaction chimique (gain d'énergie) (figure I.11).



**Figure I.11:** *Chemin réactionnel faisant apparaître une barrière énergétique avec et sans catalyseur.*

Il est à noter qu'il existe deux approches pour la mise en œuvre de catalyse:

#### I.4.4.1. La catalyse homogène

Par définition, un catalyseur est dit homogène lorsqu'il ne forme qu'une seule phase avec les réactifs, le terme « catalyse homogène » sous-entend que le catalyseur est soluble dans le milieu réactionnel, ce dernier participe à la réaction mais, il est intégralement récupéré à la fin de la réaction. Il n'apparaît donc pas dans le bilan de la réaction globale et surtout il permet de réaliser un gain d'énergie dans l'accomplissement de la réaction.

### I.4.4.2. La catalyse hétérogène

Est l'une des voies susceptibles de conduire à l'amélioration des performances catalytiques du catalyseur du fait qu'il se trouve en phase solide (Electrode modifiée) par rapport à son utilisation en solution homogène, on l'appelle aussi catalyse en phase supportée. Le support étant soit organique (polymère), soit minéral (silice, argile, zéolithe...). Il est à noter dans ce cas que le produit de la réaction n'est pas mélangé avec le catalyseur ce qui réduit considérablement les difficultés de sa purification.

### I.4.4.3. Exemples d'applications des complexes bases de Schiff en électrocatalyse

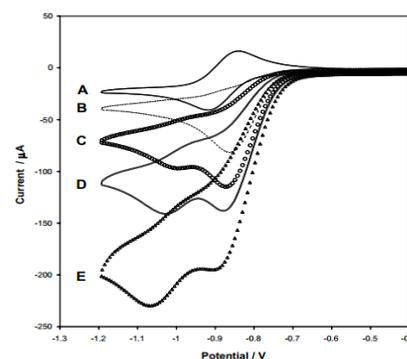
Des études récentes ont montré que les complexes bases de Schiff de métaux de transitions ont été utilisés comme catalyseurs efficaces dans les différentes méthodes de synthèse.

#### I.4.4.3.1. La réduction électrocatalytique des halogénures d'alkyle

- La réduction catalytique d'halogénures d'alkyles par les espèces de nickel (II) et de cobalt(II) électrogénérées a longtemps été un centre de recherche mené par Dennis G. Peters et coll. [56-60]. Nous décrivons parmi ces travaux deux exemples :

P. W. Raess et coll. [60] ont étudié la réduction électrocatalytique utilisant la voltammétrie cyclique de 1-iodooctane par le nickel (I) salen électrogénéré sur l'électrode de carbone vitreux dans le diméthylformamide (figure I.12).

**Figure.I.12:** VC enregistré dans le DMF contenant 0,1 M TBABF<sub>4</sub> à  $v=100\text{ mV s}^{-1}$ : (A) 2 mM Ni(II) salen; (B) 2 mM de nickel (II) salen et 2,0 mM 1-iodooctane; (C) 2 mM de Ni(II) et 5 mM 1-iodooctane; (D) 2 mM de Ni(II) salen et 10 mM 1-iodooctane; et (E) 2 mM Ni(II) salen et 20 mM 1-iodooctane. Potentiel allant de -0,4 Å -1,2V [60].



Le schéma réactionnel I.2 présente un ensemble d'étapes mécanistiques qui peuvent comporter des transferts électroniques associés à l'addition de protons sur le substrat subissant la réduction électro-catalytique du 1-iodooctane.

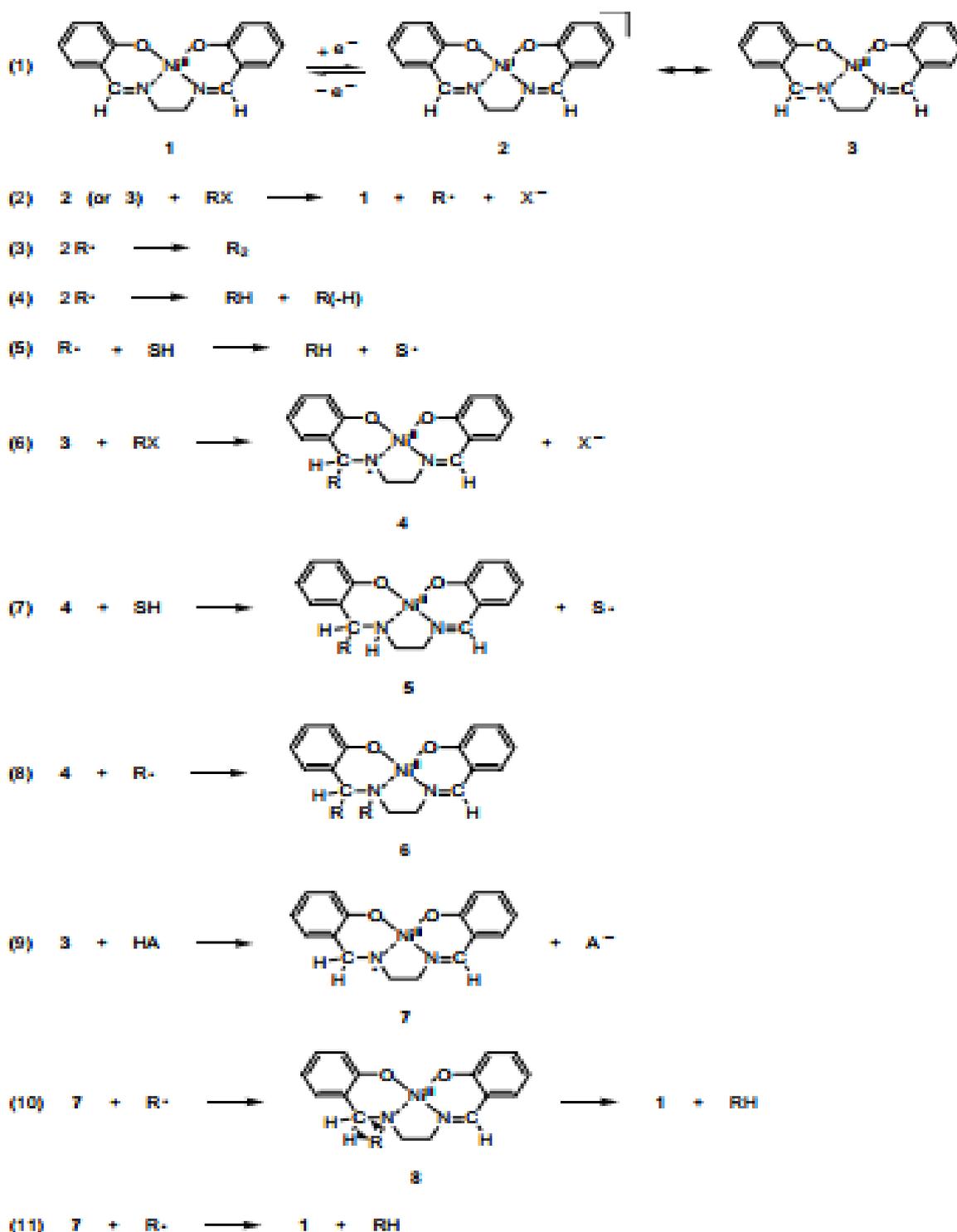
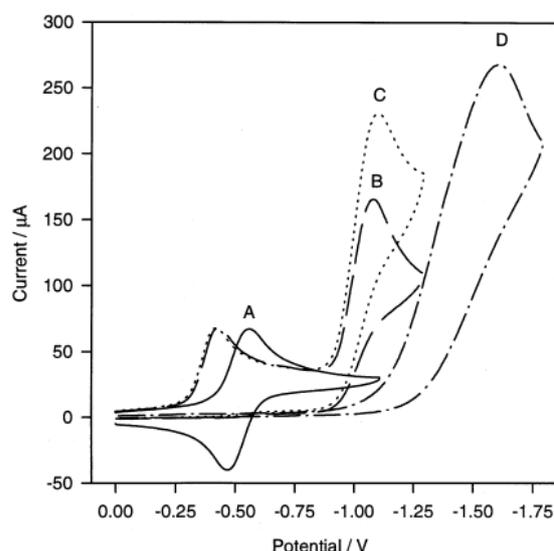


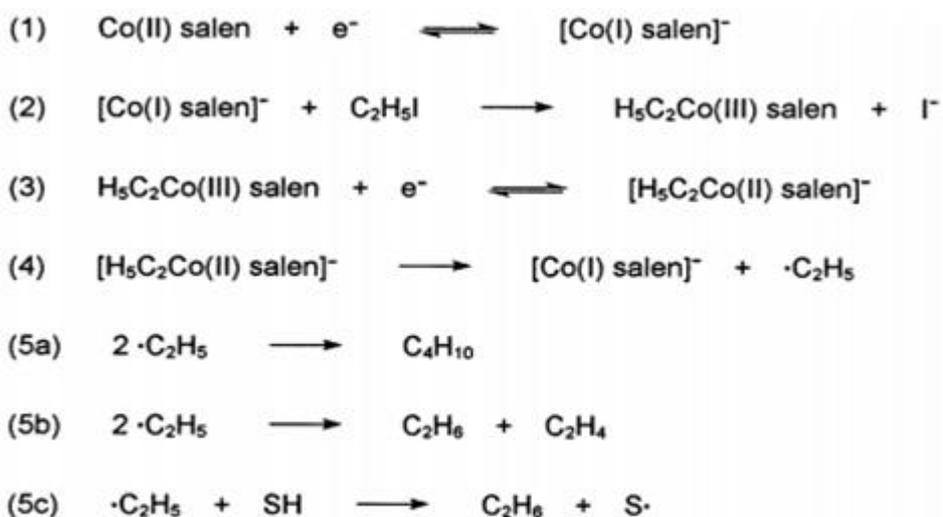
Schéma I.2: Etapes mécanistiques pour la réduction catalytique d'iodooctane [60].

- La réduction catalytique par voltammétrie cyclique de l'iodoéthane par le cobalt (I) salen, sur une électrode de carbone vitreux dans le DMF contenant 0.10 M TBABF<sub>4</sub>, a été explorée par K. S. Alleman et D. G. Peters [61] (voir la figure I.13).

**Figure I.13:** Voltampérogrammes cycliques enregistrés avec une électrode de carbone vitreux à 100 mV s<sup>-1</sup> dans du DMF contenant 0,10 M TBABF<sub>4</sub> et (A) 5 mM de cobalt (II) salen, (B) 5 mM de cobalt (II) salen et 7,5 mM d'iodoéthane (C) 5 mM de cobalt (II) salen et 15 mM d'iodoéthane et (D) 15 mM d'iodoéthane.



Pour expliquer les résultats de la voltammétrie cyclique, les auteures proposent la séquence des voies mécanistiques présentée dans le schéma I.3.

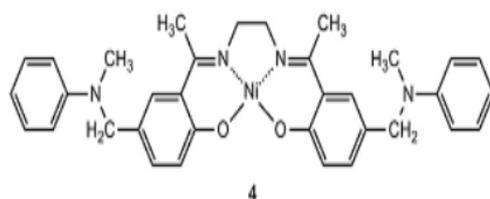


where SH = solvent

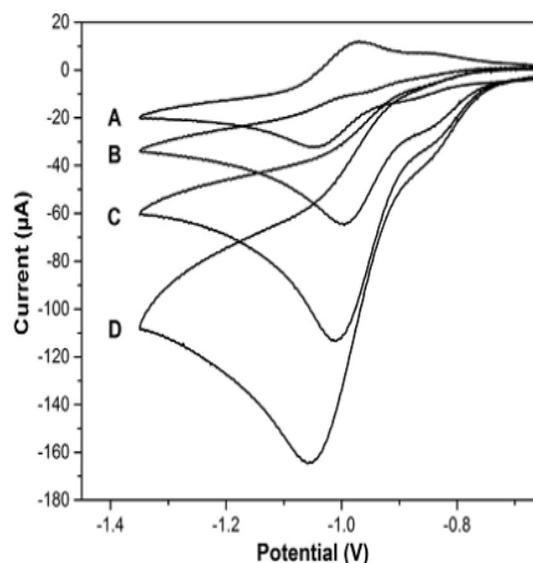
**Schéma I.3:** Etapes mécanistiques pour la réduction catalytique d'iodoéthane [61].

- Récemment A. Ourari et coll. [62, 63, 64] ont publié plusieurs articles concernant la réduction électrocatalytique homogène et hétérogène des halogénures d'alkyles que nous présentons ci-dessous.

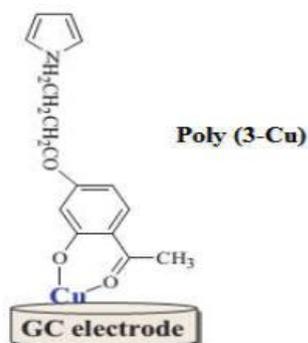
La réduction électrocatalytique homogène de 1-Idooctane par le complexe de (Ni(II) salen 4) est présentée dans la figure indiquée ci-après. Quand le 1-iodooctane est ajouté au système catalytique (courbes B-D, figure I.14), le comportement voltampérométrique des espèces de nickel (II) est modifiée; le courant de pic cathodique se trouve hautement exalté en raison de la réduction catalysée par les espèces nickel (I) qui, en s'interagissant avec les molécules de l'iodure d'alkyle, un phénomène catalytique est donc mis en évidence. Ainsi, le pic anodique tend progressivement à disparaître au détriment d'une augmentation importante du pic de courant cathodique attestant d'une activité catalytique sélective. Il est à noter que la croissance de ce courant électrocatalytique semble être proportionnelle à la concentration du substrat qui est, dans ce cas, 1-iodooctane. Notons aussi que ce phénomène est également observé avec le nickel (II) Salen [62].



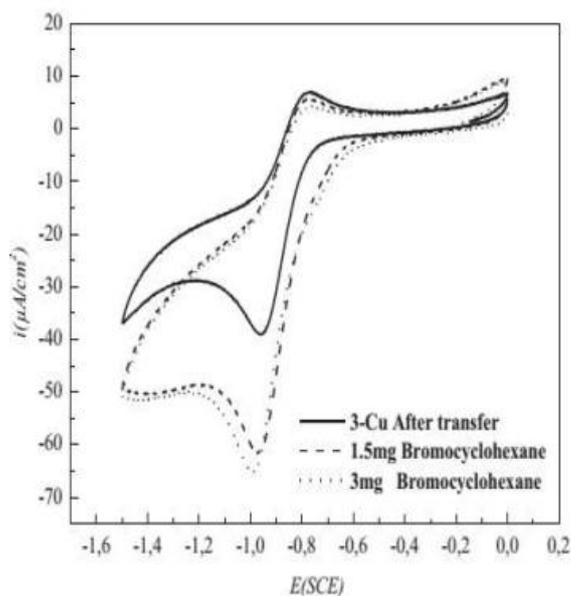
**Figure I.14:** Voltamétrie cyclique a été utilisée pour étudier le comportement redox du composés 4 ainsi que la capacité de l'espèce de nickel (I) sous forme électrogénérée de 4 pour catalyser la réduction du 1-iodobutane [62].



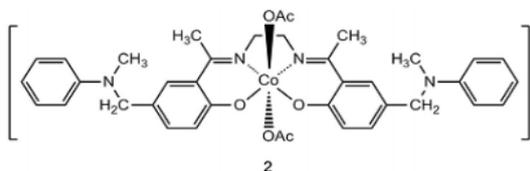
- La réduction électrocatalytique hétérogène de bromocyclopentane par une électrode de carbone vitreux modifiée par un film de poly (3-Cu) dans l'acétonitrile par voltammétrie cyclique [63] présentée dans la figure I.15 ci-dessous.



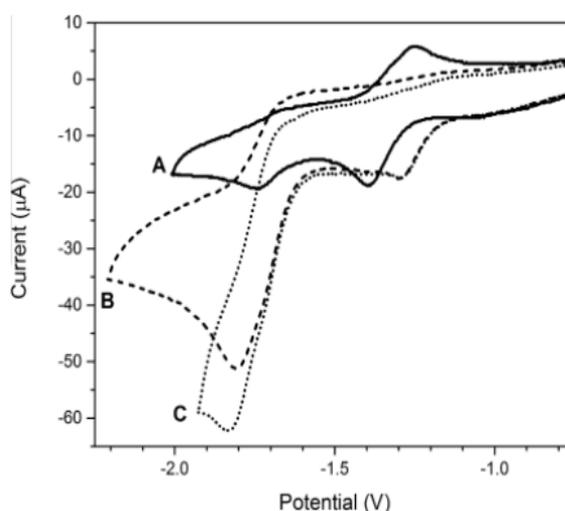
**Figure I.15:** VC d'une électrode de carbone vitreux modifiée par un film de poly (3-Cu) dans l'acétonitrile + 0,1 M Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> ( $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ), en l'absence (ligne continue) et la présence (ligne en pointillés) de bromocyclopentane [63].



- En outre, la forme électrogénérée du complexe de base de Schiff de cobalt (I) 2 a été mise en œuvre en tant que catalyseur pour réduire électrocatalytiquement le 1-iododécane [64] comme est montré sur la figure I.16 donné ci-dessous.



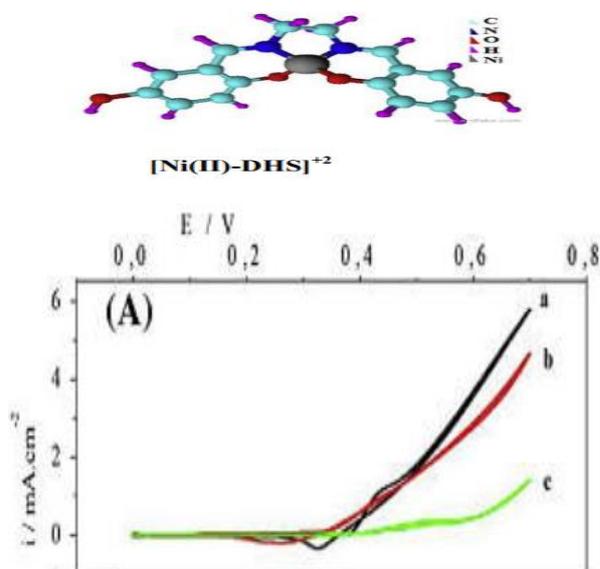
**Figure I.16:** VC enregistrés à  $100 \text{ mV s}^{-1}$  d'une solution 1,25 mM de cobalt (II) base de Schiff (2) sur une électrode de CV dans le DMF contenant 0,10 M TBABF<sub>4</sub>, différents [C] de 1-iododécane : (A) pas de 1-iododécane ; (B) 2,00 mM 1-iododécane ; (C) 5,00 mM 1-iododécane. Potentiel allant : A de 0,75 à 2,00 V/ ECS, B de 0,75 à 2,20 V/ECS, C de 0,75 à 1,93 V/ECS [64].



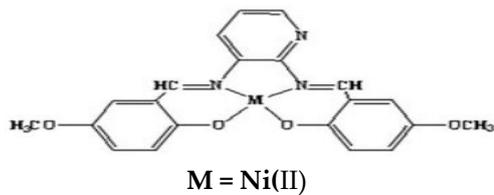
#### I.4.4.3.2. L'oxydation électrocatalytique des alcools

➤ Récemment, Ourari et coll. [65, 66, 67] ont décrit une nouvelle méthode pour la synthèse des complexes base de Schiff dans l'objectif de préparer des électrodes modifiées par Cu(II)-L 6-[3'-(N-pyrrol)propoxy]-2-hydroxyacetophenone [65], Nickel(II)-DHS [66] et l'électrode à pate de graphite [67] pour leurs application dans l'oxydation électrocatalytique des alcools. L'oxydation électrochimique des alcools a été ainsi étudiée dans une solution alcaline NaOH, en utilisant la voltammétrie cyclique qui illustrée par les voltammogrammes présentés sur les figures suivantes:

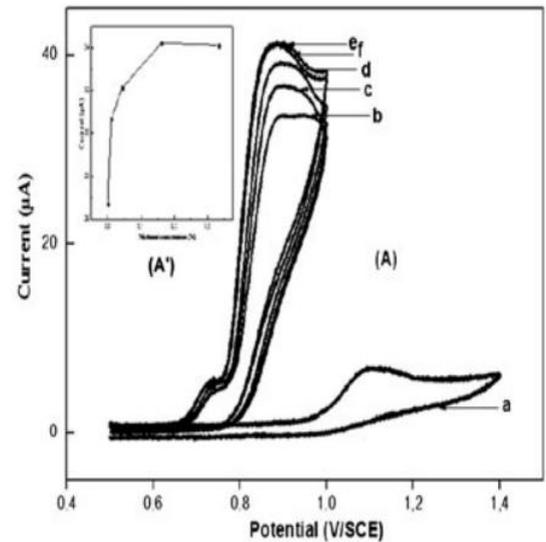
**Figure I.17:** VC (A) d'une électrode d'ITO modifiés avec Ni(II) DHS dans NaOH 0,1 M, en présence de 0,025 M de (a) méthanol; (b) l'éthanol; (c) 2-méthyl- 1-propanol. (B) les courants chronoampérométriques des alcools normalisés à la modification de l'électrode à  $t = 120$  s vis à vis la concentration d'alcool. Vitesse de balayage 20 mV/s [66].



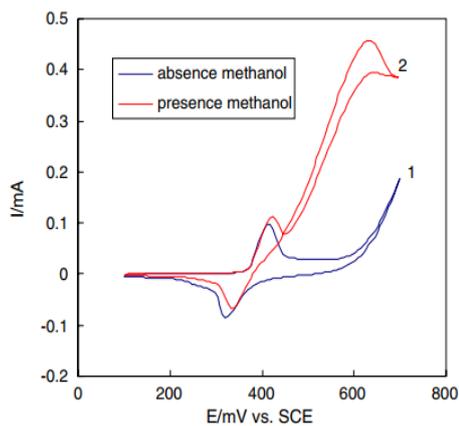
➤ Il est important de présenter le travail effectué dans notre laboratoire par R. Benramdane et coll. [68] concernant l'oxydation électrocatalytique homogène de méthanol et d'alcool benzylique en utilisant les complexes nickel (II) et de cuivre (II) sur l'électrode de carbone vitreux dans le diméthylformamide contenant 0.1 M Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> à vitesse de balayage  $v = 25$  mVs<sup>-1</sup> (figure I.18).



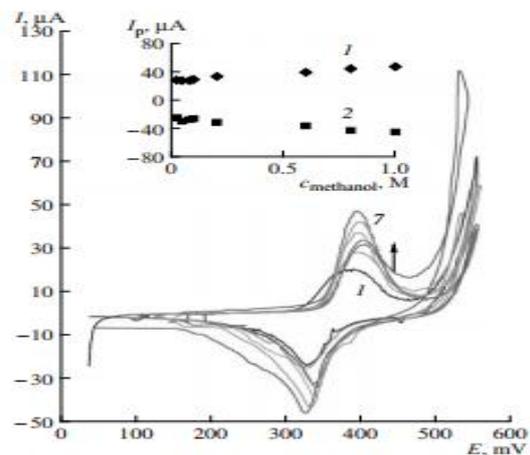
**Figure I.18:** Voltammogrammes cycliques (0,001 M dans le dosage de la solution de DMF Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> 0,1 M 25 mV s<sup>-1</sup>) pour l'oxydation électrocatalytique du méthanol : Encart (A) : 1, concentrations de méthanol : (a) 0,0 M, (b) 0,0097 M, (c) 0,0437 M, (d) 0,160 M, (e) 0,2377 M. Encart (A') : dépendance du courant de pic d'oxydation par rapport à la concentration de méthanol.



➤ A.N. Golikand et coll. [69, 70] ont étudié l'oxydation électrocatalytique du méthanol par deux électrodes modifiées de nickel dans une solution de NaOH comme montré sur les deux figures I.19 et I.20 suivantes:

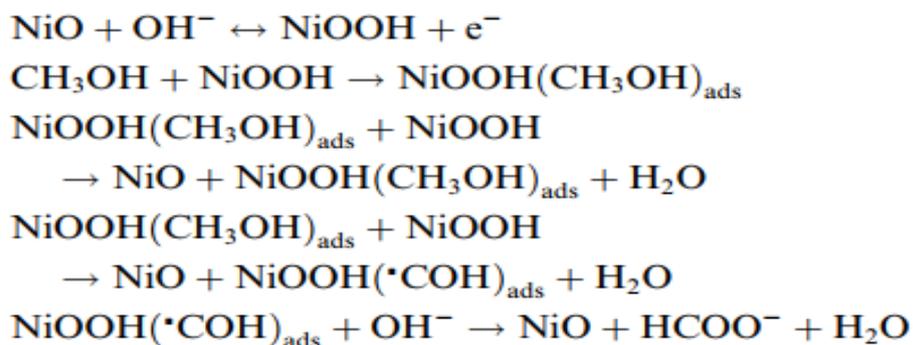


**Figure I.19:** Voltammogrammes cycliques obtenus en NaOH 0,10 M pour Ni / Électrode NiODMG (1) en l'absence et (2) en présence de 0.10 M le méthanol. Vitesse de balayage : 20 mV s<sup>-1</sup> [69].



**Figure I.20:** Tracé des courants de anodiques en fonction de NaOH concentration pour l'électrode de Ni-salophène en l'absence de méthanol : 0,1, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 0,9, 1 M.  $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$ ). Encart : Variation du courant anodique (1) et cathodique (2) avec variation de la concentration du méthanol [70].

Un mécanisme plausible a été proposé pour l'oxydation catalytique du méthanol à l'électrode Ni modifiée au NiODMG [70].

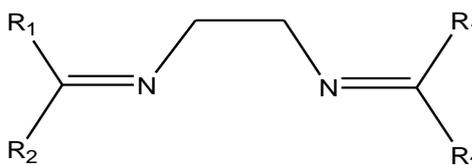


**Schéma I.4:** Mécanisme de l'électro-oxydation du méthanol sur une électrode Ni / NiODMG.

## I.5. Bases de Schiff bidentates

### I.5.1. Bases de Schiff bidentates symétriques

Les ligands base de Schiff bidentates symétriques (figure I.13) ont différents substituants  $R_1$  et  $R_2$  [71-73] sont des bases de Schiff à base d'aldéhydes ont un atome d'hydrogène comme l'un des substituants ( $R_1$ ) à un atome de carbone du groupe azométhine, tandis que le second substituant ( $R_2$ ) peut être un groupe alkyle, un groupe aryle ou un groupe hétérocyclique. Des bases de Schiff à base de cétones possèdent un groupe alkyle, un groupe aryle ou un groupe hétérocyclique dans les deux substituants sur l'atome de carbone du groupe imine, qui peuvent être identiques ou différents.



**Figure I.13.**

Les ligands bases de Schiff bidentates symétriques ont deux bras reliés par un cycle, ou C-C liaison, comme par exemple représenté dans les figures I.14-I.19.

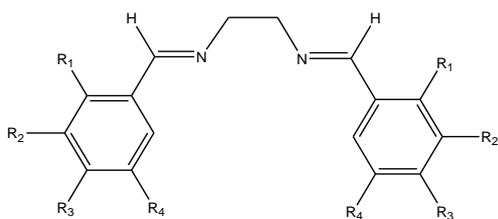


Figure I.14.

R1=H	R3=CH <sub>3</sub>	L1 [73]
R1=H	R2=R3=R4=CH <sub>3</sub> O	L2 [74]
R1=R3=R4=H	R2=CH <sub>3</sub> O	L3 [75]
R1=R2=R4=H	R3=CH <sub>3</sub> O	L4 [76]
R2=R3=R4=H	R1=Cl	L5 [77]
R1=R2=R3=R4=H		L6 [78]

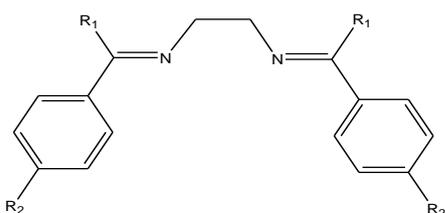
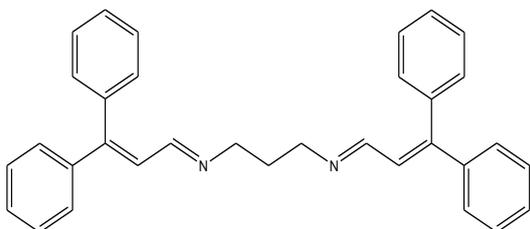
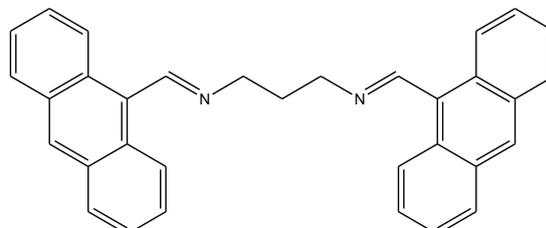


Figure I.15.

R1=Ph	R2=H	L7 [79]
R1=CH <sub>3</sub>	R2=Cl	L8 [80]
R1=CH <sub>3</sub>	R2=NO <sub>2</sub>	L9 [81]



L10 [82]



L11[83]

Figure I.16.

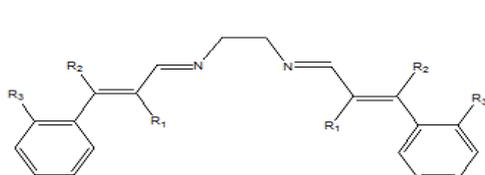
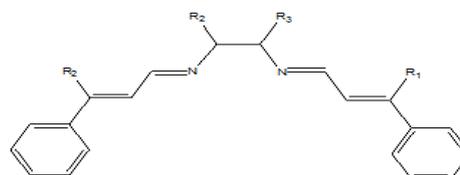
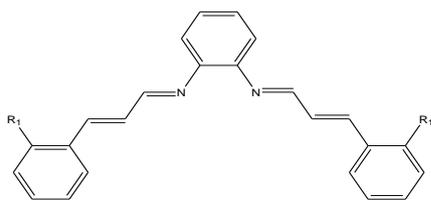


Figure I.17.

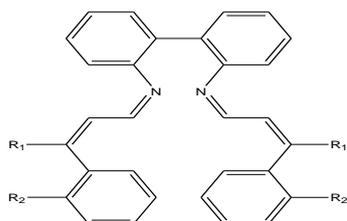


R1=R2=H	R3=CH <sub>3</sub>	L16 [1]
R1=R2=R3=H		L17 [1]



R1=H	L18 [84]
R1=NO <sub>2</sub>	L19 [85]

Figure I.18.



R1=Ph , R2=H	L20
R1=H ,R2=NO <sub>2</sub>	L21

Figure I.19.

### I.5.2. Bases de Schiff bidentates asymétriques

Les ligands base de Schiff asymétriques (figure I.20) ont été synthétisés à partir d'une amine et pyridine carboxaldéhyde. Ils peuvent être classés par différents substituants R.

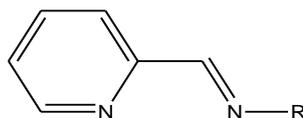


Figure I.20.

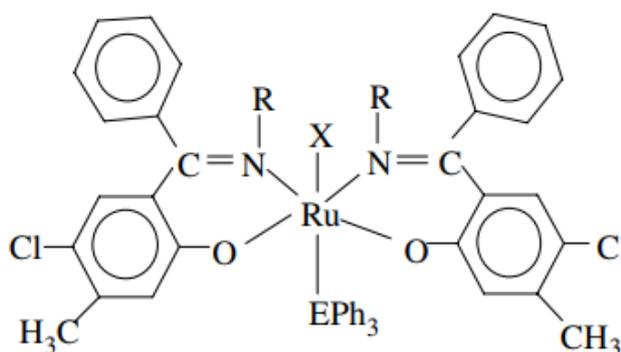
R	L	R	L	R	L
	L22 [86]		L25 [88]		L28 [87]
	L23 [88]		L26 [88]		L29 [89]
	L24 [88]		L27 [89]		L30 [89]

## I.6. Synthèse des ligands bases de Schiff bidentates et de leurs complexes métaux de transition

L'utilisation d'agents chélatants dans la chimie de coordination tels que des ligands de base de Schiff ayant quatre atomes donneurs (NNOO) comme dans  $H_2Salen$  a été largement étudiée dans la littérature [90-93]. En revanche, les structures similaires avec seulement deux atomes donneurs (NO) communément appelés ligands de bases de Schiff bidentates sont généralement moins étudiés. Parmi les travaux consacrés à la synthèse par voie chimique on peut citer ce qui suit:

### I.6.1. Travaux de G. Venkatachalam et R. Ramesh [94]

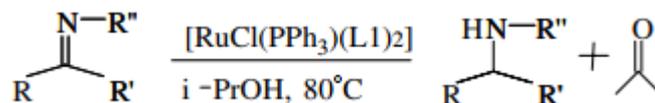
Les chercheurs ont préparé des ligands bases de Schiff bidentates mono-anioniques qu'ils ont utilisés pour synthétiser une série de nouveaux complexes de ruthénium (III) stables de composition générale  $[RuX(EPh_3)(L)_2]$  (où, E = P ou As, X = Cl ou Br et L = O, N donneur de bases de Schiff) (figure I.21). Tous les complexes ont été caractérisés par des analyses élémentaires, des mesures de susceptibilité magnétique, FT-IR, UV-Vis, EPR et technique voltammétrie cyclique.



**Figure I.21:** Complexes de bases de Schiff bis-bidentates de ruthénium(III)

(Où E = P ou As ; X = Cl ou Br ; R =  $C_6H_5$ ,  $p-ClC_6H_4$ ,  $p-CH_3C_6H_4$ ,  $p-NO_2C_6H_4$ ).

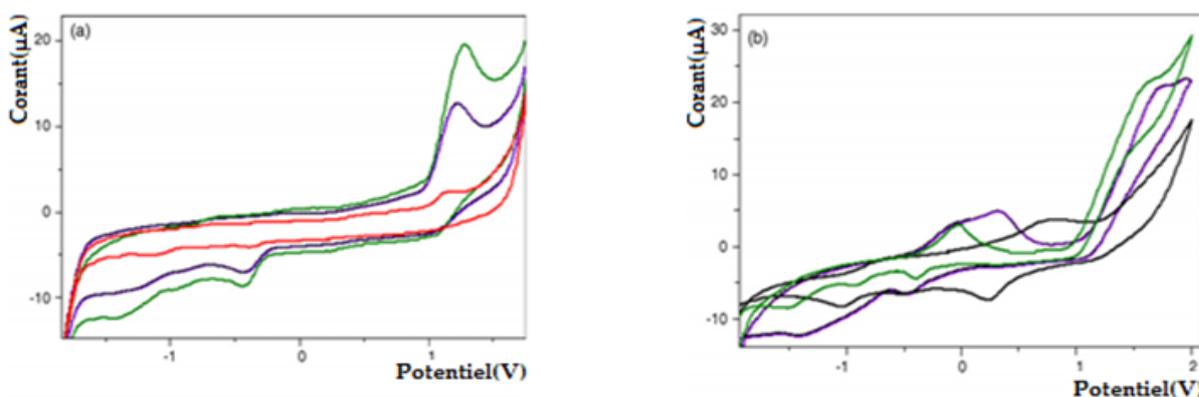
La réactivité catalytique explorée prouve que ces complexes sont efficaces dans le transfert hydrogénation des imines aux amines avec des conversions modérées à élever.



**Figure I.22:** hydrogénation par transfert catalytique d'imines ( $R, R', R'' = \text{alkyl (ou) aryl}$ ).

### I.6.2. Travaux de M. Dolaz et coll. [95]

Ces auteurs ont préparé un ligand base de Schiff (L) et ses complexes Cu (II), Co (II) et Ni (II). Les composés ont été caractérisés par les méthodes analytiques et spectroscopiques. Le ligand (L) se comporte comme un ligand bidentate et se coordonne aux ions métalliques via les atomes d'azote. Les complexes ont des structures mononucléaires [96]. Les résultats analytiques et spectroscopiques ont indiqué que les ions chlorure se coordonnent aux ions métalliques. Les complexes ont les formules générales  $[\text{M}(\text{L})(\text{Cl})_2]$  ( $\text{M} : \text{Cu (II), Co (II) et Ni (II)}$  ions métalliques). Les propriétés électrochimiques ont été étudiées dans différents solvants et différentes vitesses de balayage (**figure I.23**).

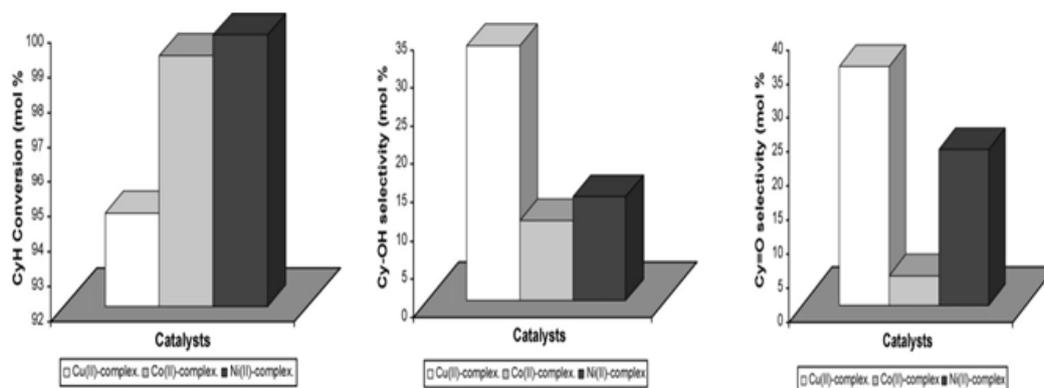


**Figure I.23:** (a) Voltammogrammes cyclique du ligand (L) en présence de 0.1 M  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  in DMF,  $v : 100 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $: 75 \text{ mV s}^{-1}$  et  $: 50 \text{ mV s}^{-1}$  vitesses de balayage. (b) Voltammogrammes cyclique des complexes en présence de 0.1 M  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  dans le DMF ( $vb: 100 \text{ mV s}^{-1}$ ). :



Les résultats de l'étude électrochimique indiquent que le transfert d'électrons peut se produire comme suit pour tous les complexes:  $\text{M(II)} + \text{e}^- \longrightarrow \text{M(I)}$  [ $\text{M} : \text{Cu(II), Co(II) and Ni(II)}$ ].

