

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF-1
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE



THESE

Présentée par

Souad DEKAR Ep ABID

En vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Option : **Chimie Appliquée**

THEME

Synthèse chimique et propriétés spectroscopiques de complexes de métaux de transition symétriques et asymétriques. Réactivité électrochimique en milieu organique en présence du dioxygène : Approche biomimétique.

Soutenue le 24/02/2019

Devant le jury composé de :

Amor AZIZI	Prof. Université F. Abbas, Sétif-1	Président
Kamel OUARI	Prof. Université F. Abbas, Sétif-1	Directeur de Thèse
Farkhi MOSBAH	Prof. Université M.S. Benyahia, Jijel	Examineur
Ali ZAZOUA	Prof. Université M.S. Benyahia, Jijel	Examineur
Douniazed HANNACHI	MCA. Université F. Abbas, Sétif-1	Membre Invité

2018/2019

TABLE DES MATIÈRES

Table des matières

Listes d'abreviations	I
Nomenclature des ligands et des complexes métalliques.....	II
Introduction générale	1
Références bibliographiques	4
I. APPROCHE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES COMPLEXES DE MÉTAUX DE TRANSITION TETRADENTATES	5
I.1. Introduction.....	5
I.2. Métalloenzymes naturelles.....	6
I.2.1. Cytochromes P450 : Enzymes à fer hémiques.....	6
I.2.2. Structure du site actif	6
I.3. Complexes bioinspirés	7
I.3.1. Complexes métallo-porphyrine.....	7
I.3.1.1. Epoxydation catalysée par des porphyrines de manganèse (III)	8
I.3.1.2. Epoxydation catalysée par des porphyrines d'oxovanadium (IV)	9
I.3.1.3. Epoxydation catalysée par des porphyrines de fer (III).....	11
I.3.2. Complexes métallo-phtalocyanines	12
I.3.2.1. Epoxydation catalysée par des phtalocyanines de fer (III)	13
I.3.3. Complexes métallo-salens	14
I.3.3.1. Complexes de zinc	15
I.3.3.2. Complexe de Fer.....	17
I.3.3.3. Complexe d'oxovanadium	19
I.4. Réactions d'oxydation catalysées par les complexes salen.....	21
I.4.1. Réactions d'oxydation catalysées par les complexes de fer.....	22
I.4.1.1. Oxydation du cyclohexène	22
I.4.1.2. Oxydation du styrène et du E-stilbène	25
I.4.2. Réactions d'oxydation catalysées par les complexes d'oxovanadium	28

1.4.2.1. Oxydation du cyclohexène	28
1.4.2.2. Oxydation du cyclooctène	31
1.4.2.3. Oxydation de styrène	33
1.5. Conclusion	36
Références bibliographiques I.....	37
II. SYNTHÈSE ET ETUDE SPECTROSCOPIQUE DES COMPLEXES BASE DE SCHIF...40	
II.1. Introduction	40
II.2. Réactifs et solvants utilisés	40
II.3. Techniques et appareillages utilisés	41
II.3.1. Chromatographie sur couche mince	41
II.3.2. Température de fusion	41
II.3.3. Spectroscopie infrarouge	41
II.3.4. Spectroscopie d'absorption UV-VIS	41
II.3.5. Analyse conductimétrique	41
II.3.6. Résonance magnétique nucléaire	42
II.3.7. Spectrométrie de masse	42
II.3.8. Microanalyse	42
II.4. Synthèse et caractérisation des ligands base de schiff	42
II.4.1. Mode opératoire	43
II.5. SYNTHÈSE DES COMPLEXES DE METAUX DE TRANSITION BASE DE SCHIFF... 44	
II.6. Caractérisation structurale	45
II.6.1. Analyse élémentaire	46
II.6.2. Conductivité molaire	46
II.6.3. Spectroscopie infrarouge (IR)	47
II.6.4. Analyse par absorption UV-Vis	49
II.6.5. Spectrométrie de masse SM	51
II.6.6. Analyse thermique	52
II.6.7. Analyse par RMN- ¹ H	54
II.6.8. Analyse par RMN ¹ H- ¹ H Cosy	58
II.6.9. Analyse par RMN- ¹³ C	59

II.7. Conclusion	62
Références bibliographiques II	63
III. ETUDE STRUCTURALE DES MONOCRISTAUX.....	64
III.1. Introduction	64
III.2. Diffraction des rayons x	64
III.3. Préparation et selection des monocristaux	65
III.4. Etude cristallographique du ligand H_2L_{bz}	65
III.4.1. Enregistrement des intensités	65
III.4.2. Résolution et affinement des structures cristallines	65
III.4.3. Description de la structure du ligand H_2L_{bz}	68
III.4.3. 1. Liaisons et angles	68
III.4.3. 2. Etude des interactions intra et inter-moléculaires	70
a. Liaisons hydrogène intramoléculaires	70
b. Etude des Interactions intermoléculaires.....	70
III.4.4. Maille élémentaire et réseau cristallin.....	73
III.4.4.1 La maille.....	73
III.4.4.2. Le réseau	74
II.8. Etude comparative des ligands	75
III.5. Etude cristallographique du complexe VOL_{bz}	75
III.5.1. Enregistrement des intensités	75
III.5.2. Résolution et affinement de la structure.....	76
III.5.3. Description structurale	77
III.5.4. Polyèdre de coordination.....	78
III.6.5. Interactions intermoléculaires	80
III.6.6. Maille élémentaire et réseau cristallin.....	82
III.6.6.1. La maille.....	82
III.6.6.2. Le réseau	83
III. 7. Conclusion.....	84
Références bibiliographiques III.....	85
IV. COMPORTEMENT ÉLECTROCHIMIQUE DES COMPLEXES DE METAUX DE TRANSITION	86

IV.1. Introduction.....	86
IV.2. Voltampérométrie cyclique.....	86
IV.3. Instrumentation et conditions expérimentales.....	87
IV.3.1. Dispositifs expérimentaux.....	87
IV.3.2. Conditions opératoires générales	87
IV.4. voltampérométrie hydrodynamique	88
IV.4.1. Expression du courant.....	89
IV.5. Comportement électrochimique des ligands	90
IV.6. Comportement électrochimique des complexes métal-base de Schiff.....	91
IV.6.1. Complexes oxovanadium-base de Schiff.....	91
IV.6.2. Discussion des valeurs de potentiel d'oxydation de VO(IV).....	96
IV.6.3. Complexes fer-base de Schiff	96
IV.6.4. Discussion des valeurs de potentiel d'oxydation de Fe(II)	99
IV.7. Coefficients de diffusion - Relation de Levich	100
IV.7.1. Complexes d'oxovanadium-base de Schiff.....	100
IV.7.2. Complexes de fer-base de Schiff.....	102
IV.8. Conclusion	104
Références bibliographiques IV	105
 V. ETUDE STRUCTURALE PAR CALCUL THEORIQUE.....	106
V.1. Introduction.....	106
V.2. Methodologie de calcul	106
V.3. Etude de la geometrie des molecules H_2L_{bz} et $VO_{L_{bz}}$	107
V.4. Spectre électronique	112
V.5. Les indices de reactivite	116
V.6. Conclusion.....	118
Références bibliographiques V	119
 VI. EVALUATION DES CATALYSEURS A BASE DE FER ET D'OXOVANADIUM DANS L'EPOXYDATION DU CYCLOHEXENE.....	121
VI.1. Introduction.....	121
VI.2. Analyse des produits par chromatographie en phase gazeuse (CPG)	122

VI.3. Tests préliminaires	123
VI.3.1. Test d'époxydation à blanc	123
VI.3.2. Epoxydation du cyclohexène en présence du catalyseur VO(IV)L _Z	123
VI.3.2.1. Effet de l'oxydant.....	124
VI.3.2.2. Effet du temps de réaction.....	125
VI.3.2.3. Effet de la structure du catalyseur	126
VI.3.2.4. Activité catalytique et potentiel redox des catalyseurs VO(IV)L _Z	127
VI.3.2.5. Mécanisme catalytique proposé	127
VI.3.3. Epoxydation du cyclohexène en présence des catalyseurs FeClL _Z	129
VI.3.3.1. Effet de la structure du catalyseur	129
VI.3.3.2. Effet de l'oxydant.....	130
VI.3.3.3. Influence du temps de réaction	131
VI.3.3.4. Activité catalytique et potentiel redox des catalyseurs	132
VI.3.3.5. Mécanisme catalytique proposé	132
VI.4. Conclusion	133
Références bibliographiques VI.....	134
Conclusion Générale et perspectives.....	135
Publications et Communications Scientifiques	
Résumé	

REMERCIEMENTS

Je dédie ce modeste travail

A mes très chers parents ; deux personnes exceptionnelles qui, par leur amour, leur dévouement, leur patience et leur soutien inconditionnel m'ont permis d'arriver là où je suis.

A mon autre moitié et mon soutien, mon mari pour tout ce qu'il a fait pour améliorer ce travail.

*A mes yeux, mes anges, mes très chers enfants
Roua, Yahia Bachir et Ilé.*

*A mes sœurs, mes frères, mes neveux, mes nièces et
à ma deuxième famille.*

A ceux que j'aime et qui m'aiment

Souad

REMERCIEMENTS

Ce travail de recherche est réalisé au sein du Laboratoire d'Electrochimie, d'Ingénierie Moléculaire et de Catalyse Redox (LEIMCR), Faculté de Technologie, Université Ferhat ABBAS Sétif-1.

*La présente thèse est dirigée par **M. Kamel OUARI**, Professeur à l'UFAS-1, je lui exprime toute ma gratitude pour son encadrement, sa disponibilité, ses conseils. Je le remercie chaleureusement pour son engagement, sa persévérance et les encouragements qu'il a su me prodiguer jusqu'au dernier jour.*

*J'adresse mes sincères remerciements à **M. Amor AZIZI**, Professeur à l'UFAS-1, d'avoir accepté de juger ce travail et de présider le jury de cette thèse.*

*Je suis honorée par la présence de **M. Farkhi MOSBAH** et **Ali ZAZOUA**, Professeurs à l'Université Mohamed Seddik BENYAHIA de Jijel.. Je leur adresse mes remerciements les plus sincères pour avoir accepté de participer au jury et juger ce travail.*

*Mes vifs remerciements s'adressent aussi à **Mme Douniazed HANNACHI**, Maitres de Conférences, Classe A, à l'UFAS-1, pour son aide précieuse dans la partie théorique.*

*Je remercie vivement **Dr. Sabrina BENDIA** et **Dr. Moufida MERZOUGUI** pour leur aide, leurs encouragements et le soutien dans les moments difficiles je leur dis merci beaucoup.*

Je témoigne toute ma gratitude à tous mes enseignants qui m'ont formée durant tout mon parcours d'étude.

LISTE DES FIGURES

Liste des figures

CHAPITRE I

Figure I. 1. Représentation de la structure protoporphyrine IX de fer liée à un résidu cystéine, caractéristique du site actif des P450.	7
Figure I. 2. Représentation d'une métal- porphyrine.	8
Figure I. 3. Structure générale du complexe de manganèse supporté sur la silice mésoporeuse [11]....	8
Figure I. 4. Structure optimale du complexe VOTPPCl₈ [12].	10
Figure I. 5. Structures de Fe(III) porphyrines.	11
Figure I. 6. Représentation d'une métal- phtalocyanine.	12
Figure I. 7. Structure des Métallo- phtalocyanines de fer(II) élaborées par Bıyıklıoğlu et coll.[16]...	13
Figure I. 8. Représentation ORTEP de la structure des complexes binucléaire de Zinc 1, 2 et 3 préparés par Majumdar [27]	16
Figure I. 9. Représentation ORTEP de la structure moléculaire du complexe ZnL(H₂O) . Les ellipsoïdes thermiques sont dessinés à une probabilité de 30%	17
Figure I. 10. Structures générales de complexes de fer préparés par Chatterjee [29].	17
Figure I. 11. Représentation ORTEP de la structure de la structure moléculaire du complexe de fer préparé par [30].	18
Figure I. 12. Voltamogramme cyclique du complexe dans l'acétonitrile contenant 0.1 M TBAP	18
Figure I. 13. Représentation ORTEP (ellipsoïdes à 50% de probabilité) des complexes d'oxovanadium, (a) VOL¹ et (b) VOL² [32].	19
Figure I. 14. (A) Complexe de Jacobsen. (B) Catalyse d'époxydation d'alcènes par le Mn(salen) avec l'oxydant NaOCl.	22
Figure I. 15. Structure générales des complexes de fer préparés par Sankaralingam [47].	23

Figure I. 16. Époxydation du cyclohexène en présence de [(TAML) Fe ^{III}] dans MeCN saturé en O ₂ à 298 K.....	24
Figure I. 17. Représentation ORTEP des monocristaux des complexes de fer-base de Schiff préparés par Dutta [48].	24
Figure I. 18. Effet de la température sur le rendement en d'époxyde de cyclohexène en présence du catalyseur de fer (2) [48].	25
Figure I. 19. Représentation ORTEP de la structure du complexe (1).....	26
Figure I. 20. Représentation ORTEP de la structure du complexe de fer préparé par Yang [50].....	27
Figure I. 21. Effet du solvant sur la réaction d'époxydation du styrène en présence du complexe catalyseur (1).....	28
Figure I. 22. Structure générales des complexes d'oxovanadium préparés par Boghaei [51].	28
Figure I. 23. Mécanisme proposé pour l'époxydation du cyclohexène [52].....	31
Figure I. 24. Représentation ORTEP de la structure du complexe d'oxovanadium VOL préparés par Sedighipoor [53].....	32
Figure I. 25. Epoxydation du cyclooctène en présence du complexe VOL [53]. (A) Effet de la concentration de TBHP, (B) Effet de l'oxydant, (C) Effat de solvant	33
Figure I. 26. Représentation ORTEP de la structure des complexes d'oxovanadium (1), (2) ,(3) et (4) préparés pae l'équipe Zhang [54]	33
Figure I. 27. Structure générale des complexes d'oxovanadium (IV) [55].....	34
Figure I. 28. Voltamogrammes cycliques de VO (1) (A) et VO (2) (B) dans l'acétonitrile, à différentes vitesses de balayage 20, 50 et 100 mV/s.....	35
Figure I. 29. Effet du solvant sur la conversion et le rendement en époxyde dans les réactions d'époxydation du styrène par les catalyseurs (1) et (2) [55].	36

CHAPITRE II

Figure II. 1. Spectres IR dans KBr du ligand H ₂ L _{COOH} (A) et du complexe VOL _{COOH} (B)	47
Figure II. 2. Spectres UV-Vis de H ₂ L _{bz} et des complexes ML _{bz} dans le DMF.....	50
Figure II. 3. Spectres UV-Vis de H ₂ L _{Cl} et des complexes ML _{Cl} dans le DMF	50

Figure II. 4. Spectres UV-Vis de H_2L_{COOH} et des complexes métalliques correspondants dans le DMF	51
Figure II. 5. Spectres de masse MALDI-TOF des complexes : VOL_{bz} (A) et $FeCIL_{bz}$ (B).....	52
Figure II. 6. Thermogramme différentiel et thermogramme gravimétrique du complexe VOL_{bz} à $10^\circ C/min$ sous atmosphère d'azote.....	53
Figure II. 7. Spectre RMN- 1H dans le DMSO- d_6 (500MHz) de H_2L_{bz} (A), H_2L_{Cl} (B) et H_2L_{COOH} (C).	57
Figure II. 8. Spectre RMN- 1H dans le DMSO- d_6 (500MHz) de ZnL_{bz} (A) et ZnL_{Cl} (B)	58
Figure II. 9. Carte RMN-2D 1H - 1H -COSY de ZnL_{Cl} dans le DMSO- d_6 (Bruker 500MHz)	59
Figure II. 10. Spectres RMN - ^{13}C (A) et DEPT-135 (B) du complexe ZnL_{Cl}	61

CHAPITRE III

Figure III. 1. Préparation des monocristaux par la méthode de diffusion liquide-liquide	65
Figure III. 2. Représentation de la molécule du ligand H_2L_{bz} montrant les liaisons intramoléculaires.	68
Figure III. 3. Représentation des interactions intermoléculaires de type $\pi-\pi$ stacking dans le cristal du ligand H_2L_{bz} entre noyaux aromatiques adjacents	71
Figure III. 4. Représentation de l'interaction intermoléculaire par liaison d'hydrogène ($C-H \dots Br$) présente dans le cristal du ligand H_2L_{bz}	71
Figure III. 5. Représentation de l'interaction intermoléculaire par liaison ($O1 \dots Br2$) présente dans le cristal du ligand H_2L_{bz}	72
Figure III. 6. Angles des plans passant par les différents cycles aromatiques.....	73
Figure III. 7. Maille élémentaire du ligand H_2L_{bz} ($Z=8$).....	73
Figure III. 8. Vue en perspective du réseau cristallin du ligand H_2L_{bz}	74
Figure III. 9. Vue sur différents plans de l'empilement de la structure du ligand H_2L_{bz} : a) Plan a (100), b) Plan b (010), c) Plan c (001)	74
Figure III. 10. Représentation ORTEP de la molécule du Complexe VOL_{bz}	77
Figure III. 11. Polyèdre de coordination du vanadyle.	78

Figure III. 12. Angle entre plans aromatiques des deux demi-unités benzènes (13.48°)	80
Figure III. 13. Représentation de l'interaction intermoléculaire par liaison d'hydrogène (C—H...O) présente dans le cristal du complexe VOL_{bz}	81
Figure III. 14. Représentation de l'interaction intermoléculaire par liaison d'hydrogène (C—H...X) présente dans le cristal du complexe VOL_{bz}	81
Figure III. 15. Représentation de l'interaction intermoléculaire (Br—Br) présente dans le cristal du complexe VOL_{bz}	82
Figure III. 16. Éléments de symétrie dans la maille du complexe VOL_{bz}	82
Figure III. 17. Représentation du réseau cristallin du complexe VOL_{bz}	83

CHAPITRE IV

Figure IV. 1. Voltampérogramme cyclique typique pour un système redox réversible [4]......	87
Figure IV. 2. Image d'une électrode indicatrice à disque tournant.	88
Figure IV. 3. Représentation des courbes théoriques pour un régime de diffusion plane stationnaire	89
Figure IV. 4. Voltampérogramme cyclique de $\text{H}_2\text{L}_{\text{bz}}$, $\text{H}_2\text{L}_{\text{Cl}}$ et $\text{H}_2\text{L}_{\text{COOH}}$ (10^{-3}M) dans la DMF + LiClO_4 (10^{-1}M) sous atmosphère d'azote à une vitesse de balayage de 100 mV/s.....	90
Figure IV. 5. Comportement électrochimique de (a) ligand $\text{H}_2\text{L}_{\text{bz}}$ (b) complexe $\text{VO(IV)L}_{\text{bz}}$ et (c) ferrocène (10^{-3}M) dans DMF + LiClO_4 (10^{-1}M), sous azote à 100 mV/s.....	92
Figure IV. 6. Voltampérogrammes de $\text{VO(IV)L}_{\text{bz}}$ (10^{-1}M) dans DMF + LiClO_4 (10^{-1}M), sous azote à différentes vitesses de balayages : 300, 250, 200, 150, 100, 75, 50, 25 mV/s	92
Figure IV. 7. Evolution des potentiels $E_{1/2}$, E_{pc} et DE_{p} du complexe $\text{VO(IV)L}_{\text{bz}}$ en fonction des vitesses de balayages.....	93
Figure IV. 8. Voltampérogrammes cycliques de 10^{-3}M des complexes VOL_{Cl} et VOL_{COOH} dans DMF sous azote à 100 mV/s.....	93
Figure IV. 9. Voltampérogrammes de $\text{VO(IV)L}_{\text{Cl}}$ et $\text{VO(IV)L}_{\text{COOH}}$ (10^{-3}M) dans DMF + LiClO_4 (10^{-1}M), sous azote à 100 mV/s.....	94
Figure IV. 10. Potentiels de demi-vague des complexes VOL_{Cl} et VOL_{COOH}	94

Figure IV. 11. Evolution des potentiels ΔE_p , des complexes $VO(IV)L_{Cl}$ et $VO(IV)L_{COOH}$ en fonction des vitesses de balayages.....	95
Figure IV. 12. Evolution du courant I_{pc} en fonction de la vitesse de balayage des complexes $VO(IV)L_{Cl}$ et $VO(IV)L_{COOH}$	95
Figure IV. 13. Voltampérogrammes cycliques de $10^{-3}M$ des complexes $FeClL_{bz}$, $FeClL_{Cl}$ et $FeClL_{COOH}$ dans DMF sous atmosphère d'azote à 100 mV/s.....	97
Figure IV. 14. Voltampérogrammes des complexes $Fe(III)ClL_{bz}$, $Fe(III)ClL_{Cl}$ et $Fe(III)ClL_{COOH}$ ($10^{-3}M$) dans DMF	98
Figure IV. 15. Evolution des potentiels $E_{1/2}$ et ΔE_p , des complexes $VO(IV)L_{bz}$, $VO(IV)L_{Cl}$ et $VO(IV)L_{COOH}$ en fonction des vitesses de balayages.	98
Figure IV. 16. Evolution du courant I_{pc} en fonction de la vitesse de balayage des complexes de fer	99
Figure IV. 17. Voltammogrammes sur EDT de (A) $VO(IV)L_{bz}$, (B) $VO(IV)L_{Cl}$ et (C) $VO(IV)L_{COOH}$ ($10^{-3} M$) dans DMF/0,1 M $LiClO_4$, $v = 20$ mV/s ; CV (diam. 3 mm) à différentes vitesses de rotation.	101
Figure IV. 18. Voltampérogrammes linéaires de (A) $FeClL_{bz}$ (B) $FeClL_{Cl}$ et $FeClL_{COOH}$ ($10^{-3}M$) dans DMF/0.1 M $LiClO_4$ ($10^{-1}M$), sous N_2 et sous O_2	102
Figure IV. 19. Evolution de la densité de courant limite de (A) $FeClL_{bz}$, (B) $FeClL_{Cl}$ et (C) $FeClL_{COOH}$ en fonction de la vitesse de rotation ω de l'électrode de travail, sous N_2 et sous O_2	103

CHAPITRE V

Figure V. 1. Structure optimale (a) du ligand H_2L_{bz} et (b) du complexe VOL_{bz} . Les valeurs de la longueur de la liaison : — expérimentale, — théorique.....	107
Figure V. 2. Courbe de corrélation des longueurs de liaison expérimentales et théoriques des molécules (a) H_2L_{bz} et (b) VOL_{bz}	112
Figure V. 3. Courbe de corrélation des angles de valence expérimentaux et théoriques des molécules (a) H_2L_{bz} et (b) VOL_{bz}	112
Figure V. 4. Diagramme d'énergie d'orbitale moléculaire du ligand H_2L_{bz} (B3LYP / TZ2P).	114
Figure V. 5. Diagrammes orbitales moléculaires DFT de SOMO et SUMO de spin α et β du complexe VOL_{bz} (les énergies sont données en eV). B3LYP / TZ2P niveau de la théorie.	115

CHAPITRE VI

Figure VI. 1. Structures globales des complexes-catalyseurs dans les réactions d'oxydation du cyclohexène.....	122
Figure VI. 2. Oxydation du cyclohexène en présence d'O ₂ et de H ₂ O ₂ et du catalyseur VOL _{bz} . Conditions de reaction: cyclohexène (1 mmole) O ₂ , VOLbz (2 mg), DMF (5 ml), T= 80°C.....	125
Figure VI. 3. Oxydation du cyclohexène par O ₂ en présence des catalyseurs VOL _Z à différents temps de réaction.	125
Figure VI. 4. Oxydation du cyclohexène par les catalyseurs VO(VI)L _Z	126
Figure VI. 5. Dépendance E _{1/2} / % de conversion de la réaction d'oxydation du cyclohexène en présence des catalyseurs VOL _Z	127
Figure VI. 6. Oxydation catalytique du cyclohexène par O ₂ en présence de FeCIL _Z	130
Figure VI. 7. Oxydation du cyclohexène en présence de O ₂ et de H ₂ O ₂ et du catalyseur FeCIL _{bz} . Conditions de reaction: cyclohexène (1 mmole) O ₂ , VOLbz (2 mg), DMF (5 ml), T= 80°C.....	131
Figure VI. 8. Oxydation du cyclohexène par O ₂ en présence des catalyseurs FeCIL _Z à différents temps de réaction	131

LISTE DES TABLEAUX

Liste des tableaux

CHAPITRE I

Tableau I. 1. Epoxydation des olefines catalysee par un complexe de manganèse en présence de O ₂ comme oxydant à 60°C.	9
Tableau I. 2. Oxydation de différentes olefines catalysee par le complexe d'oxovanadium VOTPPCL ₈ en présence de H ₂ O ₂ dans l'acetonitrile/ eau.....	10
Tableau I. 3. Époxydation asymetrique de derivés du styrène catalyses par les systèmes (5), (6) et (7).12	
Tableau I. 4. Oxydation catalytique du cyclohexène par O ₂ en présence de [(TAML) Fe ^{III}] ⁻ dans l'acetonitrile saturée en oxygène.....	23
Tableau I. 5. Epoxydation du cyclohexène en présence des catalyseurs (1) et (2) [48].....	25
Tableau I. 6. Epoxydation de e-stilbène et de styrène catalysee par le composé (1) dans du CH ₃ CN ou du CH ₂ Cl ₂ avec différents oxydants.	26
Tableau I. 7. Effet du catalyseur sur l'oxydation du styrène.	34