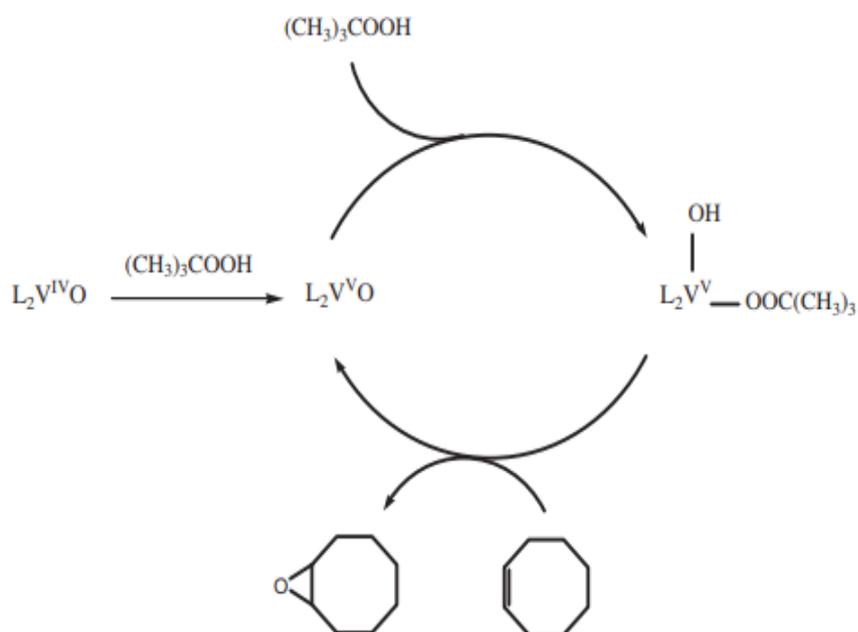
L'activité catalytique des complexes Cu (II), Co (II) et Ni (II) a été effectuée sur le cyclohexane comme substrat. Les données obtenues ont montré que le meilleur catalyseur est le complexe Cu (II) (**figure I.24**).



**Figure I.24:** Influence des complexes dans l'oxydation du cyclohexane sous irradiation du micro-ondes. 0,02 mmol catalyseur: 2 mmol cyclohexane : 4 mmol peroxyde d'hydrogene (1: 100: 200) et 5 ml d'acétonitrile ont été utilisés pour chaque réaction. Puissance de 300W était appliqué pendant 30 min. La température et la pression de réaction étaient maintenues autour de 100 °C et 30 bars dans les récipients DAP60 fermés.

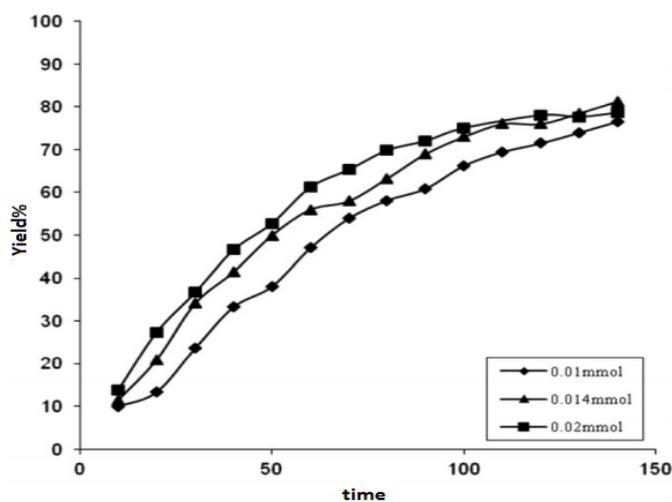
### I.6.3. Travaux de Grivani et coll.

Récemment, ce groupe de chercheurs a caractérisé deux nouvelles familles de ligands bases de Schiff ON, dérivés du salicylaldéhyde avec du bromhydrate de 2-bromoéthylammonium et du chlorhydrate de 2-chloréthylammonium. Dans ce travail, les auteurs ont étudié l'activité catalytique de leurs complexes de vanadium dans l'époxydation des alcènes tel que le cyclooctène par des complexes bases de Schiff coordonnés au vanadium (IV): VOL<sub>1</sub> (1) et VOL<sub>2</sub> (2) [96,97]. Ces réactions d'oxydation ont été réalisées suivant le processus catalytique résumé dans le cycle illustré ci-dessous (figure I.25).



**Figure I.25:** Mécanisme proposé pour l'époxydation du cyclooctène par  $\text{VOL}_2$  [98].

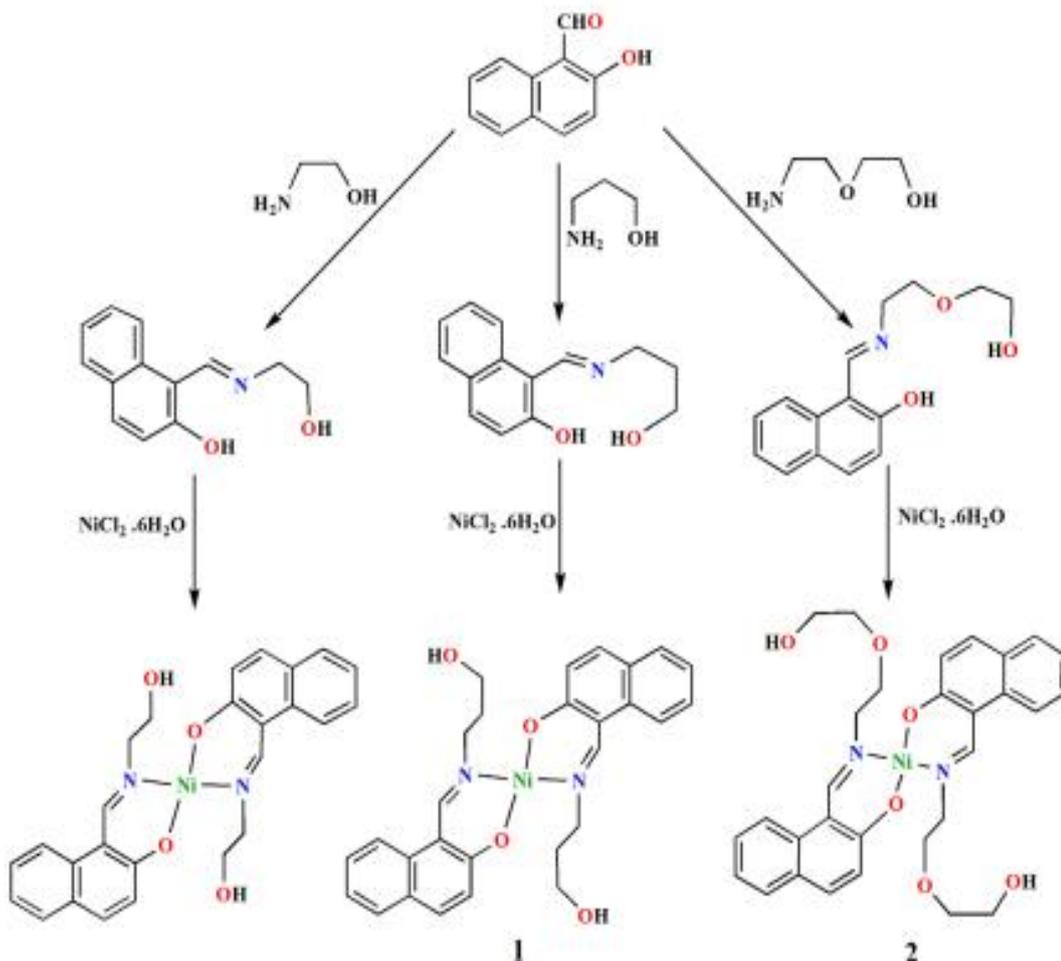
Notons aussi que ces auteurs ont également étudié de façon quantitative les différents paramètres en variant les concentrations des complexes en vue de déterminer la quantité optimale en catalyseur afin d'aboutir au meilleur rendement de la réaction de l'époxydation du cyclooctène [98] (voir la figure I.26).



**Figure I.26:** L'effet de la quantité de complexe vanadyl-base de Schiff  $\text{VOL}_2$  dans l'époxydation du cyclooctène avec  $\text{CHCl}_3$  comme solvant en présence de TBHP. Conditions de réaction : 5 mL de solvant, 0,5 mmol de cyclooctène, 1,5 mmol de TBHP et 0,01, 0,014 et 0,02 mmol de complexe de  $\text{VOL}_2$ .

## I.6.4. Travaux de bag et coll. [99]

La condensation de 2-aminoéthanol avec la 2-hydroxy-1-naphthaldéhyde produit une base de Schiff tridentate, le 1-(2-hydroxyéthylimion) méthyl) naphthalène-2-ol (figure I.27). Celle-là est utilisée pour préparer le complexe mononucléaire avec le nickel (II) (figure I.28) dans lequel la base de Schiff tridentate agit comme ligand bidentate maintenant une résistance moléculaire en forme pendante jouant le rôle d'un site donneur éthanolique ( $\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ) ou propanolique ( $\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ) comme c'est montré dans la figure suivante:



**Schéma I.27:** Synthèse des bases de Schiff tridentate et leurs complexes de nickel Ni(II) 1 et 2.

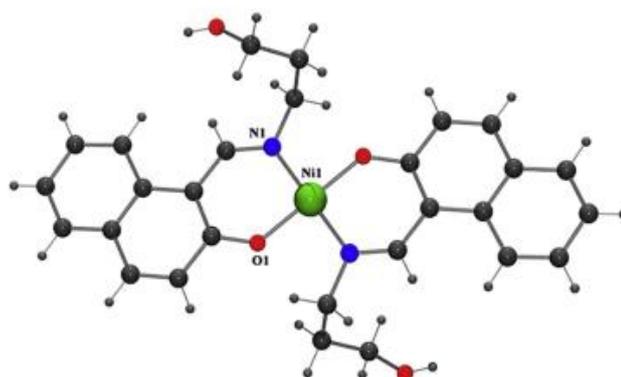


Figure I.28: Vue en perspective du complexe centrosymétrique  $[Ni(L_1)_2]$  (1).

### I.6.5. Travaux de Saha et coll. [100]

Concernant les travaux de recherche rapportés par ces auteurs, on note qu'ils ont adopté l'approche de Grivani et coll. [98] pour synthétiser leurs complexes. Le ligand (2-{(E)-[2-bromoroéthy] imino] méthyl} -6-méthoxyphénol (LH) a été utilisé dans la synthèse d'un complexe de nickel (II) /  $[(L)_2Ni(H_2O)_2Br_2]$  (I) (L= 9-méthoxy-2,3-dihydro-1,4-benzoxazépine). Le complexe (I) conduit à la formation du complexe de nickel  $[\{3-(NH_2-Py)\}_4Ni(H_2O)_2]Br_2 \cdot 2(CH_2Cl_2)$  après traitement avec la 3-aminopyridine par une réaction de substitution sur le ligand LH (figure I.29)

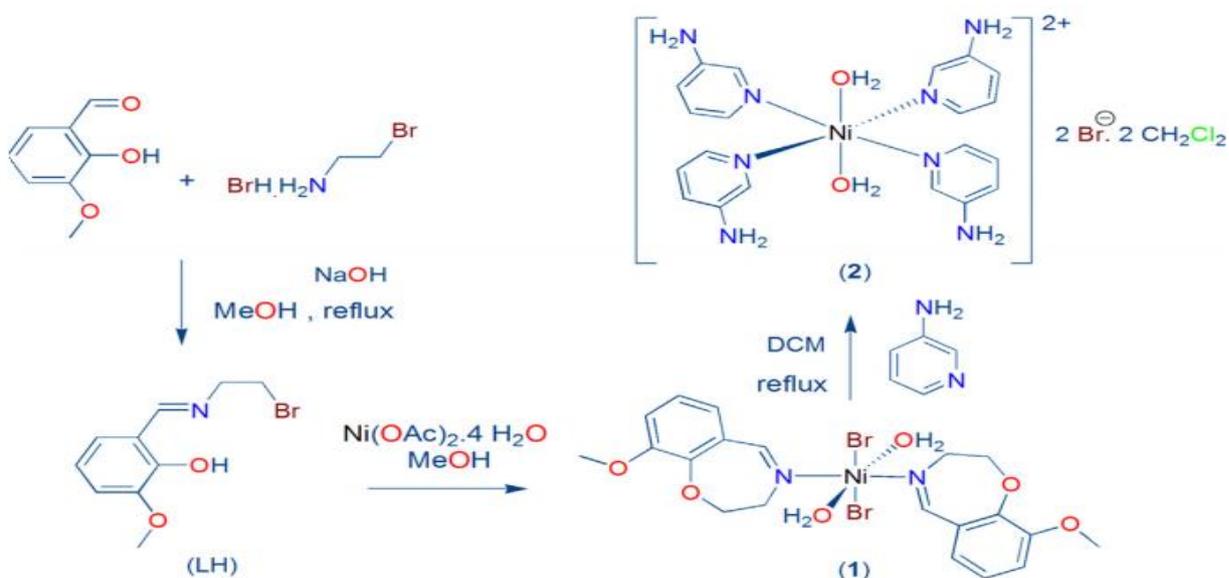


Schéma I.29: Synthèse de 2-{(E)-[2-bromoroéthy] imino] méthyl} -6-méthoxyphénol (LH) et son complexe de nickel (II) (1) et (2).

## I.6.6. Travaux de Khalaji et coll. [101,102]

Récemment, Khalaji et coll. [101] ont décrit des nouvelles structures bases de Schiff de type cristallin dès mon- et di-nucléaires de complexe de cuivre. Ensuite, ces complexes ont pu être reliés les uns aux autres par un pont à l'aide de l'atome de l'iode qui est aussi à son tour relié aux centres métalliques (l'atome de cuivre). Ceci a donné naissance aussi à un polymère cristallin de forme polymérique monodimensionnelle comme le cas d'une forme polymérique du complexe de cuivre  $[\text{Cu}((\text{NO}_2\text{ba})_2\text{en}) (\mu\text{-I})]_n$  (1) (Figure I.30) [101,102]. Ces structures polymériques génèrent finalement une sorte de fils moléculaires.

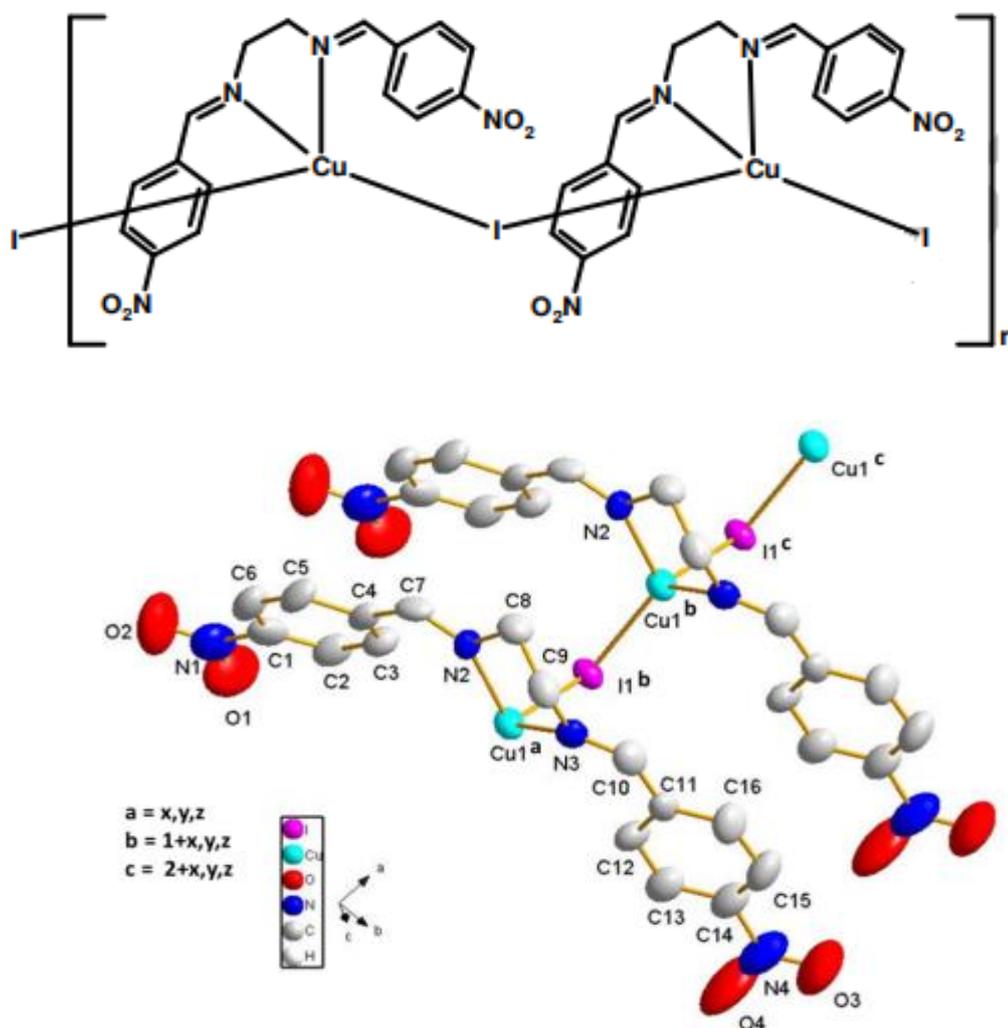
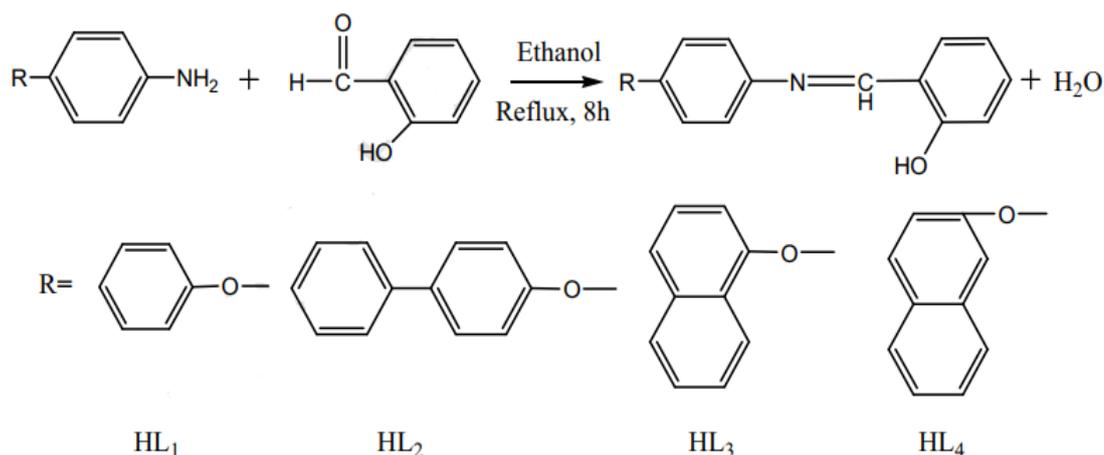


Figure I.30: Polymère de complexe de cuivre (I) monodimensionnel (1).

## I.6.7. Travaux de Shabbir et coll. [103,104]

Quatre nouvelles bases de Schiff dotées d'atomes donneurs O N (E) -2- ((4-phénoxyphénylimino) méthyl) phénol (L<sub>1</sub>H), (E) -2- ((4-(4-biphényloxy) phénylimino) méthyl) phénol (L<sub>2</sub>H), (E) -2-((4-(naphtalén-1-yloxy) méthyl) phénol (L<sub>3</sub>H) et (E)-2-((naphtoxy) phénylimino) méthyl) phénol (L<sub>4</sub>H) ont été synthétisées et caractérisées (figure I.31).



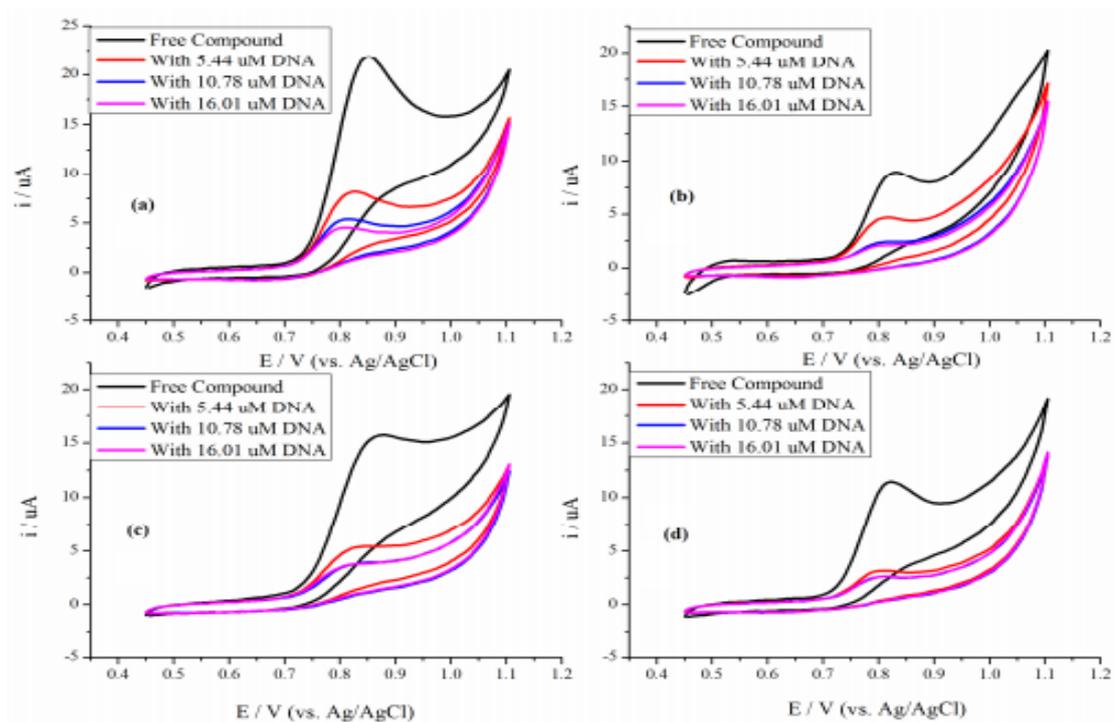
**Figure I.31:** Synthèse des bases de Schiff phénoxyphénylimino) méthyl) phénol (L<sub>1</sub>H), (E) -2- ((4-(4-biphényloxy) phénylimino) méthyl) phénol (L<sub>2</sub>H), (E) -2-((4-(naphtalén-1-yloxy) méthyl) phénol (L<sub>3</sub>H) et (E)-2-((naphtoxy) phénylimino) méthyl) phénol (L<sub>4</sub>H).

Des études biologiques telles que celles de la cytotoxicité, l'anti-tumeur et l'inhibition des liaisons avec l'ADN ont été induites par l'action des radicaux libres hydroxyles (OH<sup>•</sup>). Ainsi, les différentes structures des bases de Schiff utilisées ont été testées par criblage de telle sorte à évaluer l'importance de l'activité pharmacologique de ces complexes [103].

La voltamétrie cyclique a été également utilisée pour estimer l'influence et le rôle de ces bases de Schiff comme molécules médicamenteuses en vue d'éviter la dégradation de l'ADN lors de l'interaction de ces deux entités. Dans ce cas, les paramètres caractéristiques des pics du potentiel et du courant d'un composé sont susceptibles de provoquer un changement lors de l'addition d'ADN. Ainsi,

l'interaction de l'ADN vis-à-vis du ligand base de Schiff se traduit par une variation spécifique selon leur structure moléculaire.

La variation des pics du courant avec une concentration variable d'ADN ou avec une concentration fixe d'une base de Schiff a été utilisée pour déterminer les paramètres de liaison de façon quantitative (figure I.32). La variation de pic du potentiel a été utilisée pour avoir une idée sur les modes d'interaction. D'autres recherches s'avèrent alors nécessaires pour explorer le mécanisme exact de ces activités biologiques pouvant présenter une utilité quelconque en vue d'investiguer les effets d'agents chimiothérapeutiques nouveaux [103].



**Figure I.32:** Les voltampérogrammes cycliques de 2 mM H<sub>2</sub>O/DMF (1/9; v/v) de L<sub>1</sub>H (a), L<sub>2</sub>H (b), L<sub>3</sub>H (c) et L<sub>4</sub>H (d) (—) sans ADN, (—) en présence de 5,44 mM d'ADN (—), 10,78 mM d'ADN et (—) 16,01 mM d'ADN sur électrode de carbone vitreux (CV) à une vitesse de balayage de 100 mVs<sup>-1</sup>.

### Références bibliographiques I

- [1] H.S Schiff, *Ann. Chim. (Paris)*, **131** (1864) 113.
- [2] R. H. Holm, G. N. Everett, A. Chakravorty, *Prog. Inorg. Chem.*, **7** (1966) 83.
- [3] R. H. Holm, M. J. O'Connor, *Prog. Inorg. Chem.*, **14** (1971) 241.
- [4] E. Assayehegn, *project de recherche, université Addis Ababa*, (2007) 4.
- [5] C. M. da Silva, D.L. da Silva, L.V. Modolo, R. Alves, M. A. de resend, C.V.B. Martins, Â. Fátima, *J. Advanc Resear.*, **2** (2011) 1.
- [6] F. Westheimer, K. Taguchi, *T. J. Organ. Chem.*, **36** (1971) 1570.
- [7] B.E. Love, *J. Ren*, **58** (1993) 5556.
- [8] G.C. Look, M.M.Murphy, D. A. Campbell, M. A. Gallop, **36** (1995) 2937.
- [9] A. K. Chakraborti, S. Bhagat, S. Rudrawar, **45** (2004)7641.
- [10] J. H. BILLMAN, K. M. TAI, *T. J. Organ. Chem*, **23** (1958) 535.
- [11] W. A.White, H. Weingarten, *T. J. Organ. Chem*, **32** (1967) 213.
- [12] B. P. Branchaud, *T. J. Organ. Chem*, **48** (1983) 3531.
- [13] J. D. Armstrong, C. N. Wolfe, J. L. Keller, J. Lynch, M. Bhupathy, R. P. Volante, R. J. De vita, *Tetrahed. lett*, **38** (1997) 1531.
- [14] G. Liu, D. A. Cogan, T. D. Owenw, T. P. Tang, J. A. Ellman, *T. J. Organ. Chem*, **64** (1999) 1278.
- [15] G. Roman, M. Andrei, *Bull Chem Technol Macedonia*, **20** (2001) 131.
- [16] J. S. Samec, J. E. Bäckvall, *Chem–A Europ. J.*, **8** (2002) 2955.
- [17] N. Baricordi, S.Benetti, G. Biondini, C. De Risi, G. P. Pollini, *Tetrahed. lett*, **45** (2004) 1373.
- [18] P. Panneerselvam, R. R. Nair, G. Vijayalakshmi, E. H. Subramanian, S. K. Sridhar, *Europ. J. Medic. chem*, **40** (2005) 225.
- [19] R. Dalpozzo, A. De Nino, M. Nardi, B. Russo, A. Procopio, *Synthesis*, **07** (2006) 1127.
- [20] H. Naeimi, F. Salimi, K. Rabiei, **260** (2006) 100.

- [21] A. Kulkarni, S.A. Patil, P.S. Badami, *Europ. J. Medic. Chem.*, **44** (2009) 2904.
- [22] M. Gopalakrishnan, P. Sureshkumar, V. Kanagarajan, J. Thanusu, **33** (2007) 541.
- [23] R. Gedye, F. Smith, K. Westaway, H. A. Lorraine, B. L. Laberge, *J. Rousell, Tetrahed. Let.*, **27** (1986) 279.
- [24] R.J. Giguere, T. L. Bray, S. M. Duncan, G. Majetich, *Tetrahed. Let.*, **27** (1986) 4945.
- [25] V.P. Pfeiffer, E. Buchholz, O. Bauer, *J. Prakt. Chem.*, **129**, (1931) 163.
- [26] R. H. Holm, K. Swaminathan, *Inorg. Chem.*, **1** (1962) 599.
- [27] L. Sacconi, M. Ciapolini, *J. Amer. Soc.*, **85** (1963) 1750.
- [28] E. A. La lancette, D. R. Eaton, R. E. Benbon, W. D. Phillip, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85** (1962) 3968.
- [29] N. Shori, Y. Dutt, R.P. Singh, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **34** (1972) 2007.
- [30] A. Syami, M. Maurya, *Trans. Met.*, **11** (1986) 172.
- [31] T. D. Thangadurai, K. Natarajan, *Trans. Met. Chem.*, **27** (2002) 485.
- [32] M. Roche, J. Desbarres, C. Colin, A. Jard, D. Bauer, *Chimie des solutions*, (1990) 125.
- [33] M.T. Kaczmarek, R. Jastrza, E. Holderna-kedzia, W. Radecka-Paryzek, *Inorg. Chem. Acta*, **362** (2009) 3127.
- [34] P. Mukherjee, O. Sengupta, M. G. B. Drew, A. Ghosh, *Inorg. Chem. Acta*, **362** (2009) 3285.
- [35] D. H. Busch, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.*, **12** (1992) 389.
- [36] M. A. Neelkantana, F. Rusalraj, J. Dharmaraja, S. Johnsonraja, T. Jeyakumar, M. S. Pillai, *Spectrochem. Acta A*, **71** (2008) 1599.
- [37] N. Gimeno, R. Vilar, *Coord. Chem. Rev.*, **250** (2006) 3161.
- [38] R. K. Parashar, R.C. Sharma, G. Mohan, *Biol. Trace. Elem. Res.*, **23** (1989-1990) 145.
- [39] N. R. Rao, P. V. Rao, G. V.Reddy, M. C. Ganorkar, *Indian J. Chem.*, **26A** (1987) 887.
- [40] J. Easmon, G. Pürstinger, G. Heinisch, T. Roth, H. H. Fiebig, W. Holzer, W. Jäger, M. Jenny, J. Hofmann, *J. Med. Chem.*, **44** (2001) 2164.

- [41] K. I. Ansari, S. Kasiri, J.D. Grant. S. S. Mandal, *Dalton Trans*, **85** (2009) 8525.
- [42] T. Shamspur, I. Sheikhshoae, M. Mashhadizah, *J. Analyt. Atom. Spectr.*, **20** (2005) 476.
- [43] S. Sadeghi, M. Eslahi, M.A. Naseri, H. Naeimi, H. Sharghi, A. Shamel, *Electroanal*, **15** (2003) 1327.
- [44] M.R. Ganjali, M.R. Pourjavid, M. Rezapour, T. Poursaberi, A. Daftari, M. SalavatiNiasari, *Electroanalysis*, **16** (2004) 922.
- [45] V.K. Gupta, R.N. Goyal, A.K. Jain, R.A. Sharma, *Electroch. Acta*, **54** (2009) 3218.
- [46] K. Materna, J. Szymonowski, *J. Colloid Interface Sci.*, **255** (2002) 195.
- [47] J. L. Chai, J.H. Mu, *Tens. Surf. Det.*, **39** (2002) 42.
- [48] S. K. Sharma, S. R. Patil, A. K. Rakshit, *Phys. Eng. Asp.*, **219** (2003) 67.
- [49] A. S. Sadaghiana, A. Khna, *J. Colloid Interface Sci.*, **144** (1991) 191.
- [50] S. K. Goel, *J. Colloid Interface Sci.*, **212** (1999) 604.
- [51] L. J. N.Duarte, *Thèse de Doctorat*, INP, Toulouse, (2005).
- [52] Y. Diaz-Fernandez, S.Rodriguez-Calvo, A. Perez-Gramatges, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4** (2002) 5004.
- [53] T. Gu, P.A. Galera-Gomez, *Colloids and Surfaces A: Phys. Eng. Asp.*, **147**(2002) 365.
- [54] A.V. Bommel, R.M. Palepu, *Colloids and Surfaces A: Phys. Eng. Asp.*, **233** (2004) 109.
- [55] J.G. Huddleston, H.D. Willauer, S.T.Griffin, R.D. Rogers, *Ind. Eng. Chem.Res.*, **38** (1999) 2523.
- [56] G. Costa, A. Puxeddu and E. Reisenhofer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973), 2034.
- [57] M. P. Foley, P. Du, K. J. Griffith, J. A. Karty, M. S. Mubarak, K. Raghavachari and D. G. Peters, *J. Electroanal. Chem.*, **647** (2010) 194.

- [58] A. L. Guyon, L. J. Klein, D. M. Goken and D. G. Peters, *J. Electroanal. Chem.*, **526**, (2002) 134.
- [59] D. Bhattacharya, M. J. Samide and D. G. Peters, *J. Electroanal. Chem.*, **441** (1998) 10.
- [60] P. W. Raess, M. S. Mubarak, M. A. Ischay, M. P. Foley, T. B. Jennermann, K. Raghavachari and D. G. Peters, *J. Electroanal. Chem.*, **603** (2007) 124.
- [61] K. S. Alleman, D. G. Peters, *J. Electroanal. Chem.*, **451** (1998) 121.
- [62] A. Ourari, Y. Ouennoughi, D. Aggoun, M. S. Mubarak, E. M. Pasciak, D. G. Peters, *Polyhedron*, **67** (2014) 59.
- [63] A. Ourari, D. Aggoun, L. Ouahab, *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **446** (2014) 190.
- [64] A. Ourari, S. Messali, B. Bouzerafa, Y. Ouennoughi, D. Aggoun, M. S. Mubarak, L.M. Strawsine, D. G. Peters, *Polyhedron*, **97** (2015) 197.
- [65] A. Ourari, D. Aggoun, L. Ouahab ; *Inorg. Chem. Commun.*, **33** (2013) 118.
- [66] A. Ourari, B. Ketfi, L. Zerroual, *Arab. J. Chem*, **10** (2017) 914.
- [67] A. Ourari, N. Hellal, N. Charef, D. Aggoun, *Electroch. Acta*, **170** (2015) 311.
- [68] R. Benramdane, F. Benghanem, A. Ourari, S. Keraghela, G. Bouet, *J. Coord. Chem.*, **68** (2015) 560.
- [69] A. N. Colikand, M. Asgari, M. G. Maragheh, S. Shahrokhian, *J. Electroanal. chem.*, **588** (2006) 155.
- [70] A. N. Golikand, J. Raof, M. Baghayeri, M. Asgari, L. Irannejad, *Russ. J. Electrochem.*, **45**, (2009) 192.
- [71] A.D. Khalaji, M. Weil, H. Hadadzadeh, M. Daryanavard, *Inorg. Chim. Acta*, **362** (2009) 4837.
- [72] A.D. Khalaji, K. Brad, Y. Zhang, *Acta Crystallogr.* **E64** (2009) m189.
- [73] A.D. Khalaji, H. hadadzadeh, K. Gotoh, H. Ishida, *Acta Crystallogr.*, **E64** (2009) m70.

- [74] S. Dehghanpour, L. Forouhi, M.M. Amini, H.R. Khavasi, K. Jahani, F. Nouroozi, E. Zamanifar, *J. Coord. Chem.*, **61** (2008) 455.
- [75] M.H. Habibi, M. Montazerzohori, K. Barati, R.W. Harrington, W. Clegg, *Anal. Sci.*, **23** (2007) 45.
- [76] S. Chowdhury, G.K. Patra, M.G.B. Drew, N. Chattopadhyay, D. Datta, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (2000) 235.
- [77] R. Kia, V. Mirkinani, S. Harkema, G.J. van Hummel, *Inorg. Chim. Acta*, **360** (2007) 3369.
- [78] S. Dehghanpour, M. Khalaj, A. Mahmoudi, *J. Coord. Chem.* **62** (2009) 2957.
- [79] A. D. Khalaji, M. Amirnasr, *J. C. Daran, Acta Crystallogr.* **E62** (2006) m2200.
- [80] G. Zhang, G. Yang, J. S. Ma, *J. Chem. Crystallog.*, **36** (2006) 631.
- [81] H. Schiff, *Ann. Chem. Suppl.*, **3** (1864) 343.
- [82] A. D. Khalaji, M. Amirnasr, R. Welter, *Anal. Sci.*, **22** (2006) 49.
- [83] R. Hadjikhani, S. Dehghanpour, A. Mahmoudi, F. Mojahed, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **632** (2006) 723.
- [84] M. Amirnasr, A. D. Khalaji, L. R. Falvello, *Inorg. Chim. Acta*, **359** (2006) 713.
- [85] S. Dehghanpour, F. Rominger, *Russ. J. Coord. Chem.*, **35** (2009) 259.
- [86] S. Dehghanpour, N. Bouslimani, R. Welter, F. Mojahed, *Polyhedron*, **26** (2007) 154.
- [87] S. Dehghanpour, F. Rominger, *Synt. React. Inorg. Metal-Org & Nano-Met Chem.*, **38** (2008) 598.
- [88] W. Massa, S. Dehghanpour, K. Jahani, *Inorg. Chim. Acta* **362** (2009) 2872.
- [89] J. Losada, I. Del Peso et L. Beyer, *J. Electroanal. Chem.*, **147** (1998) 447.
- [90] A. Burkhardt, H. Görls, W. Plass, *Carbohydr. Res.* **343** (2008) 1266.
- [91] J. W. Lu, Y. H. Huang, S. I. Lo, H. H. Wei, In, *Chem. Commun.*, **10** (2007) 1210.
- [92] I. C. Sentos, M. Vilas-Boas, M. F. M. Piedade, C. Freire, M. T. Duarte, B. de Castro, *Polyhedron*, **19** (2000) 655.
- [93] J. Tisato, F. Refosco, F. Bandoli, *Coord. Chem. Rev.*, **135** (1994) 325.
- [94] G. Venkatachalam, R. Ramesh, *Inorg. Chem. Commun.*, **9** (2006) 703-707.

- [95] M. Dolaz, V. McKee, S. Uruş, N. Demir, A. E. Sabik, A. Gölcü, M. Tümer, *Spectrochim. Acta Part A: Molecul. Biomolecul. Spectro.*, **76** (2010) 174.
- [96] G. Grivani, G. Bruno, A. D. Khalaji, V. Tahmasebi, K. Gotoh, H. Ishida, *Polyhedron*, **31** (2012).
- [97] G. Grivani, G. Bruno, H. A. Rudbari, A. D. Khalaji, P. Pourteimouri, *Inorg. Chem. Commun.*, **18** (2012) 15.
- [98] G. Grivani, V. Tahmasebi, A. D. Khalaji, K. Fejfarová, M. Dušek, *Polyhedron*, **51** (2013) 54.
- [99] S. Bag, P. K. Bhaumik, S. Jana, M. Das, P. Bhowmik, S. Chattopadhyay, *Polyhedron*, **65** (2013) 229.
- [100] S.Saha, R.K. Kottalanka, P. Bhowmik, S. Jana, K. Harms, T.K. Panda, S. Chattopadhyay, H.P. Nayek, *J. Mol. Struct.*, **1061** (2014) 26.
- [101] A.D. Khalaji, S.J. Peyghoum, A. Akbari, N. Feizi, M. Dusek, V. Eigner, *Polyhedron*, **119** (2016) 429.
- [102] A.D. Khalaji, S.J. Peyghoum, A. Akbari, N. Feizi, M. Dusek, V. Eigner, *J. Mol. Struct.*, **1127** (2017) 511.
- [103] M. Shabbir, Z. Akhter, I. Ahmad, S. Ahmed, H. Ismail, B. Mirza, V. Mckee, M. Bolte, *J. Mol. Struct.* **1116** (2016) 84.
- [104] M. Shabbir, Z. Akhter, P. R. Raithby, L. H. Thomas, H. Ismail, F. Arshad, B. Mirza, S. J. Teat, K. Mahmood, *J. Coord. Chem.*, **70** (2017) 2463.