CHAPITRE II

Tableau II. 1. Caractéristiques physico-chimiques des ligands base de schiff élaborés.	44
Tableau II. 2. Caractéristiques physico-chimiques des complexes métalliques préparés.....	45
Tableau II. 3. résultats de la microanalyse des complexes d'oxovanadium et de fer.	46
Tableau II. 4. Principales bandes de vibration en ir des ligands H ₂ L et des complexes ML.....	49
Tableau II. 5. Bandes d'absorption en UV-VIS des ligands H ₂ L et des complexes ML.	51
Tableau II. 6. Résultats des analyses thermogravimétriques ATG du complexe VOL _{BZ}	53
Tableau II. 7. Caractéristiques spectroscopiques des ligands bases de schiff et des complexes de zinc	61

CHAPITRE III

Tableau III. 1. Conditions d'enregistrement et résultats des affinements pour le ligand H ₂ L _{bz}	66
Tableau III. 2. Longueur des liaisons et angles du ligand H ₂ L _{bz}	69

Tableau III. 3. Liaisons hydrogène observees dans le ligand H_2L_{bz} .	70
Tableau III. 4. Liaisons hydrogène intermoléculaires observees dans le ligand H_2L_{bz}	72
Tableau III. 5. Comparaison des parametres cristallographiques entre les deux molécules.....	75
Tableau III. 6. Conditions d'enregistrement et résultats des affinements pour le complexe VOL_{bz} .	76
Tableau III. 7. Longueur des liaisons et angles du complexe VOL_{bz} .	78
Tableau III. 8. Liaisons hydrogène observees dans le complexe VOL_{bz} .	80

CHAPITRE IV

Tableau IV. 1. Caractéristiques électrochimiques des ligands base de schiff sous azote.	91
Tableau IV. 2. Donnees électrochimiques des complexes d'oxovanadium sous azote.	96
Tableau IV. 3. Potentiels d'oxydation et de réduction de l'entité ligand des complexes de fer.	97
Tableau IV. 4. Caractéristiques électrochimiques des complexes de fer sous azote.	100
Tableau IV. 5. Coefficients de diffusion D et épaisseurs des couches de diffusion δ des complexes d'oxovanadium sous azote.	101
Tableau IV. 6. Valeurs des coefficients de diffusion D et l'épaisseur de la couche de diffusion δ pour les complexes de fer sous azote et sous oxygène.	103

CHAPITRE V

Tableau V. 1. Distances théoriques (DFT/B3LYP) et expérimentales (DRX) de la molécule H_2L_{bz} .	108
Tableau V. 2. Angles de liaison (en degres) théoriques (DFT/B3LYP) et expérimentales (DRX) de la molécule H_2L_{bz} .	109
Tableau v. 3. Distances (Å) théoriques (DFT/B3LYP) et expérimentales (DRX) de la molécule VOL_{bz}	110
Tableau V. 4. Angles de liaison (en degres) théoriques (DFT/B3LYP) et expérimentales (DRX) de la molécule VOL_{bz} .	110
Tableau V. 5. Calcul des excitations les plus basses TD-DFT pour H_2L_{bz} et VOL_{bz} . B3LYP / TZ2P niveau de théorie.	116
Tableau V. 6. Energie des orbitales frontières (eV) pour le ligand et le complexe au niveau théorique B3LYP/TZ2P	116
Tableau V. 7. Description de la réactivité globale: potentiel chimique (μ , eV), dureté chimique (η , eV) et indice d'électrophilicite (ω).	117

CHAPITRE VI

Tableau VI. 1. Oxydation catalytique du cyclohexène par H_2O_2 et O_2 en présence de VO (IV) L_{bz} .	124
Tableau VI. 2. Effet du potentiel redox sur l'efficacité catalytique des catalyseurs VO(VI) L_Z	127
Tableau VI. 3. Oxydation catalytique du cyclohexène par H_2O_2 et O_2 en présence de FeCl L_{bz}	130
Tableau VI. 4. Effet du potentiel redox sur l'efficacité catalytique des différents catalyseurs FeCl L_Z	132

LISTE DES SCHEMAS

LISTE DES SCHEMAS

CHAPITRE I

Schéma I. 1. Ouverture d'époxydes donnant divers réactifs.	5
Schéma I. 2. Synthèse de ligands salen et de complexes correspondants	14
Schéma I. 3. Schéma réactionnel de la synthèse des complexes de zinc binaph [22].	15
Schéma I. 4. Structure générale des ligands et des complexes 1a-8a préparés par Duan [31].	19
Schéma I. 5. Réaction générale de synthèse du complexe d'oxovanadium [33].	20
Schéma I. 6. Cycle catalytique proposé pour l'époxydation des oléfines par les complexes de fer [49].	27
Schéma I. 7. Epoxydation catalytique du cyclohexène par l'oxygène moléculaire.	29
Schéma I. 8. Réaction globale de synthèse des complexes d'oxovanadium [52].	30

CHAPITRE VI

Schéma VI. 1. Réaction d'oxydation catalytique du cyclohexène par l'oxygène moléculaire.	121
Schéma VI. 2. Mécanisme proposé pour l'oxydation du cyclohexène par O ₂ en présence des catalyseurs à base d'oxovanadium.	128
Schéma VI. 3. Cycle catalytique proposé du mécanisme d'oxydation	132

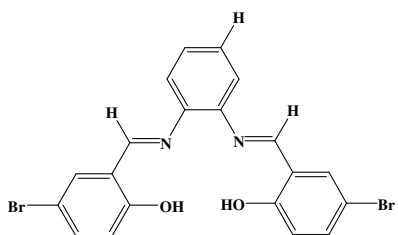
Listes d'abréviations

AN	Acétonitrile
Ar	Aromatique
ATG	Analyse thermogravimétrique
CCM	Chromatographie sur Couche Mince
COSY	Correlation Spectroscopy
CPG	Chromatographie en Phase Gazeuse
DEPT	Distorsionless Enhancement by Polarization Transfer
DMF	N,N-diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DRX	Diffraction des rayons X
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité
DTG	Analyse thermique différentielle
$E_{1/2}$	Potentiel de demi-vague
ΔE	Différence de Potentiels anodique et cathodique
E_{pa}	Potentiels de pic anodique
E_{pc}	Potentiels de pic cathodique
EA	Electrode auxiliaire
ER	Electrode de référence
ET	Electrode de travail
ECV	Electrode de carbone vitreux
f	Forces de l'oscillateur
HOMO	Plus haute orbitale moléculaire occupée
I_{pa}	Courant de pic anodique
I_{pc}	Courant de pic cathodique
L	Ligand donneur
$LiClO_4$	Hyperchlorate de lithium
LUMO	Orbitale moléculaire inoccupée la plus basse
m/z	Masse/Charge en spectrométrie de masse
MHz	Méga Hertz
MO	Orbitale moléculaire
ppm	Partie par million
RMN^1H	Résonance Magnétique Nucléaire du proton
$RMN^{13}C$	Résonance Magnétique Nucléaire du carbone
SM	Spectrométrie de masse
TMS	Tétraméthylsilane $(CH_3)_4Si$
TD-DFT	Théorie fonctionnelle de la densité en fonction du temps
UV-Vis	Ultraviolet-Visible
v	Vitesse de balayage
Λ	Conductivité molaire
λ	Longueur d'onde
ρ	Rendement molaire
η	Dureté chimique
μ	Potentiel chimique
ω	L'indice d'électrophilicité global
ZORA	Approche relativiste scalaire d'ordre zéro

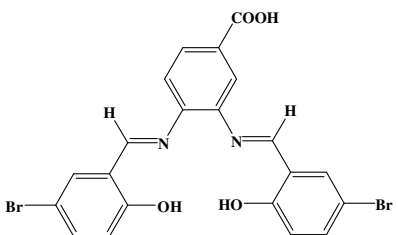
**NOMENCLATURE DES
LIGANDS ET DES COMPLEXES
MÉTALLIQUES**

NOMENCLATURE DES LIGANDS ET DES COMPLEXES METALLIQUES

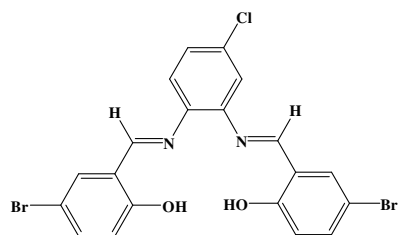
1. Ligands



H₂L_{bz}

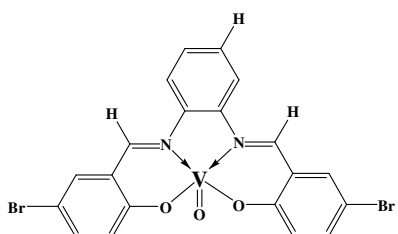


H₂L_{COOH}

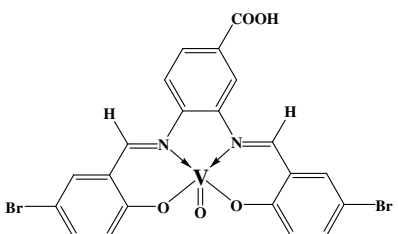


H₂L_{Cl}

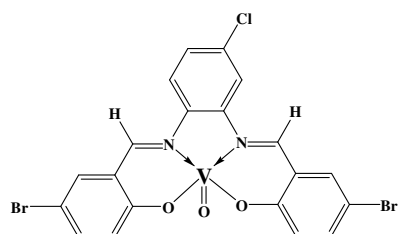
2. Complexes d'oxovanadium



VOL_{bz}

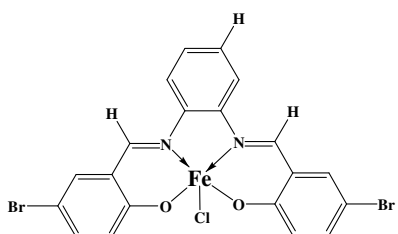


VOL_{COOH}

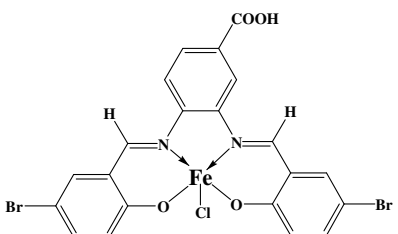


VOL_{Cl}

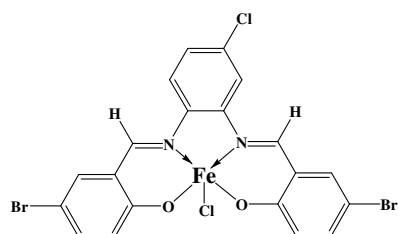
3. Complexes de fer



FeClL_{bz}

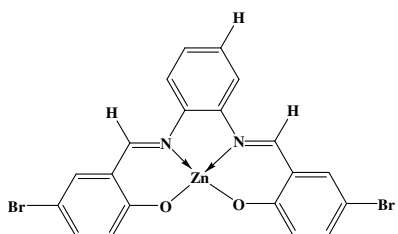


FeClL_{COOH}

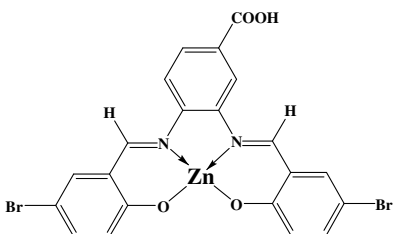


FeClL_{Cl}

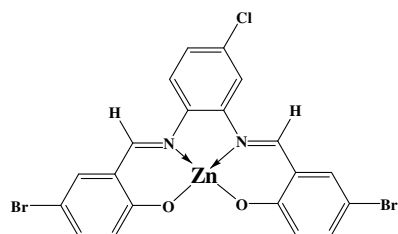
4. Complexes de zinc



ZnL_{bz}



ZnL_{COOH}



ZnL_{Cl}

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La nature s'est perfectionnée pour arriver à des solutions qui sont en parfaite harmonie avec le monde qui nous entoure. Les enzymes, des catalyseurs biologiques non polluants, très efficaces et économes en énergie et en matériaux, en sont la preuve vivante.

Environ un tiers des enzymes sont des métalloenzymes, c'est-à-dire qu'elles possèdent un ou plusieurs ions métalliques au sein de leur structure. L'association métal-protéine leur confère des propriétés uniques et essentielles à leur activité catalytique et au maintien de leur structure tridimensionnelle. la chimie biologique n'est pas seulement bio-organique mais aussi bio-inorganique [1].

De nombreuses enzymes ont été décrites dans la littérature telles les cytochromes **P450**. Cette dernière possède un radical stable coordonné à un ion fer (**II**) au sein de son site actif. Son activité est étroitement corrélée à la présence du cofacteur radicalaire et à la synergie métal-radical lors des cycles catalytiques.

Les seules caractérisations biochimiques et physico-chimiques des enzymes ne suffisent pas toujours à identifier finement leurs sites actifs et leurs modes de fonctionnement. C'est pourquoi depuis plusieurs décennies, les chimistes travaillent de concert avec les biologistes afin de comprendre les aspects structuraux, électroniques et mécanistiques des sites actifs de métalloprotéines. Cette approche visant à synthétiser et à caractériser de petits composés modèles qui miment uniquement les propriétés spécifiques de ces sites actifs porte le nom de **chimie biomimétique** [2-4].

Mais il y a une différence fondamentale entre « faire du biomimétisme » et copier la nature. Il s'agit de "*refaire ce que la vie a fait, mais à notre façon*", comme le dit Jean-Marie Lehn, Prix Nobel de chimie en 1987. Car le chimiste est aussi un créateur ; il n'est pas limité à élaborer des complexes modèles qui miment au mieux les propriétés structurales et physico-chimiques du site actif des métalloenzymes, il peut également s'en inspirer pour créer des objets possédant de nouvelles propriétés structurales ou encore fonctionnelles qui n'ont pour limite que son imagination : c'est l'approche **bio-inspirée** [5]. Ces études peuvent apporter des bénéfices considérables à la chimie, puisqu'en s'inspirant de métalloenzymes, de nouveaux catalyseurs, possédant une utilisation plus pratique : meilleure stabilité à long terme, plus large éventail d'application..., ainsi de nouvelles méthodes de synthèse peuvent par exemple être développées.

Depuis plusieurs années, de nombreux complexes de fer et de manganèse-modèles cytochromes **P-450** étaient synthétisés et étudiés. Elles sont notamment portées sur la synthèse de catalyseurs d'oxydation à ligands non-hémiques ayant une grande stabilité et permettant d'améliorer les performances et l'efficacité catalytique d'une variété de réactions organiques [6, 7].

En ce sens, les composés organiques de synthèse comme les porphyrines, les phthalocyanines ainsi que les bases de Schiff ont été très utilisés dans le développement de la chimie de coordination afin de mimer les caractéristiques structurales et spectroscopiques ainsi que la réactivité d'un nombre important de métalloenzymes [8,9].

Les complexes base de Schiff se sont avérés être raisonnablement d'excellents catalyseurs dans l'oxydation de substrats organique saturés. Dans la catalyse asymétrique notamment, des complexes chiraux, comme le manganèse et le fer base de Schiff ont émergé comme catalyseurs prometteurs [10,11].

L'utilisation récente des complexes base de Schiff comme matériaux catalytiquement actifs, dans le développement des électrodes modifiées pour des applications dans les domaines des capteurs et des biocapteurs ont également fait l'objet de recherche très avancée [12,13].

Les travaux de cette thèse ont pour objectif l'élaboration de nouveaux catalyseurs modèles de cytochrome, ainsi que leur caractérisation, à partir des ligands bases de Schiff tétradentates **N2O2** symétriques et non symétriques, l'étude de leur comportement électrochimique et leur réactivité en catalyse d'époxydation du cyclohexène. Le présent manuscrit s'articule autour des points suivants :

- Une partie bibliographique qui fait référence aux recherches récentes sur quelques systèmes naturels et modèles mononucléaires aux métaux fer, oxovanadium et zinc.
- La conception de nouveaux catalyseurs de fer d'oxovanadium obtenus avec trois ligands de type **N2O2(NNOO)** tétradentates symétriques et non symétriques et leurs caractérisations par différentes techniques spectrales.
- Une étude détaillée de la structure cristallographique, par **DRX**, des structures monocristallines de ligand et de complexe d'oxovanadium.
- Le comportement électrochimique par voltamétrie cyclique et linéaire des ligands et des complexes métalliques sur une électrode de carbone vitreux et à disque tournante.

- Une partie théorique qui regroupe les résultats obtenus par calcul théorique. En l'occurrence les propriétés structurales et spectroscopiques. Ces résultats nous servent à dresser une comparaison avec ceux obtenus expérimentalement.

Enfin, une application à l'oxydation catalytique du cyclohexène en phase homogène par voie chimique en présence des complexes synthétisés comme catalyseurs sont présentés dans une dernière partie.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Cours « la chimie du vivant : enzymes et métalloenzymes, des bio-catalyseurs fascinants » de Fontecave, M. Collège de France, **2008-2009**.
- [2] M.C.A.F. Gotardo, L.A.B. DE Moraes, M. D. Assis, *J. Agric. Food Chem.*, **54** (2006) 10011-10018
- [3] I.A. Barbosa, P.C.S. Filho, D. L. Silva, F.B. Zanardi, L.D. Zanatta, A.J.A. Oliveira, O.A. Serra, Y. Iamamoto, *J. Colloid Interface Sci.*, **469** (2016) 296–309.
- [4] K.W. Kwong, T.Chen, W.Luo, H.Jeddi, R. Zhang, *Inorg. Chim. Acta*, **430** (2015) 176–183.
- [5] M. Fontecave, C. Duboc, *C. R. Chimie*, **10** (2007) 677.
- [6] J. Choi, D. Higgins, G. Jiang, R. Hsu, J. Qiao, Z. Chen, *Electrochim. Acta*, **162** (2015) 224–229.
- [7] X. Wang, S. Wu, Z. Li, X. Yang, H. Su, J. Hu, Q. Huo, J. Guan, Q. Kan, *Microporous Mesoporous Mater.*, **221** (2016) 58-66.
- [8] S.C. Gisele, M.H.N. Olsen, D. Valderes, F. Christiane, L. C. Filho, O.A.C. Antunes, *Catal. Commun.*, **8** (2007) 69–72.
- [9] J. Obirai, T. Nyokong, *Electrochim. Acta*, **50** (2005) 5427–5434
- [10] F. Miomandre, P. Audebert, M. Maumy, L. Uhl, *J. Electroanal. Chem.*, **516**(2001) 66–72
- [11] W. Adam, H.U. Humpf, K.J. Roschmann, C.R. Saha-Moller, *J. Org. Chem.* **66** (2001) 5796–5800
- [12] C.M. Sharaby, *Spectrochim. Acta A*, **66** (2007) 1271–1278
- [13] M. Köse, S. Purtaş, S. A. Güngör, C. Gökhan, E. Akgün, V. McKee, *Spectrochim. Acta Part A*, **136** (2015) 1388–1394.

CHAPITRE I.
APPROCHE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES
COMPLEXES DE MÉTAUX
DE TRANSITION TETRADENTATES

I. APPROCHE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES COMPLEXES DE METAUX DE TRANSITION TETRADENTATES

I.1. INTRODUCTION

Les réactions d'oxydations font partie des enjeux de la chimie du 21^{ème} siècle [1,2]. Parmi ces réactions, celle de l'époxydation est l'une des plus importantes en chimie organique. En effet, la polarité et les contraintes de cycles font des époxydes des intermédiaires très exploités en synthèse organique.

La réactivité des époxydes est telle qu'une multitude de réactions ont été développées (Schéma I-1) et sont dorénavant devenus incontournables en synthèse organique [3,4]. Ils restent assurément qu'ils peuvent réagir avec une hétérogénéité de réactifs comme des électrophiles, des nucléophiles, des acides, des bases, des agents réducteurs ou oxydants (Schéma I-1) [5].

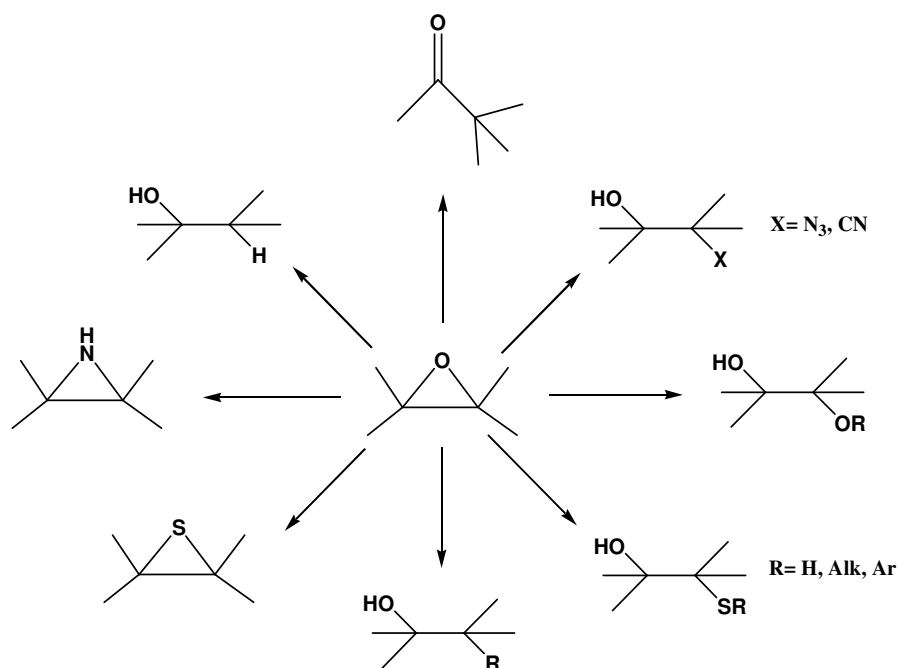


Schéma I. 1. Ouverture d'époxydes donnant divers réactifs.

Dans ce chapitre, nous présenterons une approche bibliographique sur les complexes de métaux de transitions de fer, de zinc et d'oxovanadium et de leurs applications en catalyse d'oxydation des oléfines. Avant d'aborder les bases de Schiff, un aperçu bibliographique sur les systèmes naturels en catalyse d'oxydation sera brièvement décrit.

I.2. MÉTALLOENZYMES NATURELLES

Certains systèmes biologiques à base de métalloenzymes tels que les mono- et dioxygénases, réalisent la catalyse sélective des substrats organiques en utilisant le dioxygène de l'air, dans des conditions physiologiques. Les métalloenzymes hémiques comme les cytochromes **P450** ou non hémiques comme la méthane monooxygénase **MMO** en sont des exemples particulièrement efficaces. Ces deux enzymes transfèrent un seul des deux atomes d'oxygène **O₂** vers le substrat oxydé.

Un bref sur l'enzyme hémique la plus étudiée, le cytochrome **P450** et la structure du site actif de cet enzyme seront présentées.

I.2.1. Cytochromes P450 : Enzymes à fer hémiques

Les cytochromes **P450** sont des hémoprotéines, protéines fixée à une molécule d'hème, ils sont présents dans toutes les formes de vie (plantes, bactéries et mammifères), dont la principale fonction est de catalyser l'oxydation d'un grand nombre de composés organiques. Ces enzymes présentent dans divers tissus et interviennent dans le métabolisme de substances endogènes et exogènes, notamment de nombreux médicaments. Le but des réactions de métabolisme est de rendre les composés exogènes plus hydrosolubles pour favoriser leur élimination de l'organisme [6].

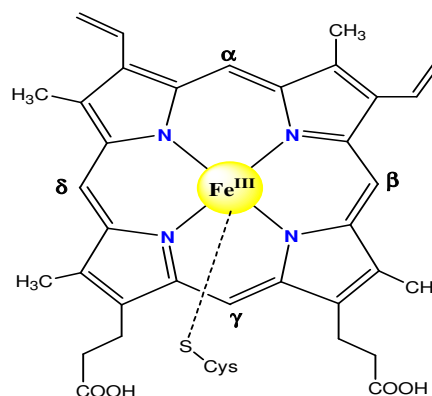
Les enzymes **P450** sont donc capables d'oxyder plusieurs types de liaisons carbone-hydrogène (**C—H**) et carbone-halogène (**C—X**).

I.2.2. Structure du site actif

Le site actif contient un centre mononucléaire de fer(**III**) coordiné à quatre atomes d'azote d'une protoporphyrine **IX** et attaché à la chaîne polypeptidique par un ligand cystéinate axial [7], figure I.1.

La sixième position de coordination du fer est vacante ou occupée par une molécule d'eau et permet la fixation du dioxygène. Les électrons nécessaires à l'activation de **O₂** sont transférés à partir du cofacteur **NADPH** vers le site actif de l'enzyme. Ces systèmes moléculaires biologiques ont toujours été une source d'inspiration pour la recherche.

Figure I. 1. Représentation de la structure protoporphyrine IX de fer liée à un résidu cystéine, caractéristique du site actif des **P450**.



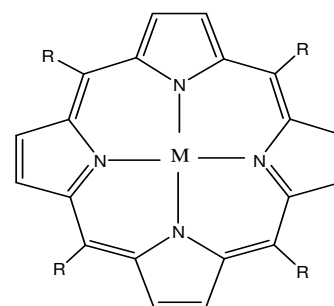
I.3. COMPLEXES BIOINSPIRÉS

Etant donnée la capacité à effectuer des réactions difficiles, dans des conditions douces de température ambiante et de pression atmosphérique, l'intérêt des catalyseurs naturels est devenu croissant depuis leur identification. Des systèmes synthétiques analogues impliquant différents métaux de transitions tels que le fer, le cuivre ou encore le manganèse, imitant le site actif enzymatique, ont été synthétisés, identifiés et utilisés comme catalyseurs d'oxydation des substrats organiques, ces systèmes sont classés en plusieurs catégories, nous pouvons citer :

- Complexes **métallo-porphyrines**
- Complexes **métallo-phthalocyanines**
- Complexes **métallo-salen**

I.3.1. Complexes métallo-porphyrine

Les porphyrines sont des molécules cycliques aromatiques composées de quatre cycles pyrroliques reliés entre eux par des groupements méthine. Ce sont des ligands susceptibles de coordonner une grande variété de métaux de transitions tels que le **Fe**, **Cu**, **Mn**, **Zn**, **Ni**, **Co**..., Figure I.2, et dont l'activité en catalyse d'oxydation est largement étudiée dans différentes réactions d'époxydation [8], d'hydroxylation [9] et d'oxydation C—H [10].

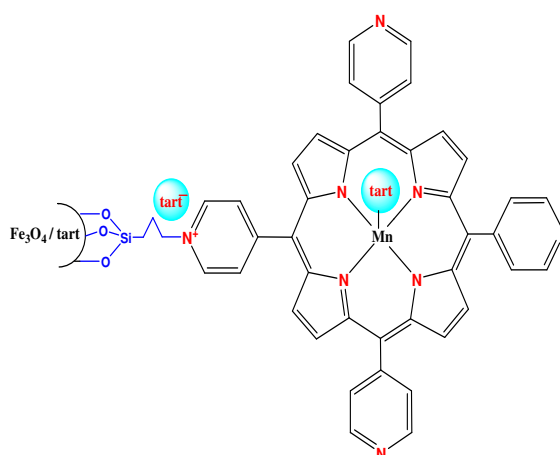
Figure I. 2. Représentation d'une métallo- porphyrine.

L'avantage de l'utilisation de métallo-porphyrines vient de leur importante activité, et de leur stabilité dans des conditions oxydantes. Ces deux aspects peuvent être modulés en fonction du métal employé, de la fonctionnalisation des groupements situés en positions méso et/ou en positions β -pyrroliques et de l'utilisation d'un ligand axial.

Des métallo-porphyrines de fer de manganèse et d'oxovanadium sont testées comme catalyseurs d'oxydation des oléfines avec une grande variété d'oxydants comme le **TBHP**, **O₂**, **H₂O₂**, **NaClO**, **PhIO**... Dans ce contexte, quelques exemples récents sont donnés ci-après.

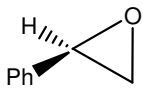
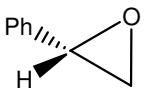
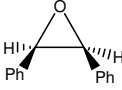
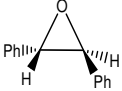
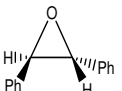
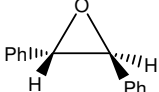
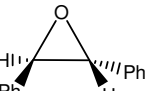
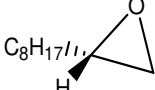
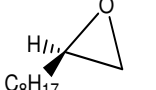
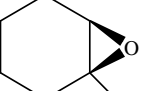
I.3.1.1. Epoxydation catalysée par des porphyrines de manganèse (III)

En **2017**, Kayhaneh et coll. [11], ont publié leurs travaux sur l'époxydation énantiosélective des alcènes avec l'oxygène moléculaire catalysé par une nouvelle porphyrine de manganèse supporté sur la silice mésoporeuse, figure **I.3**.

Figure I. 3. Structure générale du complexe de manganèse supporté sur la silice mésoporeuse [11].

L'utilisation de O₂ a permis au complexe de manganèse de produire un excès énantiomériques allant de **33%** à **97%** pour l'époxydation de différentes oléfines. Le meilleur excès énantiomérique a été obtenu dans le cas d'alcènes à chaîne aliphatique (**97%** pour le **1**-decène à **60°C**). Le tableau **I.1** suivant résume les résultats obtenus de cette étude.

Tableau I. 1. Epoxydation des oléfines catalysée par un complexe de manganèse en présence de O_2 comme oxydant à $60^\circ C$.

Substrat	Conv. (%)	Prod./ (Rdt. %)		Sélect. en époxyde (%)	ee(%) (Config.) ^a
Styrène	100			67	89 (S)
		(R) époxyde (4) $C_6H_5CH_2CHO$ (2)	(S) époxyde (63) + C_6H_5CHO (31)		
Cis-stilbène	100		(27)	100	70 (R,R)
			(S,S)- trans époxyde (11)		
			(R,R)-trans époxyde (62)		
Trans-stilbène	100		(S,S)-trans époxyde (15)	100	70 (R,R)
			(R,R)-trans époxyde (85)		
1-decène	48			100	97 (S)
		(S) époxyde (47)	(R) époxyde (1)		
1-phenyl-1-cyclohexène	18			100	33 (S)
		(R,R) époxyde (6)	(S,S) époxyde (12)		

^a excès énantiomérique.

I.3.1.2. Epoxydation catalysée par des porphyrines d'oxovanadium (IV)

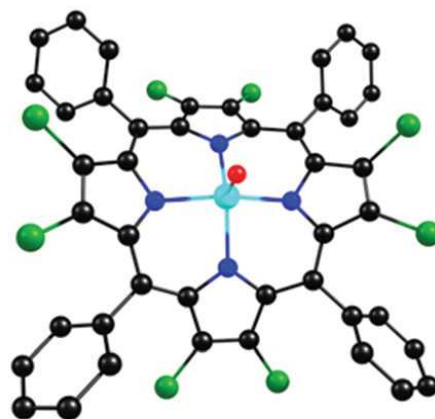
En 2015, Kumar et coll. [12] ont synthétisé et caractérisé une porphyrine d'oxovanadium, figure I.4. Une quantité du complexe porphyrinique est associée au peroxyde d'hydrogène H_2O_2 (30%) pour catalyser la réaction d'oxydation des différentes oléfines linéaires et cycliques en présence d'un additif $NaHCO_3$, utilisé pour améliorer le

potentiel catalytique du système à **60°C** dans un mélange d'eau et d'acétonitrile. A partir des résultats préliminaires, l'efficacité catalytique est influencée par plusieurs paramètres à savoir :

- le rapport substrat/catalyseur,
- la température
- la nature de l'oxydant.

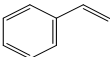
L'effet des paramètres cités a été très abordé par Kumar et coll. [12].

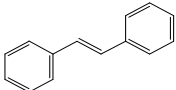
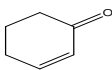
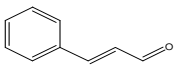
Figure I. 4. Structure optimale du complexe $VOTPPCl_8$ [12].



Les résultats de l'étude, tableau **I.2**, montrent que les taux de conversion sont élevés et varient entre **68** et **100%**, dont les sélectivités atteignent les **100 %** vers les époxydes désirés.

Tableau I. 2. Oxydation de différentes oléfines catalysée par le complexe d'oxovanadium $VOTPPCl_8$ en présence de H_2O_2 dans l'acétonitrile/ eau.

Substrat (5mmol)	Conv. (%)	Sélect. (%)	TOF (h^{-1})
	100	99	9560
	92	98	8884
	98	100	9463
	85	100	8208
	100	99	9560

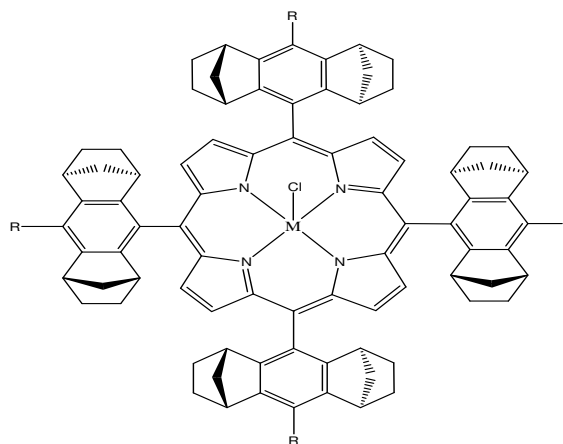
	91	100	8787
	73	98	7049
	68	99	6566

I.3.1.3. Époxydation catalysée par des porphyrines de fer (III)

Nous présentons le travail décrit en **2014** par Amiri et coll [13] qui consiste en la synthèse des catalyseurs de **Fe(III)** porphyrines, figure **I.5**, et leurs comportements catalytiques dans l'oxydation des dérivés du styrène.

Figure I. 5. Structures de **Fe(III)** porphyrines.

- R= H (FeCl Halt) (**5**)
 R= p-NO₂ (FeCl Halt p NO₂) (**6**)
 R= p-NMe₂ (FeCl Halt p-NMe₂) (**7**)



Les résultats de cette catalyse indiquent que l'oxydation asymétrique avec le complexe (**5**) est raisonnable (**39%**), la viabilité du processus est limitée en raison d'une faible conversion. deux heures de réaction étaient nécessaires pour obtenir une conversion de **30%**. Quant au le catalyseur (**7**) portant des groupes donneurs d'électrons **NMe₂**, les réactions d'époxydation étaient également lentes avec une énantiosélectivité légèrement élevée, **53%**.

En revanche, l'époxydation avec le dérivé **nitro** (**6**) était rapide et une conversion **62%** a été obtenue au bout de **2 h**. Les résultats sont résumés au tableau **I.3**.

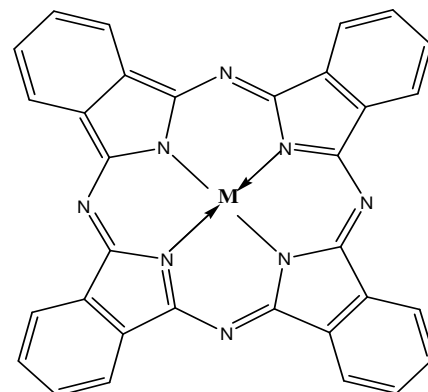
Les auteurs montrent que les conversions en époxyde, comprises entre **3%** et **80%**, ont été obtenues avec un excès énantiomérique atteignent **60%** pour le **3-méthylstyrène** et pour le **1,2-dihydronaphtalène**.

Tableau I. 3. Époxydation asymétrique de dérivés du styrène catalysés par les systèmes (5), (6) et (7).

Substrat	Cat.	Conv. (%)	Ee (%) Conf.
Styrène	5	30	39 (S)
Styrène	6	62	52 (S)
Styrène	7	34	53 (S)
4-Méthylstyrène	5	75	10 (S)
4-Méthylstyrène	6	80	8 (S)
4-Méthylstyrène	7	79	18(S)
4-Chlorostyrène	5	46	28 (S)
4-Chlorostyrène	6	18	41 (S)
4-Chlorostyrène	7	19	45(S)
2-Méthylstyrène	6	42	39 (S)
3-Méthylstyrène	6	55	60 (S)
3-Trifluorométhylstyrène	6	10	56 (S)
4-Trifluorométhylstyrène	6	3	39 (S)
1,2-Dihydronaphthalène	6	65	60 (1S, 2R)

I.3.2. Complexes métallo-phtalocyanines

Les phtalocyanines sont des structures très proches à celles des porphyrines. Elles sont constituées de quatre unités isoindoles liées par des atomes d'azote, elles ont une géométrie planes, tétradentates, totalement conjuguées et complexent les métaux de transition sous forme dianionique. La figure I.6 illustre la structure d'une phtalocyanine.

**Figure I. 6.** Représentation d'une métallo-phtalocyanine.

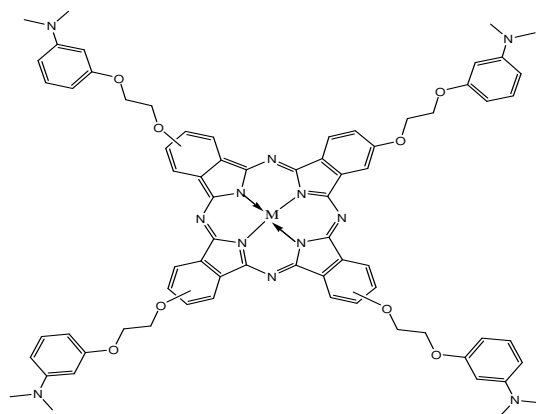
Ces structures jouent un rôle très important en chimie des matériaux, en raison des propriétés électrochimiques excellentes des métallo-phtalocyanines ceci leur confère de multiples applications en électrocatalyse. Ils présentent des activités catalytiques redox très élevées dans différentes réactions d'oxydation [14, 15]. Les complexes de métaux de transition-phtalocyanine sont attrayants grâce à leur préparation facile et leur potentiel à catalyser des réactions d'oxydation.

I.3.2.1. Epoxydation catalysée par des phtalocyanines de fer (III)

En 2013 Bıyıklıoğlu et coll. [16] ont suivi la réaction d'oxydation du cyclohexène à partir d'un nouveau complexe macromoléculaire de fer de phtalocyanine, figure I.7.

Figure I. 7. Structure des Métallo-phtalocyanines de fer(II) élaborées par Bıyıklıoğlu et coll.[16].

$M = Fe : Fe(II)Pc$



Le complexe cité sert de catalyseur pour l'oxydation du cyclohexène en utilisant différents types d'oxydants tels que le tert-butylhydroperoxyde (TBHP), l'acide chloroperoxybenzoïque (m-CPBA), l'oxygène moléculaire (O_2) et le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2).

Les auteurs ont constaté que le complexe **Fe(II)Pc** oxyde sélectivement le cyclohexène pour donner du 2-cyclohexène-1-ol comme produit principal, de rendement **96%** et le 2-cyclohexène-1-one et l'oxyde de cyclohexène comme sous-produits. Ainsi, le **TBHP** s'est révélé être le meilleur oxydant à cette réaction dans le **DMF**. De grandes sélectivités et conversions ont été observées dans les produits.

En conclusion de cette partie des complexes hémiques, les conditions réactionnelles douces, les rendements élevés en produits, temps de réaction court, les réactifs peu coûteux rendent ces systèmes catalytiques utiles.

Parallèlement à la chimie des porphyrines et phtalocyanines, les complexes métalliques issus des ligands salen ont été utilisés pour catalyser plusieurs types de réactions y compris l'époxydation des oléfines.

I.3.3. Complexes métallo-salens

Ces dernières années, beaucoup de travaux sont focalisés sur la croissance de catalyseurs fonctionnant avec une grande économie d'atome, une performance, une stéréo- et une chimio-sélectivité importante.

Dans ce contexte, plusieurs complexes de métaux de transition, tels que les complexes de base de Schiff et particulièrement les tétradentates (les salens) ont été synthétisés et étudiés, schéma **I.2**. Ces études sont notamment portées sur la synthèse de catalyseurs biomimétiques très performants à ligands ayant une stabilité accrue.

Le mot « salen » est un acronyme largement utilisé pour désigner une famille de composés bis-imine ayant une structure dérivée de la N'N'-bis-(salicyaldéhyde) éthylènediimine. Le premier complexe métallo-salen a été rapporté par Pfeiffer et coll. en **1933** [17].

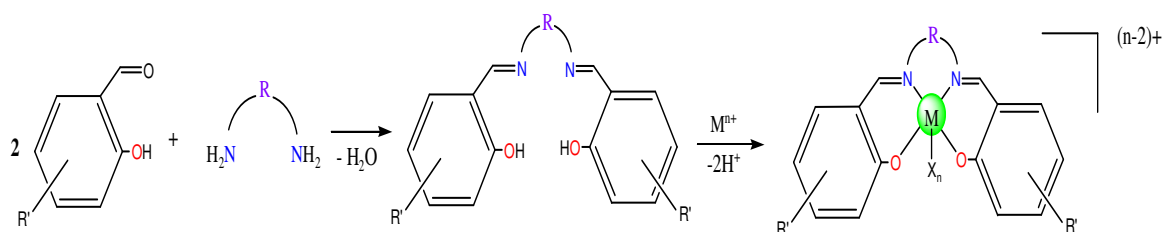


Schéma I. 2. Synthèse de ligands salen et de complexes correspondants à différents radicaux **R** et métaux **M**.

Le ligand salen et ses analogues sont des composés versatiles et très abondamment décrits du fait de leur production aisée et de leur chimie de coordination compatible avec une hétérogénéité d'ions métalliques.

Le fait d'être capable de moduler facilement des paramètres, tels que l'encombrement stérique ou les caractéristiques électroniques du ligand, participe au succès de cette famille de ligand. La formation de l'imine se réalise facilement par condensation de deux équivalents de précurseurs salicyaldéhydes avec un précurseur diamine, schéma **I.2**. D'habitude, cet assemblage se laisse naturellement mais il est également capable d'être favorisé par effet gabarit avec l'ajout d'un métal. Cette réaction est, la plupart du temps, élaborée dans un solvant protique polaire comme l'éthanol ou le méthanol, et globalement le produit souhaité est simplement isolé par précipitation.

Des complexes salen ont été décrits pour la plupart des métaux de transition, actinides et lanthanides [18–20]. Selon le métal choisi, la sphère de coordination peut être **N2O2**

tétradentate, **N2O2X** pentadentate ou **N2O2X2** hexadentate ; les géométries correspondantes étant plan carré, tétraèdre, pyramide à base carré ou octaèdre. Ces géométries se rencontrent principalement pour les métaux **d**.

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

I.3.3.1. Complexes de zinc

Plusieurs groupes de recherche ont focalisé leur travaux sur cette famille de complexes symétriques et/ ou non symétriques en raison de leur utilisation dans différents domaines, notamment en optique et en photoluminescence [21]. En 2018, Arshak et coll. [22] ont procédé à la synthèse d'un ligand tétradentate symétrique à partir de la condensation de l'acide 2,2'-diamino-[1,1'-binaphthalène] 6,6'-dicarboxylique (**binaph**) avec le salicylaldehyde. Les réactions de la synthèse ont été réalisées selon le schéma I.3.

Les résultats montrent que le métal **Zn(II)** est tétra-coordonné au ligand par l'intermédiaire des fonctions imines et hydroxyles, de type **N2O2**.

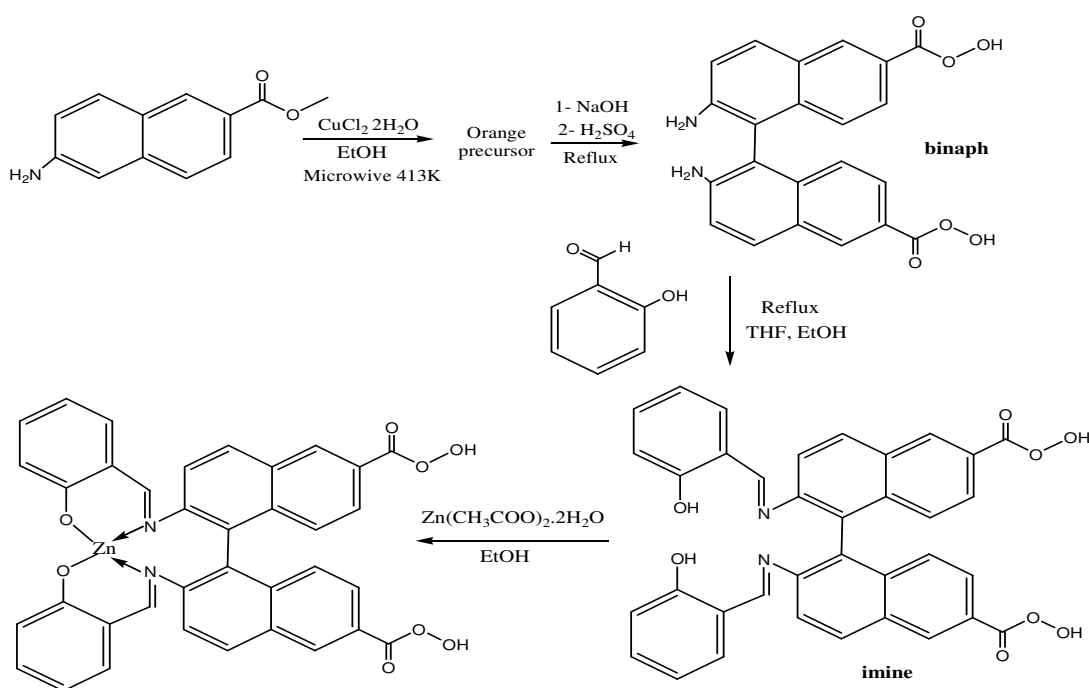


Schéma I. 3. Schéma réactionnel de la synthèse des complexes de zinc binaph [22].

Les complexes de zinc-base de Schiff de type salen ont suscité un intérêt particulier dans le domaine des matériaux fonctionnels, ils se sont révélés être des matériaux fluorescents prometteurs [23-24]. Ces composés ont montré également un intérêt considérable en biologie en jouant un rôle clé dans de nombreuses applications comme agents antibactériens, antiviraux et antifongiques [25-26].

Dans ce contexte, l'équipe de Majumder [27] ont publié, récemment, leurs travaux concernant la synthèse d'une nouvelle série de complexes binucléaires de zinc salen, en raison de leur utilisation comme agents photoluminescents et comme antimicrobiens.

Dans la procédure de synthèse, les auteurs ont fait réagir un ligand base de Schiff salen avec l'acétate de zinc en présence d'un co-ligand tel que **KSCN**, **NaN₃** et **NaCl**. Les structures cristallines des complexes préparés, ont été établies par **DRX**, figure I.8. L'analyse structurale des complexes **1-3** par **DRX** sur monocristaux montre qu'ils possèdent une géométrie octaédrique.

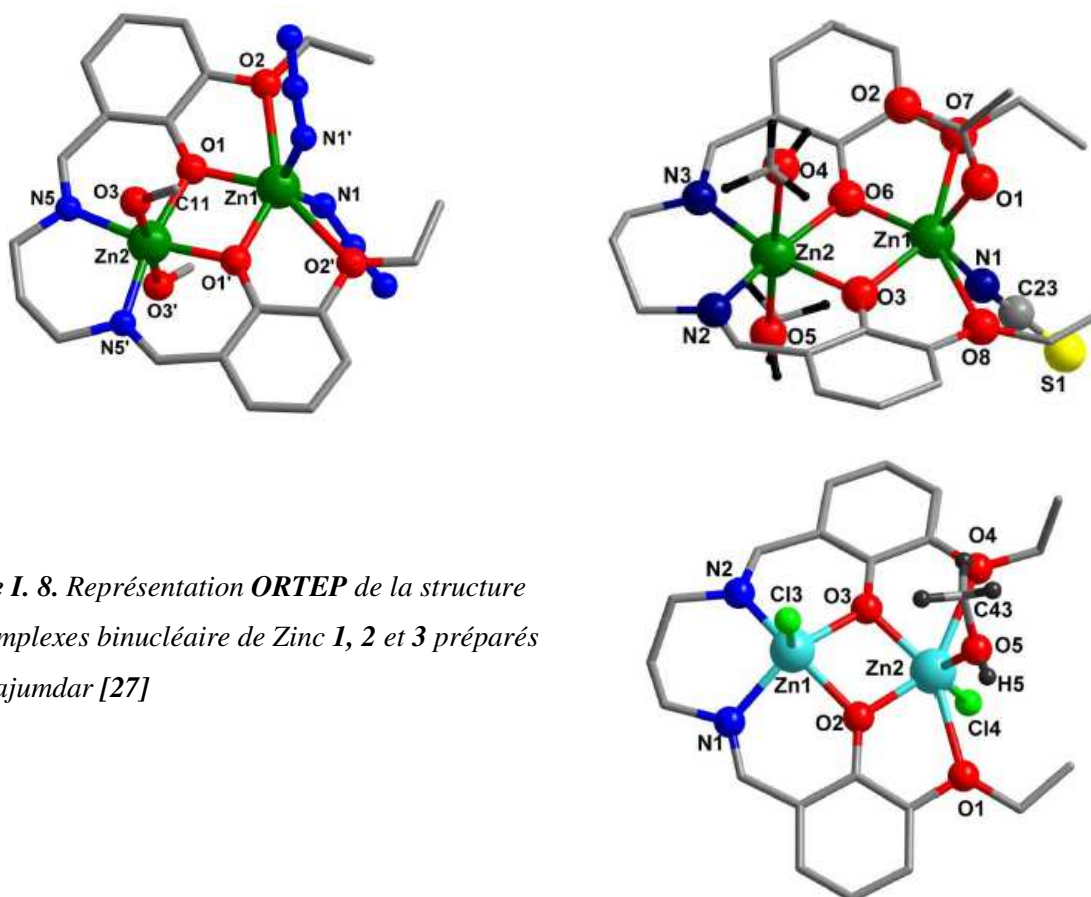


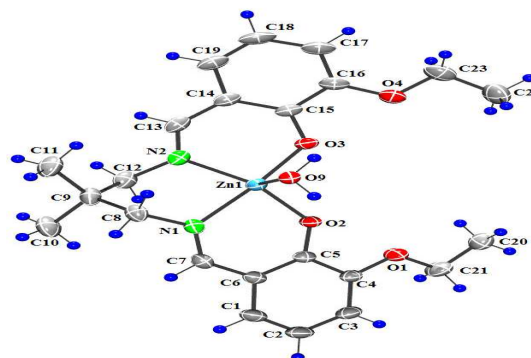
Figure I. 8. Représentation **ORTEP** de la structure des complexes binucléaire de Zinc **1, 2** et **3** préparés par Majumdar [27]

Les complexes sont ensuite étudiés pour leurs activités contre les microorganismes. Ils montrent des activités biologiques intéressantes et prometteuses contre certaines souches de

bactéries **Gram+**, comme *Staphylococcus haemolyticus*, *Enterococcus gallinarum*, et **Gram-**, comme *Proteus vulgaris* et *Salmonella enterica sertyphi*.