# Chapitre II

**Synthèse et caractérisation physico-chimique du ligand base de Schiff bidentate et de ses complexes de métaux de transition**

## II. Synthèse et caractérisation physico-chimique du ligand base de Schiff bidentate et de ses complexes de métaux de transition

### II.1. Introduction

Ces dernières années, les chercheurs ont donné une grande importance à la synthèse et à la caractérisation des ligands bases de Schiff et à leurs complexes de métaux de transition [1]. Les bases de Schiff représentent une classe importante de chélates dans la chimie de coordination. La chimie concernant les complexes de métaux de transition avec des ligands multidentates type base de Schiff a apportée son concours d'une façon particulière, parce que ces ions métalliques peuvent présenter plusieurs états d'oxydation.

Ce chapitre est consacré à la description des produits chimiques (solvants et réactifs) et les méthodes expérimentales utilisées dans le cadre de ce travail. Les méthodes d'analyse physico-chimique permettent d'identifier les produits synthétisés et de nous assurer sur leurs structures.

Effectivement, après avoir utilisé les techniques et appareillages, nous allons nous focaliser sur la synthèse, la caractérisation de la base de Schiff bidentate 2-[(4-Methoxybenzyl) iminométhyl]-Phenol, dérivé de la condensation de 4-methoxybenzylamine avec le salicyaldéhyde ainsi que ses trois complexes de métaux de transition, Ni(II), Co(III) et Cu(II).

### II.2. Mesures physico-chimiques

#### 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 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:

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

- $d_{\text{sub}}$  : Distance parcourue par le composé
- $d_{\text{sol}}$  : Distance parcourue par le solvant

### II.2.2. Température de fusion

Le banc Köfler-7797 est une plaque constituée d'un alliage métallique recouvert d'un acier anti-corrosion. L'alimentation électrique permet le chauffage d'une des extrémités à environ 260°C. L'autre extrémité n'est pas chauffée, il s'établit donc un gradient de température le long de la plaque. La prise du point de fusion d'un solide sur le banc Köfler, c'est à dire la mesure de sa température de fusion, est rapide et simple à mettre en œuvre. C'est pourquoi cette mesure est un critère de pureté très répandu dans les laboratoires de synthèse. En effet, un produit pur présente un point de fusion bien net : la transition solide-liquide a lieu sur un intervalle de moins d'un degré. Un tel point de fusion est couramment appelé point de fusion corrigé.

### II.2.3. Conductimétrie

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

### II.2.4. Microanalyse

La microanalyse organique, on l'applique pour pouvoir déterminer le dosage des principaux constituants de la matière organique : carbone, hydrogène, oxygène, azote et soufre. Certains éléments, tels les halogènes, le soufre, le phosphore et même le bore ont été dosés sous l'une ou l'autre des appellations. Le développement de la

chimie des composés organométalliques a contribué à la banalisation du terme microanalyse élémentaire, sans distinction entre les branches : minérale et organique. De plus, le terme microanalyse n'est plus exclusivement réservé au microdosage d'éléments ; il est également utilisé pour le dosage de substances composant un microéchantillon. Les analyses élémentaires ont été effectuées sur un analyseur LECO TruSpec Micro CHNS.

### II.2.5. Spectroscopie d'absorption UV-VIS

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

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

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

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

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

$\epsilon$ : coefficient d'extinction molaire,

$L$ : longueur de la cuve,

$C$ : concentration du substrat

$I$  et  $I_0$ : Intensité du rayonnement avant et après le passage dans le milieu absorbant respectivement.

Les spectres d'absorption UV-visible ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre UNICAM UV-300. La cellule d'étude, en quartz, est de 1 cm

d'épaisseur, le solvant adéquat pour mener cette étude est le diméthylformamide (DMF). Les spectres électroniques ont été tracés dans l'intervalle de 200 à 700 nm.

### II.2.6. Spectroscopie infrarouge

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

Dans les molécules, les radiations IR provoquent la vibration des liaisons entre deux atomes dans une structure organique, étant donné que les atomes des molécules organiques sont liés entre eux dans un arrangement particulier caractérisant les groupes fonctionnels qui vibrent à une fréquence bien déterminée et dépend des atomes, de leurs liaisons, de l'intensité de liaison, de leur environnement, et de leur état. Pour une fréquence donnée, la lumière incidente sur les liaisons des molécules entre en résonance : l'énergie produite et alors absorbée par la matière ce qui a provoqué l'effet d'atténuation de l'intensité lumineuse transmise. La position d'une bande d'absorption dans le spectre IR est exprimée en unité de longueur d'onde ( $\mu\text{m}$ ) ou en nombre d'onde entre 4000 et 400 ( $\text{cm}^{-1}$ ) présentant l'avantage d'être proportionnel à l'énergie absorbée  $\Delta E$ .

Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur un appareil Perkin-Elmer 1000 spectrophotometer type SPECTROM série FTIR a transformé de Fourier en utilisant une pastille de KBr dans laquelle est dispersé notre produit (concentration 3% dans 150 mg de KBr) sous une pression de 80 tonnes/cm.

### II.2.7. Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les mesures RMN pour les spectres  $^1\text{H}$  à 400 MHz,  $^{13}\text{C}$  à 100 MHz sont effectués avec un spectromètre Bruker Avance-400 à 298K. La fréquence de mesure, le solvant ainsi que la température sont précisés pour chaque produit. Le  $\text{CHCl}_3$  deutéré a été utilisé comme solvant. Les déplacements chimiques sont donnés par

rapport aux standards externes tétraméthylsilane TMS ( $\delta_H = 0.00$  ppm et  $\delta_C = 0.0$  ppm) où ( $^1H$ ):  $CDCl_3$  ( $\delta_H = 7.264$  ppm) et ( $^{13}C$ ):  $CDCl_3$  ( $\delta_C = 77.0$  ppm). Les déplacements chimiques sont donnés en ppm dans l'ordre décroissant. La multiplicité des signaux est donnée avec les abréviations s (singulet), d (doublet), t (triplet), q (quadruplet), quint. (quintuplet), sext. (sextuplet) et m (multiplet). La numérotation des atomes de carbone d'un composé est celle définie par le nom systématique donné.

### II.2.8. Analyse Thermogravimétrique (ATG) et Thermodifférentielle (ATD)

Les analyses thermogravimétriques et thermo-différentielles permettent de mesurer les pertes de masse et la chaleur d'un solide lorsqu'il est soumis à un gradient thermique, sous atmosphère contrôlée ou non. La poudre est placée dans une nacelle inerte (le plus couramment en platine ou alumine) suspendue. Elle va ensuite être soumise à une élévation de température dans l'enceinte, sous atmosphère contrôlée. Le programme en température est fixé par l'utilisateur.

#### II.2.8.1. Analyse Thermogravimétrique

Ce type d'analyse mesure le changement massique d'un matériau en fonction du temps et de température donnée dans une atmosphère contrôlée, ce type d'analyse thermique est utilisé en recherche pour le but de déterminer l'humidité absorbée par le matériau, la stabilité thermique du solide, le point de décomposition d'un explosif, le mécanisme de dégradation et la cinétique des réactions.

#### II.2.8.2. Analyse Thermodifférentielle

L'analyse thermodifférentielle est souvent couplée avec l'ATG, elle permet de mesurer la différence de température entre l'échantillon  $T_{ech}$  et une référence  $T_{ref}$  durant le traitement thermique, sous l'effet de l'augmentation de température l'état physico-chimique du matériau est susceptible d'être modifié. Cette modification (évaporation du solvant, changement de phase, décomposition,...) est accompagnée à un phénomène endo- ou exothermique qui peut être mesuré dans l'ATD.

## II.3. Synthèse du ligand et de Ses complexes

### II.3.1. Réactifs et solvants utilisés

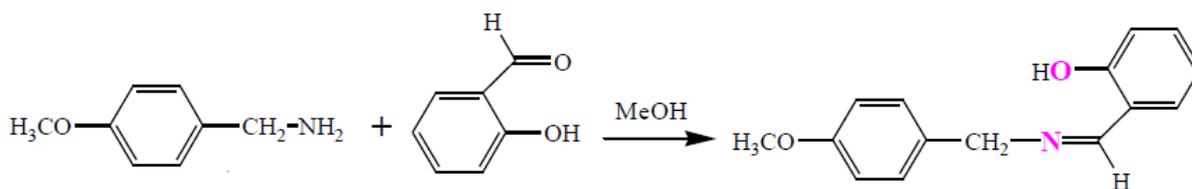
Tous les produits chimiques, réactifs et solvants, utilisés pour la préparation du ligand bases de Schiff et les complexes de métaux de transition correspondants sont d'origine Sigma-Aldrich. Ils sont utilisés sans purification ultérieure.

Il s'agit des composés suivants: Le salicylaldehyde, 4-methoxybenzylamine, chlorure de nickel hexahydraté ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), chlorure de cobalt ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), chlorure de cuivre ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).

Les solvants standards qu'on a utilisé sont: le méthanol ( $\text{MeOH}$ ), le dichlorométhane ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), le diéthyléther ( $\text{Et}_2\text{O}$ ), le diméthylformamide ( $\text{DMF}$ ).

### II.3.2. Synthèse du ligand

Conformément au mode opératoire généralement mis en œuvre pour la synthèse des bases de Schiff, le simple mélange de l'amine et de l'aldéhyde dans le méthanol permet la condensation des deux réactifs et l'obtention de la base de Schiff correspondante. Le processus de la synthèse est représenté selon le schéma réactionnel suivant:



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

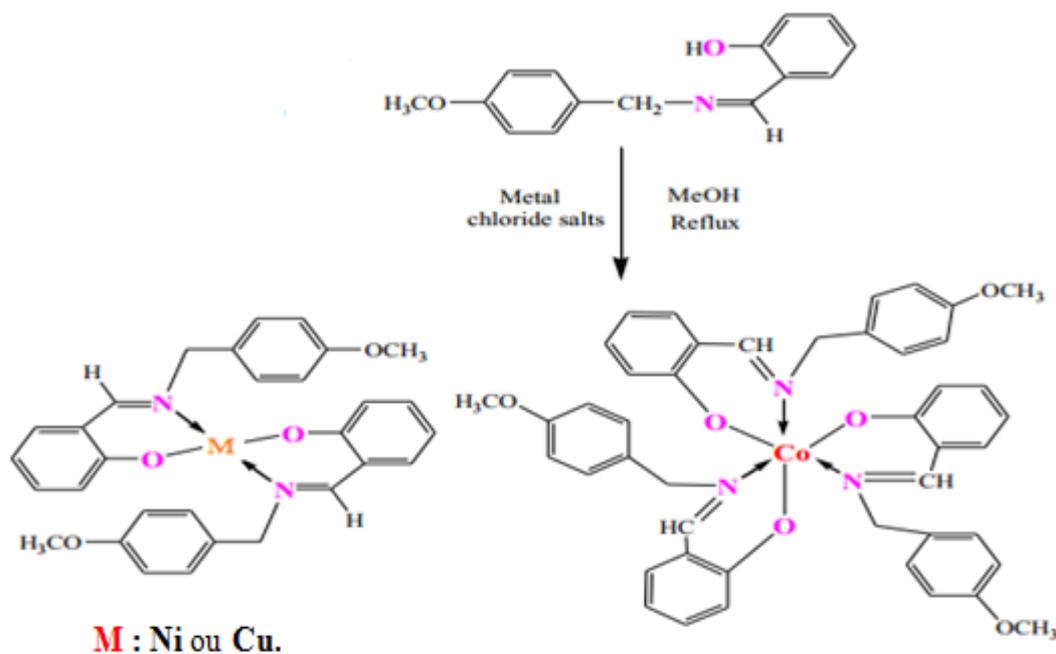
Pour la synthèse du ligand HL, nous avons suivi la méthode décrite par la littérature [2,3]. Cette méthode consiste à agir une mmole (0.122 g) d'aldéhyde salicylique préalablement dissous dans le minimum du méthanol absolu avec une mmole (0.137g) de 4-méthoxybenzylamine, elle-même dans le minimum du méthanol, dans un ballon tricol, muni d'un thermomètre gradué, d'un réfrigérant et d'une agitation magnétique. Le mélange est maintenu à reflux et sous agitation pendant 2 heures. On remarque un changement de couleur du blanc vers le jaune ce

qui confirme la formation du produit attendu. Une solution jaune a été obtenue et laissée au repos à la température ambiante pendant une semaine pour donner une poudre jaune. La pureté du produit de la réaction est contrôlée par chromatographie sur couche mince (CCM) formée de gel de silice comme phase stationnaire, en utilisant le dichlorométhane/méthanol ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ : 9.5/0.5, v/v) comme éluant. La température de fusion du ligand obtenue avec un rendement de (70 %) a été mesurée à  $80^\circ\text{C}$ .

### II.3.3. Synthèse des complexes bases de Schiff

Vue la grande importance des complexes des métaux de transition avec les bases de Schiff, lesquels nous ont incité à réaliser une série de synthèses des complexes en les réagissant par le ligand HL avec des chlorures des métaux de transition  $\text{M(II)(Cl)}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (M: Nickel(II); Cobalt(II) et Cuivre(II)) dans le MeOH.

La réaction de la préparation des complexes bases de Schiff bidentates est présentée ci dessous:



**Schéma II.2:** Réaction de la préparation des complexes.

La synthèse des complexes issus du ligand, a été faite en adoptant le protocole de M. Tümer et coll. [4] et Y. Song et coll. [5]. Cette dernière consiste à effectuer le mode opératoire suivant:

Chaque solution de sel métallique (0.5 mmol) dans le méthanol, est additionnée à la solution du ligand (1 mmol) dans le même solvant à chaud. Seul le complexe de cobalt (III) est obtenu avec une proportion (1:3) métal : ligand. Le mélange, dans un ballon de volume adéquat, est porté à reflux pendant 3 heures. Le précipité formé dans chaque cas, est filtré, lavé plusieurs fois par méthanol puis à l'éther diéthylique et séché sur gel de silice dans un dessiccateur. La pureté des complexes est aussi contrôlée par CCM (gel de silice) avec le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH (9.5/0.5, v/v) comme éluant. Les rendements des produits obtenus sont: 43%, 33% et 39% pour Ni (II), Co(III) et Cu (II) respectivement.

## II.4. Résultats et discussions

### II.4.1. Caractéristiques physico-chimiques

Tous les complexes métalliques synthétisés sont des solides et se présentent sous forme de poudre colorée. Ces produits sont stables à l'air et leur conservation ne nécessite pas des précautions particulières. Ils sont tous solubles dans le diméthylformamide (DMF) et le diméthylsulfoxyde (DMSO). Les principales propriétés physico-chimiques du ligand et de ses complexes sont résumées dans le tableau II.1 suivant:

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

Composé	Structure brute	Masse moléculaire	Couleur	Rendement (%)	Tf (%)	Rf (c°)
HL	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub> N	241.28	Jaune	71	80	49
Ni(II)-2L	C <sub>30</sub> H <sub>28</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> Ni	539.24	Verte foncée	43	198	53
Co(III)-3L	C <sub>45</sub> H <sub>42</sub> O <sub>6</sub> N <sub>3</sub> Co	539.48	Verte claire	33	228	55
Cu(II)-2L.1,5 H <sub>2</sub> O	C <sub>30</sub> H <sub>31</sub> O <sub>5.5</sub> N <sub>2</sub> Cu	571.12	Marron verdâtre	39	230	56

### II.4.2. Caractérisation et identification du ligand et de ses complexes

Les produits synthétisés ont été identifiés par différentes méthodes de caractérisation, analyses élémentaires, spectroscopie infrarouge, spectroscopie UV-Vis et résonance magnétique nucléaire confirment que les structures proposées sont

similaires à celles obtenues. Il est à noter que l'analyse par RMN devient difficile à réaliser pour le complexe du cuivre en raison de sa nature paramagnétique. Par conséquent, des mesures de la conductivité molaire dans le DMF de toutes les structures ont été mises en œuvre afin d'évaluer leur aptitude à conduire l'électricité.

Nous avons jugé également utile d'inclure dans cette partie, l'étude thermique par l'ATG des produits synthétisés en vue de mieux cerner la compréhension de leur comportement ainsi que les prévisions sur leur utilisation en catalyse ou en électrocatalyse.

#### II.4.2.1. Conductivité molaire

Les résultats des conductivités molaires pour des solutions de concentration de  $10^{-3}M$  dans le DMF du ligand et de ses complexes sont consignés dans le tableau II.1. Les conductivités molaires des solutions fraîchement préparées sont comprises entre 5.87 et 19.12  $\Omega^{-1}.cm^2.mole^{-1}$ . Ces valeurs sont faibles. Elles montrent que les solutions de la base de Schiff ainsi que ses complexes ne sont pas des électrolytes [6]. Les solutions sont relativement neutres et les complexes sont stables en solution. La littérature a montré qu'une conductivité est significative pour une structure quelconque en solution liquide si sa valeur serait supérieure à 75  $\Omega^{-1} cm^2 mole^{-1}$ [7].

**Tableau II.2:** Résultats de la conductivité molaire du ligand et de ses complexes correspondants.

Composé	HL	Ni(II)-2L	Co(III)-3L	Cu(II)-2L
Conductivité molaire $\Lambda$ ( $\Omega^{-1} cm^2 mol^{-1}$ )	5.87	16.52	19.12	17.36

#### II.4.2.2. Microanalyse

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

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

**Tableau II.3:** Résultats de la microanalyse du ligand et de ses complexes correspondants.

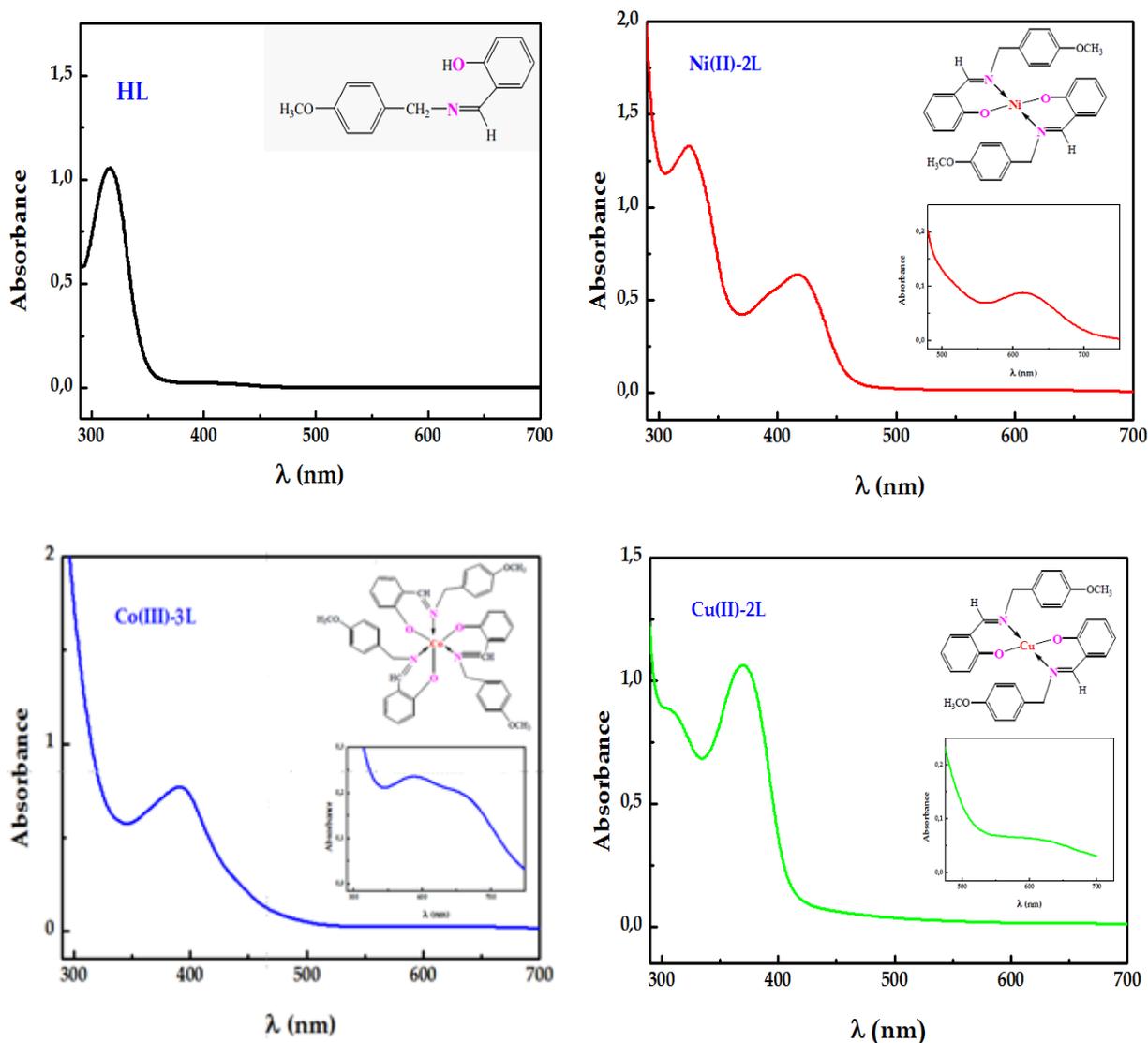
Composé	Structure brute	Masse moléculaire	C(%) Trouvé(calculé)	H(%) Trouvé(calculé)	N(%) Trouvé(calculé)
HL	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub> N	241.28	75.18 (74.67)	6.16 (6.27)	5.95 (.81)
Ni(II)-2L	C <sub>30</sub> H <sub>28</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> Ni	539.24	67.59 (66.82)	5.14 (5.28)	5.13 (5.19)
Co(III)-3L	C <sub>45</sub> H <sub>42</sub> O <sub>6</sub> N <sub>3</sub> Co	539.48	69.42 (69.31)	5.33 (5.43)	5.46 (5.39)
Cu(II)-2L.1,5H <sub>2</sub> O	C <sub>30</sub> H <sub>31</sub> O <sub>5.5</sub> N <sub>2</sub> Cu	571.12	63.19 (63.09)	4.76 (5.47)	4.87 (4.90)

### II.4.3. Caractérisations spectrales et identification du ligand et de ses complexes

Une fois le ligand et les complexes sont purifiés, nous avons procédé à l'identification par les différentes méthodes spectrales afin de confirmer les structures déjà proposées.

#### II.4.3.1. Analyse par UV/Vis

Les spectres d'absorption électronique sont souvent très utiles dans l'évaluation des résultats fournis par d'autres méthodes d'étude structurale. Les mesures spectrales électroniques du ligand et de ses complexes de métaux de transition ont été enregistré dans des solutions 10<sup>-4</sup> M de chaque composé en milieu DMF dans le domaine 200-700 nm à température ambiante. Les spectres comparatifs sont illustrés à la figure II.1 et les bandes d'absorption en UV-Vis du ligand et de ses complexes sont données dans le tableau II.4.



**Figure II.1:** Spectres UV-Visible du ligand base de Schiff et ses complexes enregistrés dans le DMF.

Le ligand HL présente une seule bande d'absorption caractéristique intense située à 316 nm qui peut être attribuée à la transition  $n \rightarrow \pi^*$  du groupe azométhine [8,9]. Cette bande est apparue dans le spectre d'absorption électronique du complexe de nickel Ni(II)-2L montrant un déplacement bathochromique d'environ 9 nm, ce qui suggère que le nickel est effectivement coordonné [10]. Lorsqu'on passe du ligand au complexe du cobalt, on remarque la disparition de la bande d'imine [11] et l'apparition d'une nouvelle bande large environ 400 nm, ce qui est attribué à la transition de transfert de charge du complexe Co (III)-3L [12].

La complexation du ligand par le cuivre se traduit par un déplacement hypsochromique d'environ 10 nm d'où la bande d'imine apparaît à 306 nm. Le spectre du complexe de cuivre présente également une autre bande d'absorption à 365 nm, qui correspond au transfert de charge métal-ligand exprimant les interactions entre le ligand et son centre métallique par des sites de coordination (NO) [13].

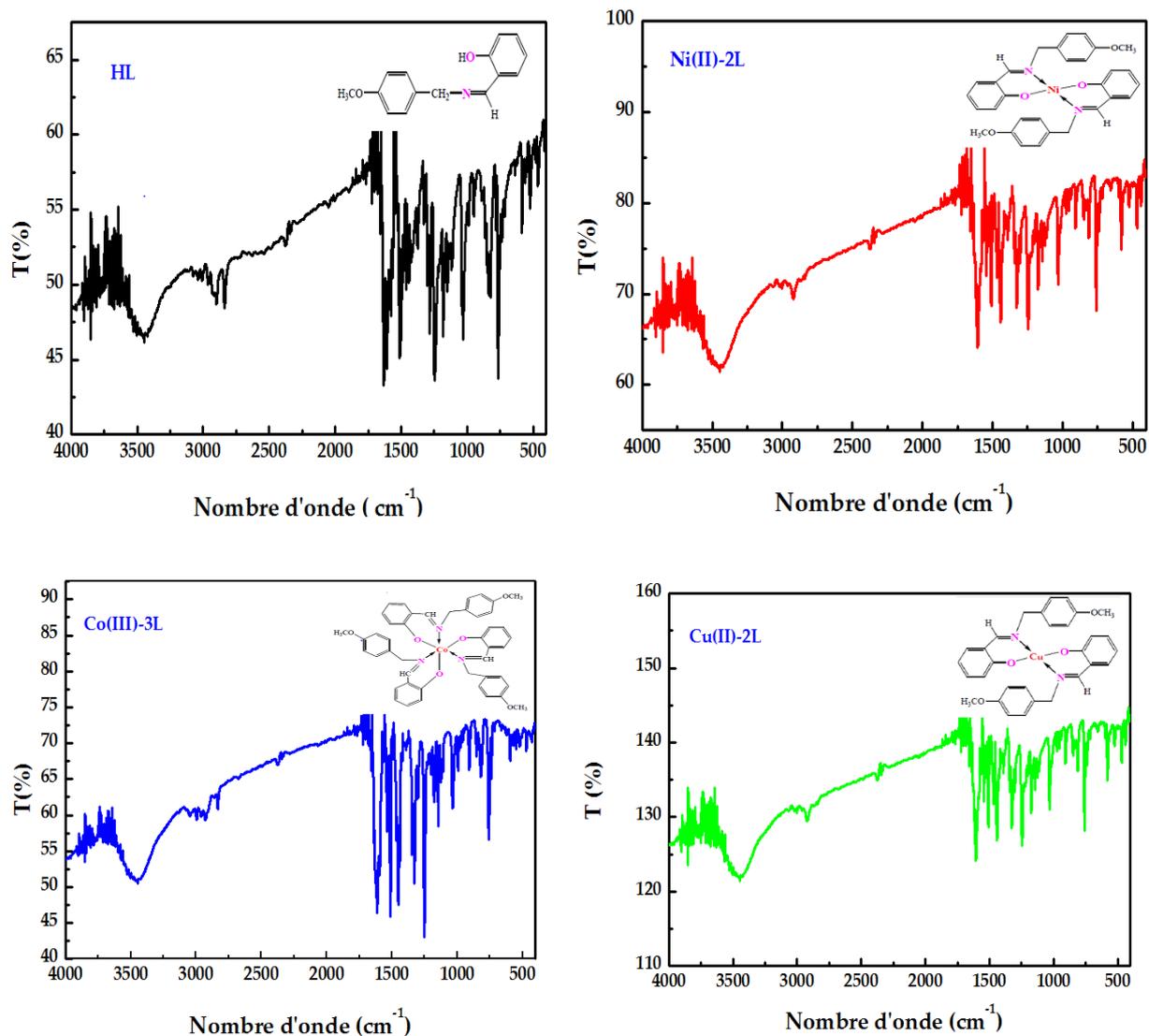
Les transitions d-d apparaissent entre 500 et 700 nm dans les spectres des complexes de nickel (II), de cobalt (III) et de cuivre (II). Le complexe Ni(II)-2L a une seule bande d-d à 614 nm, ce qui est approprié avec la stéréochimie planaire carrée [14], le complexe Co(III)-3L possède deux bandes d-d à 588 et 653 nm. Ces transitions électroniques sont des caractéristiques d'un complexe de cobalt (III) dans une géométrie octaédrique à six coordonnées [15]. Cu (II)-2L a montré une bande à 570 nm dans son spectre visible indiquant une géométrie plan carrée.

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

Composé	$\lambda_{\max}$ (nm)			$\epsilon_{\max}$ (l.mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )		
	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$	$\epsilon_1$	$\epsilon_2$	$\epsilon_3$
HL	316	-	-	105400	-	-
Ni(II)-2L	325	418	614	66350	31800	4000
Co(III)-2L	396	588	653	15400	4800	4200
Cu(II)-2L	306	365	570	22175	26125	1500

#### II.4.3.2. Analyse par IR

Les spectres IR fournissent des informations précieuses concernant la nature des groupes fonctionnels présents dans la base de Schiff et aussi liés à l'atome du métal. Les bandes spectrales importantes du ligand HL et ses complexes Ni(II)-2L, Co(III)-3L et Cu(II)-2L sont présentés dans le tableau II.5. Notons que les spectres IR du ligand et ses complexes correspondants ont été enregistrés dans l'intervalle 4000-400 cm<sup>-1</sup>. Ces spectres sont illustrés dans la figure II.2 ci-après:



**Figure II.2:** Spectres IR du ligand base de Schiff et de ses complexes.

Les translations des différentes fréquences par rapport à celles de la base de Schiff correspondante constituent une preuve en faveur de la coordination de cette imine et de la formation des complexes métalliques [16, 17]. Pour cela, nous avons procédé à la comparaison du spectre IR du ligand avec les spectres de ses complexes métalliques.

Une large bande d'absorption aux alentours de 3448 cm<sup>-1</sup> indique la présence de la fonction hydroxyl phénolique (OH) du ligand. Après complexation, cette bande exprime l'existence d'eau ou d'alcool (méthanol) dans le réseau cristallin des complexes.

La partie hydrocarbonée est mise en évidence par la présence de fréquences asymétriques et symétriques de C-H aromatiques et C-H aliphatiques (CH<sub>2</sub>) observées vers 3000-3100 cm<sup>-1</sup> et 2900-3000 cm<sup>-1</sup> soit pour le ligand ou pour les complexes de nickel, de cobalt et de cuivre.

L'IR confirme la persistance de la bande d'absorption de la fonction azométhine (C=N) au voisinage de 1624 cm<sup>-1</sup>[18] et l'absence des bandes caractéristiques du groupement amine (NH<sub>2</sub>), de 4-méthoxybenzylamine et celui du carbonyle (C=O) du salicylaldehyde. Par ailleurs, il faut noter qu'après métallation des ligands, cette bande d'absorption subit un léger déplacement bathochromique de l'ordre de 11 à 18 cm<sup>-1</sup> indiquant la participation de l'azote iminique en coordination [19,20]. Les vibrations de la double liaison (C=C) des noyaux aromatiques sont caractérisées et maintenues par une bande relativement intense et aiguë à 1505 cm<sup>-1</sup> dans le cas du ligand HL et est translatée d'environ 4 à 10 cm<sup>-1</sup> pour les complexes de ce même ligand.

La vibration de valence  $\nu(\text{C-O})$  phénolique passe de 1314 cm<sup>-1</sup> sur le spectre du ligand à des valeurs supérieures 1320, 1324 et 1326 cm<sup>-1</sup> sur les spectres des complexes confirmant la participation des groupes phénoliques dans la formation des complexes de nickel, de cobalt et de cuivre [21,22]. La liaison métal-ligand est confirmée par l'apparition de nouveaux pics situés dans les régions 590-59 et 436-469 cm<sup>-1</sup> dans les spectres des complexes métalliques, attribués respectivement à  $\nu(\text{M-O})$  et  $\nu(\text{M-N})$  [23,24].

Les principales bandes de vibration des différents chromophores au sein des structures sont présentées dans le tableau II.5 ci-après. Les vibrations sélectionnées dans le tableau sont les plus importantes, il s'agit des vibrations d'élongation des groupements fonctionnels constituant les structures moléculaires.

Tableau II.5: Principales bandes de vibration en IR du ligand et ses complexes.

Composé	Bande d'absorption (cm <sup>-1</sup> )						
	OH	C=N	C=C <sub>arom</sub>	C-N	C-O	M-N	M-O
HL	3507-3389 (3448)	1624	1505	1378	1314	-	-
Ni(II)-2L	-	1606	1509	1391	1324	436	591
Co(III)-2L	-	1612	1515	1387	1320	469	590
Cu(II)-2L	-	1603	1512	1389	1326	438	597

Tous les spectres IR des complexes métalliques présentent des changements significatifs par rapport au ligand libre. Par ailleurs, l'information spectrale IR est un support de soutien portant la suggestion de la coordination d'azote de la fonction imine et l'atome d'oxygène phénolique aux ions de métaux de transition.

#### II.4.3.3. Analyse par RMN<sup>1</sup>H

Pour confirmer la structure des échantillons synthétisés, des analyses structurales du ligand et ses complexes ont été mené par résonance magnétique nucléaire du proton.

Les différents déplacements par ordre de numérotation des protons existants dans les molécules se présentent comme suit:

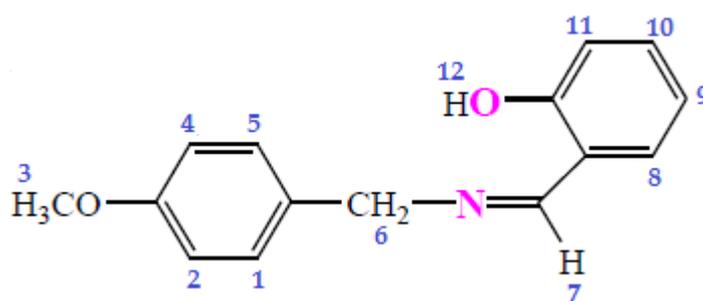


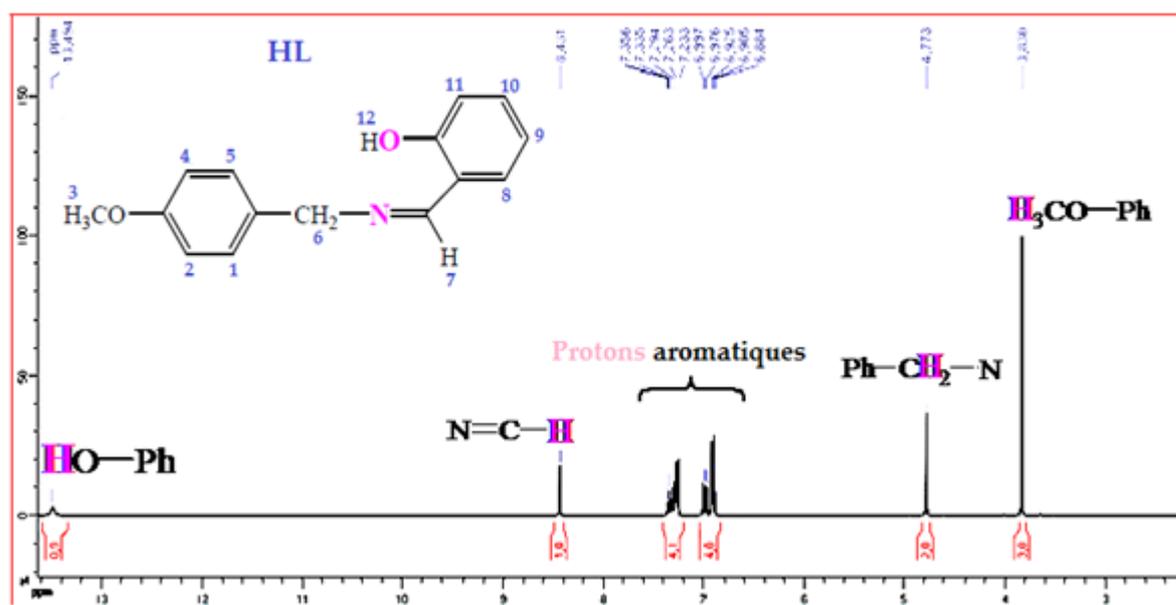
Schéma II.3: Ordre de numérotation des protons dans la structure du ligand.

Le tableau II.6, ci-après, regroupe les principaux déplacements chimiques des protons de nos composés.

**Tableau II.6:** Principaux déplacements chimiques ( $\delta$ ) en RMN<sup>1</sup>H du ligand et ses complexes diamagnétiques Ni(II)-2L et Co(III)-3L dans CDCl<sub>3</sub>, la multiplicité des signaux sont singulet (s), doublet de doublets (dd) et multiplet (m); exprimé en ppm.

Composé	OH <sub>(12)</sub>	N=CH <sub>(7)</sub>	H <sub>(1-2, 4-5, 8-11)</sub>	N-CH <sub>2</sub> <sub>(6)</sub>	OCH <sub>3</sub> <sub>(3)</sub>
HL	13.487(s,1H)	8.432 (s, 1H)	6.888-7.301 (m, 8H)	4.775 (s, 2H)	3.833(s, 3H)
Ni(II)-2L	–	10.405 (s, 1H)	6.319-7.521 (m, 8H)	5.457 (s, 2H)	3.845(s, 3H)
Co(III)-3L	–	7.428 (s, 3H)	6.455-7.138 (m, 24H)	4.055-4.88 (dd, 6H)	3.816(s, 9H)

Dans le spectre RMN <sup>1</sup>H de la base de Schiff HL (figure II.3), le proton OH phénolique apparaît comme un singulet large dans la région décalée à 13.494 ppm [25]. Le signal caractéristique à 8.431 ppm est dû au proton azométhine (-HC = N) [26]. Dans la région aromatique, on observe des multiplets entre 7.356 et 6.884 ppm [27], qui peuvent être attribués aux protons des cycles aromatiques du ligand. Deux signaux apparaissent à 4.773 et 3.830 ppm peuvent également être assignés aux protons du méthylène (N-CH<sub>2</sub>) et aux protons du méthoxy (O-CH<sub>3</sub>), respectivement [28].



**Figure II.3:** Spectre RMN<sup>1</sup>H du ligand HL.

En ce qui concerne les spectres des complexes de nickel et de cobalt diamagnétiques (figures II.4 et II.5), on observe la déprotonation des hydroxyles

après coordination. Un déplacement vers les valeurs inférieures (7.428 ppm) du signal des protons d'azométhine (HC = N) par rapport au ligand libre correspondant est observé pour le Co (III)-3L; le même signal est également décalé dans le spectre du complexe de nickel Ni (II)-2L à 10.405 ppm, ce qui suggère l'implication de l'azote de l'azométhine dans la coordination avec l'ion métallique [23,29]. Dans le cas de ce dernier, les trois protons (HC = N) ne donnent qu'un seul signal, légèrement plus large que celui du ligand libre, ce qui suggère une nature composite [30]. Les protons aromatiques présents dans le ligand de base de Schiff coordonné apparaissent dans la région appropriée. Les protons aliphatiques (N-CH<sub>2</sub> et OCH<sub>3</sub>) du complexe de cobalt ont été détectés dans l'intervalle de 4.055 à 4.878 et de 3.805 à 3.830 ppm, respectivement. Quant au Ni (II)-2L, ils ont été obtenus respectivement à 5.457 et 3.845 ppm.