En **2016**, Sreejith et coll, [28] ont fait la synthèse d'un autre nouveau complexe base de Schiff symétrique à base de zinc. La diffraction **RX** a révélé une structure mononucléaire où le ligand salen est coordonné avec le métal **Zn (II)** via les atomes **N₂O₂**. La figure **I.9** suivante illustre la structure du monocristal étudiée par **DRX**.

Figure I. 9. Représentation **ORTEP** de la structure moléculaire du complexe **ZnL(H₂O)**. Les ellipsoïdes thermiques sont dessinés à une probabilité de **30%**.



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

I.3.3.2. Complexe de Fer

En **2018**, Chatterjee et coll. [29] ont synthétisés deux complexes de fer(**III**), issus d'un ligand base de Schiff tétradentate, représentés en figure **I.10**.

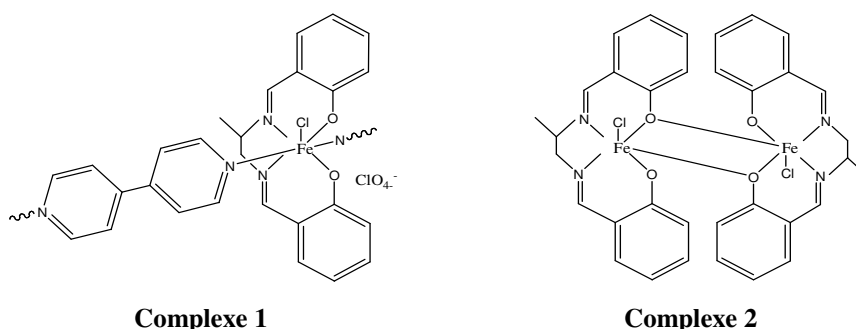
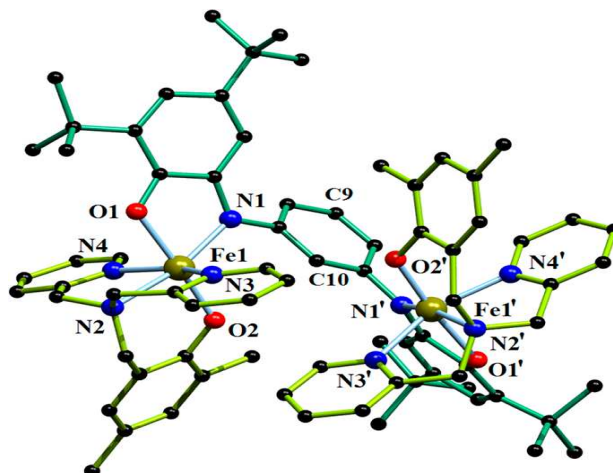


Figure I. 10. Structures générales de complexes de fer préparés par Chatterjee [29].

En **2018** D. Mondal et coll [30] ont effectué également un travail intéressant avec un nouveau complexe de fer (**III**) synthétisé à partir du ligand

N- (3,5-Dimethyl-2-hydroxybenzyl) -N, N- b i s (2 -pyridylméthyl) amine. La structure globale de ce complexe est donnée dans la figure I.11 ci-après.

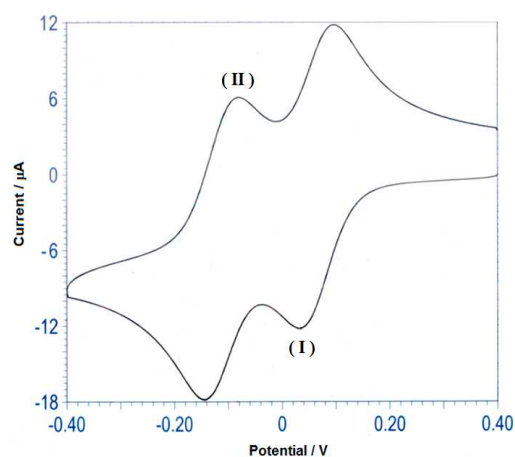
Figure I. 11. Représentation ORTEP de la structure de la structure moléculaire du complexe de fer préparé par [30].



Le comportement électrochimique de ce complexe a été étudié par voltamétrie cyclique dans une solution d'acétonitrile contenant **0,1 M** de tétrabutylammonium perchlorate (TBAP) comme électrolyte support.

Ce complexe présente deux processus redox réversibles, figure I.12, à $E^I_{1/2} = 0,06 \text{ V}$ avec $\Delta E_p = 59 \text{ mV}$ (processus I) et à $E^{II}_{1/2} = -0,11 \text{ V}$ avec $\Delta E_p = 59 \text{ mV}$ (processus II). Le voltamogramme du complexe est représenté par la figure I.12 suivante:

Figure I. 12. Voltamogramme cyclique du complexe dans l'acétonitrile contenant **0,1 M TBAP**.



En **2017** Duan et coll [31] ont synthétisé une série de complexes de fer (III) et caractérisé par cristallographie sur monocristal, schéma I.4. Ces derniers pouvant servir de catalyseurs hautement efficaces pour le lactide et polymérisation de l' ϵ -caprolactone en présence d'oxyde propylène (PO).

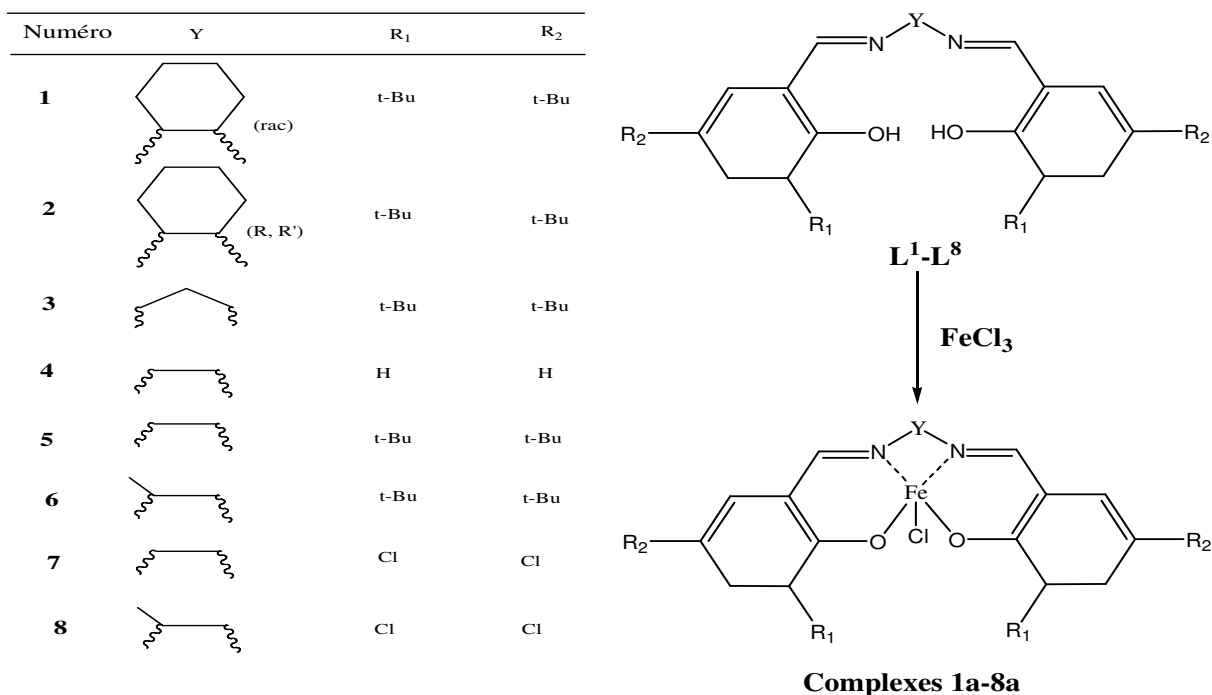


Schéma I. 4. Structure générale des ligands et des complexes 1a-8a préparés par Duan [31].

1.3.3.3. Complexe d'oxovanadium

En 2018 Balakrishnan et coll [32] ont préparé deux ligands de type N2O2 base de Schiff, le (2,2'-{cyclohexane-1,2-diylbis[nitrilo(E)methylylidene]}bis[5-(prop-2-yn-1-yloxy)phenol]) (L^1) et le (2,2'-{benzene-1,2-diylbis[nitrilo(E)methylylidene]}bis[5-(prop-2-yn-1-yloxy)phenol]) (L^2), figure I.13.

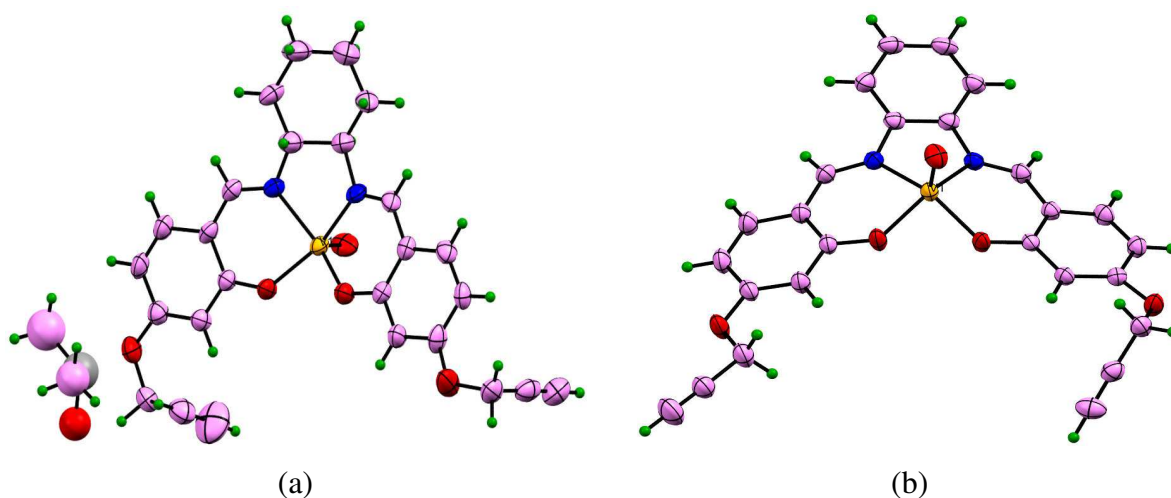


Figure I. 13. Représentation ORTEP (ellipsoïdes à 50% de probabilité) des complexes d'oxovanadium, (a) VOL¹ et (b) VOL² [32].

Ces ligands sont à l'origine de la synthèse de deux complexes d'oxovanadium (V), le **VOL¹** (a) et **VOL²** (b). La caractérisation structurale par **DRX** des deux complexes représente une géométrie pyramidale à base carrée déformée.

Les propriétés redox des complexes **VOL¹** et **VOL²** ont été établies par voltamétrie cyclique dans une solution d'acétonitrile. Ces complexes présentent des vagues réversibles à $E_{1/2}=0.5$ V, attribuées à l'oxydation du **VO(IV)** en **VO(V)** pour les deux complexes **VOL¹** et **VOL²**.

L'analyse **DFT** a été réalisée pour mieux comprendre la nature des espèces actives formées au cours du processus de catalyse. Les calculs ont été effectués sur **VOL¹** et **VOL²** au Niveau **B3LYP / 6-311G (d, p)** à l'aide du logiciel **Gaussian 03**. Les études **DFT** montrent la formation d'un radical centré sur le ligand dans les complexes métalliques avec une réduction significatif de la longueur de la liaison imine.

En **2013** Erçag et coll. [33] ont synthétisé et caractérisé un ligand préparé suivant la réaction générale illustrée par le schéma **I.5** ci-après. Le rendement du ligand désiré est de **85 %**. Les auteurs ont fait réagir des quantités équimolaires de sulfate d'oxovanadium hydraté et du ligand sous reflux pendant **30 mn** pour obtenir le complexe d'oxovanadium correspondant.

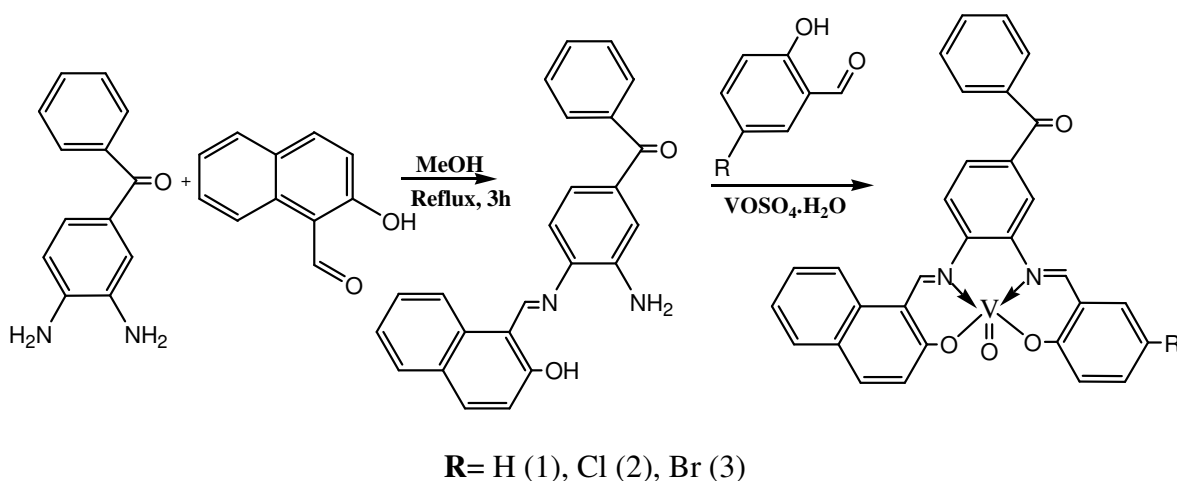


Schéma I. 5. Réaction générale de synthèse du complexe d'oxovanadium [33].

L'étude électrochimique du complexe a pour objectif d'observer les effets de la substitution sur les propriétés redox du complexe de **VO(IV)**. La voltampérométrie cyclique a été réalisée dans le dichlorométhane **CH₂Cl₂** et le diméthylesulfoxyde **DMSO/ TBAP** à température ambiante.

Les complexes d'oxovanadium ont montré un couple redox V^{IV}/V^V réversible au potentiel de demi-vague $E_{1/2}$ avoisinant les **0.70 V/ECS**, or les ligands montrent un comportement irréversibles ($I_{pa}/I_{pc}=0.4$) à **100 mV/s** avec un $\Delta E_p = |E_{pa} - E_{pc}|$ avoisinant les **80 mV**.

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

I.3.4. Application des complexes métallo-salen de fer et d'oxovanadium

Les complexes méallo-salen de fer et d'oxovanadium, tels qu'ils sont évoqués dans la littérature, revêtent un intérêt considérable, du fait de leurs propriétés spécifiques dont leur stabilité chimique, leur sélectivité, leur excellente activité catalytique,... De telles caractéristiques élargissent leurs champ d'application, à savoir, la catalyse [34], la dépollution, le magnétisme [35-36], le biomimétisme [37], l'optique [38-41], les cristaux liquides [42], les nanotechnologies [43-45]... Cette liste non exhaustive illustre le domaine d'application de cette famille de ligand décrite pour la première fois il y a **80 ans**.

1.4. RÉACTIONS D'OXYDATION CATALYSÉES PAR LES COMPLEXES SALEN

En cette partie, nous décrivons certains travaux récents qui concernant l'application des complexes de métaux de transition bases de Schiff de type salen dans les réactions d'époxydation des substrats organiques en phase homogène en utilisant différents oxydants.

Actuellement, le complexe salen le plus utilisé en catalyse est celui de Jacobsen et Katsuki (figure I.14.A) [34]. Il s'agit d'un complexe de **Mn(III)** qui catalyse l'époxydation asymétrique d'alcènes avec des excès énantiomériques pouvant dépasser **99%**. Le complexe salen possède deux atomes de carbone sp^3 chiraux (*) au voisinage du centre métallique. La présence de ces deux centres stéréogènes permet un excellent contrôle stéréochimique en l'étape d'époxydation.

En outre, la molécule possède quatre groupements encombrés, tertio-butyles, sur les cycles aromatiques, ils permettent d'orienter le substrat par rapport au centre catalytique. Le catalyseur de Jacobsen peut réagir avec une grande variété d'oxydants, tels que le peroxyde

d'hydrogène, l'hypochlorite de sodium et l'iodosylbenzène pour former l'espèce activée $\text{Mn}^{\text{V}}\text{-oxo}$ capable d'époxyder le substrat alcène, figure I.14.B.

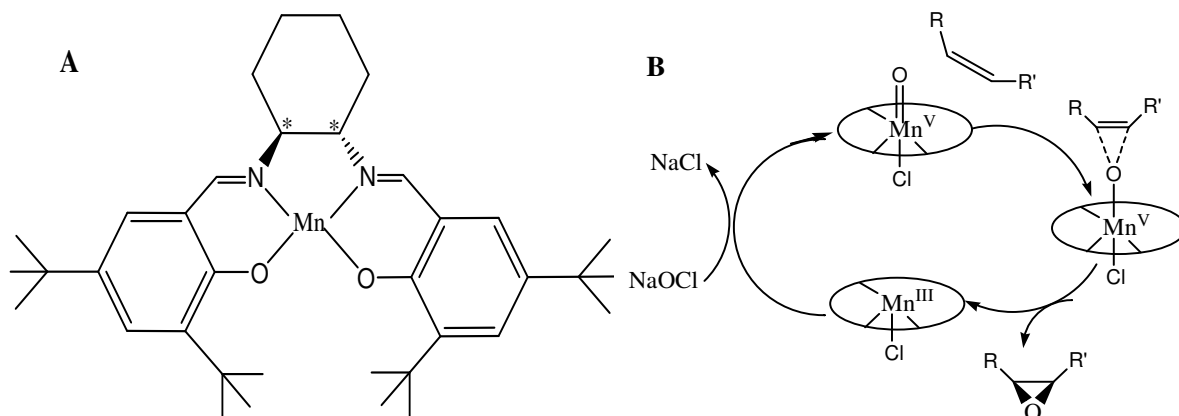


Figure I. 14. (A) Complexe de Jacobsen. (B) Catalyse d'époxydation d'alcènes par le $\text{Mn}(\text{salen})$ avec l'oxydant NaOCl .

En cette partie, nous décrirons une série non-exhaustive de catalyseurs-complexes bases de Schiff- de fer et d'oxovanadium associés à différents oxydants pour trois réactions d'oxydation de:

- Cyclohexène
- Cyclooctène
- Styrène

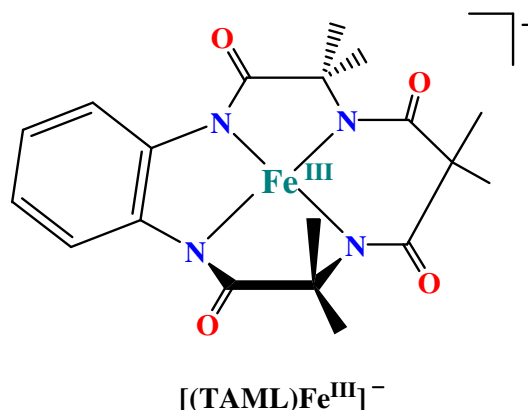
1.4.1. Réactions d'oxydation catalysées par les complexes de fer

Le fer est le métal le plus abondant présent sur les sites actifs d'un grand nombre de métalloenzymes [17,18]. La synthèse, la conception et la caractérisation des complexes de fer avec des bases de Schiff jouent un rôle important dans la chimie de coordination en raison de leur importance en tant que mimiques pour les enzymes contenant du fer comme catalyseur d'oxydation [46]. Au cours de la dernière décennie, plusieurs complexes de fer (III) renfermant des ligands bases de Schiff, [47-50] ont été utilisés comme catalyseurs, avec différents oxydants en tant que source d'oxygène dans l'époxydation d'une variété d'alcènes.

1.4.1.1. Oxydation du cyclohexène

Récemment, Sankaralingam et coll. [47] ont fait la synthèse d'un complexe de fer(III) non-symétrique dans le but de suivre l'époxydation catalytique du cyclohexène. La structure générale de ce complexe est présentée par la figure I.15 suivante:

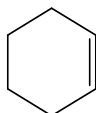
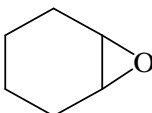
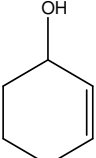
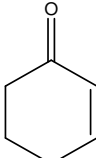
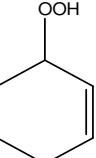
Figure I. 15. Structure générales des complexes de fer préparés par Sankaralingam [47]



Ce système catalyse la réaction d'oxydation du cyclohexène dans une solution de d'acétonitrile saturée en O_2 à température ambiante. Les rendements des produits rapportés sont de **90 %** en cyclohex-2-enone et **10 %** de l'oxyde de cyclohexène sans de la formation du cyclohex-2-enol, figure I.16 et tableau I.4.

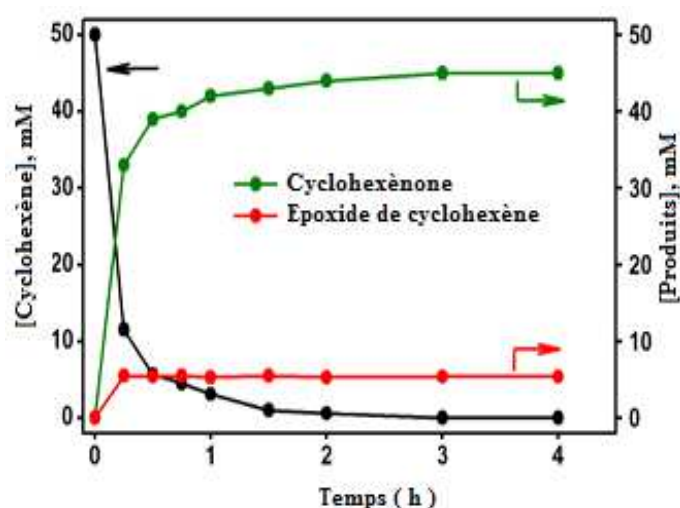
Les auteurs ont montré que le complexe $[(\text{TAML})\text{Fe}^{\text{V}}(\text{O})]$ peut oxygéner sélectivement le cyclohexène pour obtenir principalement la cyclohex-2-énone, qui autrement serait difficile à obtenir de manière sélective. Le tableau I.4 ci-après résume les résultats de catalyse de l'oxydation de cyclohexène.

Tableau I. 4. Oxydation catalytique du cyclohexène par O_2 en présence de $[(\text{TAML})\text{Fe}^{\text{III}}]^-$ dans l'acétonitrile saturée en oxygène

Catalyseur (mM)	 (mM)	Product (%)			
					
2.0	30	11(1)	0	89(2)	0
2.0	50	11(1)	0	89(2)	0
2.0	100	10(1)	11(1)	79(2)	0
2.0	200	10(1)	23(2)	67(2)	Trace

1.0	200	8.4(6)	28(2)	64(2)	Trace
0.5	200	8.9(7)	32(2)	56(2)	3.0(3)
0.020	200	5.9(6)	33(3)	52(3)	9.0(5)
0.010	200	3.0(3)	31(3)	54(3)	12(1)

Figure I. 16. Époxydation du cyclohexène en présence de [(TAML) Fe^{III}] dans MeCN saturé en O_2 à 298 K.



Plus récemment, deux complexes de fer (III), $[\text{Fe}(\text{L})_2(\text{CH}_3\text{COO})]$ (1) et $[\text{Fe}(\text{L})_2(\text{NO}_3)] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (2), figure I.17, ont été préparés par Dutta [48]. L'efficacité catalytique des complexes a été étudiée sur l'époxydation du cyclohexène en présence de peroxyde d'hydrogène, H_2O_2 , comme oxydant.

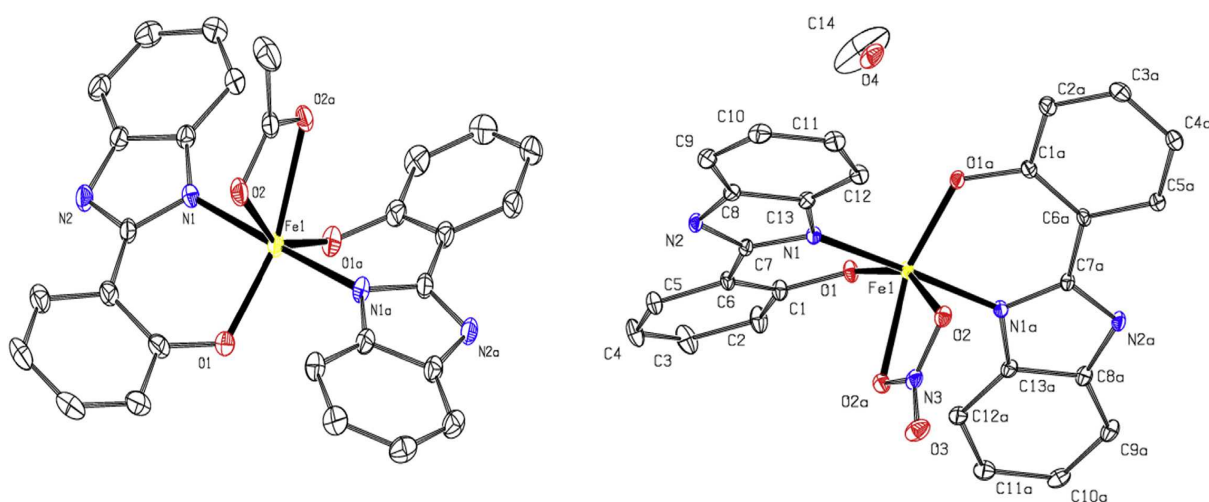


Figure I. 17. Représentation **ORTEP** des monocristaux des complexes de fer-base de Schiff préparés par Dutta [48].