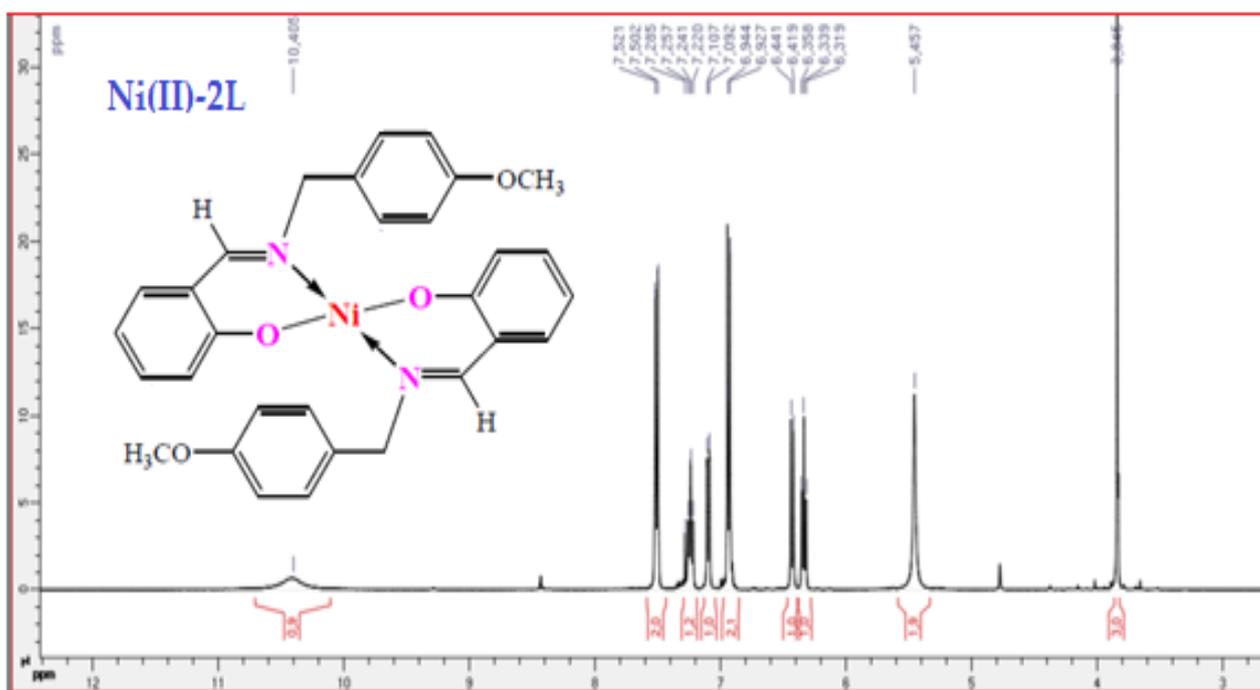


Figure II.4: Spectre RMN<sup>1</sup>H du Ni(II)-2L.

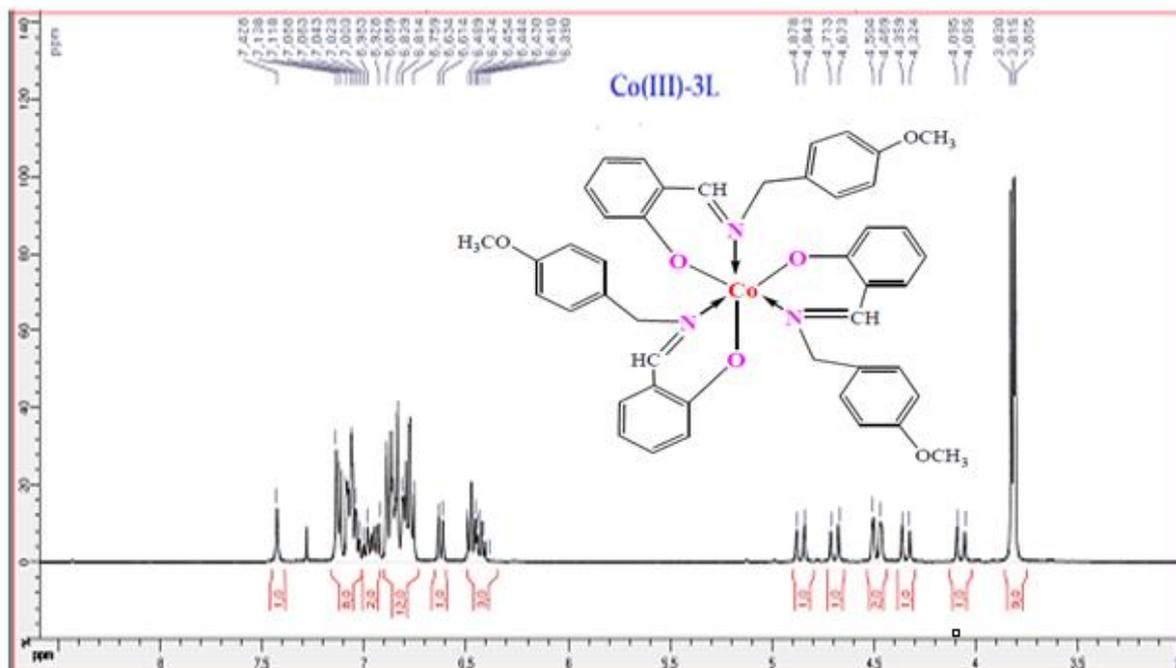


Figure II.5: Spectre RMN<sup>1</sup>H du Co(III)-3L.

#### II.4.3.4. Analyse par RMN<sup>13</sup>C

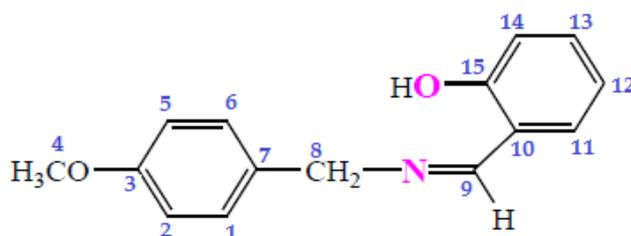


Schéma II.4: Ordre de numérotation des carbons dans la structure du ligand.

Les spectres RMN<sup>13</sup>C du ligand et ses complexes de nickel et de cobalt ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Bruker 400 MHz dans CDCl<sub>3</sub>.

Tableau II.7: Principaux déplacements chimiques ( $\delta$ ), en RMN<sup>13</sup>C du ligand et ses complexes diamagnétiques Ni(II)-2L et Co(III)-3L dans CDCl<sub>3</sub>; exprimés en ppm.

Composé	N= C <sub>(9)</sub> H	C <sub>(1-3, (5-7, 10-15))</sub>	N-C <sub>(8)H<sub>2</sub></sub>	OC <sub>(4)H<sub>3</sub></sub>
HL	165.194	100 à 140	62.577	55.358
Ni(II)-2L	164.751	114.075 à 133.309	60.366	55.313
Co(III)-3L	165.888	113.848	60.562	55.327
	165.888	à	60.205	55.327
	165.888	134.138	59.920	55.356

Les données spectrales de RMN<sup>13</sup>C étaient appropriées avec les données spectrales de RMN <sup>1</sup>H. Pour le ligand de base de Schiff HL, le pic apparaît à 165.193 ppm est assignable aux atomes de carbone de l'imine [31]. D'autre part, les signaux de résonance observés dans la région 132.311 à 114.082 ppm sont attribués à la fonction phényl du ligand. Les pics de carbone aliphatiques N-CH<sub>2</sub> et OCH<sub>3</sub> du ligand sont détectés à 62.568 et 55.344 ppm, respectivement (voir figure II.6).

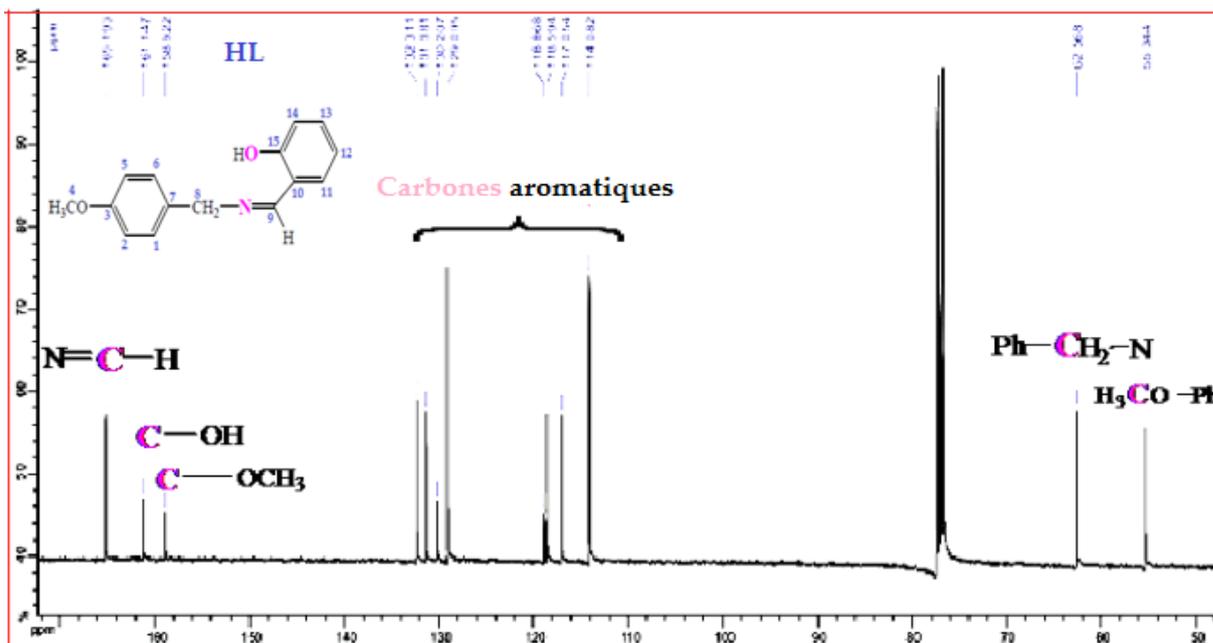


Figure II.6 : Spectre RMN<sup>13</sup>C du ligand HL.

Les mêmes signaux sont présents dans les spectres RMN <sup>13</sup>C des complexes Ni(II)-2L et Co(III)-3L, mais ils sont décalés vers le bas en invoquant la coordination du ligand aux ions Co (III) ou Ni (II) par son groupement azométhine. Le modèle a trois lignes observées dans le spectre RMN<sup>13</sup>C de Co (III)-3L indique une structure tris-chélates [32]. Ces déplacements chimiques peuvent être approchés à ceux rapportés dans la littérature [33,23].

Les pics dans les spectres des complexes confirment le nombre d'atomes de carbone dans leur structure moléculaire comme ils sont représentés dans les figures (II.7 et II.8) ci-dessous:

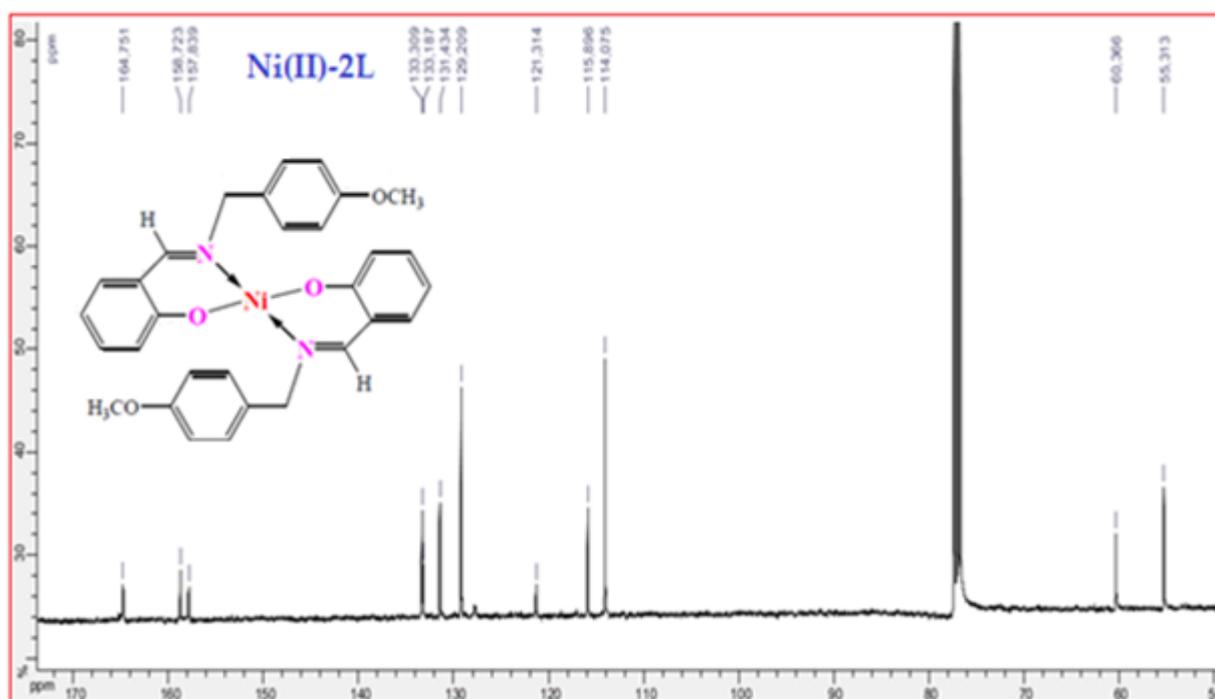


Figure II.7: Spectre  $\text{RMN}^{13}\text{C}$  du Ni(II)-2L.

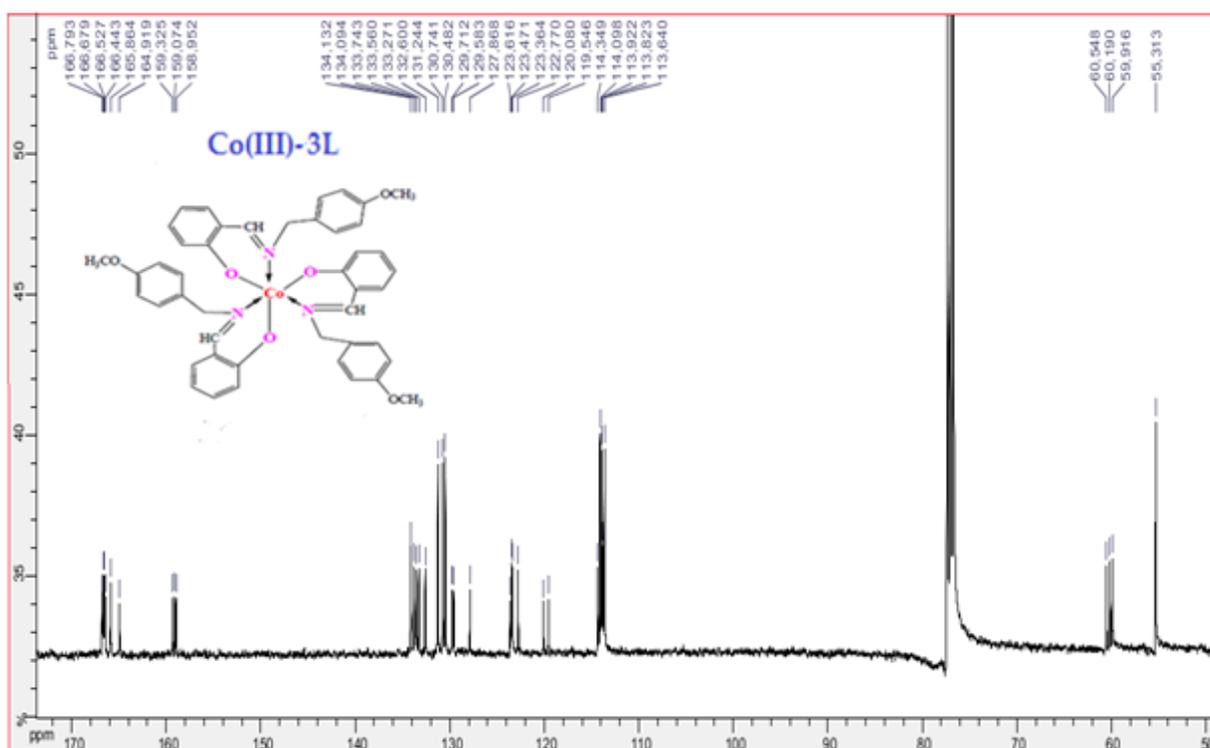


Figure II.8: Spectre  $\text{RMN}^{13}\text{C}$  du Co(III)-3L.

## II.4.4. Analyse Thermogravimétrique

Le comportement thermique du ligand et de ses complexes de métaux de transition a été étudié pour établir le processus de décomposition. Les résultats de cette analyse indiquent une bonne corrélation entre les valeurs de perte de poids calculées et celles trouvées. L'analyse thermique joue un rôle important dans l'étude de la stabilité de la structure et les propriétés de décomposition des échantillons étudiés.

Pour effectuer les mesures de cette analyse, la température a été augmentée de la température ambiante à 1000°C à une vitesse de 10 C min<sup>-1</sup> sous atmosphère inerte. Les résultats d'une pareille analyse auront pour conséquence de compléter ceux établis par analyse élémentaire et par spectroscopies IR et UV-Vis, afin de confirmer les structures proposées. Les thermogrammes obtenus sont représentés dans les figures II.9 à II.11.

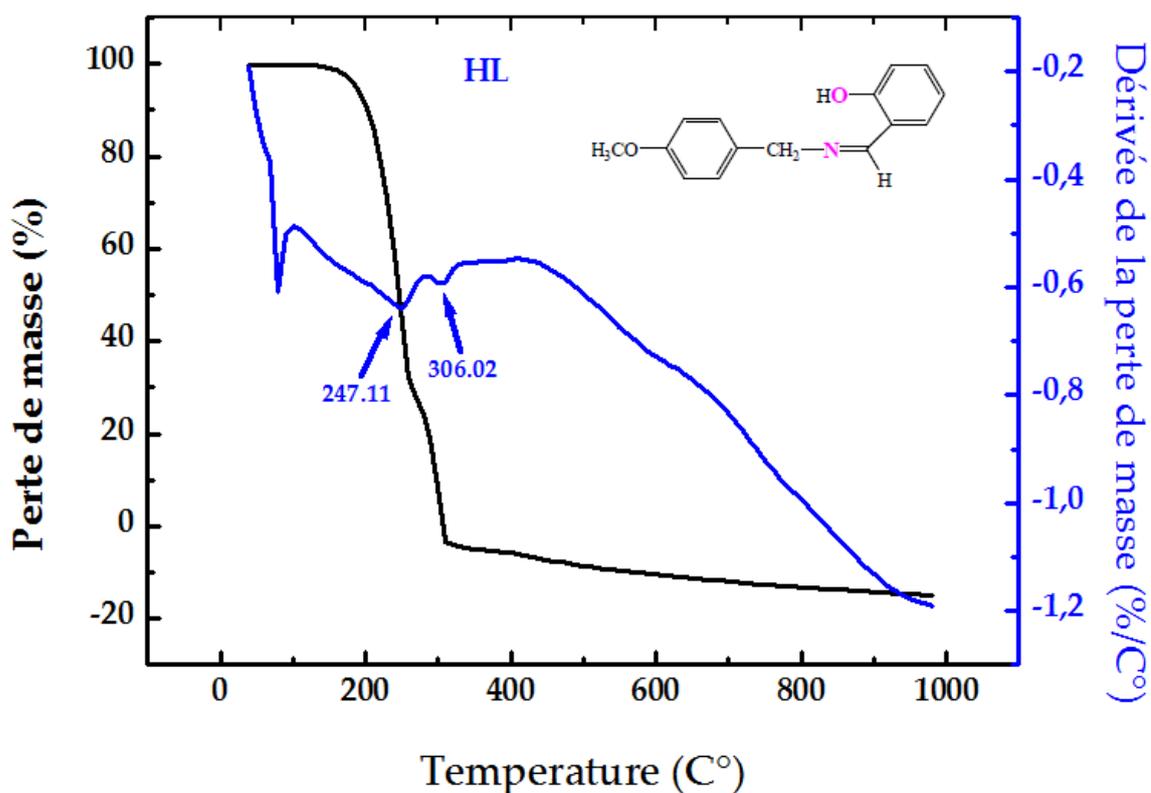
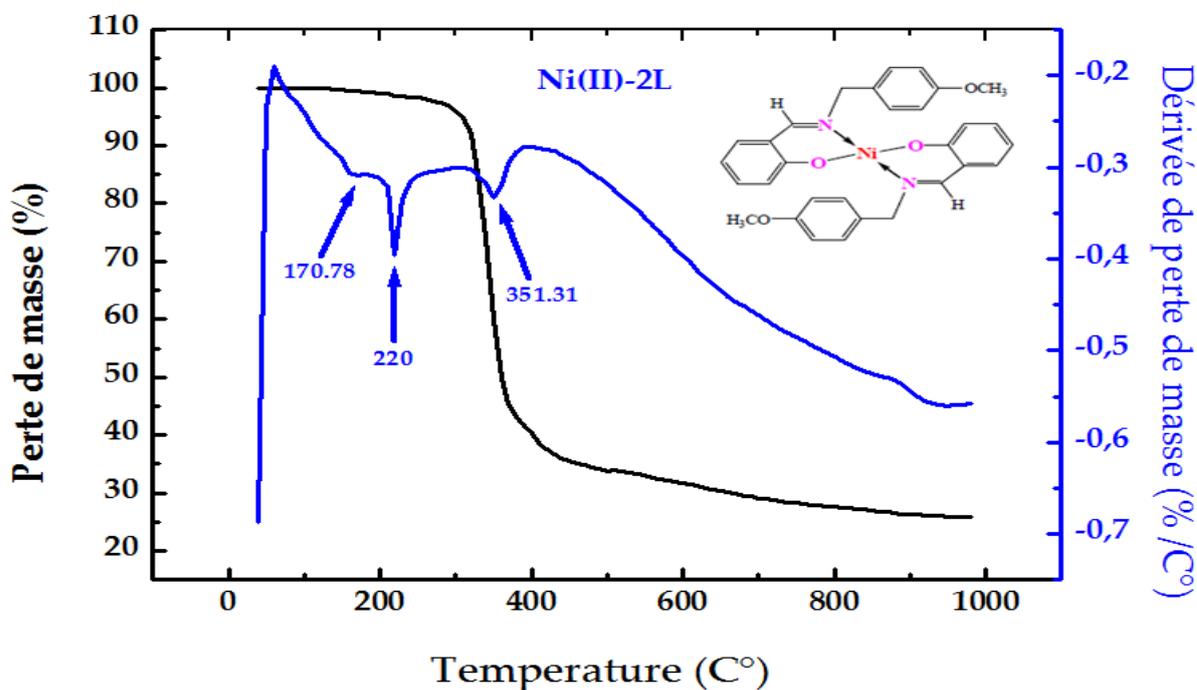


Figure II.9: Thermogramme et Thermogramme différentiel du ligand HL.

La courbe ATG du ligand base de Schiff (HL) peut être décrite selon un processus à deux étapes significatives et elle montre qu'il est stable jusqu'à 135°C, il commence à se décomposer dans une première étape entre 135 °C et 254 °C et perd environ 61.89 % (calculé 61.41 %) de sa masse initiale, qui peut être attribuée à la perte d'une partie du ligand ( $C_9H_{10}NO$ ), suivie d'une deuxième décomposition qui s'achève à température élevée, implique une perte de masse de 38.11%(calculé 38.59 %) associée à la perte de la partie restante ( $C_6H_5O$ ). Le résidu est zéro, ce qui confirme la perte totale de la base de Schiff [34].

L'ATD de la base de Schiff HL montre deux pics endothermiques situés à 247 °C et à 306 °C, sont dû à la décomposition du ligand.

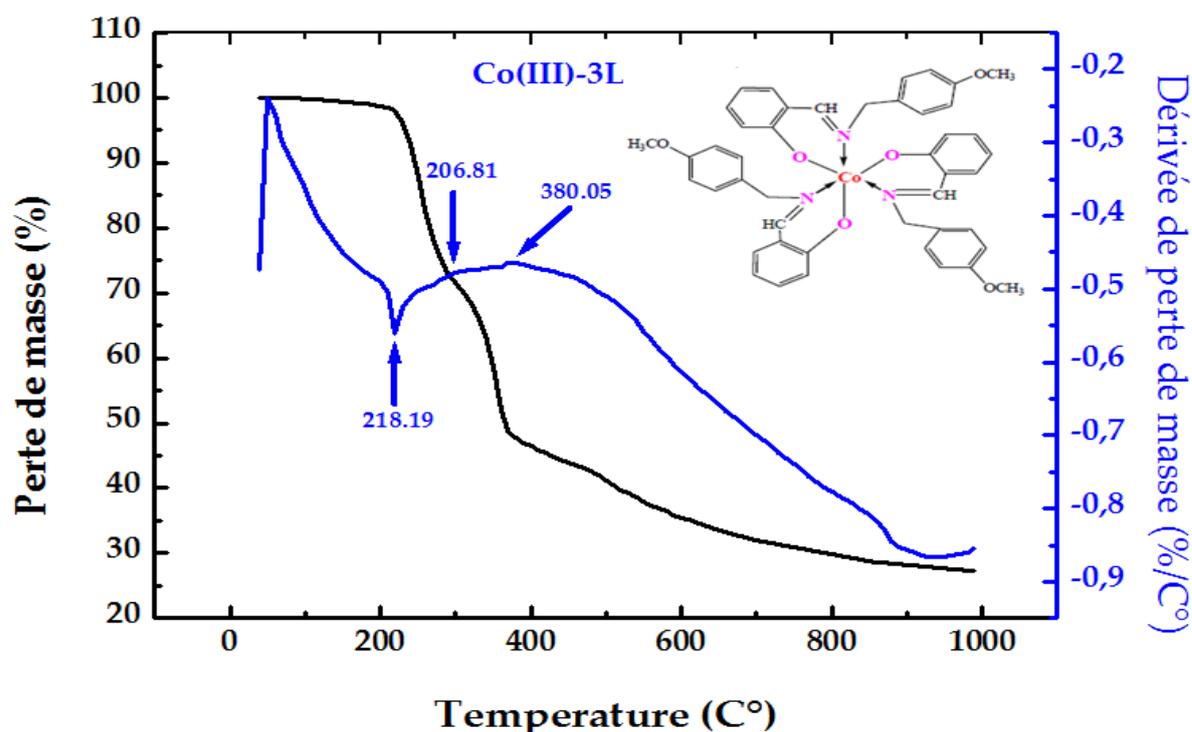


**Figure II.10:** Thermogramme et Thermogramme différentiel du complexe Ni(II)-2L.

L'ATG du complexe de nickel a montré une perte de poids totale de 69.27% (calculée 69.07%) qui est indiquée en trois étapes significatives et elle montre qu'il est stable jusqu'à 175°C, il commence à se décomposer dans une première étape relativement rapide entre 175 °C et 280 °C et perd environ 2.75% (calculé 2.79%) de sa masse initiale, cette perte confirme la décomposition du méthyle ( $CH_3$ ), une autre perte de 48.97% (calculé 49.20%) entre 280°C et 364°C est attribuée à l'élimination

d'une partie du complexe ( $C_{17}H_{17}N_2O$ ) et la dernière perte située à des températures très élevées de 17.55% (calculée 17.08%) dans l'intervalle 364-634°C est due à la perte de  $C_6H_4O$ , ce qui conduit finalement à la production du fragment de  $C_6H_4$  avec le dioxyde de nickel ( $NiO_2-C_6H_4$ ) [21].

La courbe ATD présente un pic faible à 171 °C dû à la perte de méthyle et deux autres pics endothermiques autour de 220°C et 351°C, sont attribués à la décomposition du complexe.



**Figure II.11:** Thermogramme et Thermogramme différentiel du complexe Co(III)-3L.

La courbe ATG indique que le complexe de cobalt Co(III)-3L est décomposé en trois étapes principales, la première est observée dans la plage de températures de 172–299 C° avec une perte de poids de 28.71% (calculé 28.76%), associé à la perte de l'un des trois ligands existants dans la structure de Co(III)-3L ( $C_{15}H_{14}NO$ ) sauf l'atome d'oxygène.

La deuxième et la troisième étape de la décomposition ont eu lieu dans les intervalles de températures de 299 °C à 350 °C et de 350 °C à 681 °C avec une même perte de masse de 19.58% (calculé 19.00%) et 19.28% (calculé 19.00%) accompagnées

d'une élimination de deux parties identiques ( $C_9H_{10}NO$ ) ce qui conduit finalement à la production du fragment ( $C_{12}H_8O_3Co$ )  $C_{12}H_8-CoO_3$  [5, 35].

La courbe ATD de ce complexe montre un pic intense endothermique autour de  $219\text{ }^\circ\text{C}$  qui est dû à la perte d'une partie du complexe, suivi par deux pics faibles exothermiques à  $307\text{ }^\circ\text{C}$  et à  $380\text{ }^\circ\text{C}$  respectivement, peut être attribué à certaines décompositions du complexe.

Les pertes de poids correspondant aux différents paliers, reflétant la décomposition de nos complexes, ainsi que les gammes de températures correspondantes sont en outre résumées dans le tableau II.8.

**Tableau II.8:** Résultats des analyses thermiques (ATG/ATD) du ligand HL et ses complexes métalliques.

Composé	Numéro des étapes	Plage de température T(°C)	ATD T <sub>max</sub> (°C)	Perte de masse (%) trouvé (calculé)	Perte de produit	Résidu
HL	étape 1	135 - 254	247	61.89 % (61.41%)	$C_9H_{10}NO$	
	étape 2	254 - 308	306	38.11% (38.59%)	$C_6H_5O$	
Ni (II)-2L	étape 1	175 - 280	171	2.75% (2.79%)	$CH_3$	$NiO_2 + C_6H_4$
	étape 2	280 - 364	220	48.97% (48.20%)	$C_{17}H_{17}N_2O$	
	étape 3	364 - 634	351	17.55% (17.08%)	$C_6H_4O$	
Co (III)-3L	étape 1	172 - 299	219	28.71% (28.76%)	$C_{15}H_{14}NO$	$CoO_3 + C_{12}H_8$
	étape 2	299 - 350	307	19.58% (19.00%)	$C_9H_{10}NO$	
	étape 3	350 - 681	380	19.28% (19.00%)	$C_9H_{10}NO$	

## II.5. Conclusion

Trois complexes bases de Schiff ont été synthétisés à partir d'un ligand bidentate asymétrique de type NO. La pureté des produits de synthèse est excellente et les rendements sont acceptables. La microanalyse et les analyses spectrales (UV/Vis, IR, RMN<sup>1</sup>H, RMN<sup>13</sup>C) nous ont permis de caractériser et d'identifier les structures attendues. Les données spectrales des différents composés obtenus sont conformes aux structures proposées. L'étude thermique soit pour l'ATG ou l'ATD montre que les trois composés HL, Ni(II)-2L et Co(III)-3L possèdent un haut degré de stabilité thermique.

### Références bibliographiques II

- [1] Y. Pengcai, C. Yong Su, Anwuxu, B. Sheng Kang, Y. Xiang Tong, H. Qin liu; Sun jie, *Polyhedron*, **20** (2001) 659.
- [2] R. K. Parashar, R. C. Sharma, *Inorg. Chim. Acta*, **151** (1988) 201.
- [3] C. Phurat, T. Theerawattananond and N. Muangsin, *Acta Cryst.*, **E66** (2010) o3298.
- [4] M. Tümer, C. Çelik, H. Köksal, S. Serin, *Trans. Met. Chem.*, **24** (1999) 525.
- [5] A.D. Khalaji, S.M. Rad, G. Grivani, M. Rezaei, K. Gotoh and H. Ishida, *Chin. J. Chem.*, **29** (2011) 1613.
- [6] R. Natarajan, P. Narayanaperumal, *Spectrochimica Acta Part A*, **118** (2014) 867.
- [7] A.A. Osowole, *E-Journal of Chemistry*, **5** (2008) 130.
- [8] Y. Song, Z. Xu, Q. Sun, B. Su, Q. Gao, H. Liu and J. Zhao, *J. Coord. Chem.*, **61** (2008) 1212.
- [9] M. Salehi, M. Amirnasr, S. Meghdadi, K. Mereiter, H.R. Bijanzadeh and A. Khaleghian, *Polyhedron*, **81** (2014) 90.
- [10] A. Ourari, C. Zoubeidi, W. Derafa, S. Bouacida, H. Merazig and E. Morallon, *Res. Chem. Intermed.*, **43** (2017) 3163.
- [11] H. Iranmanesh, M. Behzad, G. Bruno, H.A. Rudbari, H. Nazari, A. Mohammadi, O. Taheri, *Inorg. Chim. Acta*, **395** (2013) 81.
- [12] F. Fadaee, M. Amirnasr and K. Schenk-Joß, *J. Iran. Chem. Soc.*, **10** (2013) 1067.
- [13] A. Mukherjee, R. Chakrabarty, S.Weng Ng, G.K. Patra, *Inorg. Chim. Acta*, **363** (2010) 1707.
- [14] A.D. Khalaji, G. Grivani, M. Rezaei, K. Fejfarova and M. Dusek, *Polyhedron*, **30** (2011) 2790.
- [15] L.Q. Chai, J.J. Huang, H.S. Zhang, Y.L. Zhang, J.Y. Zhang and Y.X. Li, *Spectrochim. Acta Part A*, **131** (2014) 526.

- [16] S. Ohta, C. Yushimura, N. Matsumoto, H. Okawa, A. Ohyshi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, (1986) 155.
- [17] K. H. Chjo, B. G. Jeong, J. H. Kim, S. JEON, C. P. Rym, Y. K. Choi, *Bull. Korean. Chem. Soc.*, **18 (8)**, (1997) 850.
- [18] B. Shafaatian, A. Soleymanpour, N.K. Oskouei, B. Notash and S.A. Rezvani, *Spectrochim. Acta Part A*, **128** (2014) 363.
- [19] A. Ghaffari, M. Behzad, M. Pooyan, H.A. Rudbari and G. Bruno, *J. Mol. Struct.*, **1063** (2013) 1.
- [20] A. Ourari, S. Messali, B. Bouzerafa, Y. Ouennoughi, D. Aggoun, M.S. Mubarak, L.M. Strawsine and D.G. Peters, *Polyhedron*, **97** (2015) 197.
- [21] B. Bouzerafa, A. Ourari, D. Aggoun, R. Ruiz-Rosas, Y. Ouennoughi and E. Morallon, *Res. Chem. Intermed.*, **42** (2016) 4839.
- [22] M. Dolaz and M. Tümer, *Trans. Met. Chem.*, **29** (2004) 516.
- [23] A. Ourari, I. Bougossa, S. Bouacida, D. Aggoun, R. Ruiz-Rosas, E. Morallon and H. Merazig, *J. Iran. Chem. Soc.*, **14** (2017) 703.
- [24] S. Menati, H.A. Rudbari, M. Khorshidifard and F. Jalilian, *J. Mol. Struct.*, **1103** (2016) 94.
- [25] Y.W. Dong, R.Q. Fan, P. Wang, L.G. Wei, X.M. Wang, H.J. Zhang, S. Gao, Y.L. Yang and Y.L. Wang, *Dalton Trans.*, **44** (2015) 5306.
- [26] C. Demetgül, M. Karakaplan, S. Serin and M. Diğrak, *J. Coord. Chem.*, **62** (2009) 3544.
- [27] C. Demetgül, D. Deletioğlu, F. Karaca, S. Yalçinkaya, M. Timur and S. Serin, *J. Coord. Chem.*, **63** (2010) 2181.
- [28] R. Vafazadeh and M. Kashfi, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **28** (2007) 1227.
- [29] A. Chakravorty and R.H. Holm, *Inorg. Chem.*, **3** (1964) 1521.
- [30] M. Shebl, S.M.E. Khalil, S.A. Ahmed and H.A.A. Medien, *J. Mol. Struct.*, **980** (2010) 39.
- [31] C. Şenol, Z. Hayvali, H. Dal and T. Hökelek, *J. Mol. Struct.*, **997** (2011) 53.

- [32] S.A. Samath, N. Raman, K. Jeyasubramanian and S.K. Ramalingam, *Polyhedron*, **10** (1991) 1687.
- [33] C.S.B. Gomes, S.A. Carabineiro, P.T. Gomes, M. Teresa Duarte and M.A.N.D.A. Lemos, *Inorg. Chim. Acta*, **367** (2011) 151.
- [34] A. D. Khalaji, S.M. Rad, G. Grivani, D. Das., *J Therm Anal Calorim.* **103** (2011)747.
- [35] B. Bouzerafa, D. Aggoun, Y. Ouennoughi, A. Ourari, R. Ruiz-Rosas, E. Morallon, M. S. Mubarak, *J. Mol. Struct.*, **1142** (2017) 48.

# Chapitre III

**Etude électrochimique du ligand et de ses complexes en milieu organique**

### III. Etude électrochimique du ligand et de ses complexes en milieu organique

#### III.1. Introduction

La mesure des paramètres électrochimiques permet de décrire les propriétés rédox d'un composé chimique donné. Par conséquent, il est aussi possible de détecter la présence d'impuretés dans la solution électrolytique d'où l'obligation de prendre toutes les précautions utiles et nécessaires pour éviter de telles situations.

Cependant, il est à noter que le potentiel d'oxydoréduction (ou rédox) exprime l'aptitude d'une molécule à recevoir ou à donner des électrons. La valeur du potentiel rédox donne également des renseignements précieux sur l'état oxydé ou réduit d'une molécule, comme le pH on détermine les caractères acides ou basiques [1].

L'étude électrochimique des complexes bases de Schiff a été effectuée par voltammétrie cyclique à variation linéaire de potentiel. Cette technique constitue une bonne méthode pour rendre compte sur les propriétés rédox de façon générale. Ces propriétés rédox permettent également de nous renseigner sur les caractéristiques électrochimiques des composés étudiés et elles aident aussi à prévoir leurs réactivités chimiques et électrochimiques.