Le tableau **I.5** ci-après résume les taux de sélectivité obtenues. Les résultats obtenus ont montré que la conversion du cyclohexène en présence d' H_2O_2 peut atteindre **67%** avec une meilleure sélectivité en époxyde.

Les auteurs ont étudiés l'effet de la température sur l'activité catalytique du catalyseur **(2)** dans la réaction d'oxydation du cyclohexène. Ils ont observé qu'après **12 h**, en présence de complexe **(2)**, le cyclohexène est convertis en époxyde avec une bonne sélectivité et un rendement raisonnable à une température de **60°C**, figure **I.18**.

Tableau I. 5. Epoxydation du cyclohexène en présence des catalyseurs **(1)** et **(2)** [48].

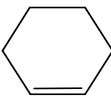
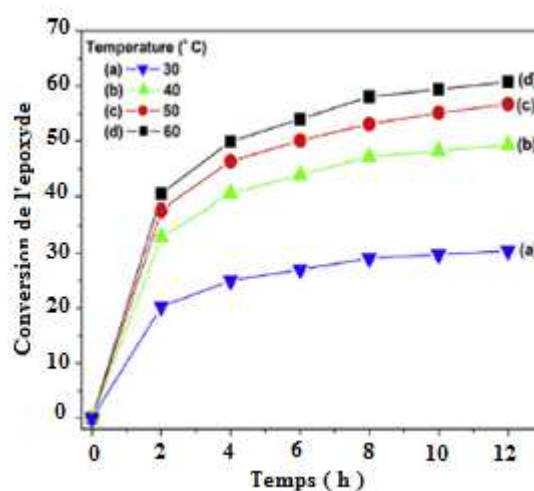
Substrat	Catalyseur	Conversion (%)	Yeild (%)	Selectivité (%)	TON
	Blanc	13	6	46	
	(1)	30	21	70	10.5
	(2)	67	61	91	30.5

Figure I. 18. Effet de la température sur le rendement en d'époxyde de cyclohexène en présence du catalyseur de fer **(2)** [48].

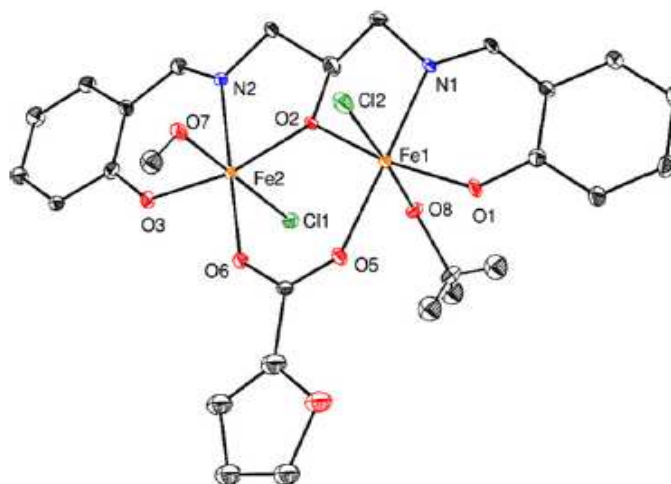


1.4.1.2. Oxydation du styrène et du E-stilbène

En **2013**, le groupe de Biswas a publié un article sur l'époxydation asymétrique des alcènes avec le **TBHP** et **PhIO** catalysé par un nouveau complexe de fer(III) binucléaire, $[\text{Fe}_2(\mu_{1,3}\text{-O}_2\text{-Cfn})(\text{OH}_2)(\text{MeOH})\text{Cl}_2\text{L}]$ **(1)** [fn = furan, L = N,N'-bis(salicylaldehyde)-1,3-diaminopropan-2-ol] issue d'un ligand base de Schiff tétradentate, figure **I.19** [49].

Les réactions d'époxydation ont été réalisées à température ambiante avec 0.01 mmole du composé **(1)** en présence de l'oxydant **PhIO** (**0.3 mmoles**) ou **TBHP** (**0.6 mmoles**) dans l'acétonitrile ou le dichlorométhane.

Figure I. 19. Représentation *ORTEP* de la structure du complexe (1)



Les rendements en époxyde de **(E) -stilbène** étaient respectivement de **85%** et **69%** avec **TBHP** et **PhIO** dans le **CH₃CN**, tandis que les rendements de **81%** et de **68%** ont été respectivement obtenus avec le **TBHP** et le **PhIO** dans le **CH₂Cl₂**.

Les rendements en époxyde pour le **styrène** étaient de **82%** et **77%** avec **TBHP** et **PhIO**, respectivement dans **CH₃CN**, et **78%** et **71%** avec **TBHP** et **PhIO**, respectivement dans **CH₂Cl₂**, tableau **I.6**.

Le **CH₃CN** a justifié le meilleur choix de solvant, le **TBHP**, pour sa part, s'est avéré le meilleur oxydant en termes de rendement de la réaction d'oxydation.

Tableau I. 6. Epoxydation de **E-stilbène** et de **styrène** catalysée par le composé (1) dans du **CH₃CN** ou du **CH₂Cl₂** avec différents oxydants.

Catalyseur	Substrat	Solvant	Rdt en époxyde (%)	
			TBHP	PhIO
Composé 1	(E) - Stilbène	CH ₃ CN	85	69
		CH ₂ Cl ₂	81	68
	Styrène	CH ₃ CN	82	77
		CH ₂ Cl ₂	78	71

Le cycle catalytique de la réaction d'époxydation proposé par les auteurs est présenté par le schéma **I.6** ci-dessous

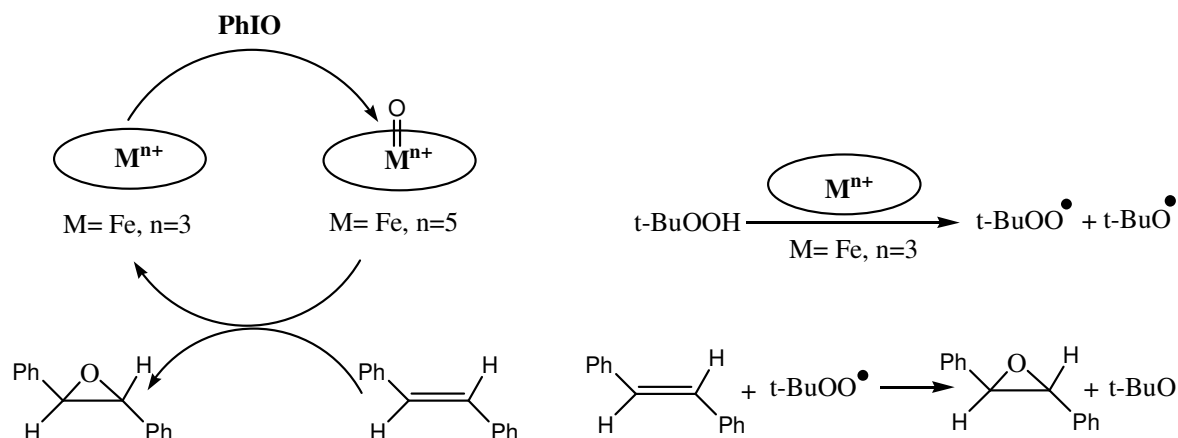
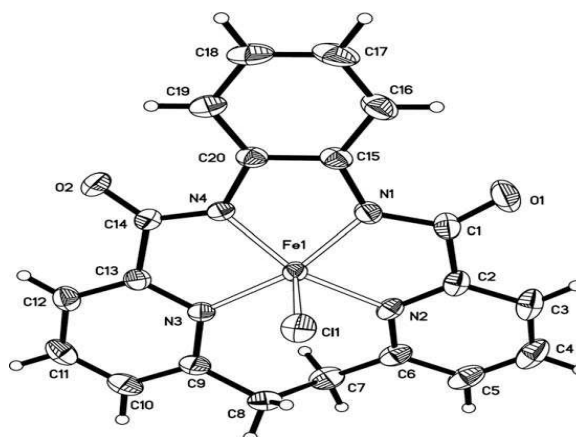


Schéma I. 6. Cycle catalytique proposé pour l'époxydation des oléfines par les complexes de fer [49].

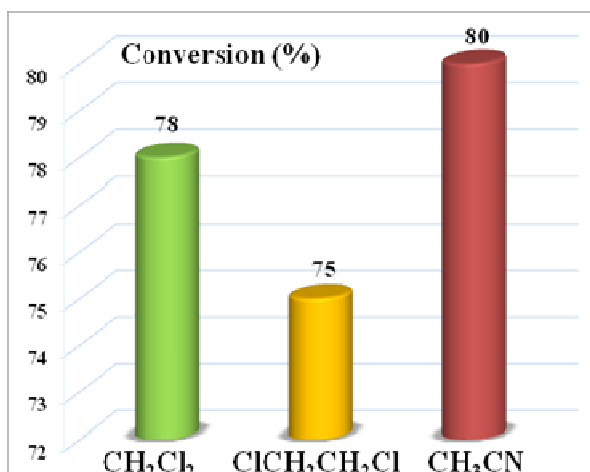
Un autre complexe de fer (III) a été préparé par Yang et coll. [50], dans le but de suivre l'époxydation catalytique du styrène. La structure générale de ce complexe est présentée dans la figure I.20. suivante:

Figure I. 20. Représentation ORTEP de la structure du complexe de fer préparé par Yang [50].



Le complexe synthétisé a fait l'objet d'une étude en catalyse et est utilisé comme catalyseurs pour l'époxydation sélective du **styrène** avec du **PhIO** comme oxydant dans divers solvants. Les travaux notamment dans l'acétonitrile, ont témoigné des activités catalytiques élevées et une excellente sélectivité, comme le montre la figure I.21.

Figure I. 21. Effet du solvant sur la réaction d'époxydation du styrène en présence du complexe catalyseur (1).



1.4.2. Réactions d'oxydation catalysées par les complexes d'oxovanadium

Les complexes de base de Schiff contenant le site métallique oxovanadium(IV), ont été largement développés au cours des dernières décennies. Ils trouvent de nombreuses applications, notamment pour la catalyse de cyanation d'aldéhydes, d'oxydation d'alcènes ou de sulfoxydation. Il est connu que la chimie redox de ces complexes est centrée sur le métal qui peut se présenter sous deux degrés d'oxydation stables, (+IV) et (+V).

1.4.2.1. Oxydation du cyclohexène

Boghaei et coll. [50] ont synthétisé deux nouveaux ligands (**5-Br-3-NO₂ salen**) et (**5-Br-3-NO₂ méso-stéin**) par condensation du 5-bromo-3-nitro-2-hydroxybenzaldéhyde avec de l'éthylènediamine ou du méso-1, 2 diphenyl-1,2-éthylènediamine respectivement. La réaction de ces ligands avec VO (acac)₂ a facilement abouti à la synthèse des complexes d'oxovanadium (IV) [VO (5-Br-3-NO₂salen)] et [VO (5-Br-3-NO₂méso-stéin)], respectivement. La structure des complexes est représentée par la figure I.22 ci-après.

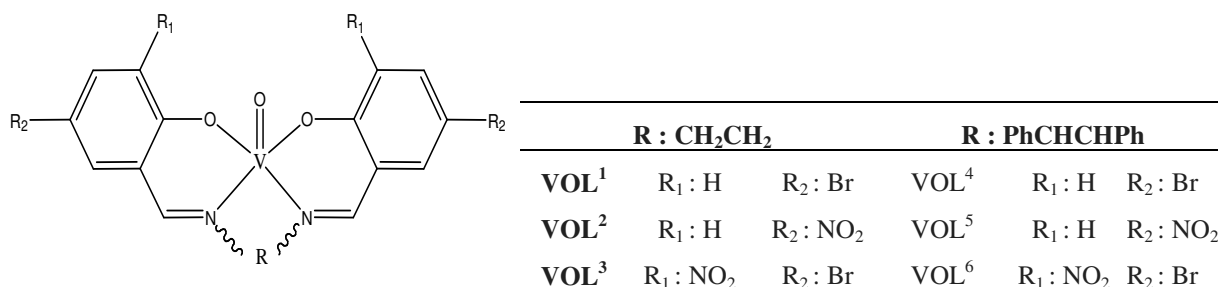


Figure I. 22. Structure générales des complexes d'oxovanadium préparés par Boghaei [51].

L'étude électrochimique a été réalisée par voltampérométrie cyclique dans une solution d'acétonitrile contenant **0.01 mmol** du complexe **VOL₁₋₆** et **(C₄H₉)₄NBF₄** comme électrolyte support à température ambiante. Le voltamogramme des complexes d'oxovanadium a montré un couple redox **V^{IV}/V^V**.

L'oxydation du cyclohexène, catalysée par les complexes d'oxovanadium **VOL₁₋₆**, a été effectuée en présence de l'oxygène moléculaire comme oxydant dans un mélange de **DMF/acétonitrile** à une température élevée (**78 ± 2 °C**) pendant **24 heures**. Les produits de la réaction ont été identifiés par chromatographie en phase gazeuse. Dans ces conditions, l'oxydation du cyclohexène produit un mélange d'époxyde de cyclohexène, 2-cyclohexèn-1-ol et 2-cyclohexèn-1-one comme produit majoritaire.

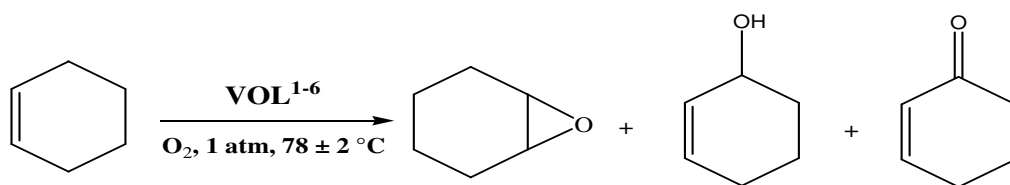


Schéma I. 7. Epoxydation catalytique du cyclohexène par l'oxygène moléculaire.

Les auteurs ont ensuite étudié l'influence du potentiel redox sur l'activité catalytique des complexes non symétriques sur l'époxydation du cyclohexène. Ils ont remarqué une dépendance conversion du cyclohexène/ paramètres électrochimiques **ΔE_p**, et **E_{1/2}**.

Une autre étude avec d'autres catalyseurs à base d'oxovanadium dans la réaction d'époxydation du cyclohexène, en présence de **H₂O₂** dans l'acétonitrile, a été menée en **2016** par Dinesh et coll [52]. La réaction globale de la synthèse des complexes est décrite dans le schéma **I.8**.

L'activité catalytique des complexes d'oxovanadium en phase homogène et hétérogène, supporté sur une matrice de zéolithes **Y**, a été réalisée sur l'oxydation du cyclohexène en présence de **H₂O₂** à **30%** en tant qu'oxydant propre donnant des produits allyliques.

Les paramètres de la réaction d'oxydation ont été optimisés (**25 mmol** de cyclohexène, **25 mmol** de **H₂O₂**, **12,5 mg [VO (hacen)] - Y**, **6 ml** d'acétonitrile, **353 K**, **18 h**) pour obtenir un maximum de produits d'oxydation allyliques. Il a été prouvé que les complexes non supportés sont des catalyseurs efficaces comparables à leurs homologues supportés sur les zéolithes pour l'oxydation du cyclohexène.

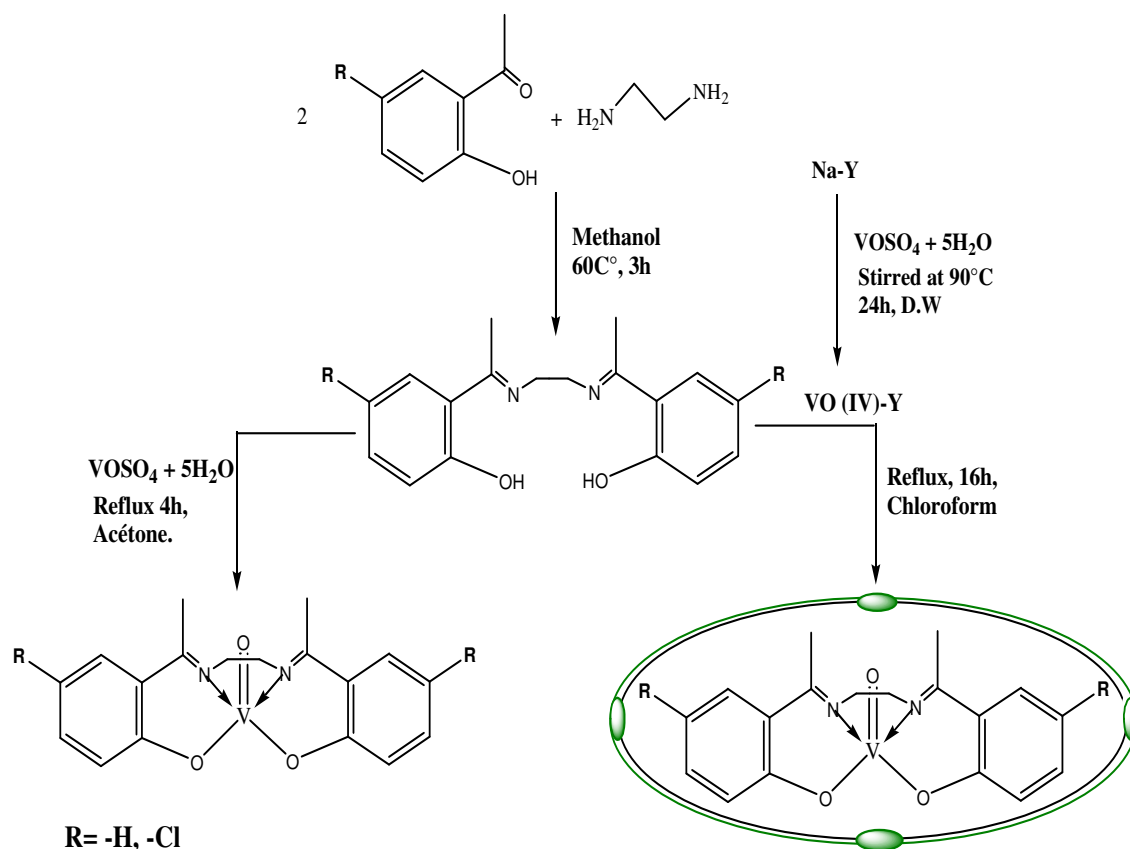


Schéma I. 8. Réaction globale de synthèse des complexes d'oxovanadium [52].

De plus, les auteurs remarquent que l'efficacité du catalyseur non supporté s'est avérée liée à sa capacité à décomposer le peroxyde d'hydrogène. Cela peut être dû à la présence d'un site catalytique facilement accessible des complexes non supporté par rapport au substrat et l'oxydant comparé au site catalytique profondément enfoui, cas des complexes supporté dans la zéolite-Y.

Les complexes supportés peuvent, néanmoins, être récupérés et réutilisés sans perte d'activité catalytique importante. Les auteurs ont proposé un cycle catalytique explicitant les différentes étapes relatives à l'époxydation du cyclohexène, figure I.23.

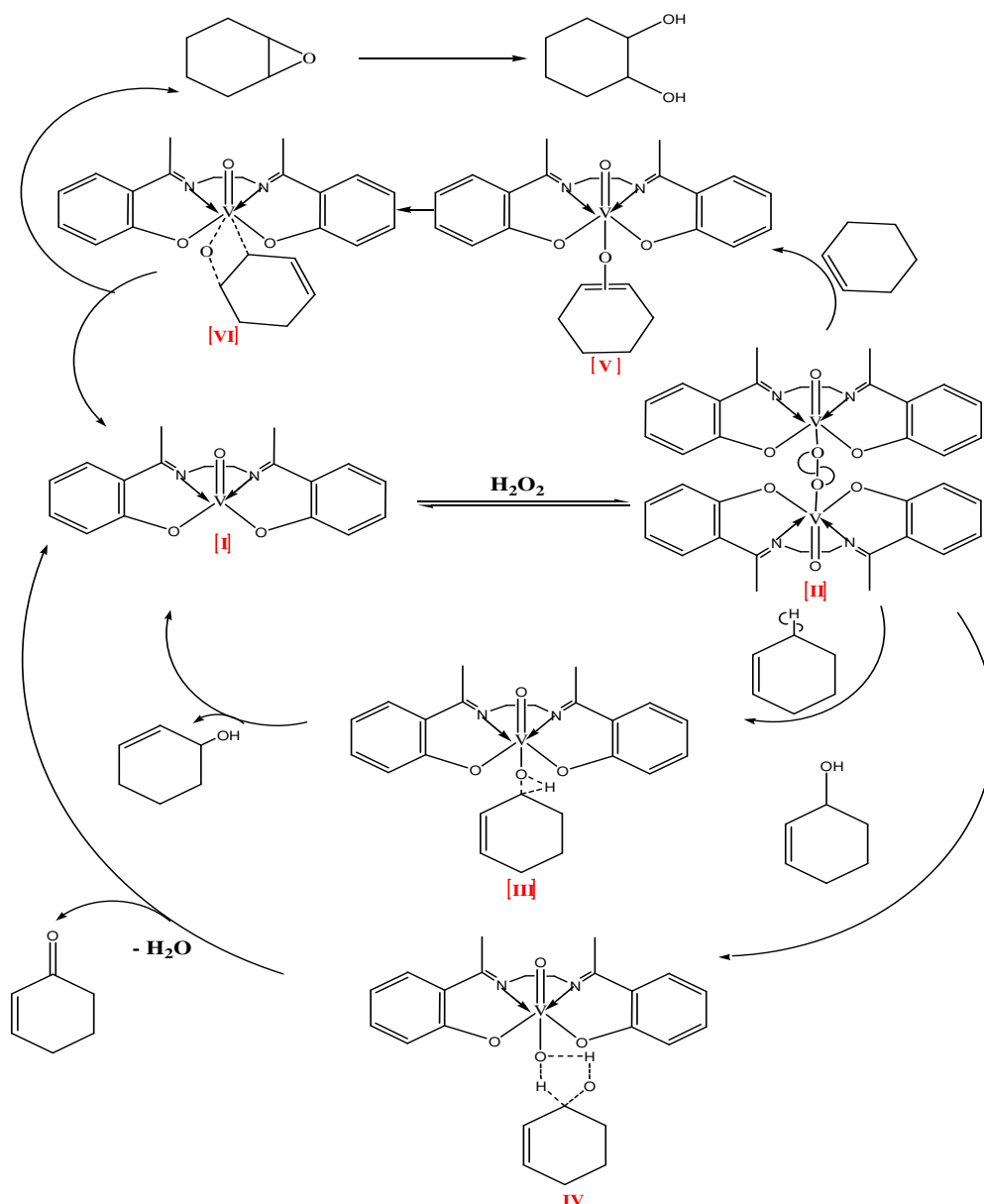


Figure I. 23. Mécanisme proposé pour l'époxydation du cyclohexène [52].

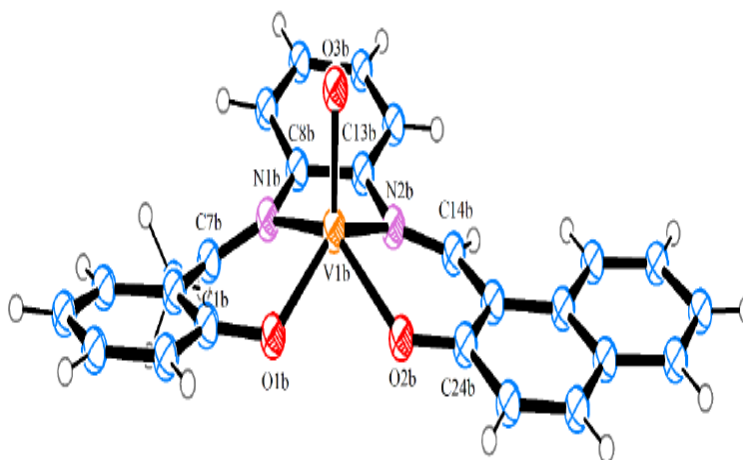
1.4.2.2. Oxydation du cyclooctène

En 2017, Sedighipour et coll. [53] ont préparé de nouveau ligands base de Schiff tétradentate à site donneurs N2O2 et du complexe d'oxovanadium(IV) correspondant à partir de 2-Hydroxyacetophénone, 1, 2-phénylènediamine et 2-hydroxynaphthaldéhyde. L'acétylacétate d'oxovanadium VO (acac)₂ a servi de sel métallique pour la synthèse du complexe, la structure est représentée par la figure I.24 ci-après.

La voltampérométrie cyclique a été réalisée dans le DMF à température ambiante. Le complexe d'oxovanadium a montré un couple redox V^{IV}/V^V réversible au potentiel de demi-vague E_{1/2} avoisine de 0.47 V/ECS. Les auteurs remarquent que les balayages successifs

donnent des voltamogrammes cycliques presque superposables. Cela montre que la géométrie à cinq coordonnées est stable dans les deux états d'oxydation.

Figure I. 24. Représentation *ORTEP* de la structure du complexe d'oxovanadium **VOL** préparés par Sedighipoor [53].



L'oxydation du cyclooctène, catalysée par **VOL**, a été effectuée en utilisant le **TBHP** comme oxydant. Pour améliorer les performances de ce catalyseur vers un meilleur rendement en époxyde, plusieurs paramètres ont été optimisés comme, les effets de la concentration, de l'oxydant et du solvant figure **I.25**.

Les différents rapports molaires de **TBHP**/cyclooctène testés étaient **0.5:1**, **0.75:1**, **1:1**, **2:1** et **2.5:1**. La sélectivité vers époxyde de cyclooctène augmente de **4** à **93%** les auteurs trouvent le rendement maximum au rapport **2:1**.

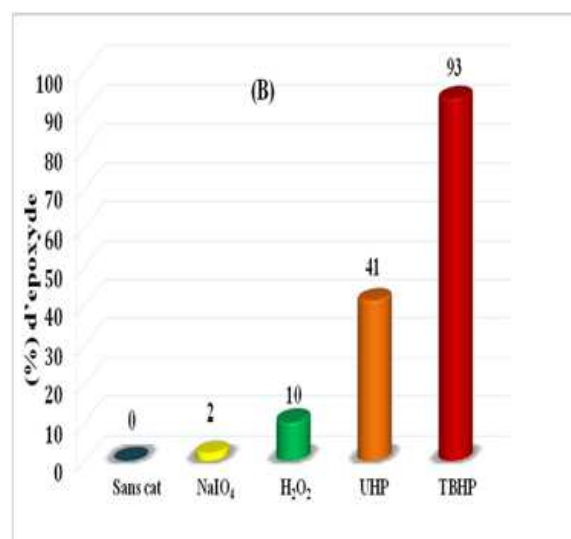
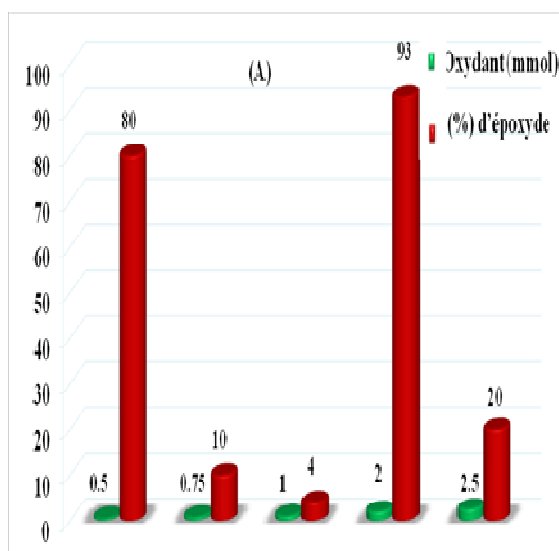
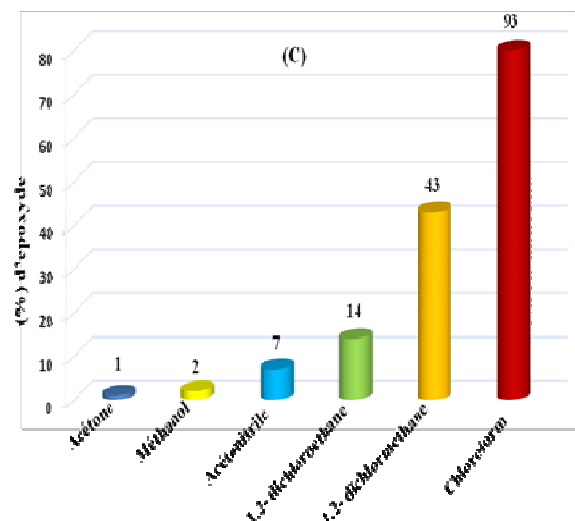


Figure I. 25. Epoxydation du cyclooctène en présence du complexe VOL [53].

(A) Effet de la concentration de TBHP,

(B) Effet de l'oxydant,

(C) Effet du solvant.



1.4.2.3. Oxydation de styrène

En 2017, une série de catalyseurs d'oxovanadium $[\text{VO}(\text{aha})\text{L}^1]$ (1), $[\text{VO}(\text{aha})\text{L}^2]$ (2) $[\text{VO}(\text{aha})\text{L}^3]$ (3) et $[\text{VO}(\text{aha})\text{L}^4]\cdot\text{EtOH}$ (4), contenant des ligands bases de Schiff dérivés de la benzohydrazone, ont été développés par le groupe de Zhang [54]. La structure cristalline des complexes 1 à 4 a été déterminée par diffraction RX, figure I.26.

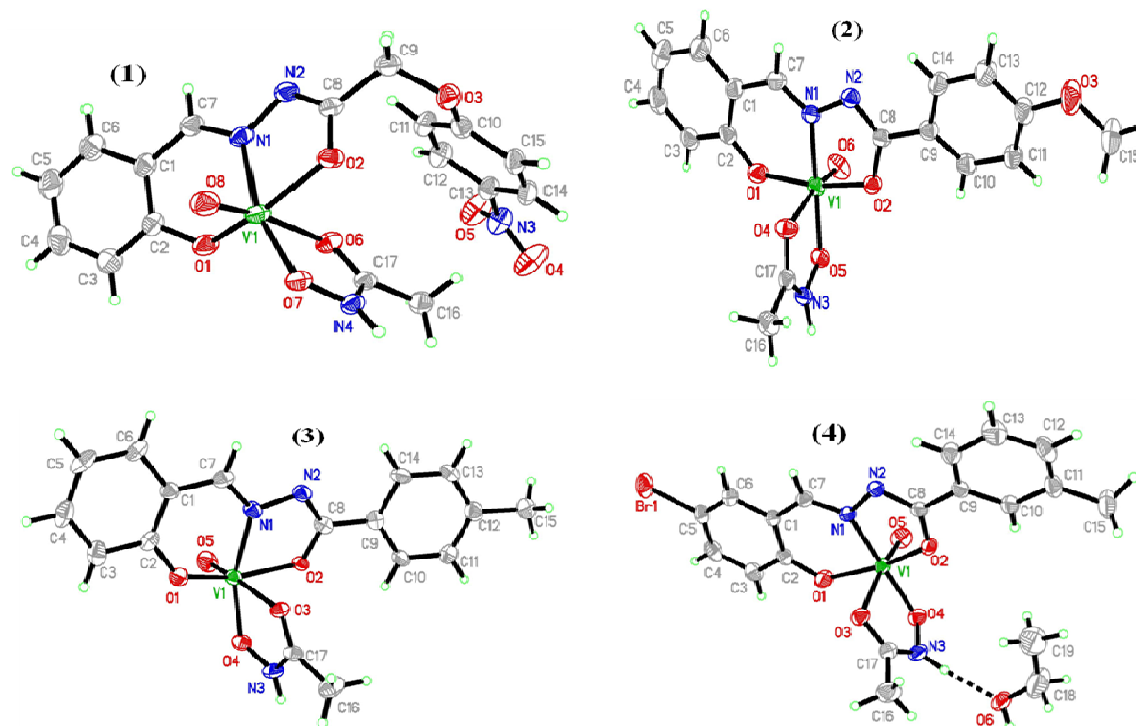


Figure I. 26. Représentation ORTEP de la structure des complexes d'oxovanadium (1), (2), (3) et (4) préparés par l'équipe Zhang [54].

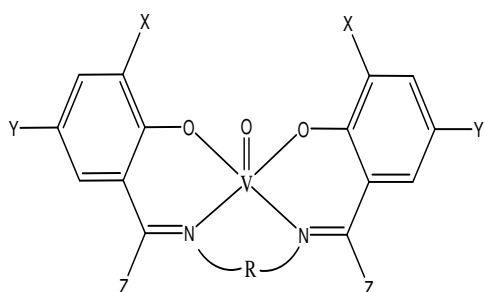
L'effet des différents catalyseurs sur les réactions d'oxydation du Styène a été effectuée dans l'éthanol pendant **4 h** à **60 °C** avec un rapport molaire de **1: 1, H₂O₂/ styrène** et **1.5 µmol** du catalyseur. Les auteurs remarquent qu'en absence du catalyseur, l'oxydant **H₂O₂** ne pouvait oxyder le styrène de manière significative, tableau **I.7**.

L'étude est menée pour les quatre complexes, tableau **I.8**, donnant l'ordre des activités catalytiques **3> 2> 1> 4**. Les auteurs ont observé que le complexe **3** demeure meilleur catalyseur pour l'oxydation du styrène relativement au catalyseurs **1,2** et **4** ainsi qu'au sel d'oxovanadium **VO (acac)₂**.

Tableau I. 7. Effet du catalyseur sur l'oxydation du styrène.

Entrée	Catalyseur	Conversion (%)	Selectivité (%)	TON
1	VO (aha) L ¹	53	25	424
2	VO (aha) L ²	48	31	497
3	VO (aha) L ³	42	39	534
4	VO (aha) L ⁴ .ETOH	43	27	381
5	VO (acac) ₂	50	25	401
6	—	26	2	—

En **2012**, Rayati et coll. [55] ont synthétisé deux nouveaux complexes d'oxovanadium(VI) à partir de deux ligands base de Schiff de type salen aux sites donneurs **N2O2**, dans le but de les utiliser comme catalyseurs dans les réactions d'époxydation du cyclooctène et du styrène. Les rendements de ces complexes sont autour de **98%**. La structure de complexe est représentée par la figure **I.27** ci-après.



Complexe	X	Y	Z	R
VO {salen-1,2pn (5-Cl ₂) (1)}	H	Cl	Me	CH ₂ CH(Me)-
VO {salen-1,3pn (3-MeO) ₂ (2)}	OMe	H	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -

Figure I. 27. Structure générale des complexes d'oxovanadium (IV) [55].

L'étude électrochimique a été réalisée par voltampérométrie cyclique dans une solution d'acétonitrile contenant **0.01 mmol** du complexe **VO(1) (A)** ou **VO(2) (B)** et **0.1M** du **TBAPF₆** comme électrolyte support à température ambiante. Le voltamogramme des deux complexes d'oxovanadium a montré un couple redox **V^{IV}/V^V** avec un comportement réversible aux vitesses de balayage **20, 50 et 100 mV/s** avec $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$ avoisinant les **100 mV** et $E_{1/2} = 0.63V$, comme il est illustré dans la figure **I.28** suivante:

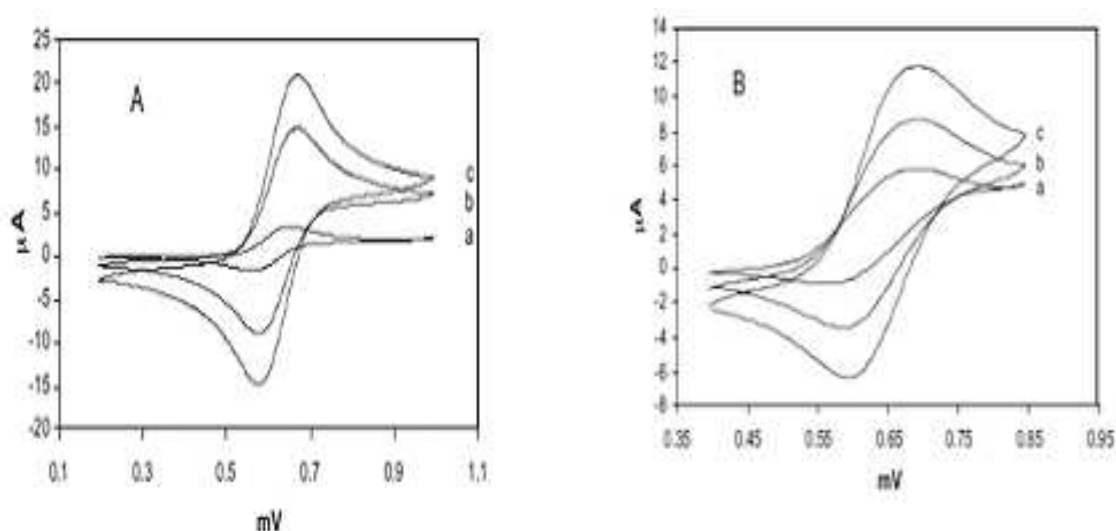


Figure I. 28. Voltamogrammes cycliques de **VO (1) (A)** et **VO (2) (B)** dans l'acétonitrile, à différentes vitesses de balayage **20, 50 et 100 mV/s**.

L'oxydation du styrène, catalysée par **VO (1)** et **VO (2)**, a été initiée en utilisant le **TBHP** comme oxydant pour donner l'oxyde de styrène et le benzaldéhyde comme produits majoritaires.

L'effet du rapport substrat/oxydant, l'effet de la quantité du catalyseur, l'effet de la température, l'effet du temps de la réaction et l'effet la nature du solvant ont été très bien abordés et discutés par les auteurs.

Les résultats obtenus ont montrés que les catalyseurs sont très actifs dans cette réaction d'oxydation à la température de **60°C** en présence de trois équivalents du **TBHP** par rapport au styrène dans l'acétonitrile. La meilleure conversion est de **99%** pour une sélectivité de **53%** en benzaldéhyde et de **52%** pour l'oxyde de styrène avec les deux catalyseurs.

Le solvant joue un rôle important dans cette époxydation, le **CH₃CN** s'est révélé être le bon solvant pour une époxydation efficace, comme il est montré dans la figure **I.29**. Ceci est probablement dû à la polarité élevée de l'acétonitrile par rapport aux deux autres solvants.

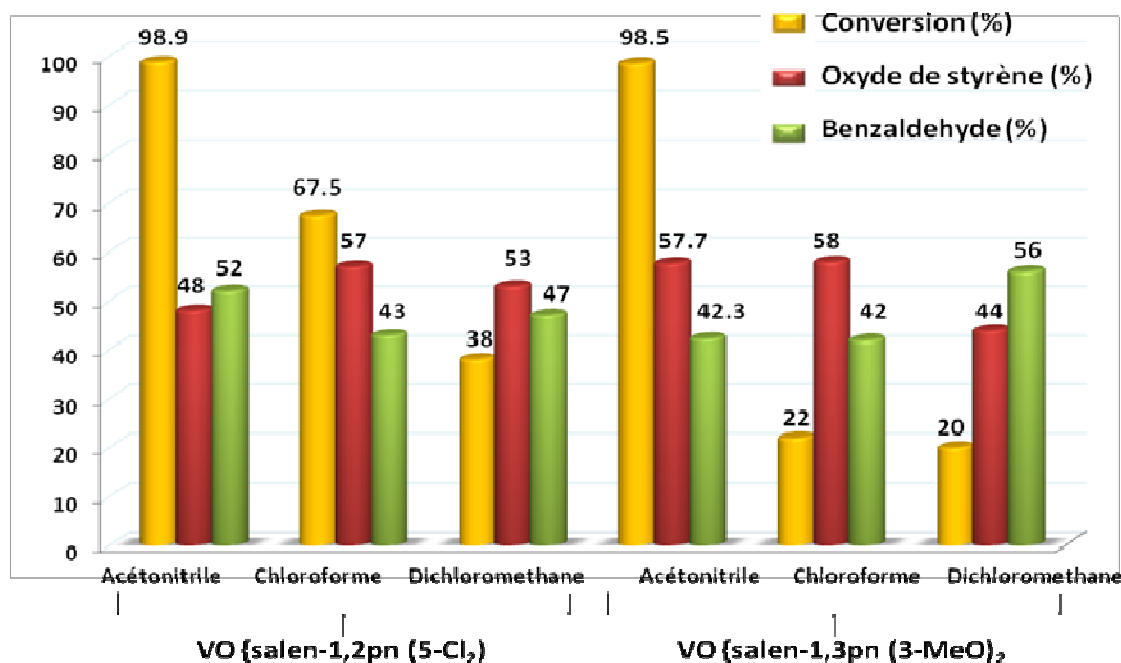


Figure I. 29. Effet du solvant sur la conversion et le rendement en époxyde dans les réactions d'époxydation du styrène par les catalyseurs (1) et (2) [55].

1.5. CONCLUSION

Les porphyrines sont de bons catalyseurs d'époxydation, relativement stables en oxydation si des groupements électroattracteurs sont greffés à la structure. D'autre côté, les salens sont beaucoup plus sensibles aux conditions oxydantes et les quantités catalytiques utilisées sont plus importantes que dans le cas des porphyrines. La catalyse passe par la formation d'une espèce de haute valence dont la structure électronique dépend du métal et du ligand étudié.

L'influence des ligands entourant le centre métallique, salen diversement substitués, reste largement méconnue, tant au niveau de l'activité que de la stéréosélectivité de la réaction. La meilleure façon de connaître l'influence de ces paramètres est d'établir des relations structure-activité et de préparer des complexes porteurs de différents ligands salen. De nouveaux complexes tétradentates dibromés, non encore décrits dans la littérature, sont également candidats pour effectuer cette étude.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES I

- [1] A. E. Shilov, Shul'pin, G. B. *Chem. Rev.*, **97**(1997)2879–2932.
- [2] C. L. Hill, *Nature*, **401**(1999) 436–437.
- [3] G. Smith, *J. Synthesis*, 1984, 629–656.
- [4] E. N. Jacobsen, *Acc. Chem. Res.*, **33** (2000) 421–431.
- [5] T. Punniyamurthy, S. Velusamy, J. Iqbal, *Chem. Rev.*, **105** (2005) 2329–2363.
- [6] V. B. Urlacher, M. Girhard. *Trends Biotechnol.*, **30** (2012) 26–36.
- [7] B. Meunier, S.P. de Visser, S. Shaik, *Chem. Rev.*, **104** (2004) 3947–3980.
- [8] G. Chatel, C. Goux-Henry, A. Mirabaud, T. Rossi, N. Kardos, B. Andrioletti, M. Draye. *J. Catal.*, **291** (2012) 127–132.
- [9] K. A. Castro, M. Halma, G. S. Machado, G. P. Ricci, G. M. Ucoski, K. J. Ciuffi, S. Nakagaki. *J. Braz Chem Soc.*, **21** (2010) 1329–1340.
- [10] M. Ghiaci, F. Molaie, M. E. Sedaghat, N. Dorostkar, *Catal. Commun.*, **11** (2010) 694–699.
- [11] B. Kayhaneh, H. H. Monfared. *Mol. Catal.*, **433** (2017) 136–144.
- [12] R. Kumar, N. Chaudhary, M. Sankar, M. R. Maurya, *Dalton Trans.*, **44(40)** (2015) 17720–17729.
- [13] N. Amiri, P. Le Maux, H. Srour, H. Nasri, G. Simonneaux, *Tetrahedron*, **70(46)** (2014). 8836–8842.
- [14] C. N. Kato, M. Ono, T. Hino, T. Ohmura, W. Mori. *Catal. Comm.*, **7** (2006) 673–677.
- [15] A. Ebadi, N. Safari, M. H. Peyrovi. *Applied Catalysis A-Genera.*, **321** (2007) 135–140.
- [16] Z. Bıyıklıoğlu, E. T. Saka, S. Gökc, H. Kantekin, *J. Mol. Catal.*, **378** (2013) 156–163.
- [17] P. Pfeiffer, E. Breith, E. Lubbe, T. Tsumaki, *just Liebigs Annalen*, **503** (1933) 84–130.
- [18] R. Copping, V. Mougél, C. Den Auwer, C. Berthon, P. Moisy, M. Mazzanti. *Dalton Trans.* **41** (2012) 10900–10902.
- [19] V. Mougél, P. Horeglad, G. Nocton, J. Pécaut, M. Mazzanti. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48** (2009) 8477–8480.
- [20] A. Kochem, O. Jarjayes, B. Baptiste, C. Philouze, H. Vezin, K. Tsukidate, F. Tani, M. Orio, Y. Shimazaki, F. Thomas, *Chem. Eur. J.*, **18** (2012) 1068–1072.
- [21] E. A. Safonova, I. N. Meshkov, M. A. Polovkova, M. V. Volostnykh, A. Y. Tsivadze, Y. G. Gorbunova, *Mendeleev Commun.*, **28** (2018) 275–277.

- [22] T. Arshak, M. Yosuke, A. Takashiro, G. Inna, S. Igor. *J. Mol. Struct.*, **1162** (2018) 54-62.
- [23] M.G. Kaplunov, S.S. Krasnikova, I.K. Yakushenko, S.N. Shamaev, A.P. ivovarov, O.N. Efimov, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **426** (2005) 287-293.
- [24] A.V. Metelitsa, A.S. Burlov, S.O. Bezuglyi, I.G. Borodkina, V.A. Bren, A.D. Garnovski, V.I., *Russ. J. Coord. Chem.*, **32** (2006) 858-868.
- [25] C. R. Choudhury, S.K. Dey, R. Karmakar, C.D. Wu, C.Z. Lu, M.S. El. Fallah, S. Mitra, *New. J. Chem.*, **27** (2003) 1360-1363.
- [26] H. Wang, X. Zhang, Y. Zhao, D. Zhang, F. Jin, Y. Fan, *Inorg. Chim. Acta*, **466** (2017) 8-15
- [27] D. Majumdar, J.K. Biswas, M. Mondal, M.S.S. Babu, R.K. Metre, S. Das, K. Bankura, D. Mishra, *J. mol. Struct.*, **1155** (2018) 745-757.
- [28] S. S. Sreejith, N. Mohan, N. Aiswarya, M. R. P. Kurup. *Polyhedron*, **115** (2016) 180-192.
- [29] S. Chatterjee, D. Sukul, P. Banerjee, J. Adhikary *Inorg. Chim. Acta*, **474** (2018) 105-112.
- [30] D. Mondal, M.C. Majee, S. Kundu, M.Mörtel, G.Abbas, A.Endo, M.Chaudhury, *Inorg. Chem.*, **57(3)** (2018) 1004–1016.
- [31] R. Duan, C. Hu, X. Li, X. Pang, Z. Sun, X.Chen, X. Wang, *Macromol.*, **50** (2017) 9188–9195.
- [32] C.Balakrishnan, M. A. Neelakantan, *Inorg. Chim. Acta*, **469** (2018) 503–514.
- [33] A. Erçağ, M. Şahin, A. Koca, *Coord. Chem.*, **66** (2013) 1635–1649.
- [34] E. N. Jacobsen, W. Zhang, A. R. Muci, J. R. Ecker, L. Deng. *J. Am. Chem. Soc.*, **113** (1991) 7063–7064.
- [35] C. J. Whiteoak, G. Salassa, A. W. Kleij. *Chem. Soc. Rev.*, **41** (2012) 622–631.
- [36] H.B. Zhou, J. Wang, H.S. Wang, Y.L. Xu, X.J. Song, Y. Song, X.Z. You. *Inorg. Chem.*, **50** (2011) 6868–6877.
- [37] C. T. Lyons, T. D. P. Stack. *Coord. Chem. Rev.*, **257** (2013) 528–540.
- [38] A. Trujillo, M. Fuentealba, D. Carrillo, C. Manzur, I. Ledoux-Rak, J.R. Hamon, J.Y. Saillard, *Inorg. Chem.*, **49** (2010) 2750–2764.
- [39] S. Di. Bella, I. Fragala. *Synth. Met.*, **115** (2000) 191–196.
- [40] P. G. Lacroix. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2** (2001) 339–348.
- [41] F. Averseng, P. G. Lacroix, I. Malfant, G. Lenoble, P. Cassoux, K. Nakatani, I. M. Fanton, J. A. Delaire, A. Aukauloo, *Chem. Mater.*, **11** (1999) 995–1002.

- [42] Y. Abe, Y. Takagi, M. Nakamura, T. Takeuchi, K. Ohta. *Inorg. Chim. Acta.* **392** (2012) 254–260.
- [43] A. M. Shultz, A. A. Sarjeant, O. K. Farha, J. T. Hupp, S. T. Nguyen. *J. Am. Chem. Soc.*, **4133** (2011) 13252–13255.
- [44] S. J. Wezenberg, A. W. Kleij. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47** (2008) 2354–2364.
- [45] A. W. Kleij. *Dalton Trans.*, (2009) 4635–4639.
- [46] H. H. Monfared, S. Sadighian, M.A. Kamyabi, P. Mayer, *J. Mol. Catal.*, **304** (2009) 139–146.
- [47] M. Sankaralingam, Y.M., Lee, W.Nam, S. Fukuzumi, *Inorg. Chem.* **56(9)** (2017) 5096–5104.
- [48] Biswas, B., Mitra, M., Adhikary, J., Rama Krishna, G., Bag, P. P., Reddy, C. M, Ghosh, R. (2013). *Polyhedron*, **53**, 264–268.
- [49] A. K. Dutta, S. Samanta, S. Dutta, C.R. Lucas, L.N. Dawe, P. Biswas, B. Adhikary, *J. Mol. Struct.*, **1115** (2016) 207–213.
- [50] L. Yang, Z. Wu, L. Liang, X. Zhou *Journal of Organomet. Chem.*, **694** (2009) 2421–2426.
- [51] D.M. Boghaei, A. Bezaatpour, M. Behzad, *J. Mol. Catal. A*, **245(1-2)** (2006) 12–16.
- [52] D.R. Godhani, H.D. Nakum, D.K. Parmar, J.P. Mehta, N.C. Desai, *J. Mol. Catal. A*, **415** (2016). 37–55.
- [53] M. Sedighipoor, A.H. Kianfar, W.A.K. Mahmood, M. H. Azarian, *Inorg. Chim. Acta*, **457** (2017) 116–121.
- [54] Y. Zhang, T. Yang, B.Y. Zheng, M.Y. Liu, N. Xing, *Polyhedron* **121** (2017) 123–129.
- [55] S. Rayati, F. Ashouri. *C. R. Chimie*, **15** (2012) 679–687.