#### III.2. Voltampérométrie cyclique

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

$$E = E_i \pm vt \quad (1)$$

où:

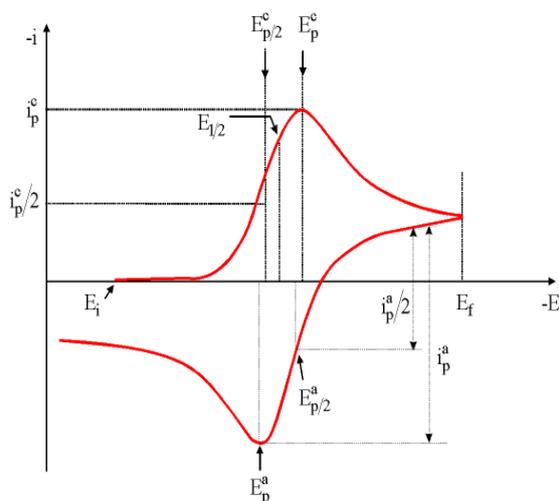
$E_i$ : potentiel initial (Volt),  $v$ : vitesse de balayage (V/s) et  $t$ : temps (s)

Cette méthode permet d'analyser et de caractériser les espèces électroactives, de préciser le degré de réversibilité du processus électrochimique, en appliquant un signal triangulaire à une électrode immobile dans une solution non agitée. La théorie

générale de la voltampérométrie cyclique a été développée par Randles [2] et Sevik [3] pour le processus électrochimique rapide et par Delhay [4] pour les systèmes lents. Matsuda et Ayabe [5] ont ensuite étendu la théorie aux systèmes 'semi-rapides'. Par la suite Nicholson et Shain [6,7] ainsi que Saviani [8-11] ont étudié théoriquement le cas des réactions de transfert de charge couplées avec des réactions chimiques.

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

L'allure générale de la courbe voltampérométrique  $I = f(E)$  (voltampérogramme) ainsi que ces principales grandeurs sont représentées sur la figure III.1.



$i_p^c, i_p^a$  Courants des pics : cathodique et anodique.

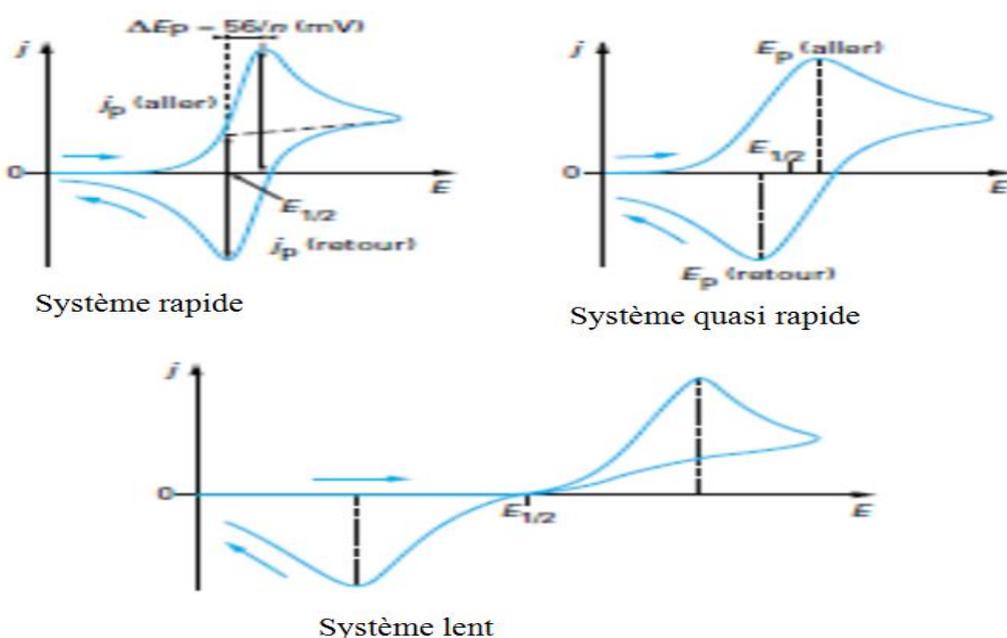
$E_p^c, E_p^a$  Potentiels des pics : cathodique et anodique.

$E_{p/2}^c, E_{p/2}^a$  Potentiels à mi-hauteur des pics : anodique et cathodique.

$\Delta E_p$  : Différence de potentiel entre  $E_{pa}$  et  $E_{pc}$ .

**Figure III.1:** Allure générale de la courbe voltampérométrique et de ses grandeurs caractéristiques.

A partir des grandeurs expérimentales  $I_p$  et  $E_p$  mesurées à différentes vitesses de balayage, les tracés des courbes d'analyses  $I_p=f(v^{1/2})$  et  $E_p=f(\log v)$  peuvent nous informer sur la nature de l'étape limitante dans un processus électrochimique ainsi que sur la cinétique du transfert de charge. Nous rappellerons simplement les courbes donnant les courants en régime de diffusion pure dans les trois cas qu'il est possible de rencontrer suivant les conditions opératoires que nous adopterons: système rapide, lent et quasi-rapide (Figure III.2) [12,13].



**Figure III.2:** Différentes allures des voltampérogrammes cycliques selon la rapidité du système.

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

- Dans le cas d'un système électrochimique rapide (réversible)
- ✓ Le courant de pic est donné par l'expression suivante:

$$I_p = 0,269 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D_{ox}^{1/2} \cdot C_{ox} \cdot v^{1/2} \quad (2)$$

où:  $I_p$ : Courant du pic en ampère (A),  $n$ : Nombre d'électrons,  $v$ : Vitesse de balayage (V/s),  $A$ : Aire de l'électrode en  $\text{cm}^2$ ,  $C_{ox}$ : Concentration de l'espèce électroactive en  $\text{mmol.l}^{-1}$ ,  $D_{ox}$ : Coefficient de diffusion de l'espèce électroactive en  $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ .

- ✓ Le potentiel de pic est donné par:

$$E_p = E_{1/2} - \frac{0,029}{n} \text{ (Volt)} \quad (3)$$

- ✓ La différence des potentiels de pic d'oxydation et de réduction s'exprime par:

$$E_{P_c} - E_{P_a} = \frac{0,058}{n} \text{ (Volt)} \quad (4)$$

- ✓ Le rapport des courants anodique et cathodique est  $I_{p_a}/I_{p_c} = 1$ .

Les principales caractéristiques du pic correspondant à un échange électronique rapide sont donc la proportionnalité du courant de pic à la concentration initiale et à la racine carrée de la vitesse de balayage et l'indépendance du potentiel de pic et de demi-pic et de sa forme avec la vitesse de balayage. La différence entre le potentiel du pic de réduction et le potentiel de réoxydation est également indépendante de la vitesse de balayage. Aucune information cinétique sur le transfert d'électrons ne peut être obtenue dans ce cas.

➤ **Dans le cas d'un système électrochimique lent (irréversible)**

Lorsque le transfert électronique est suffisamment lent vis-à-vis de la diffusion, le courant de pic reste proportionnel à la concentration analytique de l'espèce ox et à la racine carrée de la vitesse de balayage à 25°C par exemple.

$$I_p = 0,299. (\alpha n)^{1/2}. A. (D_{ox})^{1/2}. C_{ox}. \nu^{1/2} \quad (5)$$

La forme de la courbe  $I=f(E)$  reste indépendante de la vitesse de balayage mais dépend désormais du coefficient de transfert  $\alpha$ .

$$\left| E_{P_c} - E_{P/2} \right| = \frac{0,048}{\alpha n} \text{ (volt)} \quad (6)$$

Le potentiel de pic par contre dépend de la vitesse de balayage

$$E_{P_c} = E_0 - \frac{1}{\alpha} \left\{ 0,067 - 0,059 \log K_S \frac{f_{ox}}{D_{ox}^{1/2}} + \frac{0,059}{2} \log(\alpha n \nu) \right\} \quad (7)$$

avec  $\alpha$  : Coefficient de transfert,  $K_s$  : Constante de vitesse standard de la réaction électrochimique et  $f_{ox}$  : Facteur d'activité caractérisant l'espèce réduite en solution.

- **Dans le cas d'un système électrochimique semi – rapide (quasi-réversible)**

A 25 °C, on a les relations suivantes :

$$I_p = 0,269 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D_{ox}^{1/2} \cdot C_{ox} \cdot v^{1/2} K(\Lambda, \alpha) \quad (8)$$

$$E_p = E_{1/2} - \frac{0,029}{n} E(\Lambda, \alpha) \quad (\text{Volt}) \quad (9)$$

$K(\Lambda, \alpha)$  : Constante de vitesse en fonction de  $\alpha$  et du paramètre adimensionné  $\Lambda$  introduit par Matsuda [5].

### III.2.2. Critères de discrimination entre les différents systèmes et mécanismes réactionnels [14]

- **Nature de l'étape limitante**

Si  $I_p = f(v^{1/2})$  est une droite, le transfert de charge est contrôlé par la diffusion.

Si  $I_p = f(v^{1/2})$  est une courbe de concavité tournée vers l'axe des vitesses, une réaction chimique est couplée au transfert de charge.

Si  $I_p = f(v^{1/2})$  est une courbe dont la concavité est tournée vers l'axe des courants, le processus à l'électrode comporte un transfert de charge accompagné d'un phénomène d'adsorption.

- **Cinétique du processus à l'électrode**

Si  $E_p = f(\log v^{1/2})$  est une droite de pente nulle, le système est rapide.

Si  $E_p = f(\log v^{1/2})$  est une droite de pente différente de zéro et égale  $\frac{30}{\alpha n}$  mV, le système est lent.

Si  $E_p = f(\log v^{1/2})$  est une courbe et  $I_p = f(v^{1/2})$  est une droite, le système est semi-rapide.

### III.3. Description des conditions opératoires

#### III.3.1. Dispositifs expérimentaux

L'étude électrochimique du ligand base de Schiff HL et de ses complexes a été réalisée à température ambiante en utilisant la voltammétrie cyclique sur un potentiostat/galvanostat VoltaLab PGZ-301 avec une cellule électrochimique d'une capacité 5mL, cette dernière est surmontée de trois électrodes conventionnelles suivant le montage indiqué ci-après:

- L'électrode de travail (ET) est une électrode de carbone vitreux (CV) ou une électrode 3 mm de diamètre. L'électrode est polie avant chaque utilisation à l'aide d'une pâte diamantée, lavée à l'acétone, à l'eau distillée et essuyée.
- L'électrode auxiliaire (EA) est constituée d'un fil de platine.
- L'électrode de référence (ER) est une électrode au calomel en solution aqueuse saturée en KCl (ECS).

#### III.3.2. Electrolyte support

C'est un composé ionique dissocié, de 100 à 1000 fois plus concentré que les espèces électroactives qui participent aux réactions se produisant à la surface de l'électrode [15]. Les ions doivent être électro-inactifs, c'est-à-dire qu'ils ne doivent pas être utilisés dans les conditions expérimentales, participer aux réactions d'électrode ou modifier la concentration des espèces qui y participent [16]. En présence d'un électrolyte support, on considère que le transport des espèces électroactives de la solution vers l'électrode ou de l'électrode vers la solution s'effectue à proximité de la surface de l'électrode, uniquement par diffusion chimique ou convection mécanique [17]. En théorie, l'électrolyte support seul ne donne aucun courant et ce, quel que soit le potentiel appliqué, mais dans la réalité un faible courant résiduel existe toujours.

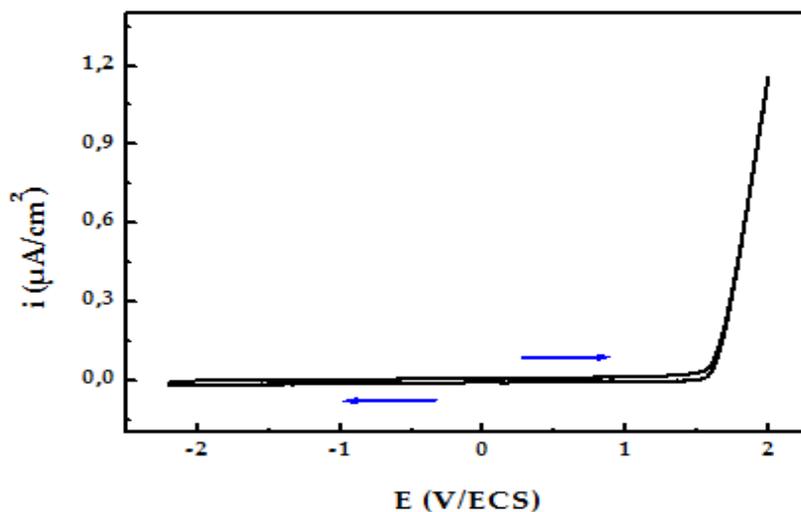
### III.3.3. Conditions opératoires générales

- Toutes les mesures électrochimiques ont été effectuées sous atmosphère inerte (azote ou argon).
- La solution à étudier est dégazée pendant au moins 15 minutes à l'azote. Pendant la durée de l'expérience, un léger courant d'azote est maintenu à la surface de la solution pour empêcher l'entrée d'air.
- Les solutions d'études étaient préparées par dissolution du ligand ou de ses complexes dans un volume de 5 ml de diméthylformamide (DMF), la concentration en espèce électroactive était toujours de  $10^{-3}$  M. quant à la concentration du Tetra-n-ethylammonium tetrafluoroborate ( $\text{Et}_4\text{NBF}_4$ ), elle était dans toutes nos expériences supérieure à 100 fois la concentration du complexe, égale à 0.1M.
- Les vitesses de balayage utilisées pour les tracés des voltamogrammes cycliques étaient comprises entre 10 et 500  $\text{mVs}^{-1}$ .

### III.4. Résultats et discussions

#### III.4.1. Domaine d'électroactivité

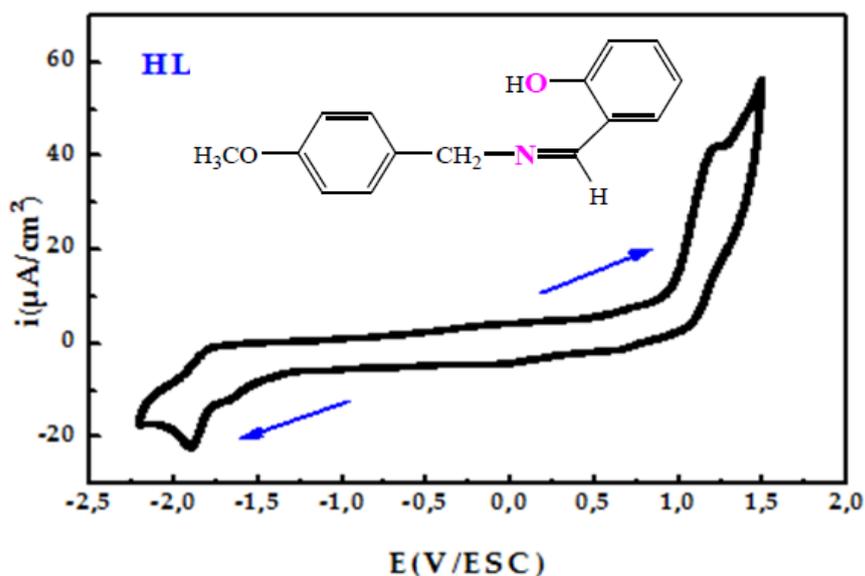
Le domaine d'électroactivité du milieu de travail a été enregistré après 15 mn de barbotage à l'azote, la figure **III.3** suivante représente le voltamogramme du diméthylformamide en présence de  $10^{-1}$ M de  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  comme sel support, enregistré entre -2200 et +1500 mV/ECS avec une vitesse de balayage 100  $\text{mVs}^{-1}$ .



**Figure III.3:** *Domaine d'électroactivité du DMF contenant 0.1 M Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> sous atmosphère d'azote à  $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$ .*

#### III.4.2. Comportement électrochimique du ligand HL

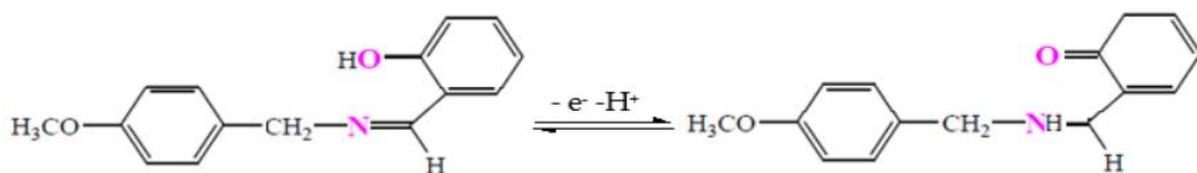
Le voltamogramme cyclique du ligand HL (C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N) enregistré, entre -2.2 et +1.5 V/ECS, à une vitesse de balayage de 100 mVs<sup>-1</sup> se présente comme suit :



**Figure III.4:** *Voltampérométrie cyclique du ligand HL ( $10^{-3} \text{ M}$ ) dans le DMF contenant 0.1M Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> à  $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$ .*

Selon le voltampérométrie du ligand HL présenté dans la figure III.4, on observe lors du balayage aller une vague anodique localisée à  $E_{pa} = 1.210 \text{ V/ESC}$ .

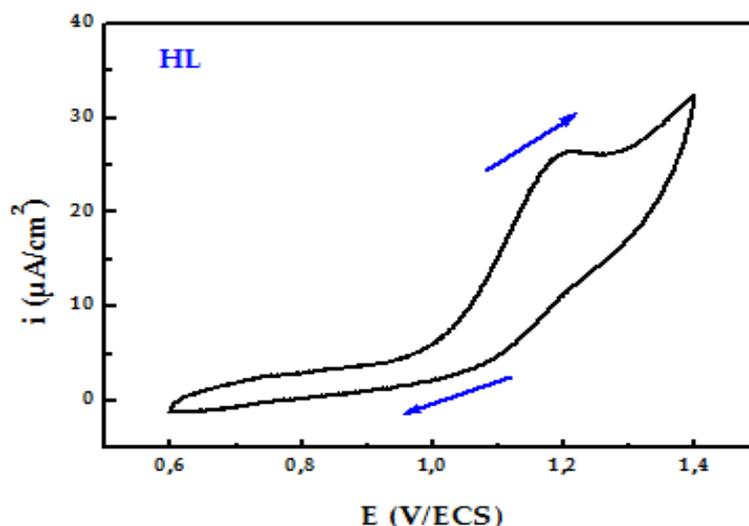
Cette vague irréversible est habituellement attribuée à l'oxydation de la position ortho du groupement hydroxyle de la fonction phénolique, comme indiqué dans la littérature [18] selon la réaction suivante:



Au balayage retour, on note une vague de réduction cathodique à  $E_{pc} = -1.891$  V/ECS on l'attribue à la réduction du ligand notamment la fonction azométhine (imine) [19] comme cela est représenté par la réaction suivante:

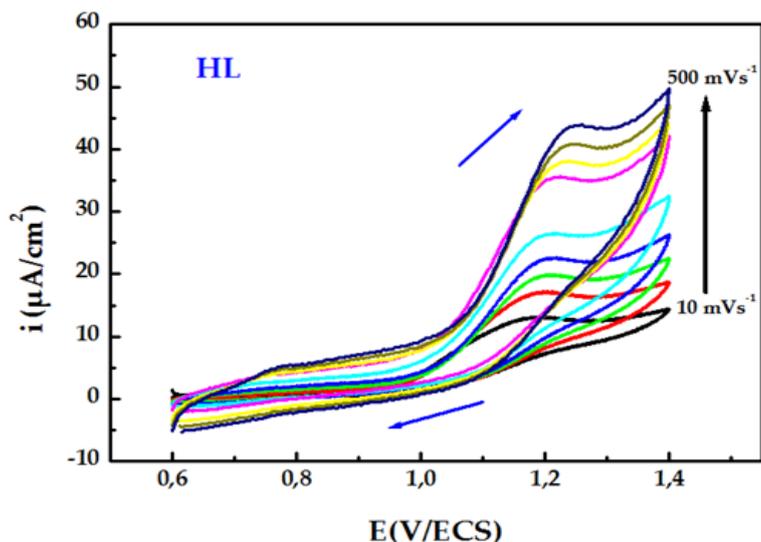


A cet effet, notons que lorsque l'enregistrement du voltamogramme est limité à la branche anodique, la vague d'oxydation en question est observée clairement comme le montre la figure III.5 suivante:



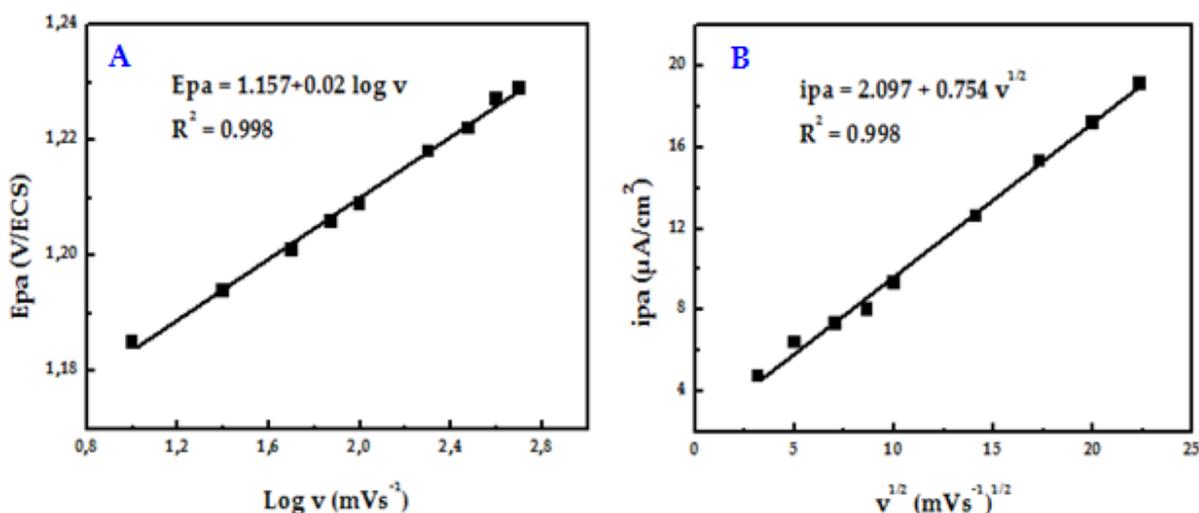
**Figure III.5:** Voltamogramme du ligand HL ( $10^{-3}M$ ), enregistré entre +0.6 et +1.4 V/ECS dans le DMF contenant 0.1M  $Et_4NBF_4$  à  $v = 100$   $mVs^{-1}$ .

Dans ce cas, nous avons réussi à observer l'augmentation successive de l'intensité du courant du pic d'oxydation au fur et à mesure de même la vitesse de balayage augmente aussi, on peut le constater sur la figure III.6.



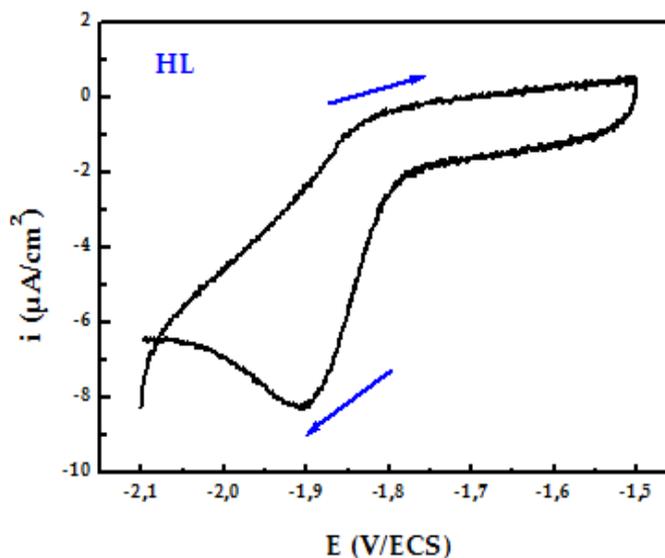
**Figure III.6:** Voltammogrammes du ligand HL ( $10^{-3}M$ ), enregistrés entre +0.6 et 1.4 V/ECS dans le DMF contenant 0.1M  $Et_4NBF_4$  à différentes vitesses  $v = 10, 25, 50, 75, 100, 200, 300, 400, 500 mVs^{-1}$ .

La représentation graphique d' $i_{pa}$  en fonction de la racine carrée de la vitesse, décrit une droite. Ceci est en parfait accord avec la présence d'un processus de diffusion des espèces électroactives (figure III.7). Aussi le tracé d' $E_{pa}$  en fonction du logarithme de la vitesse est une droite de pente différente de zéro, ce système est irréversible.



**Figure III. 7:** Représentation graphique des fonctions A)  $E_{pa} = f(\log v)$  et B)  $i_{pa} = f(v^{1/2})$  du ligand HL (côté anodique).

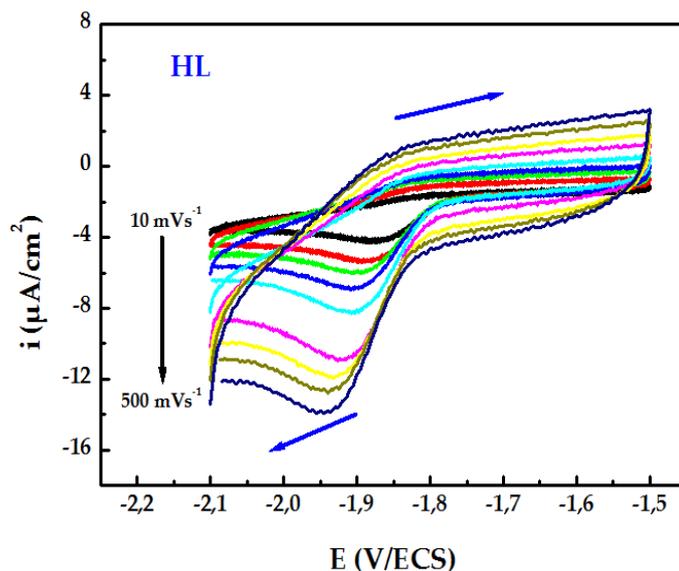
Lorsque l'enregistrement du voltammogramme est limité entre -2.1 à -1.5 V/ECS le pic situé à  $E_{pc} = -1.891$  V/ECS est clairement observé comme le montre la figure III.8 ci-après.



**Figure III.8:** Voltammogramme du ligand HL ( $10^{-3}M$ ), enregistré entre -2.1 et -1.5 V/ECS

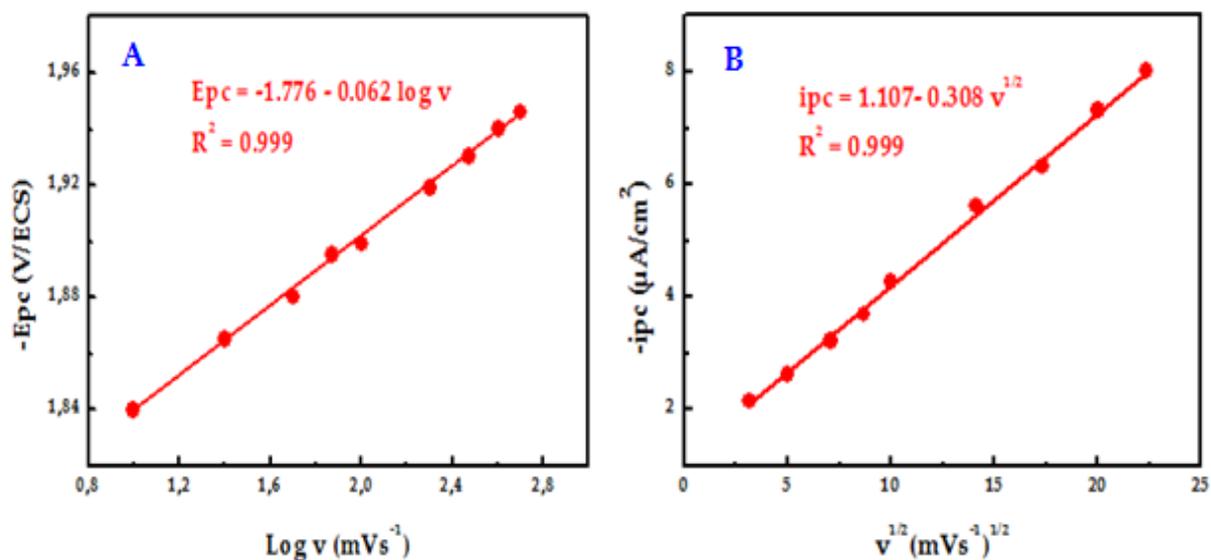
*dans le DMF contenant 0.1M  $Et_4NBF_4$  à  $v = 100$   $mVs^{-1}$ .*

Dans le voltammogramme suivant, nous nous sommes intéressés à la variation de la vitesse de balayage concernant la vague de réduction de la fonction imine (base de Schiff). L'enregistrement des courbes à différentes vitesses de balayage montre une augmentation progressive de l'intensité des courants du pic cathodique comme cela est indiqué par la figure III.9.



**Figure III.9:** Voltammogrammes du ligand HL ( $10^{-3}M$ ), enregistrés entre -2.1 et -1.5 V/ECS dans le DMF contenant 0.1M  $Et_4NBF_4$  à différentes vitesses  $v= 10, 25, 50, 75, 100, 200, 300, 400, 500 mVs^{-1}$ .

Les résultats des tracés des courbes  $-E_{pc} = f(\log v)$  et  $-i_{pc} = f(v^{1/2})$  indiquent que ce système est irréversible et le processus mis en jeu à la surface de l'électrode est purement contrôlé par la diffusion (voir figure III.10).



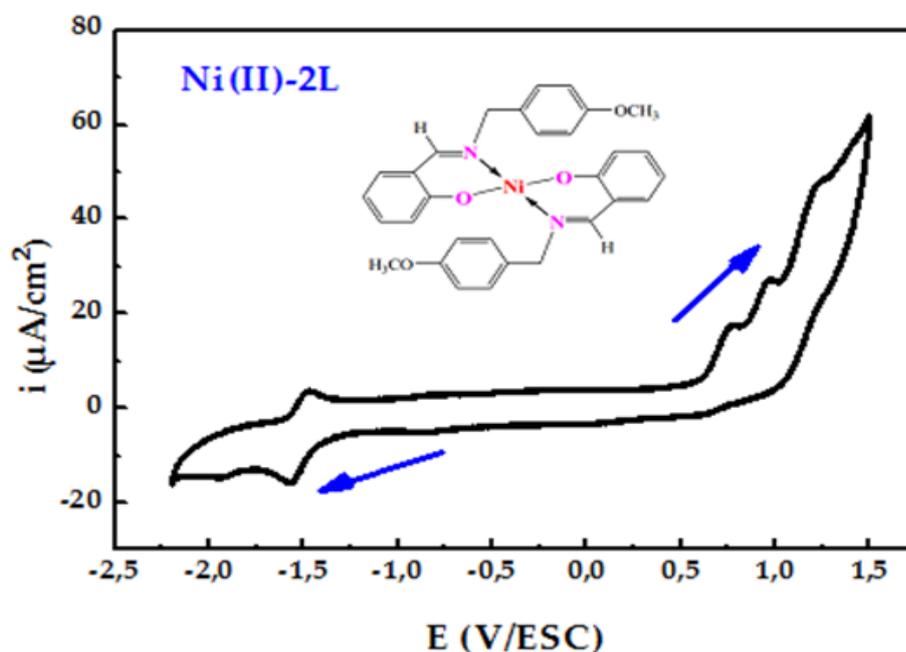
**Figure III.10:** Représentation graphique des fonctions A)  $-E_{pc} = f(\log v)$  et B)  $-i_{pc} = f(v^{1/2})$  du ligand HL (côté cathodique).

### III.4.3. Comportement électrochimique des complexes

Dans le présent travail, nous avons étudié les propriétés rédox des complexes mononucléaires (Ni(II)-2L, Co(III)-3L et Cu(II)-2L), synthétisés à partir du ligand bidentate HL à base d'une série de métaux de transition comme le cobalt, le nickel et le cuivre.

#### III.4.3.1. Complexe de nickel Ni(II)-2L

Le comportement électrochimique du complexe Ni(II)-2L a été enregistré dans la figure III.11 ci-dessous, entre -2.2 et 1.5 V/ECS dans une solution de DMF contenant 0.1 M Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> et sous atmosphère d'azote avec une vitesse de balayage de 100 mVs<sup>-1</sup>.



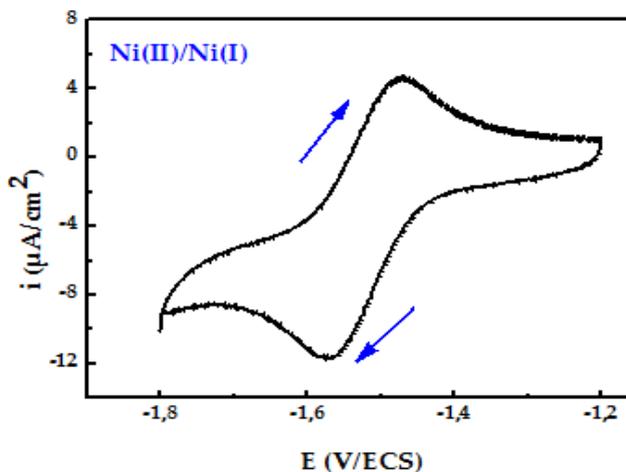
**Figure III.11:** Voltampérogramme cyclique du complexe de nickel Ni(II)-2L (10<sup>-3</sup>M) dans le DMF contenant 0.1M Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> à v = 100 mVs<sup>-1</sup>.

Le voltamogramme cyclique du complexe Ni(II)-2L (figure III.11) montre l'apparition d'un pic d'oxydation bien défini à Epa1 = -1.461V/ECS, suivi de trois vagues d'oxydation à Epa2 = 0.803, Epa3 = 0.971 et Epa4 = 1.202 V/ECS dans le balayage anodique. Le premier et le second sont affectés aux réactions d'oxydation

Ni(I)/Ni(II) et Ni(II)/Ni(III), tandis que les deux derniers processus oxydatifs peuvent être attribués à l'oxydation de la base de Schiff bidentate. Dans le balayage inverse il y a deux pics cathodiques clairs qui sont obtenus à  $E_{pc1} = 0.630$  et  $E_{pc2} = -1.561$  V/ECS; dont Le premier correspond à la réduction des espèces Ni(III) en Ni(II) alors que le deuxième qui apparait à des potentiels cathodiques, il indique aussi la réduction des espèces Ni(II) en Ni(I) suivant le couple Ni(II)/Ni(I) [20].

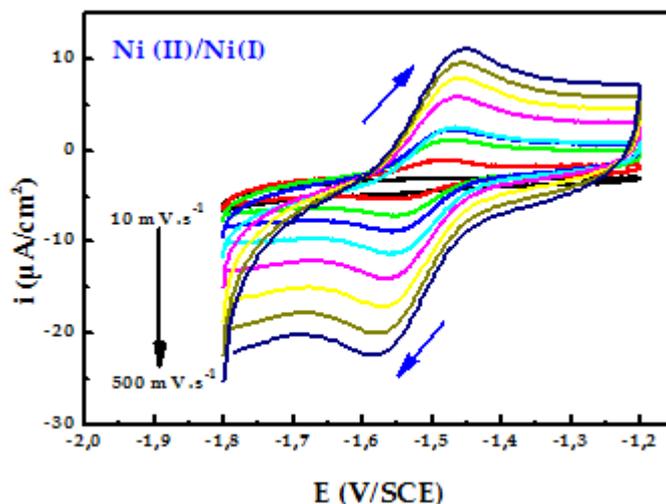
#### III.4.3.1.a. Système Ni(II)/Ni(I)

Sur le voltampérogramme du complexe de nickel, nous avons investigué la gamme des potentiels allant de -1.8 à -1.2 V/ECS et nous nous sommes intéressés particulièrement au système rédox du centre métallique Ni(II)/Ni(I).



**Figure III.12:** Voltamogramme du complexe Ni(II)-2L( $10^{-3}M$ ), enregistré entre -1.8 et -1.2 V/ECS dans le DMF contenant 0.1M  $Et_4NBF_4$  à  $v = 100$   $mVs^{-1}$ .

L'étude de l'effet de la vitesse de balayage du couple rédox Ni(II)/Ni(I) montre une augmentation progressive de l'intensité des courants des pics  $i_{pa}$  et  $i_{pc}$  au fur et à mesure que la vitesse de balayage augmente comme cela est indiqué dans la figure III.13 ci-après.



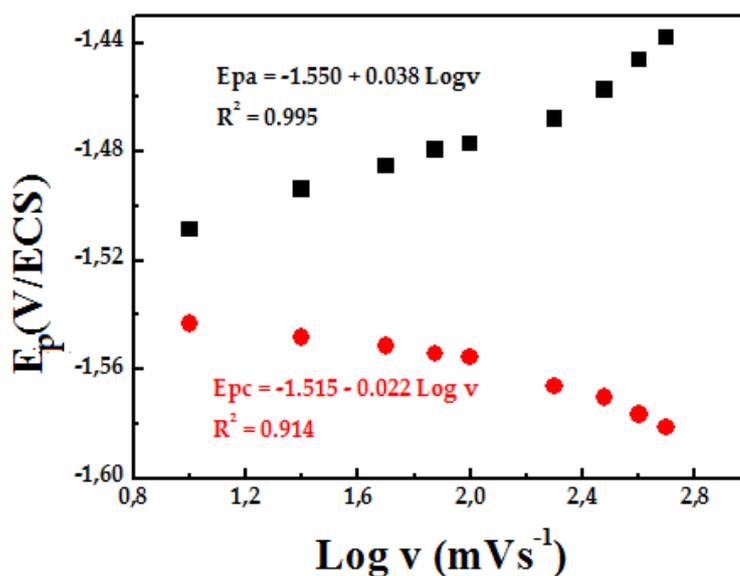
**Figure III.13:** Voltammogramme du couple rédox Ni(II)/Ni(I), ( $10^{-3}M$ ) dans le DMF contenant  $0.1M Et_4NBF_4$  à différentes vitesses de balayages  $v= 10, 25, 50, 75, 100, 200, 300, 400, 500 mVs^{-1}$ .

Les caractéristiques électrochimiques récoltées à partir de ces voltammogrammes sont regroupées dans le tableau III.1.