CHAPITRE II.
SYNTHESE ET ETUDE
SPECTROSCOPIQUE DE COMPLEXES
BASE DE SCHIFF

II. SYNTHÈSE ET ÉTUDE SPECTROSCOPIQUE DES COMPLEXES BASE DE SCHIFF

II.1. INTRODUCTION

Le présent chapitre concerne l'établissement des différents résultats obtenus dans notre travail se rapportant à la synthèse, la caractérisation et l'étude des propriétés physico-chimiques d'une série de ligands bases de Schiff tétradentées symétriques et non symétriques ainsi que les complexes d'oxovanadium (V), de fer(III) et de zinc(II) correspondants.

Les ligands base de Schiff tétradentates envisagés, ont deux doublets électroniques libres portés par chacun des deux atomes d'azote ce qui leur confère un caractère nucléophile très fort, permettant de coordonner facilement les centres métalliques accepteurs de faible densité électronique. Les bases de Schiff tétradentate de type **N2O2** sont obtenues par addition d'un équivalent d'une diamine primaire sur deux équivalents d'aldéhyde. La condensation est réalisée suite par une attaque nucléophile de l'amine sur la fonction carbonyle du salicylaldéhyde suivie par transposition d'un hydrogène à partir de l'azote. Cet intermédiaire libère par la suite une molécule d'eau.

II.2. REACTIFS ET SOLVANTS UTILISES

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

- **5-** Bromo salicylaldéhyde, diamino-benzène, acide **3,4**-diamino benzoïque, **1,2**-diamino-**4**-chlorobenzène sont utilisés dans leur état d'origine et sans purification ultérieure.
- Les sels métalliques, acétate de zinc (II), chlorure de fer, acétyl-acétonate d'oxovanadium sont à leur tour utilisés sous leur forme commerciale.
- Méthanol, dichlorométhane, éther éthylique, diméthylformamide, diméthylsulfoxyde sont utilisés sans purification ultérieure.

II.3. TECHNIQUES ET APPAREILLAGES UTILISES

Diverses méthodes physico-chimiques ont été employées pour caractériser la structure des ligands base de Schiff et leurs chélates métalliques. Un bref rappel de ces méthodes est donné ci-après.

II.3.1. Chromatographie sur couche mince

Les chromatographies sur couches minces **CCM**, ont été effectuées sur des plaques en aluminium recouvertes de gel de silice : Silice Merck **60 F254** (**0.2mm** d'épaisseur), les taches ont été révélées par une lampe **UV** ($\lambda = 254 \text{ nm}$).

II.3.2. Température de fusion

Les températures de fusion sont déterminées à l'aide d'un **banc Köfler 7779**.

II.3.3. Spectroscopie infrarouge

Les spectres **IR** ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre **Shimadzu FTIR IRAffinity-1** entre **4000-400 cm⁻¹**. Ils ont été enregistrés en pastille de **KBr**, les fréquences d'absorptions ν sont données en **cm⁻¹**.

II.3.4. Spectroscopie d'absorption UV-VIS

Les spectres ultraviolets et **UV-visible** ont été tracés sur un spectrophotomètre Shimadzu model **UV-1800** dans le domaine **200–900 nm**, sur des solutions de concentrations d'environ **10⁻⁴ M** à température ambiante, dans une cellule en quartz de **1cm** d'épaisseur.

II.3.5. Analyse conductimétrique

Les mesures conductimétries ont été effectuées à l'aide d'un conductimètre du type **CDM-210**. La concentration des complexes dissous dans le **DMF** est prise égale à **10⁻³ M**. Le passage de la conductivité spécifique σ (mesure affichée sur le conductimètre) exprimée en **S cm⁻¹** à la conductivité molaire Λ_M , exprimée en **$\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$** est réalisé au moyen de la formule suivante :

$$\Lambda_M = \sigma / C_M$$

C_M représente la concentration molaire exprimée en **mol/cm³**.

Donc la relation précédente devient :

$$\Lambda_M = \sigma / 10^{-6}$$

II.3.6. Résonance magnétique nucléaire

Les spectres RMN- ^1H et RMN- ^{13}C unidimensionnelle (**1D**) et bidimensionnelle homonucléaire (**2D**) RMN- ^1H - ^1H , des ligands et des complexes diamagnétiques de **Zn(II)** ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Bruker Avance **500 MHz** à **297 K**. Le solvant deutéré le mieux adapté pour nos complexes est le **DMSO- d_6** à cause de la solubilité et la stabilité dans ce solvant, d'autant plus que les signaux du résidu du solvant non deutéré apparaissent loin de ceux de l'échantillon ce qui permet leur discernement.

Les déplacements chimiques sont donnés en **ppm** par rapport à la référence interne le tétraméthylsilane (**TMS**). Les constantes de couplage, notées **J**, sont exprimées en Hertz (**Hz**). La multiplicité des signaux est rapportée à l'aide des abréviations: singulet (**s**), doublet (**d**), triplet (**t**), quadruplet (**q**), multiplet (**m**).

II.3.7. Spectrométrie de masse

Les spectres de masse à haute résolution (**HRMS**) des complexes ont été acquis par spectrométrie de masse par ionisation électro-spray (**ESI**).

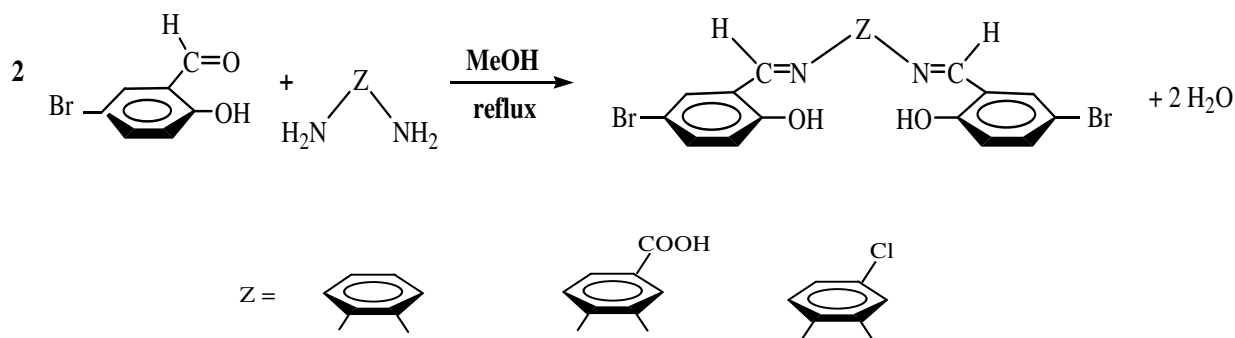
II.3.8. Microanalyse

Certains échantillons sont également soumis à une analyse élémentaire afin d'évaluer leur degré de pureté. Les analyses ont été conduites par un appareil de type Elementar-Vario **EL -III CHNOS** à l'Institut Européen de Chimie de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg.

II.4. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES LIGANDS BASE DE SCHIFF

Les bases de Schiff sont généralement synthétisées par une réaction de condensation des amines avec des aldéhydes. Dans la présente étude, l'aldéhyde utilisé est **5-Bromo salicylaldéhyde**. Les amines employées sont la diamino-benzène, l'acide **3,4-diamino benzénoïque** et la **1,2-diamino-4-chlorobenzène**.

Pour la préparation de ces ligands tétradentates, nous avons suivi le chemin réactionnel représenté ci-dessous :



II.4.1. Mode opératoire

Les trois bases de Schiff utilisées dans ce travail, à savoir le **1,2-bis ((E) -5-bromo-2-hydroxybenzylidèneamino) benzène (H_2L_{bz})**, l'acide **3,4-bis ((E) -5-bromo-2-hydroxybenzylidèneamino) benzoïque (H_2L_{COOH})**, et le **1,2-bis ((E) -5-bromo-2-hydroxybenzylidèneamino) -4- chloro benzène (H_2L_{Cl})**, ont été synthétisées selon la méthode classique décrite dans la référence [1].

A **2 mmoles (0.402 g)** de 5-bromo salicylaldéhyde préalablement dissous dans le minimum de méthanol absolu, sont additionnés **1 mmole (0.108 g)** de diamino-benzène (ou **0.152g** de acide 3,4-diamino benzoïque ou **0.142g** de 1,2-diamino-4-chloro benzène), elles-mêmes dans le minimum de méthanol, dans un ballon bicol, muni d'un thermocouple, d'un réfrigérant et d'une agitation magnétique. Le mélange, sous atmosphère d'azote, est porté au reflux sous agitation continue.

Au bout d'une heure, un précipité est observé, la réaction est poursuivie pendant deux heures. Le brut réactionnel est filtré, lavé **2** fois au méthanol, puis **3** fois à l'éther diéthylique. La pureté du produit de la réaction est contrôlée par chromatographie sur couche mince (CCM) formée de gel de silice comme phase stationnaire et dichlorométhane/méthanol (**9.5/0.5**) comme éluant.

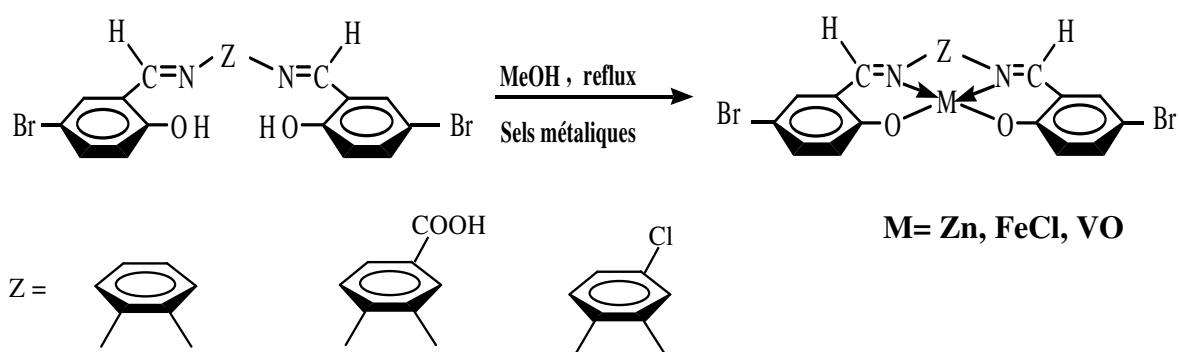
Les caractéristiques physico-chimiques des trois ligands préparés sont résumées dans le tableau **II.1**. Leurs structures ont été élucidées par différentes méthodes d'analyses dont, l'analyse élémentaire, la spectroscopie infrarouge, la spectrophotométrie UV-visible, la spectrométrie de masse et la RMN du proton et du carbone **13**.

Tableau II. 1. Caractéristiques physico-chimiques des ligands base de Schiff élaborés.

Ligand	Couleur	Formule brute	ρ (%)	R_f (%)	T_f (°C)	Λ ($\Omega^{-1} \text{ mole}^{-1} \text{ cm}^2$)
$\text{H}_2\text{L}_{\text{bz}}$	Orange	$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_2$	90	50	236	1.87
$\text{H}_2\text{L}_{\text{COOH}}$	Orange	$\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2\text{Br}_2$	63	54	153	2.09
$\text{H}_2\text{L}_{\text{Cl}}$	Marron	$\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_2\text{ClBr}_2$	66	57	232	3.51

II.5. SYNTHÈSE DES COMPLEXES DE METAUX DE TRANSITION BASE DE SCHIFF

Le schéma réactionnel principal de la préparation des complexes est illustré par la réaction suivante :



Dans un ballon de **50 ml** surmonté d'un réfrigérant, contenant **0.5 mmole** du ligand $\text{H}_2\text{L}_{\text{bz}}$ (**0.237 g**) ou $\text{H}_2\text{L}_{\text{Cl}}$ (**0.254 g**) ou $\text{H}_2\text{L}_{\text{COOH}}$ (**0.264 g**) dans **5ml** de méthanol, sont ajoutés **0.5 mmole** de sel métallique acétates de zinc $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, l'acétyl acétonate d'oxovanadium $\text{VO}(\text{acac})_2$ ou chlorure de fer FeCl_2 . Le mélange est porté au reflux sous agitation et sous atmosphère d'azote.

Il faut noter que dans le cas de la préparation des complexes de fer, la réaction est initiée à l'air libre pendant une heure dans le but de faire passer le métal bivalent en trivalent, à cause de la stabilité élevée de ce dernier : $\text{Fe(II)} \rightarrow \text{Fe(III)}$. La réaction est poursuivie pendant **2 heures**.

Un précipité est ensuite observé, de couleur nettement différente du ligand. Il est récupéré par filtration, lavé plusieurs fois au méthanol ensuite à l'éther. Les complexes sont recristallisés avec le mélange de solvants **DMSO/méthanol** ou **DMSO/ CH_2Cl_2** . Leur pureté est contrôlée par **CCM** (gel de silice) avec **$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (9.5/0.5, v/v)** comme éluant.

Le séchage des complexes est effectué sous vide pendant une nuit. Les points de fusion des complexes tétradentates sont supérieurs à **260 °C**. Les caractéristiques physico-chimiques de ses complexes sont reportées dans le tableau **II.2**.

Tableau II. 2. Caractéristiques physico-chimiques des complexes métalliques préparés.

Complexe	Formule brute	Couleur	ρ (%)	R_f (%)	T_f (°C)	Λ ($\Omega^{-1} \text{ mole}^{-1} \text{ cm}^2$)
ZnL_{bz}	C ₂₀ H ₁₂ O ₂ N ₂ Br ₂ Zn	Jaune	83	60	> 260	2.54
ZnL_{COOH}	C ₂₁ H ₁₂ O ₄ N ₂ Br ₂ Zn	Vert	71	52	>260	10.62
ZnL_{Cl}	C ₂₀ H ₁₁ O ₂ N ₂ Br ₂ ClZn	Vert jaunâtre	85	40	>260	8.37
VOL_{bz}	C ₂₀ H ₁₂ O ₃ N ₂ Br ₂ V	Vert	82	44	>260	3.95
VOL_{COOH}	C ₂₁ H ₁₂ O ₅ N ₂ Br ₂ V	Marron	51	48	>260	4.30
VOL_{Cl}	C ₂₀ H ₁₁ O ₃ N ₂ Br ₂ ClV	Vert	71	52	>260	2.88
FeCIL_{bz}	C ₂₀ H ₁₂ O ₂ N ₂ Br ₂ ClFe	Vert fonce	50	57	>260	7.95
FeCIL_{COOH}	C ₂₁ H ₁₂ O ₄ N ₂ Br ₂ ClFe	Marron	48	51	>260	37.32
FeCIL_{Cl}	C ₂₀ H ₁₁ O ₂ N ₂ Br ₂ ClFe	Vert fonce	31	63	>260	11.24

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

Les rendements des synthèses des ligands et des complexes correspondants sont remarquables, ils sont de l'ordre de **70%**. Il est à noter que les températures de fusion de tous les complexes dépassent les **260°C**, ce qui certainement confère une stabilité aux structures complexes.

II.6. CARACTERISATION STRUCTURALE

Nous entamons dans cette partie, l'exploration du mode de coordination de ces mêmes ligands, vis-à-vis des chlorures du fer (**II**), acétate de zinc (**II**) et de l'acétylacétonate d'oxovanadium (**IV**), à travers l'étude spectroscopique de leurs complexes à l'état solide.

Après la synthèse et la purification des complexes de zinc (**II**), d'oxovanadium(**IV**) et de fer(**II**), nous avons entrepris l'élucidation de leurs structures et leurs modes de coordination, par le biais des spectroscopies **IR** et **UV-Vis**, microanalyse, spectrométrie de masse. Les techniques de la **RMN** unidimensionnelle homonucléaire ont été mises en œuvre afin de confirmer les structures proposées.

II.6.1. Analyse élémentaire

Les structures des différents complexes élaborés ont d'abord été élucidées par analyse centésimale, ce qui a conduit à des résultats expérimentaux en parfait accord avec les valeurs établies théoriquement, tableau **II.3**.

Tous les complexes sont obtenus à partir d'un ligand dianionique. Nous devons juste signaler que le complexe de zinc est une espèce neutre, ceux au fer, et d'oxovanadium sont plutôt cationiques, avec l'anion chlorure dans le cas des complexes de fer et l'oxygène dans le cas des complexes d'oxovanadium jouant le rôle de base axiale.

Ces analyses montrent plusieurs formules moléculaires pour les complexes, ce qui est naturellement lié à l'association des molécules de solvants de synthèse. On note la présence d'une demi-molécule de méthanol dans le cas des complexes de fer analysés.

L'ensemble des complexes de fer(III), zinc(II) et oxovanadium(IV) s'avèrent mononucléaires et de type **ML**.

Tableau II. 3. Résultats de la microanalyse des complexes d'oxovanadium et de fer.

Composés	Trouvé (Caculé)		
	%C	%H	%N
VOL_{bz}	44.65 (44.75)	2.24 (2.37)	5.20 (5.30)
VOL_{COOH}	43.26 (42.53)	2.07 (2.27)	4.8 (4.74)
VOL_{Cl}	41.88 (41.99)	1.93 (2.08)	4.88 (4.99)
FeCl_{Cl}+0.5 MeOH	42.75 (42.55)	2.17 (2.27)	4.74 (4.84)
FeCl_{COOH}+0.5 MeOH	41.28 (41.40)	2.36 (2.26)	4.55 (4.49)

II.6.2. Conductivité molaire

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

Les valeurs des conductivités molaires des solutions récemment préparées sont comprises entre **1.87** et **37.32 $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mole}^{-1}$** . Ces valeurs sont faibles indiquant que les solutions des bases de Schiff et leurs complexes correspondants ne sont pas des électrolytes [2,3]. Les solutions sont relativement neutres et les complexes sont stables en solution.

La littérature a montré qu'une conductivité est significative pour une structure quelconque en solution liquide si sa valeur serait supérieure à $75 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mole}^{-1}$ [4].

II.6.3. Spectroscopie infrarouge (IR)

L'ensemble des spectres infrarouge, réalisés sous forme de pastilles de **KBr** entre **4000** et **400 cm^{-1}** , sont représentés dans la figure **II.1**.

Les principales bandes de vibration des différents chromophores au sein des structures sont présentées dans le tableau **II.4** ci-après.

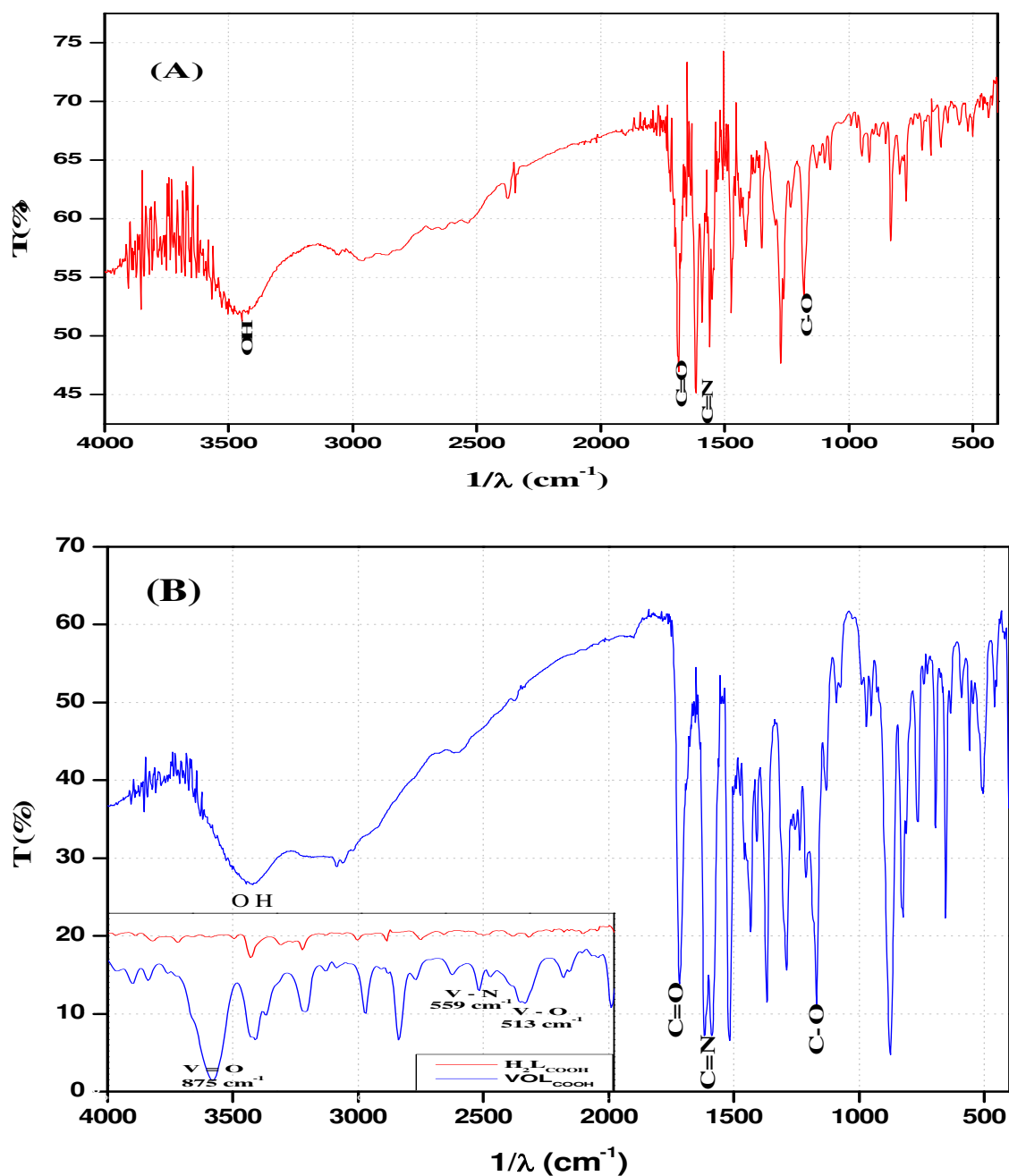


Figure II. 1. Spectres IR dans KBr du ligand H_2LCOOH (A) et du complexe VOLCOOH (B)

Parmi les bandes les plus importantes d'être relevées qui caractérisent les différentes bases de Schiff sont celles correspondantes aux groupements hydroxyle et azométhines (figures II.1).

En effet, les spectres **IR** obtenus présentent des bandes larges centrées à **3457, 3471 et 3445 cm^{-1}** pour les ligands **$\text{H}_2\text{L}_{\text{bz}}$, $\text{H}_2\text{L}_{\text{Cl}}$ et $\text{H}_2\text{L}_{\text{COOH}}$** , respectivement, ces bandes sont attribuées aux groupements hydroxyles **O—H** [5,6]. Elles représentent les liaisons d'hydrogène intra-moléculaires de type **O—H...N** [7], entre l'atome d'hydrogène du groupement hydroxyle et l'atome de l'azote-imine, qui est activé par une structure des groupements salicylaldéhyde des ligands [8]. Par contre, dans les complexes, cette bande exprime la présence d'une eau superficielle absorbée par ces derniers en raison de leur caractère hygroscopique.

Les vibrations de valence des fonctions imines sont caractérisées par des bandes aiguës et intenses, situées entre **1610 et 1617 cm^{-1}** pour les trois ligands.

Outre ces deux absorptions, les vibrations dans le plan, correspondant aux groupements **C=C** aromatiques, sont caractérisées par des bandes relativement intenses et aiguës entre **1480 et 1559 cm^{-1}** .

Dans le cas du ligand comportant la fonction **COOH** , les vibrations de valence des fonctions carbonyle **C=O** du groupement carboxyle sont caractérisées par des bandes aiguës et intenses, situées entre **1620 et 1685 cm^{-1}** , La bande large apparaissant entre **2400 et 3700 cm^{-1}** est attribué au groupe acide **O—H** du ligand **$\text{H}_2\text{L}_{\text{COOH}}$** et de ces complexes.

Les vibrations des groupements **C—H** dans les noyaux aromatiques quant à elles, sont reflétées par des bandes moyennes situées entre **740 et 840 cm^{-1}** . Les liaisons **C—O** sont enfin caractérisées par des absorptions dans la région **1179-1269 cm^{-1}** .

Dans le cas des complexes métalliques, on observe un déplacement bathochrome de **10 à 30 cm^{-1}** des bandes de vibration d'élongation des liaisons azométhine **C=N** . Par contre on observe un déplacement hypsochrome des bandes de vibration des fonctions carbonyles des deux phénolates **C—O** par rapport aux ligands [9, 10].

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

L'absence de bandes correspondantes aux fonctions aldéhyde, devant apparaître à environ 1720 cm^{-1} , indique la condensation totale entre les réactifs de départ et confirme la formation des bases de Schiff finales [11, 12].

En outre, de nouvelles bandes apparaissent entre 455 et 542 cm^{-1} et entre 501 et 636 cm^{-1} dans les spectres des complexes métalliques qui sont attribués aux vibrations des liaisons M—O et M—N , respectivement [13,14], Ces bandes sont absentes dans les spectres des ligands.

Une bande significative est observée dans les spectres infrarouge des complexes d'oxovanadium par rapport aux ligands correspondants, il s'agit d'une forte bande d'absorption relative au groupement V=O entre 979 et 981 cm^{-1} [15], ce qui est cohérent avec les structures des monomères à géométrie pyramidale carrée.