**Tableau III.1:** Caractéristiques électrochimiques du couple rédox Ni(II)/Ni(I).

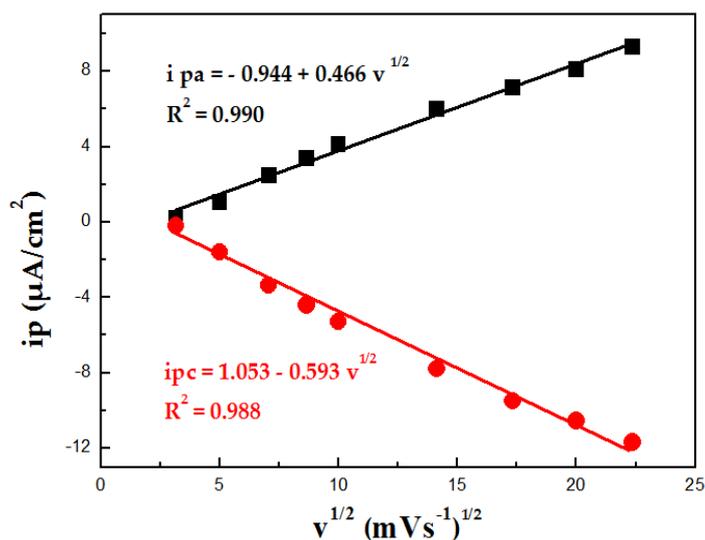
$v$ ( $mVs^{-1}$ )	$E_{pa}$ (V/ECS)	$E_{pc}$ (V/ECS)	$\Delta E$ (V/ECS)	$E_{1/2}$ (V/ECS)	$i_{pa}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$i_{pc}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$ i_{pa}/i_{pc} $
10	-1.501	-1.541	0.040	-1.521	0.190	-0.191	1.010
25	-1.483	-1.550	0.067	-1.516	1.062	-1.671	0.635
50	-1.481	-1.553	0.072	-1.517	2.464	-3.35	0.735
75	-1.476	-1.558	0.082	-1.517	3.481	-4.613	0.754
100	-1.461	-1.561	0.100	-1.511	4.708	-6.512	0.723
200	-1.460	-1.572	0.100	-1.516	6.000	-8.074	0.0743
300	-1.459	-1.575	0.112	-1.517	6.838	-9.491	0.720
400	-1.457	-1.581	0.124	-1.519	7.263	-10.417	0.697
500	-1.455	-1.582	0.127	-1.518	7.639	-11.0681	0.654

Le tracé des potentiels de pics en fonction du logarithme de la vitesse de balayage donne des courbes sur lesquelles, on remarque d'après le tableau III.1 que le potentiel de demi vague  $E_{1/2}$  est pratiquement invariable vis-à-vis des vitesses de balayage étudiées. Quant aux différences de potentiels  $\Delta E$ , le couple rédox converge vers un système quasi-réversible pour lequel  $\Delta E = 100$  mV pour la valeur de la vitesse de balayage  $100 \text{ mVs}^{-1}$  comme le montre la figure III.14 suivante:



**Figure III.14:** Représentation graphique de la variation du potentiel  $E_p$  en fonction de  $\text{Log } v$  du couple redox  $\text{Ni(II)/Ni(I)}$ .

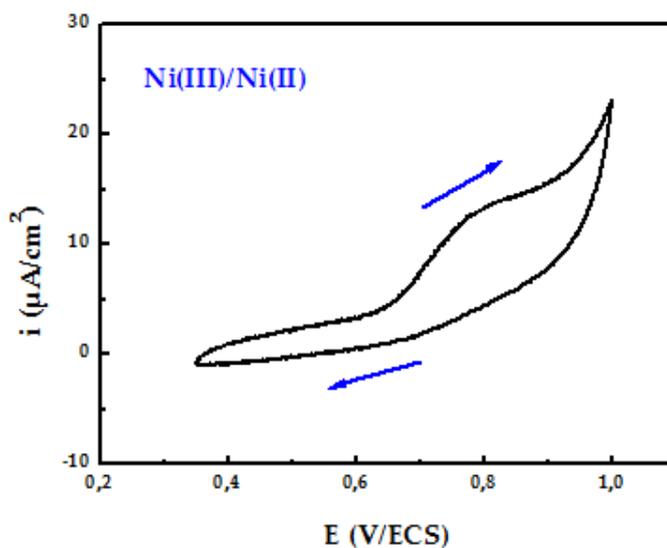
Les courants de pics anodiques et cathodiques varient linéairement en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage (figure III.15). Ceci, nous confirme que le processus mis en jeu à la surface de l'électrode est contrôlé par la diffusion [21]. Ces courants (soit  $i_{pa}$  ou  $i_{pc}$ ) vont en diminuant de la vitesse de balayage de  $500$  à  $10 \text{ mVs}^{-1}$  faisant en sorte que l'on peut remarquer que les valeurs  $i_{pc}$  sont toujours relativement plus élevées que celles de  $i_{pa}$ . En ce qui concerne le rapport des courants  $i_{pa}/i_{pc}$ , il décroît en fonction de la vitesse de balayage, cependant, l'allure de ces courbes (figure III.15) nous confirme encore, que ce système est quasi réversible.



**Figure III.15:** L'évolution du courant  $i_p$  du couple rédox Ni(II)/Ni(I) en fonction de la vitesse de balayage.

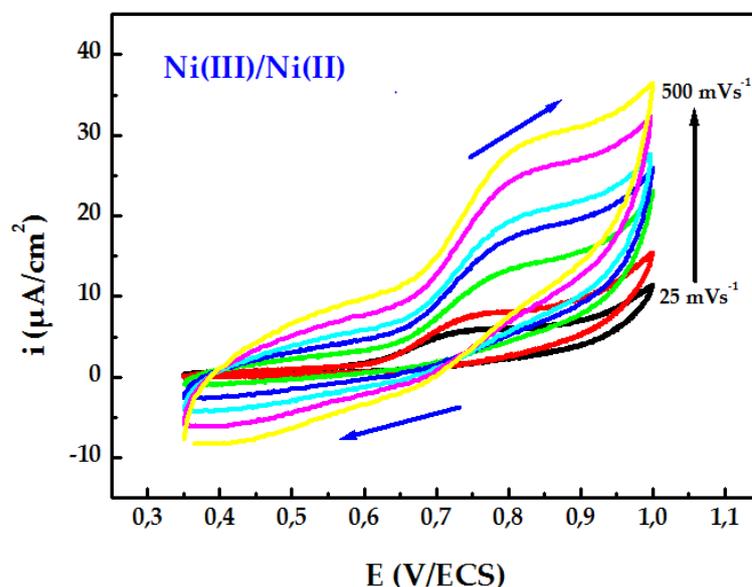
#### III.4.3.1.b. Système Ni(III)/Ni(II)

La figure III.16 illustre le voltampérogramme cyclique du système rédox Ni(III)/Ni(II) enregistré dans une plage de tension allant de +0.35 à +1 V/ECS à une vitesse de balayage de  $100 \text{ mVs}^{-1}$ .



**Figure III.16:** Voltamogramme du complexe Ni(II)-2L( $10^{-3}\text{M}$ ), enregistré entre +0.35 et +1 V/ECS dans le DMF contenant  $0.1\text{M Et}_4\text{NBF}_4$  à  $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$ .

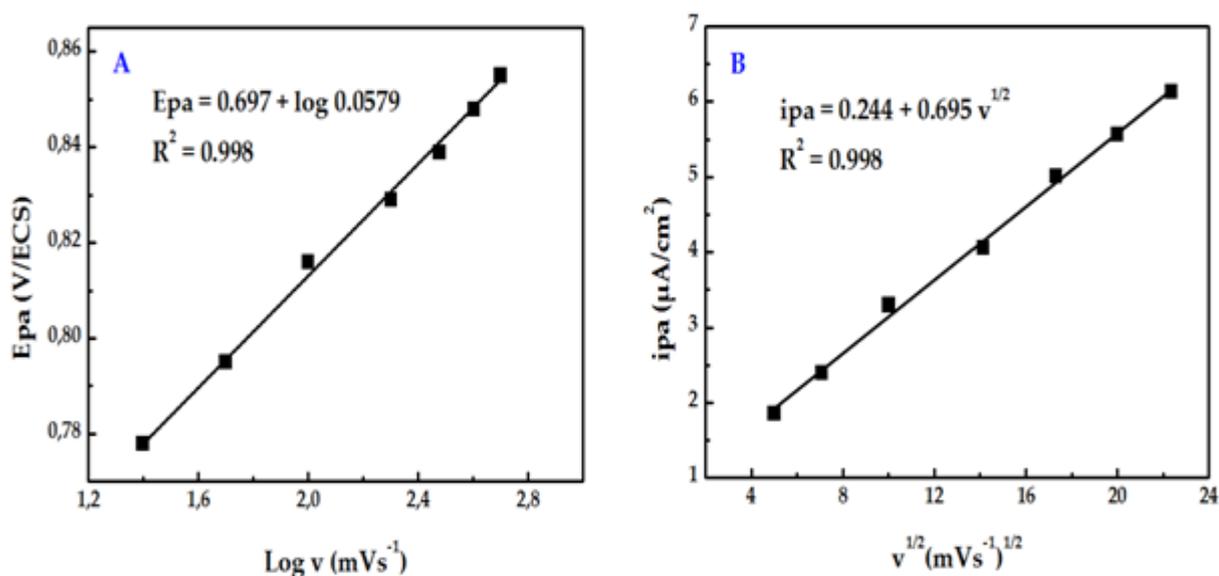
Les cyclovoltamogrammes correspondants au couple redox Ni(III)/Ni(II) enregistrés à différentes vitesses de balayage dans l'intervalle du potentiel de 0.35 à 1V /ECS (voir la figure III.17). Comme on peut le voir, le potentiel du pic anodique  $E_{pa}$  augmente avec l'augmentation de la vitesse de balayage.



**Figure III.17:** Voltamogramme du couple redox Ni(III)/Ni(II), ( $10^{-3}M$ ) dans le DMF contenant  $0.1M Et_4NBF_4$  à différentes vitesses de balayages  $v= 25, 50, 75, 100, 200, 300, 400, 500 mVs^{-1}$ .

Le tracé du potentiel des pics anodiques en fonction du logarithme de la vitesse du complexe du nickel ( $E_{pa} = f(\log v)$ ) est une droite de pente non nulle (figure III.18.A), cela indique que ce système est irréversible [22,23].

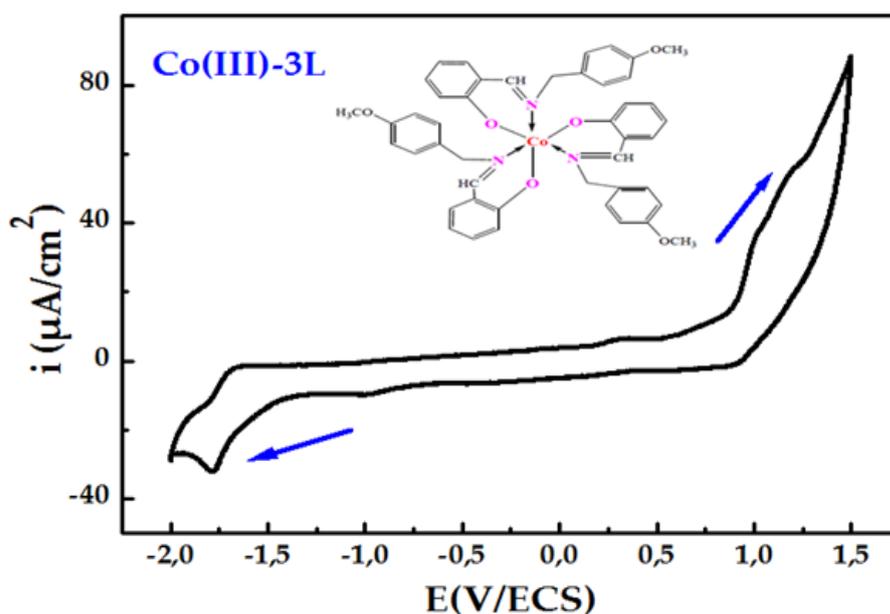
Egalement, le courant d'oxydation anodique évolue de façon linéaire en fonction des racines carrées des vitesses de balayages [24] (figure III.18.B), ce qui nous a permis de confirmer qu'il est compatible avec un système contrôlé par diffusion.



**Figure III.18:** Représentation graphique des fonctions A)  $E_{pa} = f(\log v)$  et B)  $I_{pa} = f(v^{1/2})$  du couple redox Ni(III)/Ni(II).

#### III.4.3.2. Complexe de cobalt Co(III)-3L

La figure III.19 suivante représente le voltampérogramme du complexe de cobalt Co(III)-3L sous atmosphère d'azote. Il est enregistré entre -2200 et +1500 V/ECS avec une vitesse de balayage de 100 mVs<sup>-1</sup>.



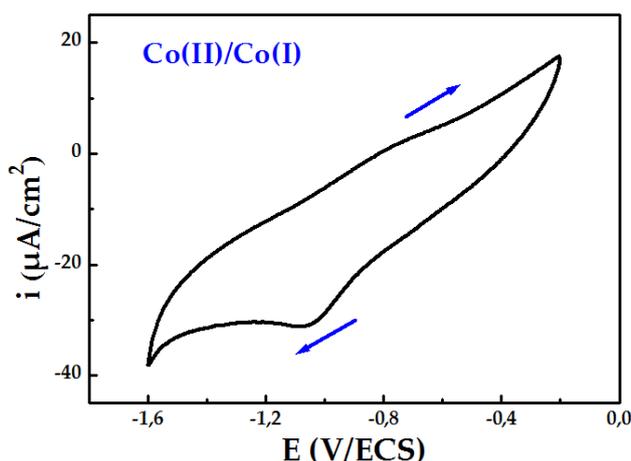
**Figure III.19:** Voltampérogramme cyclique du complexe de cobalt Co(III)-3L ( $2 \cdot 10^{-3}$ M) dans le DMF contenant 0.1M  $Et_4NBF_4$  à  $v = 100$  mVs<sup>-1</sup>.

Dans le cas de ce complexe, le voltamogramme cyclique présente deux systèmes rédox attribués à  $\text{Co(II)/Co(I)}$  et  $\text{Co(III)/Co(II)}$ , respectivement. Le premier couple montre un pic anodique à  $E_{pa1} = -0.782 \text{ V/ECS}$  avec son pic cathodique correspondant à  $-1.062 \text{ V/ECS}$  [25]. Considérant que le deuxième couple  $\text{Co(III)/Co(II)}$  est observé avec un potentiel de pic cathodique  $E_{pc2} = -0.332 \text{ V/ECS}$ , un potentiel de pic anodique  $E_{pa2} = 0.321 \text{ V/ECS}$  [26]. Ces deux systèmes rédox du complexe  $\text{Co(III)-3L}$  sont proposés comme des transferts monoélectroniques.

En outre, le voltamogramme de ce complexe présente deux autres pics anodiques à  $1.011$  et à  $1.201 \text{ V/ECS}$  sont attribués à l'oxydation du ligand et un pic cathodique à  $-1.783 \text{ V/ECS}$  correspond à la réduction de la fonction imine du ligand.

#### III.4.3.2.a. Système $\text{Co(II)/Co(I)}$

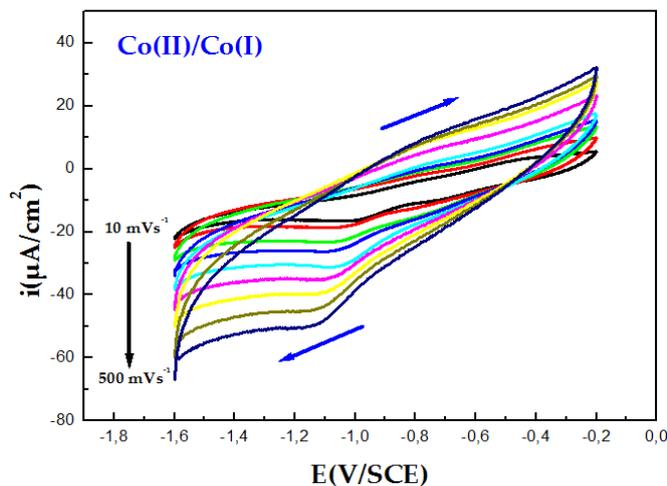
Après avoir cerné le système rédox du centre métallique  $\text{Co(II)/Co(I)}$ , donné par la figure III.20, nous avons observé ce couple à  $E_{1/2} = -0.922 \text{ V/ECS}$ .



**Figure III.20:** Voltamogramme du complexe  $\text{Co(III)-3L}$  ( $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ), enregistré entre  $-1.6$  et  $-0.1 \text{ V/ECS}$  dans le DMF contenant  $0.1 \text{ M Et}_4\text{NBF}_4$  à  $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$ .

Dans le voltamperogramme suivant, nous nous sommes intéressés aux variations de la vitesse de balayage concernant le couple rédox  $\text{Co(II)/Co(I)}$ . L'enregistrement des courbes à différentes vitesses de balayage montre une

augmentation de l'intensité des pics anodiques et cathodiques comme le montre la figure (III.21) ci-dessous:



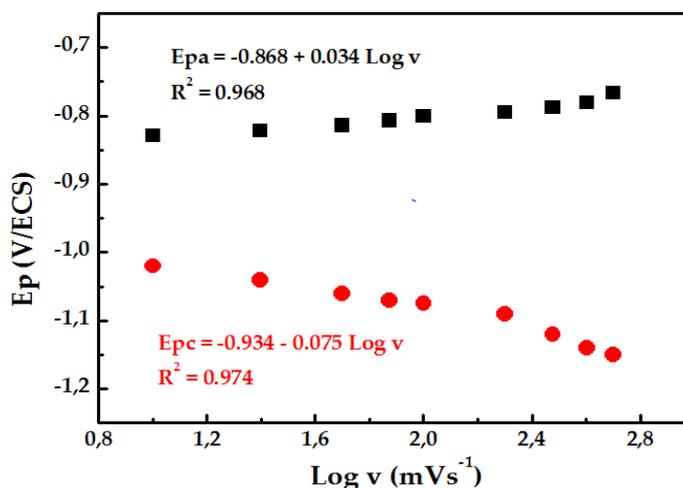
**Figure III.21:** Voltamogramme du couple rédox  $\text{Co(II)/Co(I)}$ , ( $2 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ) dans le DMF contenant  $0.1 \text{M Et}_4\text{NBF}_4$  à différentes vitesses de balayage  $v = 10, 25, 50, 75, 100, 200, 300, 400, 500 \text{ mVs}^{-1}$ .

Les caractéristiques électrochimiques récoltées à partir de ces voltamogrammes sont regroupées dans le tableau III.2.

**Tableau III.2:** Caractéristiques électrochimiques du couple rédox  $\text{Co(II)/Co(I)}$ .

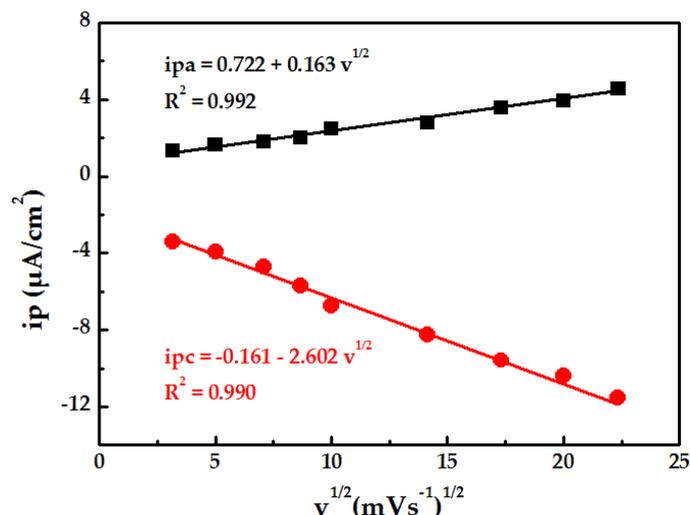
$v$ ( $\text{mVs}^{-1}$ )	$E_{pa}$ (V/ECS)	$E_{pc}$ (V/ECS)	$\Delta E$ (V/ECS)	$E_{1/2}$ (V/ECS)	$i_{pa}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$i_{pc}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$ i_{pa}/i_{pc} $
10	-0.769	-1.037	0.268	-0.903	1,024	-3.400	0.301
25	-0.771	-1.043	0.272	-0.907	1,198	-3.942	0.304
50	-0.775	-1.050	0.275	-0.912	1,501	-4.891	0.306
75	-0.779	-1.056	0.277	-0.917	1,752	-5.693	0.308
100	-0.782	-1.062	0.282	-0.922	2,466	-7.918	0.311
200	-0.789	-1.076	0.287	-0.932	2,792	-8.639	0.323
300	-0.795	-1.086	0.291	-0.940	3,565	-10.078	0.354
400	-0.801	-1.094	0.293	-0.947	3,736	-10.407	0.359
500	-0.808	-1.104	0.296	-0.956	4,562	-11.532	0.396

Dans le cas de ce complexe, on note une légère variation des potentiels de demi vague ( $E_{1/2}$ ) vers des valeurs plus cathodiques, tableau III.2. Concernant les valeurs des différences de potentiels anodiques et cathodiques,  $|\Delta E| = |E_{pc} - E_{pa}|$ , on s'aperçoit qu'elles subissent une augmentation en fonction de la vitesse de balayage de  $10 \text{ mVs}^{-1}$  ( $|\Delta E| = 0.268 \text{ V/ECS}$ ) jusqu'à  $500 \text{ mVs}^{-1}$  ( $|\Delta E| = 0.296 \text{ V/ECS}$ ) [27]. Ainsi, les tracés des courbes  $E_p = f(\log v)$  sont des droites qui sont illustrées par la figure III. 22. De ce fait, et à partir de ces données, on remarque que ce système rédox est quasi-réversible.



**Figure. III.22:** Représentation graphique de la variation du potentiel  $E_p$  en fonction de  $\text{Log } v$  du couple redox  $\text{Co(II)/Co(I)}$ .

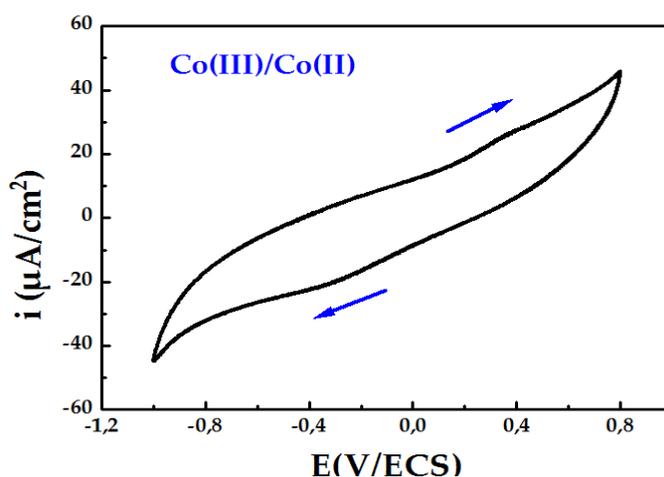
Le courant des pics anodiques et cathodiques du couple rédox  $\text{Co(II)/Co(I)}$  évolue de façon linéaire en faisant varier les vitesses de balayages [28] ainsi que le rapport des courants anodiques et cathodiques  $i_{pa}/i_{pc}$  est loin de l'unité en exprimant également la divergence du système rédox vers une réversibilité Nernstienne. Ceci constitue alors une confirmation que le processus électrochimique mis en jeu à la surface de l'électrode est purement contrôlé par la diffusion comme le montre la figure III.23 ci-dessous.



**Figure III.23:** L'évolution du courant  $i_p$  du couple rédox Co(II)/Co(I) en fonction de la vitesse de balayage.

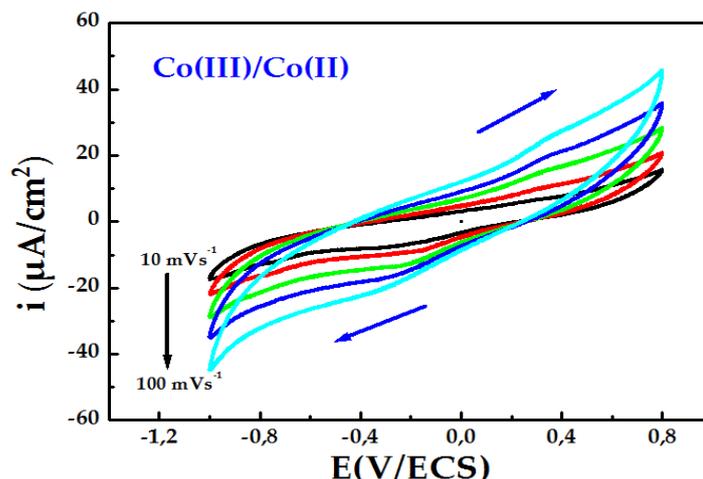
#### III.4.3.2.b. Système Co(III)/Co(II)

Le domaine d'étude est limité entre -1 et +0.8 V/ECS et présenté dans la figure III.24 ci-après fait apparaître le couple rédox Co(III)/Co(II) ( $E_{pa} = 0.321$ ,  $E_{pc} = -0.332\text{V/ECS}$ ).



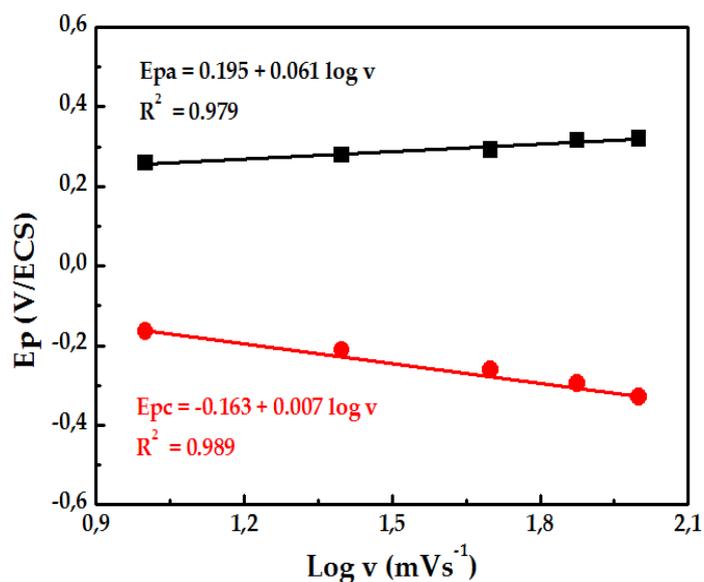
**Figure III.24:** Voltammogramme du complexe Co(III)-3L ( $2.10^{-3}\text{M}$ ), enregistré entre -1 et +0.8 V/ECS dans le DMF contenant  $0.1\text{M Et}_4\text{NBF}_4$  à  $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$ .

La figure III.25 suivante montre le système rédox du centre métallique du complexe de cobalt Co(III)/Co(II) étudié à différentes vitesses de balayage sous azote.



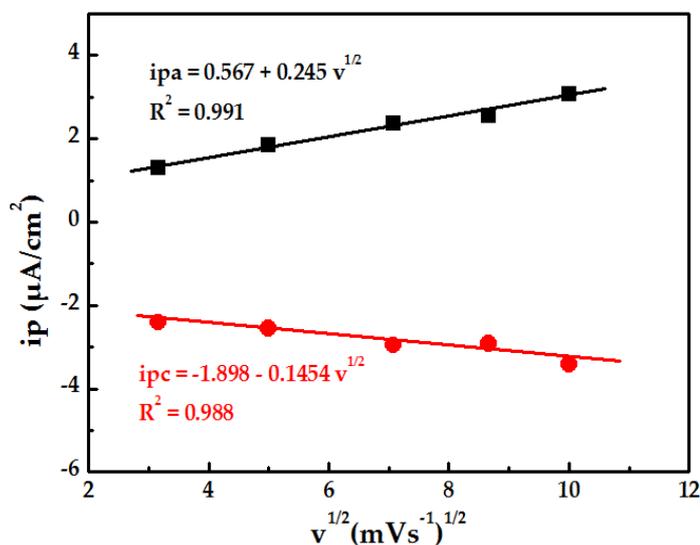
**Figure III.25:** Voltammogramme du couple redox Co(III)/Co(II), ( $2 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ) dans le DMF contenant 0.1M Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> à différentes vitesses de balayage  $v = 10, 25, 50, 75, 100 \text{ mVs}^{-1}$ .

Dans le cas de ce couple redox, on note que les valeurs des différences de potentiels anodiques et cathodiques sont très élevées, on s'aperçoit qu'elles subissent une augmentation en fonction de la vitesse de balayage de 10  $\text{mVs}^{-1}$  ( $\Delta E = 489 \text{ mV/ECS}$ ) jusqu'à 100  $\text{mVs}^{-1}$  ( $\Delta E = 650 \text{ mV/ECS}$ ) ; aussi, les tracés  $E_p = f(\log v)$  sont des droites de pentes non nulles comme sont démontrées par la figure III.26. À partir de ces données, on remarque que ce système redox est irréversible [29].



**Figure III.26:** Représentation graphique de la variation du potentiel  $E_p$  en fonction de  $\log v$  du couple redox Co(III)/Co(II).

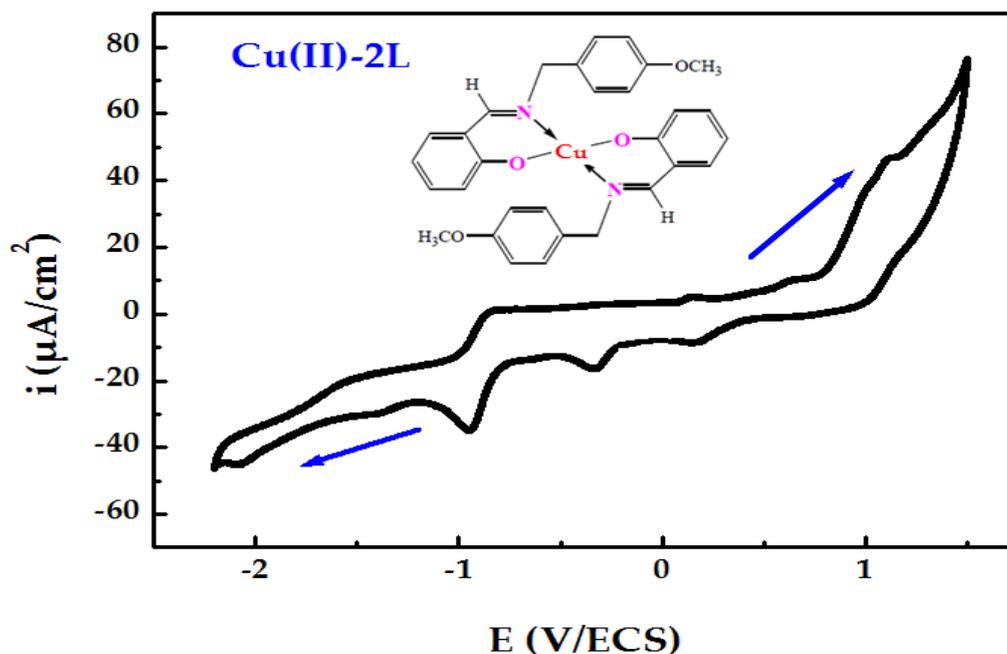
En ce qui concerne, l'évolution du courant de ce système, le tracé de la courbe  $i_p = f(v^{1/2})$  quelque soit anodique ou cathodique est une droite qui est présentée dans la figure III.27. Ceci est en accord d'une confirmation où le processus mis en jeu à la surface de l'électrode est contrôlé par la diffusion.



**Figure III.27:** L'évolution du courant  $i_p$  du couple rédox Co(III)/ Co (II) en fonction de la vitesse de balayage.

#### III.4.3.3. Complexe de cuivre Cu (II)-2L

Le comportement électrochimique du complexe Cu(II)-2L a été enregistré dans la figure (III.28) ci-dessous, entre -1.8 à +1.5 V/ECS dans une solution DMF contenant 0.1 M  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  et sous atmosphère d'azote avec une vitesse de balayage de  $100 \text{ mVs}^{-1}$ .



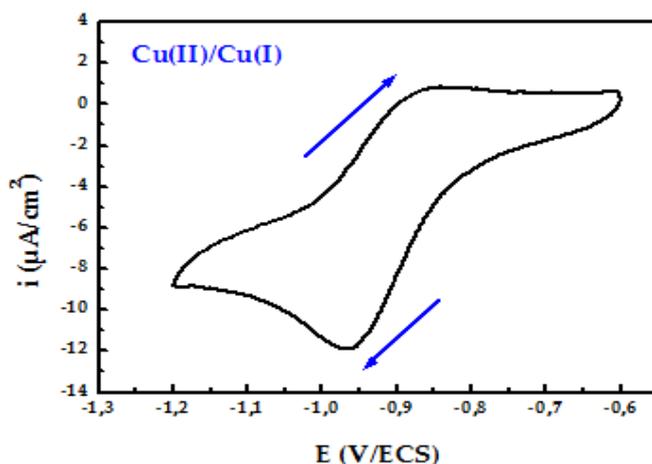
**Figure III.28:** Voltampérométrie cyclique du complexe de cuivre Cu(II)-2L ( $10^{-3}M$ ) dans le DMF contenant  $0.1M Et_4NBF_4$  à  $v= 100 mVs^{-1}$ .

Ce voltammogramme montre l'apparition de quatre pics anodiques  $E_{pa1} = -0.836$ ,  $E_{pa2} = +0.162$ ,  $E_{pa3} = +0.477$ ,  $E_{pa4} = +1.127V/ECS$ . Le premier pic décrit le passage des espèces Cu(I) en Cu(II) [30], le second est associé au ligand, le troisième pic a été assigné à l'oxydation Cu (II) en Cu (III), alors que le dernier peut être attribué à l'oxydation du ligand base de Schiff.

Lors du balayage retour, du côté cathodique, on observe également quatre pics cathodiques qui apparaissent à  $E_{pc1} = -0.937$ ,  $E_{pc2} = -0.336$ ,  $E_{pc3} = -0.08$  et  $E_{pc4} = +0.175 V/ECS$ . Le premier est dû à la réduction de Cu(II) en Cu(I), le second et le troisième peuvent être attribués à la réduction du ligand et le dernier exprime la réduction de l'espèce Cu (III) en Cu (II) [31].

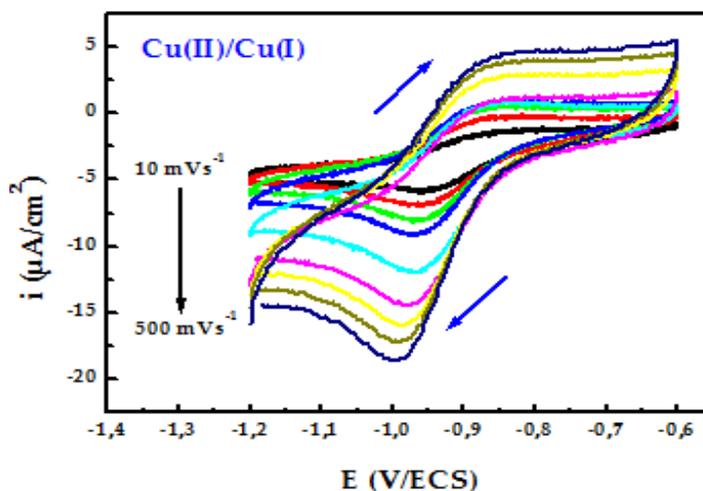
#### III.4.3.3.a. Système Cu(II)/Cu(I)

Sur le voltammogramme du complexe Cu(II)-2L, en limitant le balayage des potentiels à la gamme  $-1.2$  à  $-0.6 V/ECS$ , nous avons réussi dans ce cas à observer un couple rédox bien défini et présenté dans la figure (III.29).



**Figure III.29:** Voltamogramme du complexe  $\text{Cu(II)-2L}$  ( $10^{-3}\text{M}$ ), enregistré entre  $-1.2$  et  $-0.6$  V/ECS dans le DMF contenant  $0.1\text{M Et}_4\text{NBF}_4$  à  $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$ .

Après avoir cerné le système rédox du centre métallique  $\text{Cu(II)/Cu(I)}$ , donné par la figure (III.29), nous avons observé l'évolution des potentiels et les rapports des courants anodiques et cathodiques en fonction des vitesses de balayage. La figure (III.30) suivante montre l'évolution des voltamogrammes entre  $-1.2$  et  $-0.6$  V en fonction des vitesses de balayage de  $10$  à  $500 \text{ mVs}^{-1}$  sous atmosphère d'azote. Cela constitue un avantage très précieux quant à l'utilisation de ce complexe dans la catalyse et l'électrocatalyse des réactions de réduction.



**Figure III.30:** Voltamogramme du couple redox  $\text{Cu(II)/Cu(I)}$ , ( $10^{-3}\text{M}$ ) dans le DMF contenant  $0.1\text{M Et}_4\text{NBF}_4$  à différentes vitesses de balayages  $v = 10, 25, 50, 75, 100, 200, 300, 400, 500 \text{ mVs}^{-1}$ .

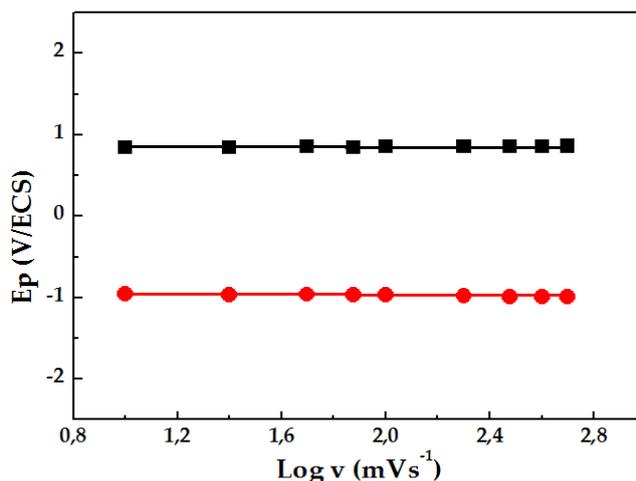
Les caractéristiques électrochimiques du complexe de cuivre obtenues à partir du présent voltamogramme sont rassemblées dans le Tableau III.3 donné ci-après:

**Tableau III.3:** Caractéristiques électrochimiques du Cu(II)-2L à différentes vitesses de balayage dans le domaine de potentiel allant de -1.2 à -0.6 V/ECS.

v (mVs <sup>-1</sup> )	E <sub>pa</sub> (V/ECS)	E <sub>pc</sub> (V/ECS)	ΔE (V/ECS)	E <sub>1/2</sub> (V/ECS)	i <sub>pa</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )	i <sub>pc</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )	i <sub>pa</sub> /i <sub>pc</sub>
10	-0.841	-0.943	0.102	0.892	1,897	-2.699	0.702
25	-0.847	-0.951	0.104	0.904	1,985	-2.861	0.694
50	-0.852	-0.959	0.107	0.905	2,684	-3.934	0.682
75	-0.855	-0.962	0.107	0.908	2,934	-5.212	0.563
100	-0.858	-0.966	0.108	0.912	3,613	-6.422	0.554
200	-0.861	-0.970	0.109	0.915	3,285	-8.832	0.407
300	-0.863	-0.974	0.111	0.918	3,741	-10.036	0.373
400	-0.866	-0.978	0.112	0.922	4,215	-11.437	0.368
500	-0.868	-0.982	0.114	0.925	4,613	-12.611	0.365

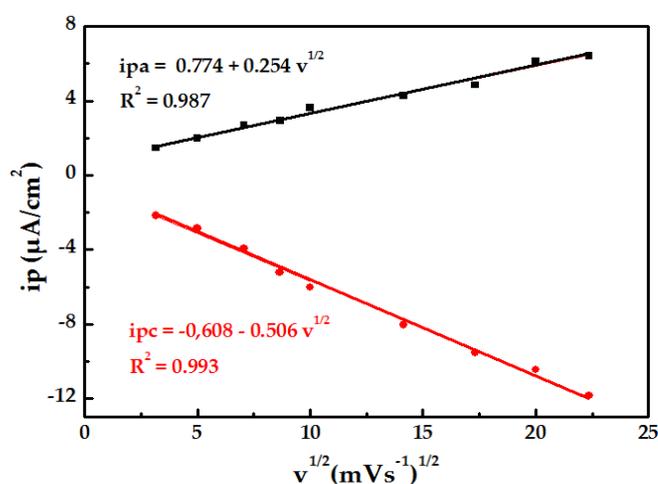
Le centre métallique Cu(I)/Cu(II) fournit un couple rédox dont le potentiel de demi-vague  $E_{1/2} = 912$  mV pour la vitesse de balayage 100 mVs<sup>-1</sup>. Quant aux différences de potentiels ΔE, le couple rédox converge vers un système quasi-réversible [32] pour lequel ΔE = 108 mV pour la valeur de la vitesse de balayage 100 mVs<sup>-1</sup>.

La figure III.31 montre l'évolution des potentiels caractéristiques du complexe de cuivre en fonction de la vitesse de balayage.



**Figure III.31:** Représentation graphique de la variation du potentiel  $E_p$  en fonction de  $\text{Log} v$  du couple redox  $\text{Cu(II)/Cu(I)}$ .

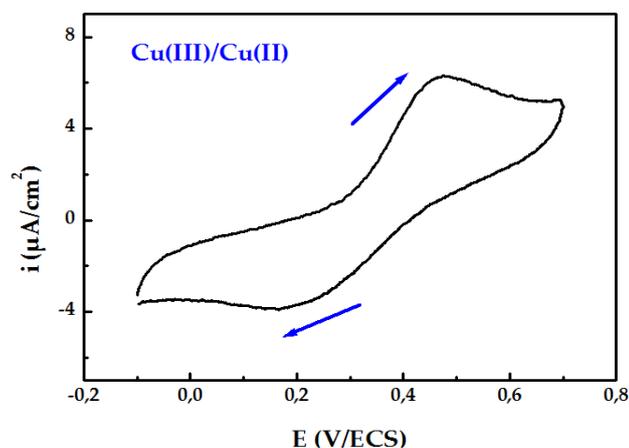
Les courants des pics cathodiques et anodiques évoluent linéairement en fonction des vitesses de balayage. Ces courants (soit  $i_{pa}$  ou  $i_{pc}$ ) vont en augmentant de la vitesse de 10 à 500  $\text{mVs}^{-1}$  tout en faisant remarquer que les valeurs  $i_{pc}$  sont toujours relativement plus élevés que celles de  $i_{pa}$ , les deux droites  $i_p = f(v^{1/2})$  ne passent pas par l'origine. En ce qui concerne le rapport des courants  $i_{pa}/i_{pc}$ , il décroît en fonction de la vitesse de balayage. Cependant, l'allure de ces courbes figure III. 32 laisse confirmer encore que ce système est quasi réversible et le régime est contrôlé par la diffusion.



**Figure III.32:** L'évolution du courant  $i_p$  du couple redox  $\text{Cu(II)/Cu(I)}$  en fonction de la vitesse de balayage.

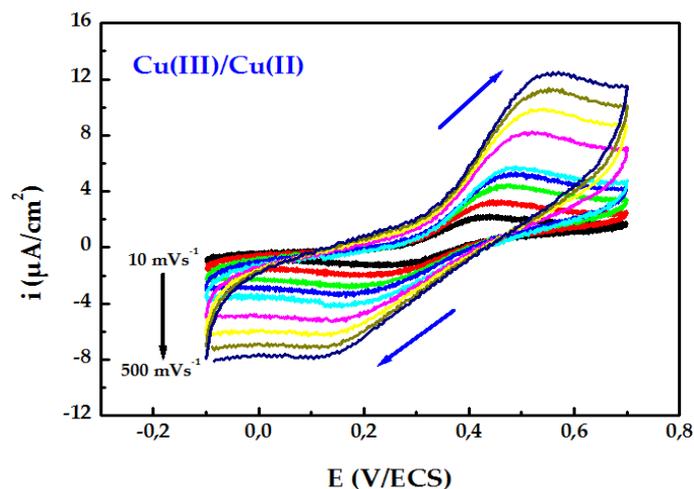
### III.4.3.3.b. Système Cu(III)/Cu(II)

La figure III.33 illustre le voltampérogramme cyclique du système rédox Cu(III)/Cu(II) enregistré dans une plage de tension allant de -0.1 à 0.7 V/ECS à une vitesse de balayage de 100 mVs<sup>-1</sup>. Il présente deux pics l'un anodique situé à +0.477 V/ECS et l'autre cathodique à +0.175 V/ECS.



**Figure III.33:** Voltamogramme du complexe Cu(II)-2L ( $10^{-3}M$ ), enregistré entre -0.1 et +0.7 V/ECS dans le DMF contenant 0.1M  $Et_4NBF_4$  à  $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$ .

Les cyclovoltamogrammes correspondants au système rédox Cu(III)/Cu(II) enregistrés à différentes vitesses de balayage dans la plage de potentiel de -0.1 à 0.7 V /ECS (figure III.34) . Comme on peut le voir, le potentiel du pic anodique  $E_{pa}$  présente un changement significatif à des potentiels plus positifs avec l'augmentation de la vitesse de balayage, et le potentiel du pic cathodique  $E_{pc}$  montre un même déplacement vers des potentiels plus négatifs et le  $\Delta E_p$  dans tous les voltamogrammes est supérieur à 100 mV, même à des faibles vitesses.



**Figure III.34:** Voltamogramme du couple rédox  $\text{Cu(III)/Cu(II)}$ , ( $10^{-3}\text{M}$ ) dans le DMF contenant  $0.1\text{M Et}_4\text{NBF}_4$  à différentes vitesses de balayages  $v= 10, 25, 50, 75, 100, 200, 300, 400, 500 \text{ mVs}^{-1}$ .

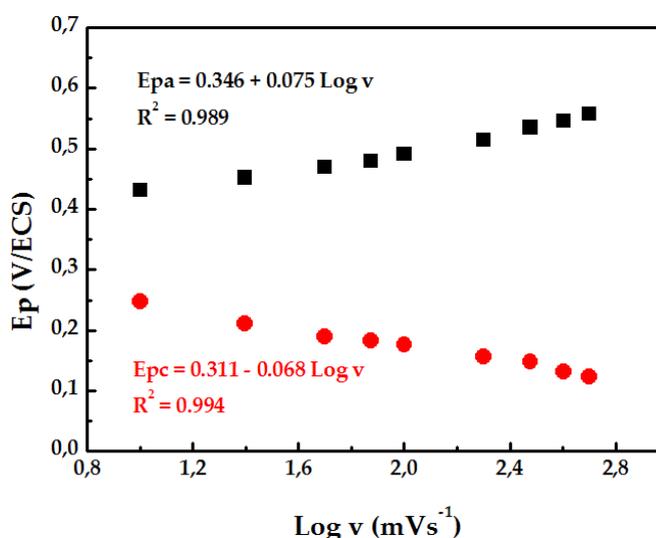
Les principaux paramètres électrochimiques du système rédox  $\text{Cu(III)/Cu(II)}$  sont regroupées dans le tableau III.4 et présentés dans le tableau donné ci-dessous:

**Tableau III.4:** Caractéristiques électrochimiques du complexe  $\text{Cu(II)-2L}$  à différentes vitesses de balayage dans le domaine de potentiel allant de  $-100$  à  $+700 \text{ mV/ECS}$ .

$v$ (mV/s)	$E_{pa}$ (V/ECS)	$E_{pc}$ (V/ECS)	$\Delta E$ (V/ECS)	$E_{1/2}$ (V/ECS)	$I_{pa}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$i_{pc}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$ i_{pa}/i_{pc} $
10	0.431	0.247	0.184	0.339	1.954	-1.228	1.592
25	0.452	0.207	0.245	0.329	2.674	-1.54	1.736
50	0.464	0.184	0.280	0.324	3.412	-1.651	2.060
75	0.470	0.181	0.289	0.325	3.934	-1.825	2.155
100	0.477	0.175	0.302	0.326	4.507	-1.918	2.348
200	0.494	0.168	0.326	0.331	5.336	-2.051	2.601
300	0.516	0.159	0.357	0.337	6.150	-2.168	2.836
400	0.530	0.151	0.379	0.340	6.934	-2.369	2.926
500	0.547	0.145	0.402	0.346	7.573	-2.498	3.031

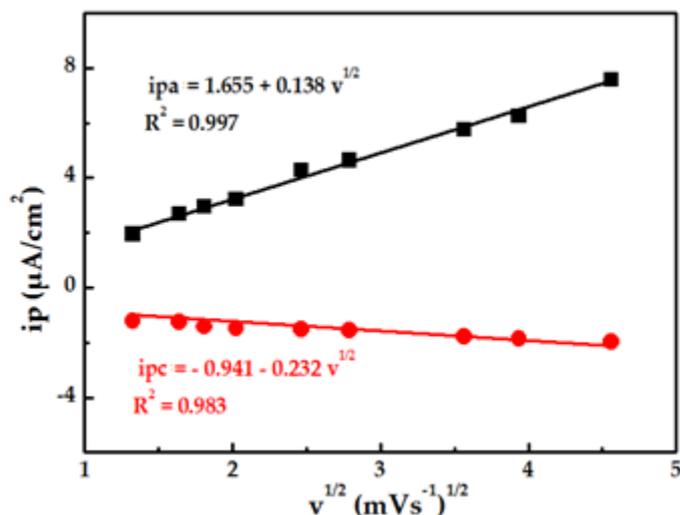
Dans le cas de ce couple rédox, on note une légère variation des potentiels de demi vague ( $E_{1/2}$ ) se déplaçant vers des valeurs anodiques plus élevées. On note aussi que la différence des potentiels de pic à pic  $|\Delta E| = |E_{pc} - E_{pa}|$  va en augmentant au fur et à mesure que la vitesse de balayage augmente. Ainsi, les valeurs des potentiels anodiques et cathodiques en fonction de la vitesse de balayage sont presque stables dans les courbes voltamétriques. Ceci nous permet de conclure que ce système rédox tend vers un comportement quasi-réversible.

La figure III.35 suivante montre l'évolution des potentiels caractéristiques du système Cu(III)/Cu(II) en fonction de la vitesse de balayage.



**Figure III.35:** Représentation graphique de la variation du potentiel  $E_p$  en fonction de  $\text{Log } v$  du couple redox Cu(III)/Cu(II).

Les deux tracés des courbes  $i_p = f(v^{1/2})$  (soit anodique ou cathodique) sont des droites telles qu'elles sont montrées dans la figure III.36. Ceci constitue alors une confirmation que le processus mis en jeu à la surface de l'électrode est contrôlé par la diffusion [33]. Ainsi, les tracés des courbes  $E_p = f(\text{log } v)$  sont des courbes comme cela est montré par la figure III.35, alors que le rapport  $i_{pa}/i_{pc}$  n'est pas constant et il est supérieur à l'unité. Cela confirme que ce système est quasi-réversible.



**Figure III.36:** L'évolution du courant  $i_p$  du couple rédox Cu(III)/Cu(II) en fonction de la vitesse de balayage.

### III.5. Conclusion

Les trois complexes bases de Schiff Ni(II)-2L, Co(III)-3L, et Cu(II)-2L avec un ligand bidentate obtenus ont été soumis à une étude électrochimique par voltampérométrie cyclique sous atmosphère d'azote et en utilisant une électrode de carbone vitreux montrent bien la présence des couples rédox bien défini.

L'étude des potentiels et des courants anodiques et cathodiques en fonction de la variation de la vitesse de balayage par les courbes  $I_p=f(v_{1/2})$ ,  $E_{pa}=f(\log v)$  permet de constater la nature du processus électrochimique des couples rédox étudiés en vue de déterminer leurs différentes propriétés électrochimiques.

L'étude électrochimique a révélée donc que les complexes de Ni(II)-2L, Co(III)-3L et de Cu(II)-L s'apprêtent mieux à être utilisés comme catalyseurs dans les réactions de réduction des halogénures ou d'oxydation des alcools en raison de leurs potentiels de demi vague qui sont différents de celui du couple rédox de l'oxygène moléculaire.

### Références bibliographiques III

- [1] H.E. Jacob, Chapter 4: *Redox Potential*. Dans *Methods in Microbiology*, Morris J.R., Ribbons D.W., Académie Press: London, (1979) 91.
- [2] J.E.Randels, *Trans.Farad.Soc*, **44**, (1948) 327.
- [3] A.Sevick, *Coll.Crech.Comm*, **13**, (1953) 349.
- [4] P.Delhay, *J.Amer. Chem.Soc*, **75**, (1953) 1190.
- [5] H.Matsuda, Y.Ayabe, *Z.Electrochem*, **59**, (1955) 494.
- [6] R.S.Nicholson, I.Shain, *Anal.Chem*, **36**, (1964) 706.
- [7] R.S.Nicholson, I.Shain, *Anal.Chem*, **37**, (1965) 178.
- [8] J.M.Saveant, E.Vianello, *Electrochimica Acta*, **12**, (1963) 905.
- [9] J.M.Saveant, E.Vianello, *Electrochimica Acta*, **12**, (1967) 629.
- [10] J.M.Saveant, *Rev.Chim.Minérale*, **5**, (1968) 477.
- [11] L.Nadjo et J.M.Saveant, *J.Electroanal.Chem*, **48**, (1973) 113.
- [12] V.G.Levich, *Physicochemical Hydrodynamics*, Prentice Hall, 78 (1962).
- [13] A.C.Riddford, *Advance Electrochem. Eng*, **4**, (1966) 47.
- [14] F. Bedioui, Voltampérométrie, Théorie et mise en œuvre expérimentale, *techniques de l'ingénieur*, réf: P2126.
- [15] B. Speiser., *Methods to investigate mechanisms of electroorganic reactions,encyclopedia of electrochemistry*, (2007).
- [16] M. Ciszowska, Z. Stojek. *J. Electroanal. Chem.*, **466** (1999) 129.
- [17] P. Zanello, *Inorganic electrochemistry theory, practice and application*, *The Royal Society of Chemistry*, (2003).
- [18] P. Gili, M.G.M. Reyes, P.M. Zarza, I.L.F. Machado, M.F.C. Guedes da Silva, M.A.N.D.A. Lemos and A.J.L. Pombeiro, *Inorg. Chim. Acta*, **244** (1996) 25.
- [19] A.A. Isse, A. Cennaro and E. Vianello, *Electrochim. Acta*, **42** (1997) 2065.
- [20] A. Ourari and D. Aggoun, *J. Iran. Chem. Soc.*, **12** (2015) 1893.
- [21] Ş.Özalp-Yaman,V. T.Kasumov, A.M.Önal, *Polyhedron*, **24** (2005) 1821.

- [22] M.S. El-Shahawi, M.S. Al-Jahdali, A.S. Bashammakh, A.A. Al-Sibaai, H.M. Nassef, *Spectrochim Acta Part A: Mol. and Biomol. Spectro.*, **113** (2013) 459.
- [23] N. Mondal, S. Mitra, V. Gramlich, S. Ozra Ghodsi, K.M. Abdul Malik, *polyhedron*, **20** (2001) 135.
- [24] M. Kasuno, M. Hayano, M. Fujiwara, T. Matsushita, *Polyhedron*, **28** (2009) 425.
- [25] F. Fadaee, M. Amirnasr and K. Schenk-Joß, *J. Iran. Chem. Soc.*, **10** (2013) 1067.
- [26] E. López-Torres and M.A. Mendiola, *Polyhedron*, **24** (2005) 1435.
- [27] A.D. Kulkarni, S.A. Patil, P.S. Badami, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **4** (2009) 717.
- [28] H.A. Bayoumi, A.N.M.A. Alaghaz, Mutlak Sh. Aljahdali, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **8** (2013) 9399.
- [29] S. Meghdadi, M. Amirnasr, K. Mereiter, H. Molaee, A. Amiri, *Polyhedron*, **30** (2011) 1651.
- [30] J.M. Fernández-G, F. A. López-Durán, S. Hernández-Ortega, V. Gómez-Vidales, N. Macías-Ruvalcaba, M. Aguilar-Martínez, *J. Mol. Struct.*, **612** (2002) 69.
- [31] B. Bouzerafa, D. Aggoun, Y. Ouennoughi, A. Ourari, R. Ruiz-Rosas, E. Morallon, M. S. Mubarak, *J. Molecul. Struct.*, **1142** (2017) 48.
- [32] A.D. Kulkarni, S. A. Patil, P.S. Badami, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **4** (2009) 717.
- [33] A. Abayneh, T. Gebretsadik, S. Tadesse, M. Thomas, *Adv. Chem. Engineer. Sci.*, **8** (2018) 241.

# **Chapitre IV**

**Application des complexes bases de Schiff  
en catalyse homogène**

## IV. Application des complexes bases de Schiff en catalyse homogène

### IV. 1. Introduction

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

Selon la littérature révèle qu'un grand nombre de complexes des métaux de bases de Schiff présentent des activités catalytiques. Les chiraux des complexes base Schiff sont les plus sélectifs dans diverses réactions catalytiques telles que l'oxydation, l'époxydation, l'oxydation des alcools, l'électroréduction des halogénures d'alkyles etc...

Par définition, la présence d'un catalyseur permet d'accélérer une transformation chimique en abaissant son énergie d'activation. Dans de tels cas, on introduit en quantité inférieure de catalyseur par rapport à la stœchiométrie de la réaction. Ce dernier est souvent retrouvé intact et intégralement récupéré en fin de réaction. La catalyse homogène, par opposition à la catalyse hétérogène, implique que les réactifs et le catalyseur se trouvent dans la même phase.

### IV.2. Résultats et discussion

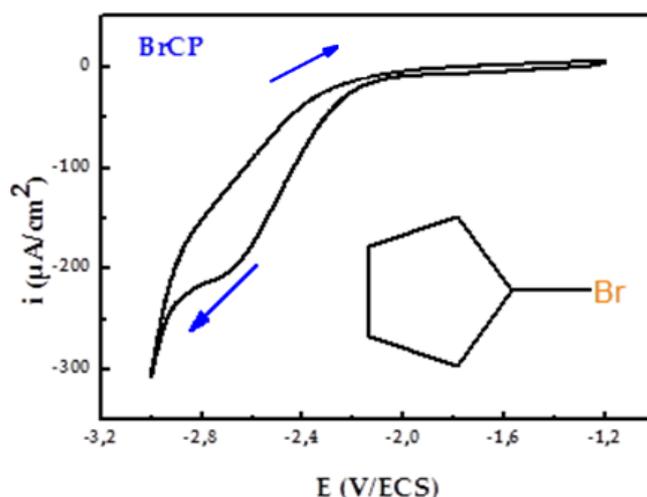
Dans ce contexte, notre objectif est de réaliser la réduction électrochimique de deux halogénures d'alkyles : le bromocyclopentane et l'iodobenzène et l'oxydation de méthanol sur une électrode de carbone vitreux en utilisant les trois complexes bases de Schiff bidentates de nickel **Ni(II)-2L**, cobalt **Co(III)-3L** et de cuivre **Cu(II)-2L** comme catalyseurs dans un milieu organique (DMF et  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$ ), cette étude a été réalisée par voltammétrie cyclique.

#### IV.2.1. La réduction des halogénures d'alkyles (R-X)

##### IV.2.1.1. Comportement électrochimique du bromocyclopentane

La figure IV.1 ci-dessous présente le comportement électrochimique du bromocyclopentane, enregistré dans une solution de DMF contenant 0.1M de

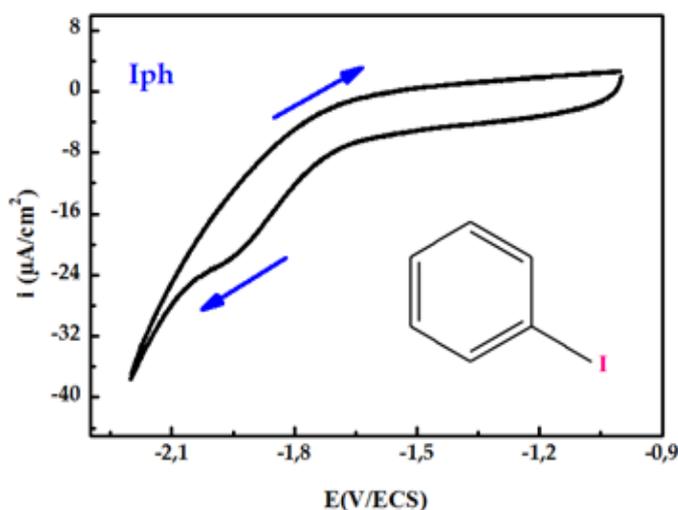
$\text{Et}_4\text{NBF}_4$  avec une vitesse de balayage  $100 \text{ mVs}^{-1}$  dans le domaine de potentiel allant de  $-1.2 \text{ V}$  à  $2.9 \text{ V/ECS}$ . Cette figure montre l'apparition d'une seule vague cathodique à  $-2.701 \text{ V/ECS}$ , qui exprime la réduction du bromocyclopentane.



**Figure VI.1:** Voltampérogramme cyclique sur carbone vitreux entre  $-3.0$  et  $-1.2 \text{ V/ECS}$  dans  $(\text{DMF}/\text{Et}_4\text{NBF}_4, 0.1 \text{ M})$  à  $100 \text{ mVs}^{-1}$  de  $10^{-3} \text{ M}$  de BrCP.

#### IV.2.1.2. Comportement électrochimique d'iodobenzène

Le comportement électrochimique d'Iph enregistré dans le domaine de potentiel allant de  $-2.2$  à  $-1.0 \text{ V/ECS}$ , avec une vitesse de balayage  $100 \text{ mVs}^{-1}$ . Le voltamogramme montre l'apparition d'une seule vague cathodique à  $-1.88 \text{ V/ECS}$ , qui exprime la réduction d'iodobenzène (Figure IV.2).



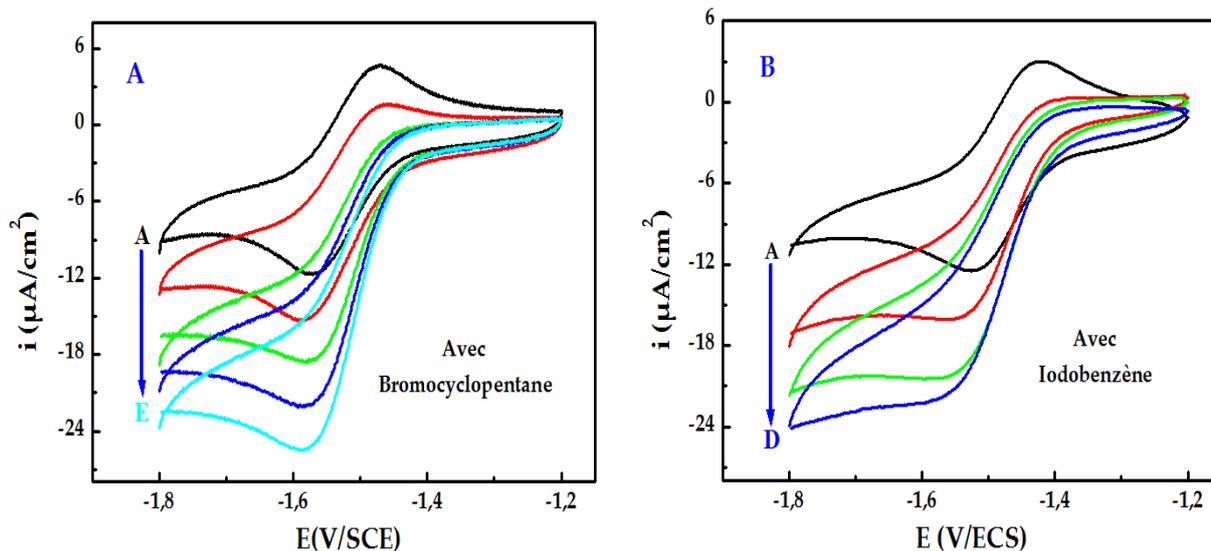
**Figure IV.2:** Voltampérogramme cyclique sur carbone vitreux entre  $-2.2$  et  $-1.0 \text{ V/ECS}$  dans  $(\text{DMF}/\text{Et}_4\text{NBF}_4, 0.1 \text{ M})$  à  $100 \text{ mVs}^{-1}$  de  $10^{-3} \text{ M}$  de Iph.

### IV.2.1.3. Comportement électrochimique de Ni (II)-2L en présence du brCP et Iph

#### IV.2.1.3.a. Effet de la concentration

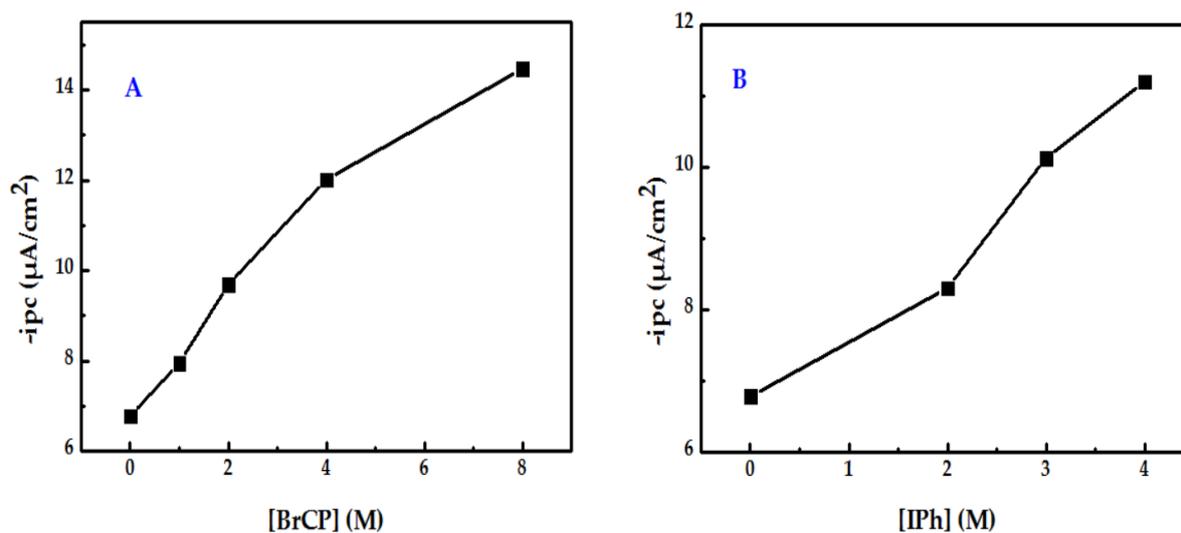
L'effet catalytique du complexe de nickel Ni(II)-2L sur l'électroréduction du BrCP est représenté sur la figure (IV.3). Cette dernière est enregistrée entre -1.2 et -1.9 V/ECS sur carbone vitreux dans un milieu organique (DMF/Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>, 0.1 M) à une vitesse de balayage de 100 mVs<sup>-1</sup> et 10<sup>-3</sup> en complexe du nickel Ni(II)-2L.

Les différentes concentrations du bromocyclopentane et d'iodobenzène (1, 2, 4 et 8 mM) ont été testées dans cette étude électrocatalytique. La courbe A (ligne noire) dans les deux VC montre le couple redox Ni(II)/Ni(I) comme mentionné précédemment. Après addition de 2mM soit de BrCP ou d'IP, on observe le comportement caractéristique d'un processus catalytique électrochimique : le courant de réduction augmente progressivement avec un potentiel de pic -1.59 V, alors que le pic anodique de la réaction d'oxydation de Ni (I) diminue rapidement. Lorsque la concentration est encore augmentée pour les halogénures aliphatiques et aromatiques (2, 3, et 4 mM), le pic anodique décrivant la réoxydation des espèces Ni(I) disparaît et le pic de courant cathodique croît en conséquence. Cependant, cette augmentation n'est pas proportionnelle à la concentration du substrat. Ce comportement indique une régénération lente ou incomplète de l'espèce Ni (II)-2L [1,2].



**Figure IV.3:** Voltammogrammes cycliques de la réduction électrocatalytique de A) bromocyclopentane (0, 1, 2, 4 et 8mM) et de B) iodobenzène (0, 2, 3, 4 mM) (DMF / Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>, 0,1 M) en utilisant une solution 1,0 mM du complexe Ni (II)-2L comme catalyseur. Vitesse de balayage de 100 mV.s<sup>-1</sup>.

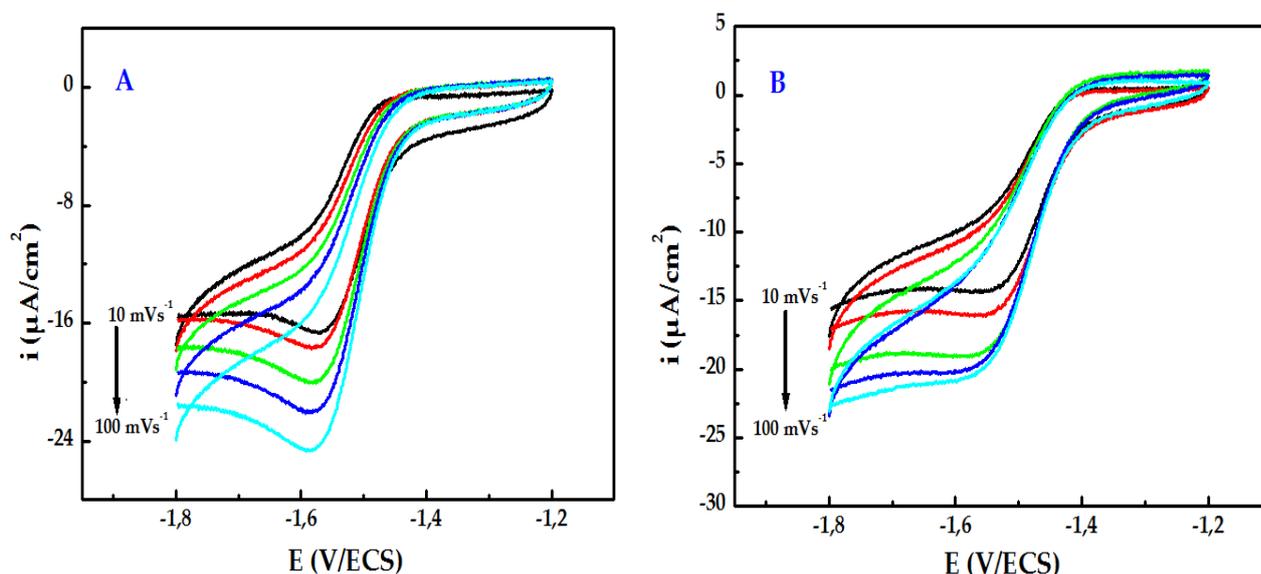
Les deux tracés des courants cathodiques des pics en fonction de la concentration du substrat (soit BrCP ou IPh) montrent que ces courants varient linéairement. Ceci permet de confirmer l'effet catalytique du complexe de nickel Ni(II)-2L.



**Figure IV.4:** Evolution des courants cathodique  $i_{pc}$  en fonction de concentration du A) bromocyclopentane et du B) iodobenzène.

#### IV.2.1.3.b. Effet de la vitesse

La figure IV.5 ci-dessous présente le comportement électrochimique du couple Ni(II)/Ni(I) en présence de 4 mM du substrat (BrCP ou IPh) en fonction de la vitesse de balayage, on constate une augmentation graduelle du courant de pic cathodique  $i_{pc}$  lorsqu'on augmente la vitesse.



**Figure IV.5:** Voltampérométries cycliques de réduction de 1mM de Ni(II)-2L contient 4 mM de A) BrCP et de B) IPh, entre -1.8 et -1.2 V/ECS dans (DMF/ $\text{Et}_4\text{NBF}_4$ , 0.1M) à  $v = 10, 25, 50, 75, 100 \text{ mVs}^{-1}$ .

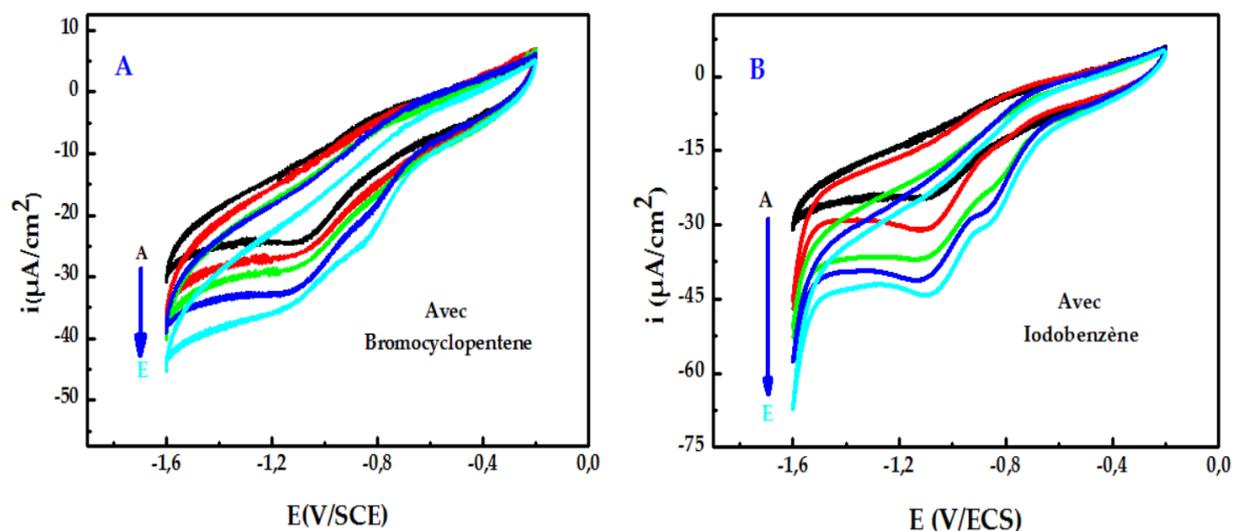
#### IV.2.1.4. Comportement électrochimique de Co (III)-3L en présence du BrCP et Iph

Le complexe de cobalt Co(III)-3L a été testé pour évaluer l'activité électrocatalytique vis-à-vis de la réaction de réduction du bromocyclopentane et d'iodobenzène en utilisant la voltammétrie cyclique. Ainsi, des voltamogrammes cycliques typiques ont été obtenus avec  $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  en complexe utilisé dans une solution organique (DMF/ $\text{Et}_4\text{NBF}_4$ , 0.1 M) en opérant à une vitesse de balayage de  $100 \text{ mVs}^{-1}$ . Ces courbes voltammétriques sont présentées dans la Figure IV.6.

Un examen de la courbe enregistrée en absence du substrat (BrCP, IPh), montre bien le signal rédox du catalyseur qui est dans ce cas le complexe de cobalt (Co(III)-3L) générant le couple rédox initial Co(II)/Co(I). En présence de 1mM de

chaque halogénure (courbe B), des changements importants sont observés. Ainsi, le courant cathodique correspondant à la régénération du complexe Co(I) dans la solution électrode-interface augmente, alors que le courant anodique diminue, dû à l'oxydation du complexe Co(I). Cette diminution peut s'expliquer par la consommation des espèces de cobalt dans la couche de diffusion par réaction avec le bromocyclopentane et l'iodobenzène [3].

En augmentant la concentration de (courbes C, D et E), un petit pic apparaît à -0,84 V [4], l'intensité de ce nouveau pic augmente au fur et à mesure que la concentration de bromocyclopentane et d'iodobenzène augmente. Ce pic est attribué à la formation d'espèces de Co (I) et sa réaction de suivi avec ces intermédiaires halogénures conduit à la formation d'un complexe d'organocobalt (III), qui est encore électroréduit [5]. Le pic cathodique s'est déplacé vers les potentiels négatifs alors que le pic anodique a complètement disparu [6]. Cela est dû à la réaction catalytique rapide avec le substrat [7]. Ces observations peuvent être considérées comme un signal de la réduction électrocatalytique par des espèces de Co (II) électrogénérées.



**Figure IV.6:** Voltammogrammes cycliques de la réduction électrocatalytique de A) bromocyclopentane (0, 1, 2, 4 et 6 mM) et de B) iodobenzène (0, 1, 2, 3 et 4 mM) (DMF / Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>, 0,1 M) en utilisant une solution 1,0 mM du complexe Co (III)-3L comme catalyseur. Vitesse de balayage de 100 mV.s<sup>-1</sup>.

### VI.2.1.5. Comportement électrochimique de Cu (II)-2L en présence du brCP

La réduction catalytique du bromocyclopentane et d'iodobenzène a été réalisée par voltammétrie cyclique (figure IV.7) sur une électrode de carbone vitreux dans une solution de DMF contenant 0.1 M  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  à une vitesse de balayage 100  $\text{mVs}^{-1}$  et  $10^{-3}$  M du catalyseur Cu(II)-2L.

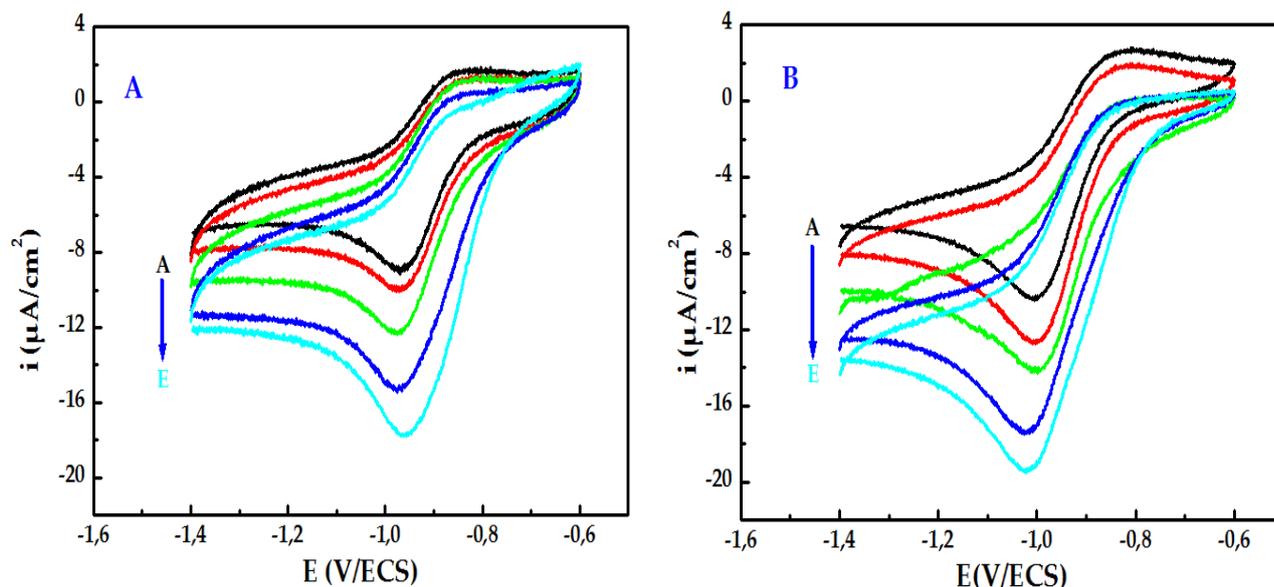
#### VI.2.1.5.a. Effet de concentration

Le complexe du cuivre est révélé fortement efficace pour la réduction électrocatalytique des composés halogénés que ce soit en série aliphatique ou en série aromatique, tels que le bromocyclopentane et l'iodobenzène en milieux homogène et hétérogène.

La courbe A, représente le voltamogramme cyclique de la réduction de 1 mM du complexe de Cu(II)-2L. Les courbes (B, C, D et E) ont été enregistrées après l'ajout de différentes concentrations du substrat (soit BrCP ou IPh).

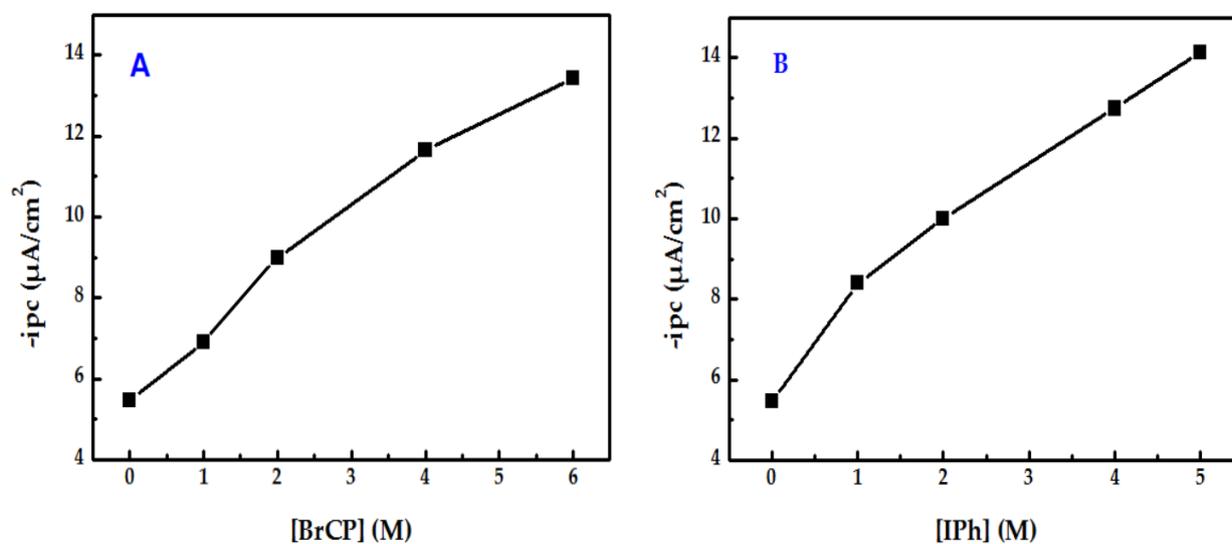
La comparaison entre la courbe obtenue en absence du substrat avec les autres courbes révèle que le pic cathodique concernant la réduction de Cu (II) en Cu (I) a subi une augmentation du courant. Par contre la disparition complète du pic anodique de la réoxydation de Cu (I) en Cu(II) a été remarquée, ce qui est attribué à l'interaction entre Cu(I) électrogénéré et le BrCP ou l'IPh [8,9].

L'augmentation de la concentration du substrat provoque une nette croissance du courant de pic cathodique. Ceci permet de confirmer l'effet catalytique du complexe de cuivre sur l'électroréduction de BrCP ou l'IPh.



**Figure IV.7:** Voltammogrammes cycliques de la réduction electrocatalytique de A) bromocyclopentane (0, 1,2, 4 et 6mM) et de B) iodobenzène (0, 1, 2, 4, 5 mM) (DMF / Et4NBF4, 0,1 M) en utilisant une solution 1,0 mM du complexe Ni (II)-2L comme catalyseur. Vitesse de balayage de 100 mV.s<sup>-1</sup>.

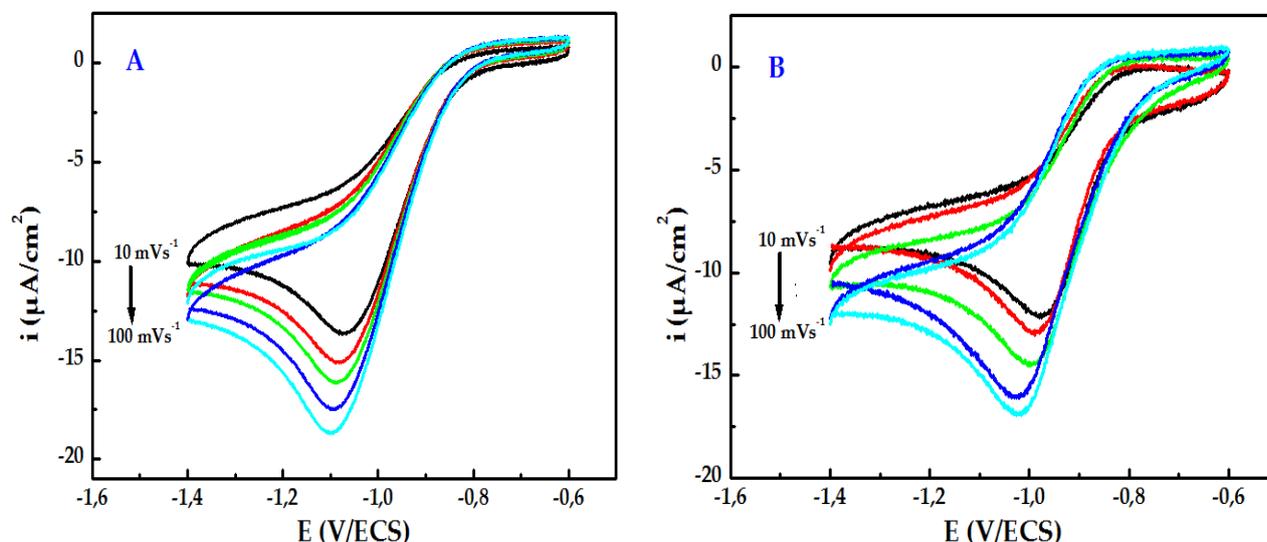
Les deux tracés des courants cathodiques des pics en fonction de la concentration du substrat (soit BrCP ou IPh) montrent que ces courants varient linéairement. Ceci permet de confirmer l'effet catalytique du complexe de cuivre Cu(II)-2L.



**Figure IV.8:** Evolution des courants cathodique  $i_{pc}$  en fonction de concentration du A) bromocyclopentane et du B) iodobenzène.

### VI.2.1.5.b. Effet de la vitesse de balayage

La Figure IV.9 montre bien l'effet de la vitesse de balayage lors de l'électroréduction du bromocyclopentane ou de l'iodobenzène. Dans ce cas, il est clairement établi qu'il y a présence d'une nette augmentation du courant de pic cathodique  $i_{pc}$  appartenant au système rédox Cu(II)/Cu(I) et ce, au fur et à mesure la vitesse de balayage augmente, on observe une croissance dans les courant de pics attestant d'un phénomène catalytique. Ainsi, ces voltamogrammes ont été enregistrés en présence de 4 mM en substrat en utilisant Cu (II)-2L comme catalyseur. Cette figure montre que l'augmentation de la vitesse de balayage induit un déplacement du potentiel d'électroréduction du substrat.

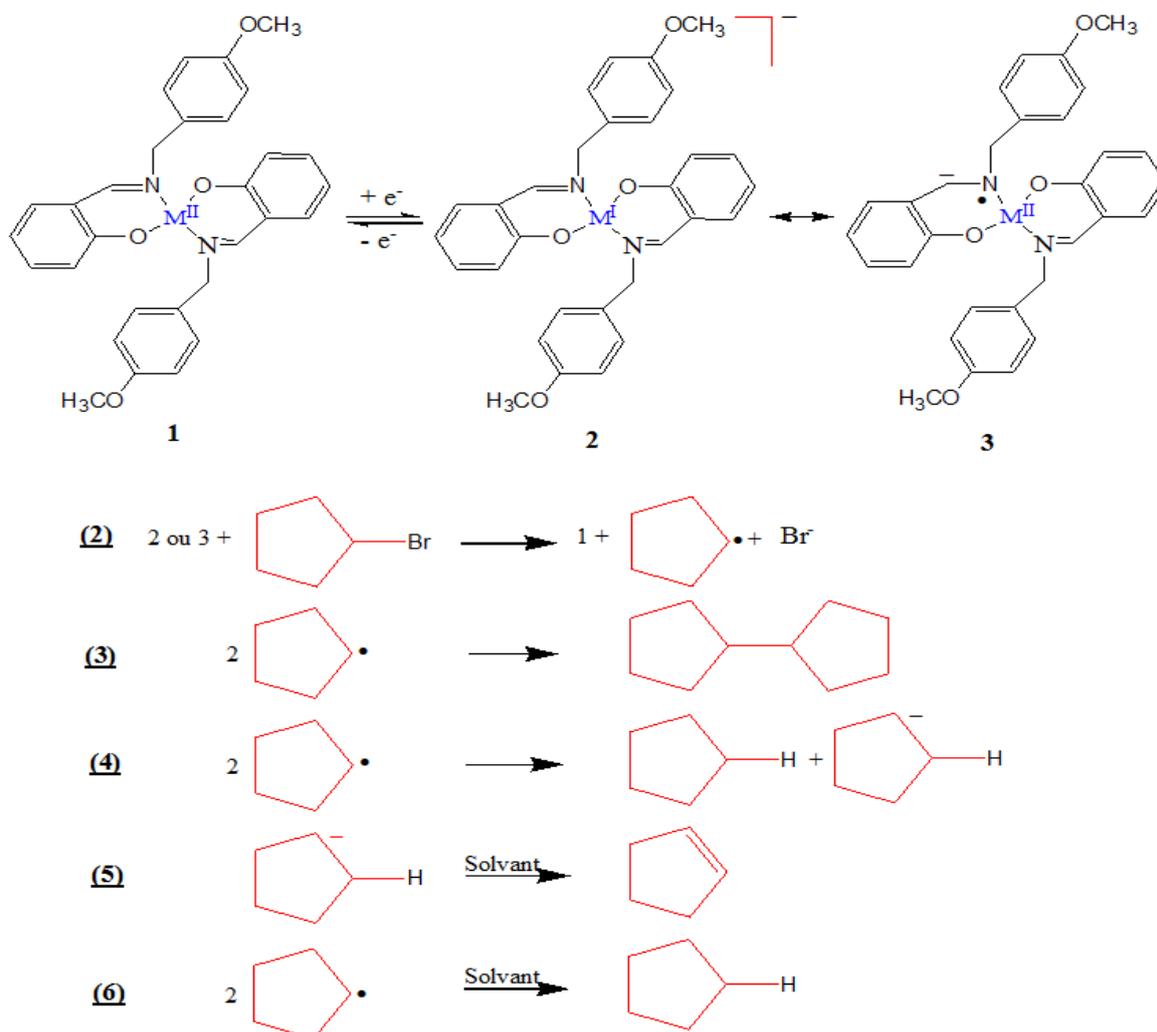


**Figure IV.9:** Voltampérométries cycliques de réduction de 1mM de Cu(II)-2L contenant 4 mM de A) BrCP et de B) IPh, entre -1.4 et -0.6 V/ECS dans (DMF/Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>, 0.1M) à  $v = 10, 25, 50, 75, 100 \text{ mVs}^{-1}$ .

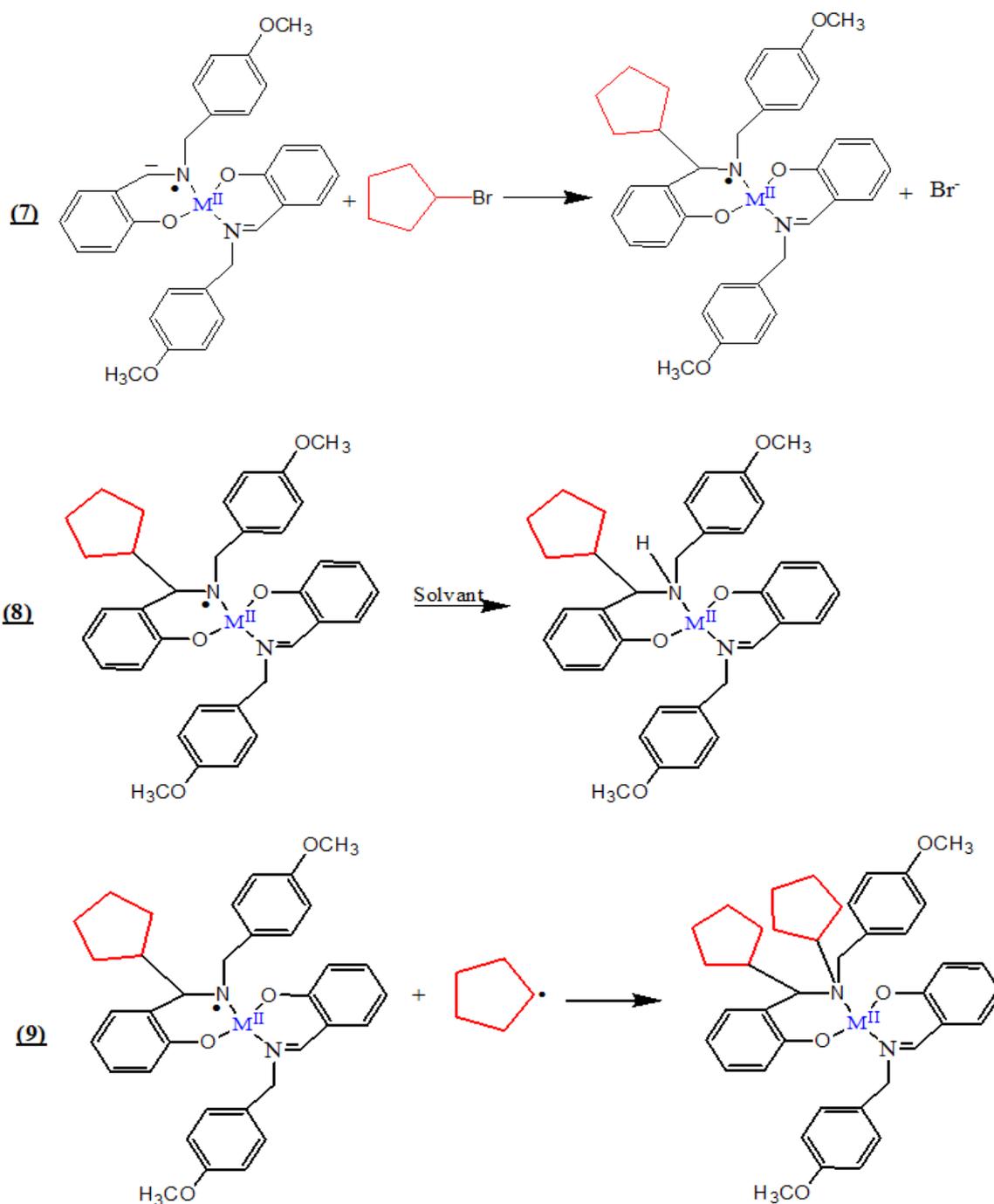
### VI.2.1.6. Mécanisme proposé pour l'électro-réduction de cyclobromopentane

Le schéma IV.1 présente un ensemble d'étapes qui peuvent comporter des effets des donneurs de protons sur la réduction catalytique d'un halogénure d'alkyle (bromocyclopentane), ceci prend en considération la possibilité à la fois métal- et ligand- la réduction par ajout d'un électron à chacun des centres métalliques qui fournissent des voies pour l'alkylation des liaisons imine du métal au cours de ces

processus, et qui montrent comment les produits hydrocarbonés sont formés. Comme cela est représenté dans la réaction (1), nous proposons que la réduction à un électron du métal (II) (1) puisse produire soit une espèce réduite en métal (2) passant ainsi à un degré d'oxydation inférieur ou à une espèce réduite en ligand (3). Après avoir été formé, 2 ainsi que 3 peut transférer un électron catalytiquement à un halogénure d'alkyle RX pour donner naissance à un radical alkyle (R $\cdot$ , R=cyclopentane) et un ion halogénure (X $^-$ =Br $^-$ ) avec régénération de 1 (Réaction (2)). Les réactions (3) et (4) montrent le couplage classique et la dismutation des radicaux alkyles primaires. Un radical alkyl (R) fait abstraction d'un atome d'hydrogène du solvant (SH) pour donner un pentène. (Réaction 5). Un autre processus important est suggéré comme une attaque nucléophile de 3 à RX pour donner un intermédiaire 4, dans lequel la liaison imine du complexe nickel (II) est alkylé (Réaction (6)).



L'intermédiaire (4) peut s'engager ainsi dans deux processus sachant qu'une abstraction d'un atome d'hydrogène du solvant pour donner un métal (II) monoalkylé (5) (Réaction (8)), et l'autre étant un couplage entre (4) et R' pour fournir métal (II) l'espèce alkylée, (6) (Réaction (9)).



Avec M: Ni, Co, Cu

**Schéma IV.1:** Mécanisme pour électroréduction du bromocyclopentane.

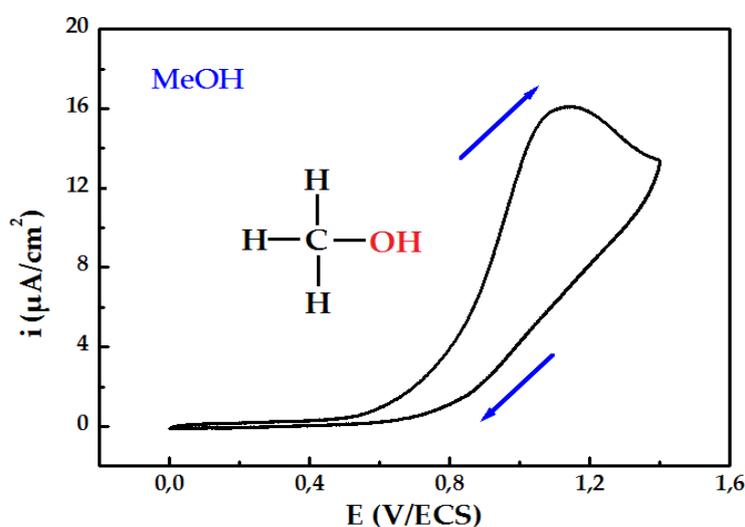
### IV.2.2. L'oxydation du méthanol

L'oxydation électrocatalytique des petites molécules organiques telle que le méthanol est un domaine de recherche actif depuis plus d'un demi-siècle. L'oxydation électrochimique du méthanol continue d'être un sujet intéressant car elle suscite de nombreuses recherches dans différents domaines. Plus récemment, le mécanisme d'oxydation électrocatalytique du méthanol est un élément important de la recherche sur les piles à combustible [10-12].

Grâce à son activité élevée, à son coût relativement bas, à sa disponibilité, à son excellente capacité anti-poison et à sa simplicité de préparation, le catalyseur au nickel a été largement utilisé pour l'oxydation catalytique de petites molécules organiques.

#### IV.2.2.1. Comportement électrochimique du méthanol

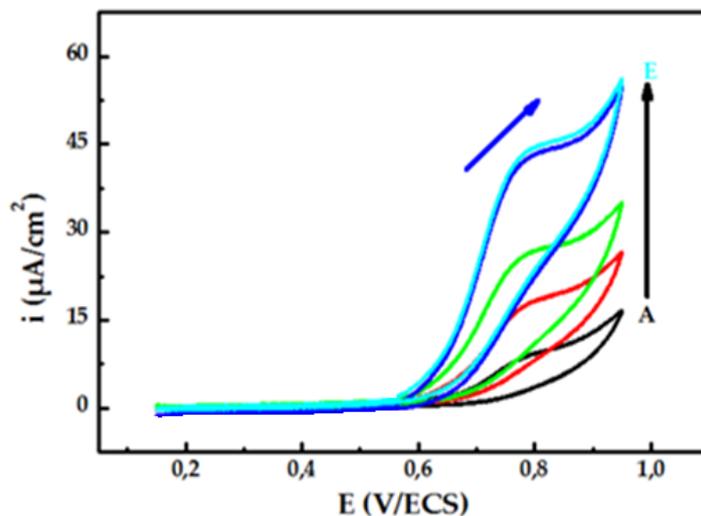
La figure IV.10 ci-dessous présente le comportement électrochimique d'alcool méthylique, enregistré dans une solution de DMF contenant 0.1M de  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  avec une vitesse de balayage  $25 \text{ mVs}^{-1}$  dans le domaine de potentiel allant de 0 à +1.4 V/ECS. Cette figure montre l'apparition d'une seule vague anodique à +1.142 V/ECS, qui exprime l'oxydation du méthanol.



**Figure IV.10:** Voltampérogramme cyclique sur carbone vitreux entre 0 et +1.4 V/ECS dans (DMF/ $\text{Et}_4\text{NBF}_4$ , 0.1 M) à  $25 \text{ mVs}^{-1}$  de 0.1M du MeOH.

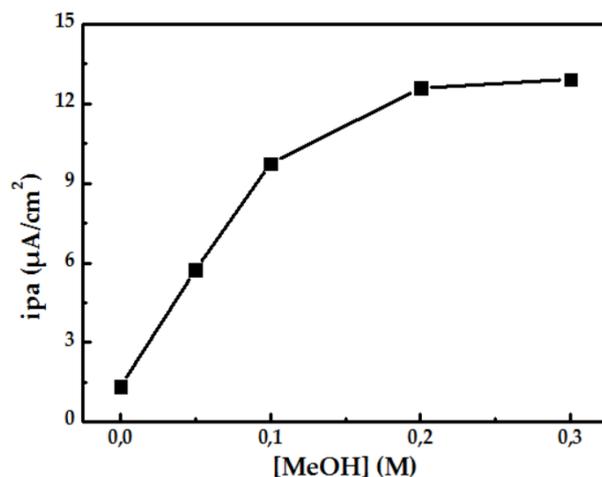
#### IV.2.2.2. Comportement électrochimique de Ni(II)-2L en présence du méthanol

A la vitesse de balayage de  $25 \text{ mVs}^{-1}$ , la figure IV.11 ci-dessous montre les différentes courbes de voltammétrie cyclique enregistrées avec le complexe du nickel en variant les concentrations du méthanol de 0.05 à 0.3 M.



**Figure IV.11:** Voltammogrammes cycliques du complexe de nickel(II) ( $10^{-3} \text{ M}$ ) enregistré dans DMF en présence de  $0.1 \text{ M Et}_4\text{NBF}_4$ , et à différentes concentrations de méthanol : 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3 M,  $v = 25 \text{ mVs}^{-1}$ .

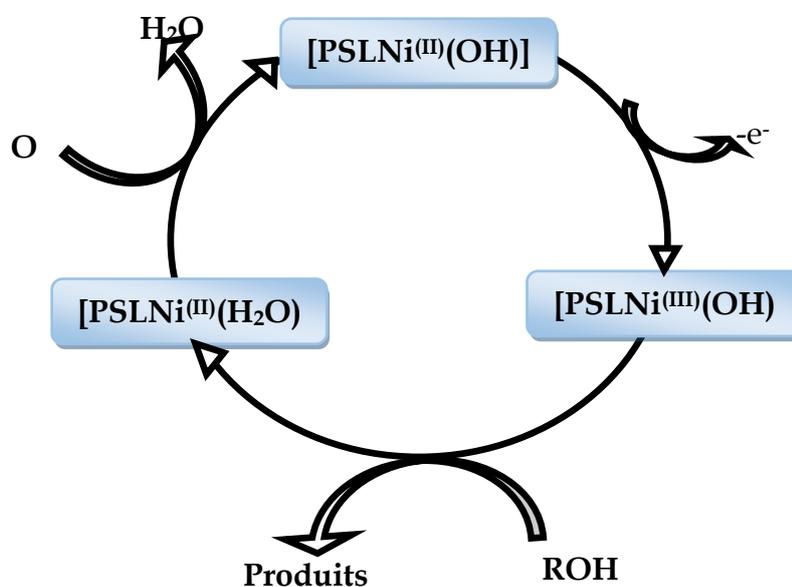
En présence du complexe de nickel, on observe une vague irréversible vers un potentiel anodique ( $0.793 \text{ V/ECS}$ ) dont l'intensité du courant croît au fur et à mesure que la concentration du méthanol augmente. Ceci indique que l'oxydation du méthanol est une réaction électrocatalytique dont le médiateur redox est Ni(III)/Ni(II). La linéarité de l'évolution de  $i_{pa}$  en fonction de la concentration du méthanol (figure IV.12) indique que l'oxydation est contrôlée par un processus de diffusion [13]. La vitesse d'oxydation du méthanol est limitée par le procédé catalytique à savoir la réaction entre le méthanol et les espèces de Ni(III) [14]. Le taux d'oxydation du méthanol dépend de cette dernière. Un plateau est observé à partir d'une concentration égale à  $0,2 \text{ M}$  (figure IV.12), indiquant que tous les sites catalytiques sont saturés de méthanol. Cette valeur montre un effet maximum de la concentration du méthanol qui peut être utilisée dans ces conditions.



**Figure IV.12:** Voltammogrammes cycliques du complexe de nickel(II) ( $10^{-3}$  M) enregistré dans DMF en présence de  $0.1\text{M Et}_4\text{NBF}_4$ , et à différentes concentrations de méthanol  $v = 25\text{ mVs}^{-1}$ .

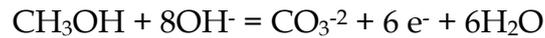
#### IV.2.2.3. Mécanisme de l'électro-oxydation du méthanol par un complexe de nickel proposé par N. Hellal [15].

L'objectif de l'auteur est de réaliser l'oxydation électrochimique du méthanol décrite sur des électrodes à base de pâte de graphite modifiées en utilisant le polystyrène fonctionnalisé par le complexes base de Schiff pentadentate du nickel (EPGPSL-Ni(II)) dans un milieu alcalin  $0.1\text{ M NaOH}$ . Le chemin réactionnel de l'oxydation des alcools sur l'EPGPSL Ni (II) selon le cycle catalytique dans la figure IV.13 suivante:



**Figure IV.13:** Cycle catalytique de  $\text{PSLNi}^{(III)}$ .

L'oxydation du méthanol en milieu basique se fait selon l'équation suivante:



Cette réaction présente la minéralisation total du méthanol en milieu alcalin, avec un échange de six électrons, cet échange se fait en réalité en plusieurs étapes chacune consomme deux électrons comme le montre dans la figure IV.14 suivante:

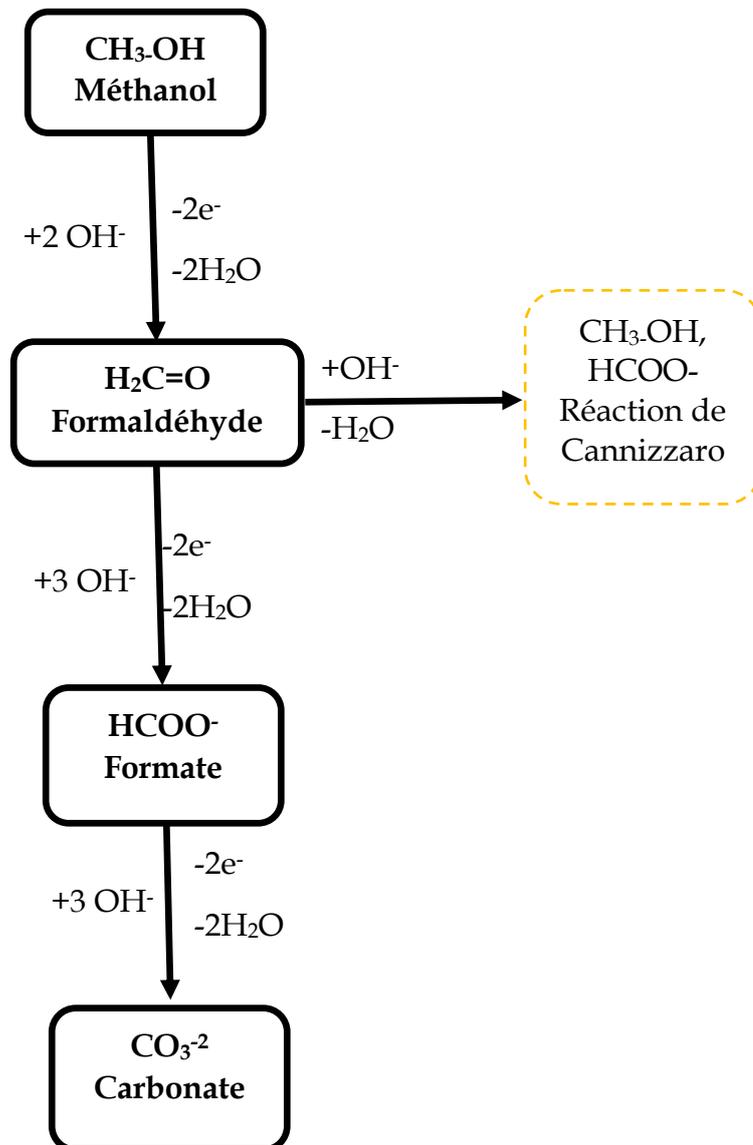


Figure IV.14: Chemin réactionnel de l'oxydation du méthanol.

### IV.3. Conclusion

Les complexes de nickel, cobalt et de cuivre préparés et utilisés comme électrocatalyseurs homogènes dans des solutions de DMF contenant 0,1M de  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  comme électrolyte support sur une électrode de carbone vitreux pour la réduction de deux types d'halogénures : le bromocyclopentane et l'iodobenzène comme substrats aliphatiques et aromatiques. Ces trois complexes se sont révélés capables de catalyser la réduction des deux halogénures.

L'étude électrocatalytique du complexe de nickel en milieu homogène montre une intéressante activité électrocatalytique vis-à-vis de l'alcool aliphatique choisi (méthanol). Ainsi la voltammétrie cyclique a permis la mise en évidence de nombreuses espèces sélectivement obtenues au cours du processus réactionnel. Les espèces  $\text{Ni(III)-2L}$  ont permis de catalyser l'oxydation du méthanol électrochimiquement.

### Références bibliographiques IV

- [1] A. Ourari, Y. Ouennoughi, D. Aggoun, M. S. Mubarak, E. M. Pasciak, D. G. Peters, *Polyhedron*, **67** (2014) 59.
- [2] P. Vanalabhpatana, D.G. Peters and J.A. Karty, *J. Electroanal. Chem.*, **580** (2005) 300.
- [3] E.R. Wagoner, C.P. Baumberger, A.A. Peverly and D.G. Peters, *J. Electroanalyt. Chem.*, **713** (2014) 136.
- [4] L.J. Klein, K.S. Alleman, D.G. Peters, J.A. Karty and J.P. Reilly, *J. Electroanalyt. Chem.*, **481** (2000) 24.
- [5] C. Ji, D.G. Peters, J.A. Karty, J.P. Reilly and M.S. Mubarak, *J. Electroanalyt. Chem.*, **516** (2001) 50.
- [6] A. Ourari, S. Messali, B. Bouzerafa, Y. Ouennoughi, D. Aggoun, M. S. Mubarak, L.M. Strawsine, D. G. Peters, *Polyhedron*, **97** (2015) 197.
- [7] C. Ji, S.E. Day and W.C. Silvers, *J. Electroanalyt. Chem.*, **622** (2008) 15.
- [8] A. Ourari, D. Aggoun, L. Ouahab, *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **446** (2014) 190.
- [9] A. Ourari, W. Derafa, D. Aggoun, *RSC Adv.*, **5** (2015) 82894.
- [10] H.S. Liu, C.J. Song, L. Zhang, J.J. Zhang, H.J. Wang, D.P. Wilkinson, *J. Power. Sources.*, **155** (2006) 95.
- [11] S. Wasmus, A. Kuver, *J. Electroanal. Chem.*, **461**(1999) 14.
- [12] X.Z. Xue, J.J. Ge, C.P. Liu, W. Xing, T.H. Lu, *Electrochem. Commun.*, **8** (2006) 128.
- [13] R. Ojani, J.B. Raoof, S.R.H. Zavvarmahalleh. *Electrochim. Acta*, **53** (2008) 2402.
- [14] A.N. Golikand, M. Asgari, M.G. Maragheh, S. Shahrokhian. *J. Electroanal. Chem.*, **58** (2006) 155.
- [15] N. Hellal, Préparation de nouveaux matériaux d'électrode à base de pâte de carbone modifiée par des complexes de métaux de transition; application à l'électrocatalyse, *Thèse de doctorat*, (2017).

# Conclusion générale

## Conclusion générale

---

Dans cette thèse, nous avons effectué un travail de recherche visant la synthèse de trois complexes de Ni(II), Co(III) et Cu(II) en utilisant un nouveau ligand du type bidentate (NO), nommé 2-[(4-Methoxybenzyl)iminométhyl]phénol (**HL**). Les rendements des réactions de synthèses du ligand et de ses complexes sont acceptables mais leur pureté est très élevée comme cela a été prouvé par l'analyse élémentaire. Les complexes synthétisés sont des solides sous forme de poudres. Leurs couleurs diffèrent d'un complexe à un autre, celle du nickel est verte foncée, le cobalt est vert clair. Alors que le complexe du cuivre est marron verdâtre et enfin le ligand base de Schiff est jaune.

Ces composés sont identifiés et caractérisés au moyen des méthodes physicochimiques habituelles comme l'ultraviolet et visible, l'infrarouge et la résonance magnétique nucléaire ( $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ ) ainsi que l'analyse élémentaire et l'analyse thermogravimétrique par ATG.

Le comportement électrochimique des complexes métaux de transition bases de Schiff a été investigué par voltammétrie cyclique dans une solution organique DMF contenant Tetra-n-éthylammonium tétrafluoroborate ( $\text{Et}_4\text{NBF}_4$ ) comme sel de fond. Les résultats obtenus ont permis de mettre en évidence toutes les propriétés rédox de ces composés en particulier les divers systèmes rédox propres à chacun des trois métaux étudiés tels que le Nickel (Ni), le Cobalt (Co) et le Cuivre (Cu). Les processus d'oxydation et de réduction des centres métalliques se sont révélés du type monoélectronique.

En outre, ces complexes de nickel, de cobalt et de cuivre ont été utilisés comme électrocatalyseurs homogènes sur une électrode de carbone vitreux pour la réduction de deux types d'halogénures: le bromocyclopentane et l'iodobenzène, pris comme substrats aliphatiques et aromatiques, respectivement. Ces trois complexes catalyseurs se sont révélés capables de catalyser la réduction de deux halogénures. Cette activité électrocatalytique du complexe de nickel a été également testée sur

## Conclusion générale

---

l'oxydation d'un alcool aliphatique simple qui est le méthanol. Il est à noter que cette réaction s'est montrée hautement efficace. L'efficacité de ce catalyseur a pu être estimée à partir des résultats préalables de la voltampérométrie cyclique.

Le complexe du nickel présente une meilleure activité électrocatalytique. Ceci est probablement dû à l'interaction efficace entre la molécule du méthanol et les sites catalytiques disponibles sur la surface de l'électrode.

Comme perspectives, nous pensons que ce travail mettra en lumière de futurs travaux sur la synthèse de nombreux complexes de métaux bases de Schiff en utilisant des ligands bidentates ayant des centres asymétriques en vue de réaliser des réactions d'induction asymétriques pour l'enrichissement énantiomériques. Ceci peut être dû à un rapprochement suffisant entre le centre métallique et le centre chiral. En outre, on peut aussi envisager que ces composés seront impliqués dans la modification des électrodes pour de nombreuses applications, telles que l'électrocatalyse, l'électroanalyse et aussi bien dans la détection de biomolécules.

## Résumé

Des complexes de métaux de transition bases de Schiff Tris- et Bis- bidentates ont été synthétisés à partir d'un ligand Salicylidene-imino-(4-methoxybenzylamine) (HL) sont caractérisés par différentes méthodes spectrales telles que, l'UV-Vis,  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  RMN et l'analyse élémentaire. L'étude thermique l'ATG et L'ATD de ces composés a été réalisée. Les propriétés électrochimiques de ces complexes métalliques ont été menées par voltammétrie cyclique dans le DMF en utilisant une électrode de carbone vitreux (CV) sous atmosphère d'azote. Les complexes obtenus sont exploités dans la réaction de catalyse homogène de l'électroréduction des halogénures d'alkyles et d'aryles dans les milieux organiques et dans la réaction d'oxydation du méthanol.

**Mots clés:** Bases de Schiff bidentates, Complexes de métaux de transition, Voltammétrie cyclique, Halogénures d'alkyles et d'aryles, Electrocatalyse.

## Abstract

Transition metal complexes like Tris- and Bis-bidentate Schiff bases were synthesized from Salicylidene-imino-(4-methoxybenzylamine) (HL) as ligand are characterized by different spectral methods such as the UV-Vis,  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR, elemental analysis. The thermal study ATG and ATD of these compounds was performed. Their electrochemical properties were investigated by cyclic voltammetry (CV) using glassy carbon as working electrode in DMF solutions under nitrogen atmosphere. These complexes were also exploited in the homogeneous electroreduction catalysis reaction of alkyl- and arylhalides in organic media and in the oxidation reaction of methanol.

**Key words:** Bidentates Schiff bases, Complexes transition metals, Cyclic voltammetry, Halogenoalkyls and aryls, Electrocatalysis.

## ملخص

معقدات المعادن الانتقالية ذات قواعد شيف تم تحضيرها و وصفها بمختلف طرق التحليل الطيفية مثل الاشعة تحت الحمراء، الاشعة فوق البنفسجية . الرنين المغناطيسي النووي للبروتون 1 و الكربون 13 و كذلك التحليل الاولي. تم تنفيذ الدراسة الحرارية ATG و ATD لهذه المركبات. و قد تمت دراسة الخصائص الكهروكيميائية للمركبات المتحصل عليها بواسطة الفولتاميتري الحلقية ضمن محلول ثنائي مثيل فورماميد باستخدام قطب كهربائي من الكربون الزجاجي في وجود غاز النيتروجين. و اخيرا. تم تطبيق المركبات في عمليات التحفيز المتجانس لتفاعل الارجاع هالوجينات الالكيل و الاريل واكسدة الميثانول .

**الكلمات المفتاحية:** قواعد شيف ثنائية الاسنان، معقدات المعادن الانتقالية، الفولتاميتري الحلقية، هالوجينات الالكيل و الاريل، تحفيز كهروكيميائي.