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

Composé	Infrarouge $\nu\text{ (cm}^{-1}\text{)}$					
	$\nu\text{ O—H}$	$\nu\text{ C=N}$	$\nu\text{ C=C}$	$\nu\text{ C—O}$	M—N	M—O
$\text{H}_2\text{L}_{\text{bz}}$	3457	1610	1480	1269	-	-
ZnL_{bz}	3458	1611	1508	1165	549	491
VOL_{bz}	3458	1605	1521	1179	634	542
FeClL_{bz}	3452	1611	1521	1185	545	501
$\text{H}_2\text{L}_{\text{COOH}}$	3471	1617	1559	1179	-	-
ZnL_{COOH}	3452	1617	1514	1150	636	487
$\text{FeClL}_{\text{COOH}}$	3452	1611	1521	1185	501	455
VOL_{COOH}	3458	1605	1521	1179	559	513
$\text{H}_2\text{L}_{\text{Cl}}$	3458	1611	1559	1179	-	-
ZnL_{Cl}	3454	1617	1514	1165	636	487
FeClL_{Cl}	3458	1605	1521	1185	501	455
VOL_{Cl}	3452	1605	1514	1179	513	487

II.6.4. Analyse par absorption UV-Vis

Les spectres électroniques des différents complexes de fer(II), d'oxovanadium (IV) et de zinc(II) ont été enregistrés entre 800 et 200 nm , dans le solvant **DMF** de concentration

10^{-4} M. Les spectres électroniques des différents composés préparés sont représentés dans les figures II.2, II.3 et II.4. Les bandes d'absorption sont résumées dans le tableau II.5 ci-après.

Les spectres électroniques donnent une confirmation supplémentaire quant aux modes de coordination des métaux avec les atomes **NNOO** et cela pour tous les complexes.

Les données spectrales d'absorption électronique de **H₂L_x** sont très similaires à cause de leurs structures proches. La bande d'absorption inférieure à **280 nm** est attribuée aux transitions intra ligand $\pi \rightarrow \pi^*$ des noyaux aromatiques. La bande d'absorption observée, dans tous les spectres des ligands, dans l'intervalle de **320 à 347 nm** est très probablement due à la transition de **n $\rightarrow\pi^*$** des groupements imines [16,17].

Un déplacement bathochrome est observé pour les complexes par rapport à leurs ligands, ceci renforce de manière significative la formation de liaisons de coordination entre le métal et le ligand dans les complexes. Les bandes sous forme d'épaulement, se situant entre **263-295 nm** pour les complexes (**ML_{bz}**, **ML_{COOH}**, **ML_{Cl}**) sont attribuables aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ des chromophores azométhine (**CH=N**) [13]. Tandis que les bandes, moins intenses que les premières apparaissantes entre **301 et 392 nm** sont attribuables aux transitions électroniques **n $\rightarrow\pi^*$** . Les autres bandes situées entre **409 et 469 nm**, sont associées aux phénomènes de transfert de charge métal-ligand **LMCT (O(p)/M(d))** [18,19].

A cause des bandes de transfert de charge et de transition intra-ligand, les transitions **d-d** n'ont pas été observées parce qu'elles sont masquées.

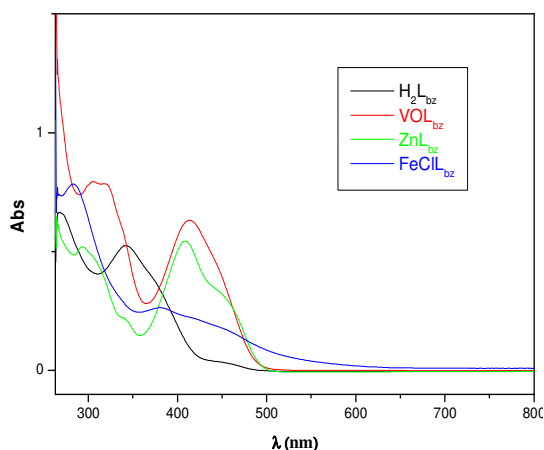


Figure II. 2. Spectres UV-Vis de **H₂L_{bz}** et des complexes **ML_{bz}** dans le **DMF**

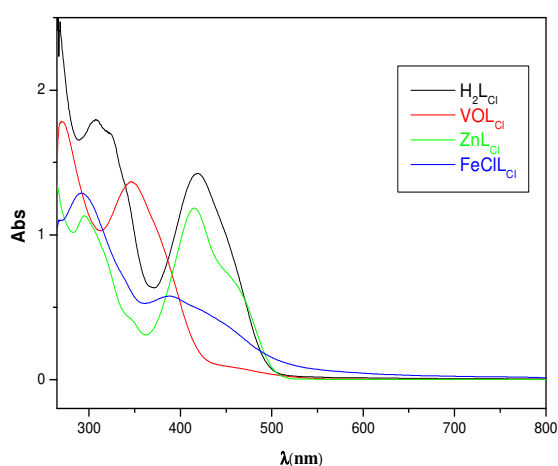


Figure II. 3. Spectres UV-Vis de **H₂L_{Cl}** et des complexes **ML_{Cl}** dans le **DMF**

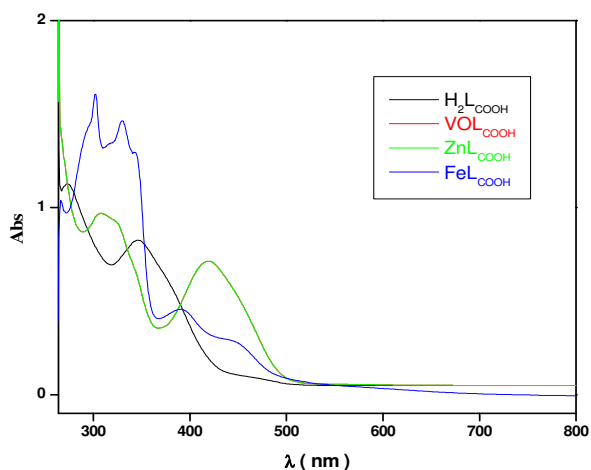


Figure II. 4. Spectres UV-Vis de H_2L_{COOH} et des complexes métalliques correspondants dans le DMF

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

Composés	λ_{max} (nm) [ϵ] ($l.mol^{-1} cm^{-1}$)
H_2L_{bz}	267 [8738], 343 [7095].
ZnL_{bz}	294[5200], 340[2200], 409[5500], 454[3200].
FeL_{bz}	290[18800], 384[6500]
VOL_{bz}	305 [16054], 322 [15800], 414 [13000].
H_2L_{COOH}	322[11200], 347[8200].
ZnL_{COOH}	308[9000], 420[7100].
FeL_{COOH}	301[16000] , 331[14800], 392[4800], 452[3000]
VOL_{COOH}	308[9000], 420[7100]
H_2L_{Cl}	271 [68518] , 347 [38968]
ZnL_{Cl}	263[37536], 295[33810], 469[166118], 415[34957], 459[19197].
FeL_{Cl}	282[16400] , 390[5800],
VOL_{Cl}	270[179411], 307[137500], 323[130147], 418[110294].

II.6.5. Spectrométrie de masse SM

Les pics parents $[M]^+$ correspondant aux masses moléculaires des complexes sont mis en évidence par **SM-MALDI-TOF** en utilisant le **DMSO** comme solvant.

Ce sont majoritairement les ions $[M^{*+}]$ que l'on observe. Le pic moléculaire de VOL_{bz} apparaît à **538.76**. Le second complexe de fer, **Fe(III)CIL_{bz}**, son pic moléculaire apparaît à **562.96** correspondant à la ionisation de l'hydroxyle du groupement phénol donnant $[M^{*+}]$.

Il faut noter que l'allure des spectres de masse des complexes est typiquement analogue à celle des composés dibromés rencontrés dans la littérature [20]. Nous pouvons donc dire que les résultats émanant des spectres de masse sont en parfait accord avec les masses moléculaires des composés synthétisés.

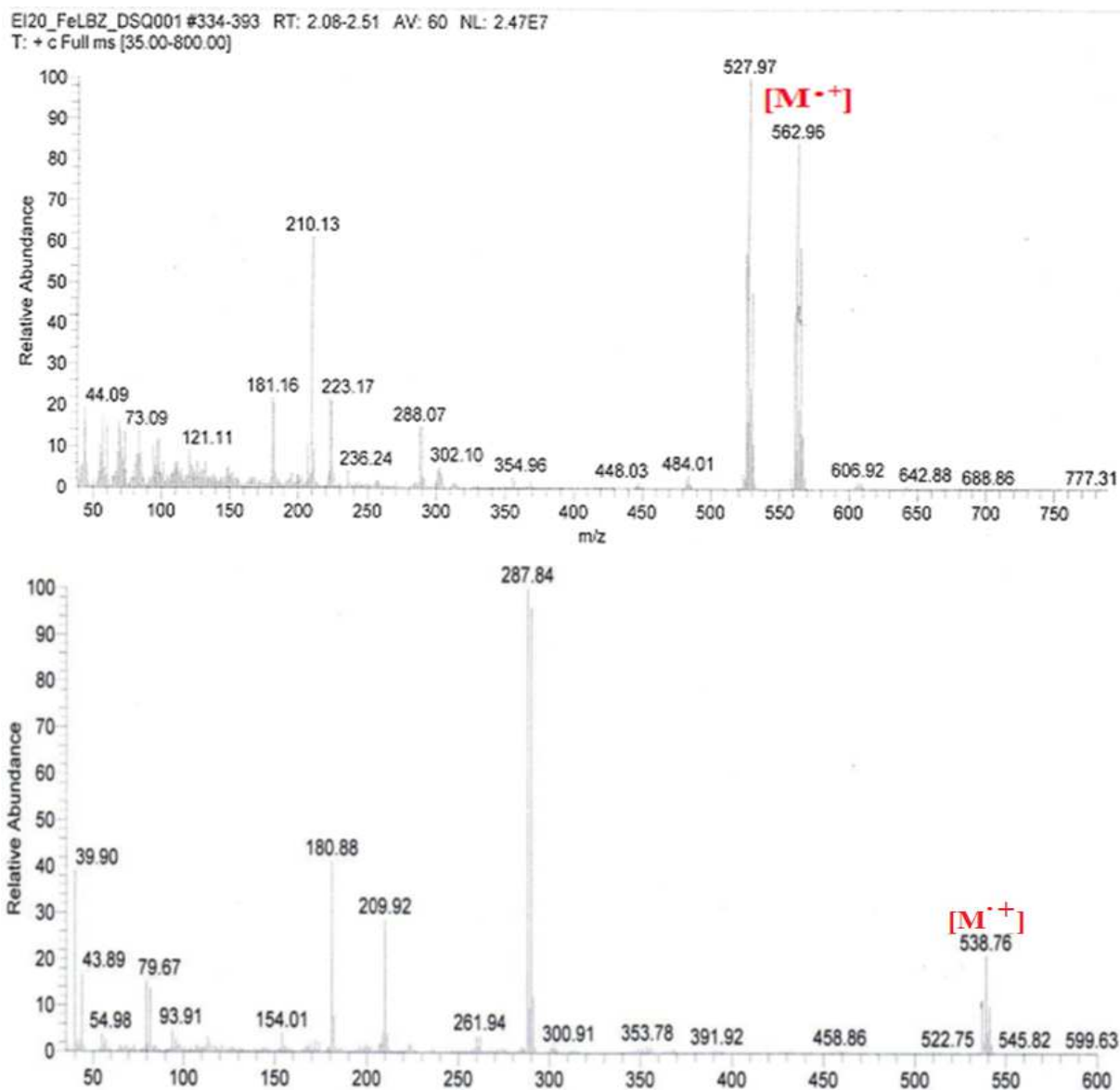


Figure II. 5. Spectres de masse MALDI-TOF des complexes : VOL_{bz} (A) et $FeCIL_{bz}$ (B).

II.6.6. Analyse thermique

Dans cette étude, les analyses thermiques, ATG ou ATD, sont réalisées pour obtenir des informations sur la stabilité du complexe d'oxovanadium ainsi que pour établir la présence de molécules d'eau à l'intérieur ou en dehors de la sphère de coordination interne du complexe d'oxovanadium (V) [21, 22].

L'analyse par **ATG** n'a montré aucune perte de poids jusqu'à **150 ° C** indiquant que la molécule d'eau n'est pas coordonnée aux complexes [23, 24]. Pour effectuer ces mesures, la température est augmentée graduellement de la température ambiante à **950 ° C**, à une vitesse de **10 °C/min** sous atmosphère d'azote, les courbes de l'**ATG** et l'**ATD** qui en résultent pour le complexe d'oxovanadium sont représentés sur la figure **II.6**.

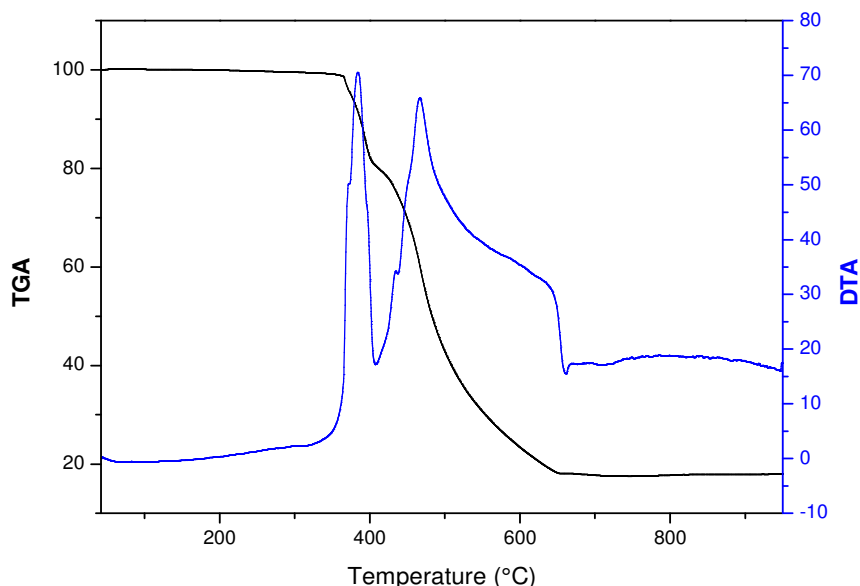


Figure II. 6. Thermogramme différentiel et thermogramme gravimétrique du complexe VOL_{bz} à $10^{\circ}C/min$ sous atmosphère d'azote.

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

Le complexe est décomposé en deux étapes (figure **II.6**). La première étape se produit entre **343 et 414 ° C**, elle est attribuée à la libération de $C_6H_4N_2$, comme indiqué par la perte de masse de **19,31%** (calculé **18,56%**). La deuxième étape se produit entre **414 et 661 ° C**, une perte de masse de **64,15%** (calculé **68,26%**) en raison de l'élimination d'un groupe $C_{14}H_8O_2Br_2$, avec la formation d'oxyde métallique [1].

Tableau II. 6. Résultats des analyses thermogravimétriques **ATG** du complexe VOL_{bz} .

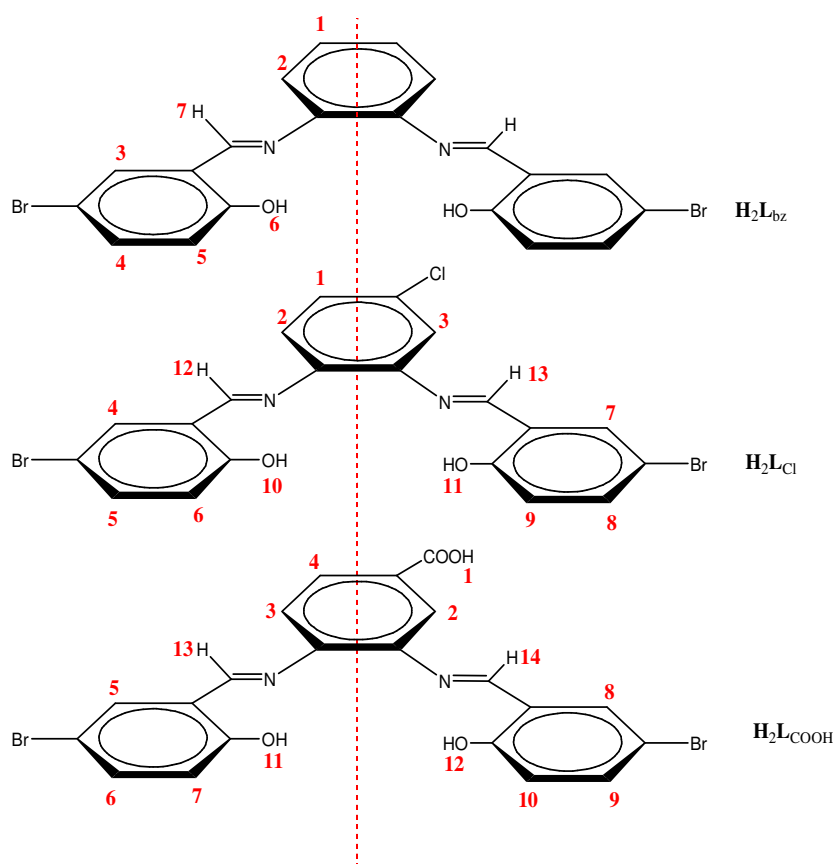
Composé	Température (°C)	Perte de masse(%)		Espèce perdu proposé
		Observée	Calculée	
VOL_{bz}	343 - 414	19,31	18,56	$C_6H_4N_2$
	414-661	64,15	68,26	$C_{14}H_8O_2Br_2$

II.6.7. Analyse par RMN-¹H

Pour confirmer la structure des composés synthétisés, des analyses structurales des ligands et des complexes diamagnétiques, ont été menés par résonance magnétique nucléaire du proton et du carbone **13** sur un spectromètre Bruker **500 MHz** pour confirmer leurs structures.

Les trois ligands ont été caractérisés par **RMN-¹H** dans le **DMSO-d₆** deutéré, en utilisant le **TMS** comme référence interne.

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



Les déplacements chimiques, δ , en **ppm**, la multiplicité des signaux ainsi que les intégrations des différents signaux sont résumés dans le tableau **II.6**, ces mêmes déplacements étant extraits des spectres représentés dans les figures **II.7**, **II.8**, **II.10** et **II.11** et qui révèlent les absorptions suivantes :

Les hydrogènes des groupements imines **H—C=N (H7)** du ligand **H₂L_{bz}** et **HC= N (H12 et H13)** du ligand **H₂L_{Cl}** sont chimiquement équivalents et apparaissent sous forme de singulet à **8.54 et 8.56 ppm**, respectivement. Les hydrogènes des groupements imines **HC=N**

(H13 et H14) du ligand H_2L_{COOH} ne sont pas équivalents, ils apparaissent à **9.12** et à **9.03 ppm** [24]. Un massif, situé entre **6.8** et **7.60 ppm**, correspondant aux protons aromatiques dans l'ensemble des ligands et des complexes.

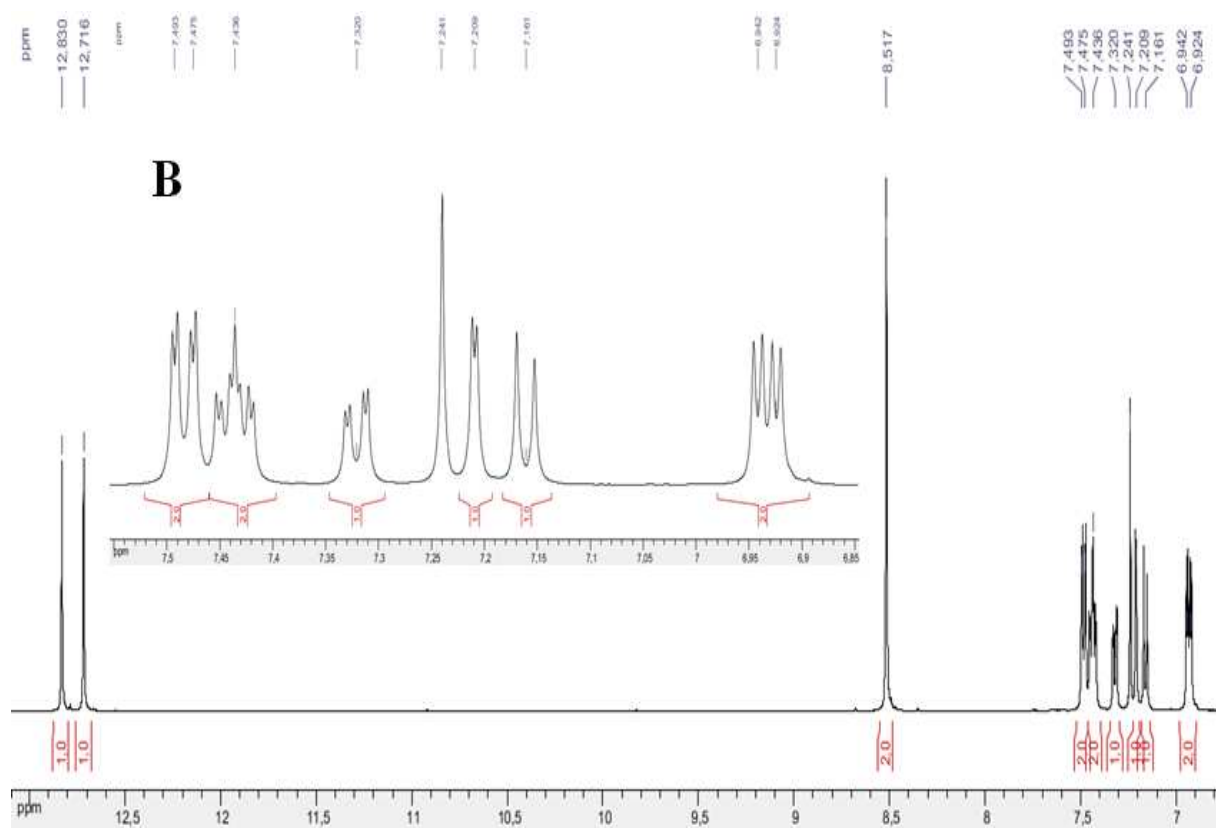
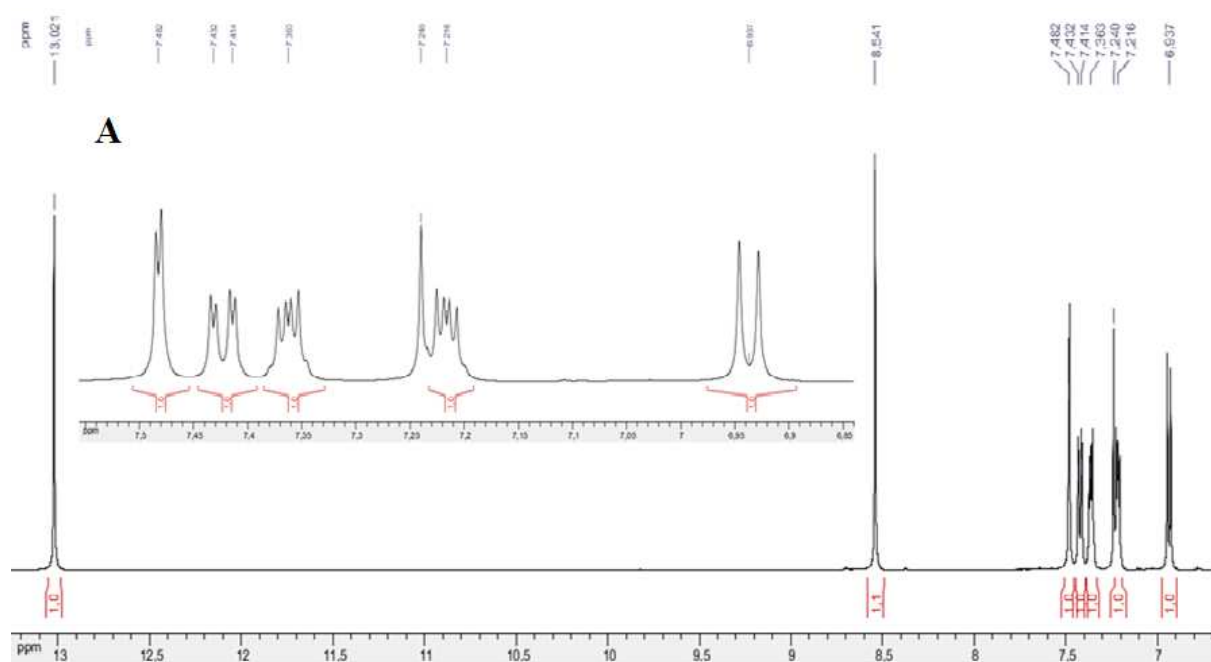
L'hydrogène du groupement hydroxyle **O—H** des demi-unités de benzène (**H6**) pour le ligand H_2L_{bz} , apparaît sous forme d'un singulet à **13.02 ppm**,

Les signaux des protons des groupements hydroxyles liés aux demi-unités de benzène (**H10, H11**) pour le ligand H_2L_{Cl} apparaissent à **12.87** et **12.76 ppm** pour le ligand H_2L_{Cl} . Ces protons à caractère acide sont fortement déblindés, ce fort déblindage s'explique par la formation de liaisons hydrogène intramoléculaires [25].

Pour le ligand, H_2L_{COOH} , les signaux des protons **O—H** (**H11** et **H12**) des deux demi unités de benzène échangent également avec l'eau présente dans le **DMSO**, ils sont observés sous forme de petits signaux aplatis à **10.30 ppm**. Le signal du proton **O—H** (**H1**) du pont benzoïque du ligand H_2L_{COOH} n'est pas observé à cause de l'échange de ce proton avec l'eau présente dans le **DMSO**.

Les courbes intégrales des signaux sont quasiment en accord avec le nombre de protons dans chaque structure, ce qui confirme, bien-entendu, les structures proposées des ligands synthétisés.

Il faut signaler que la plage de ces signaux est plus élargie dans le cas des complexes de zinc que dans les ligands à cause de la redistribution de la densité électronique dans les complexes, il faut noter que les protons azométhines sont déblindés par rapport aux protons aromatiques, comme il est indiqué dans la littérature [26].



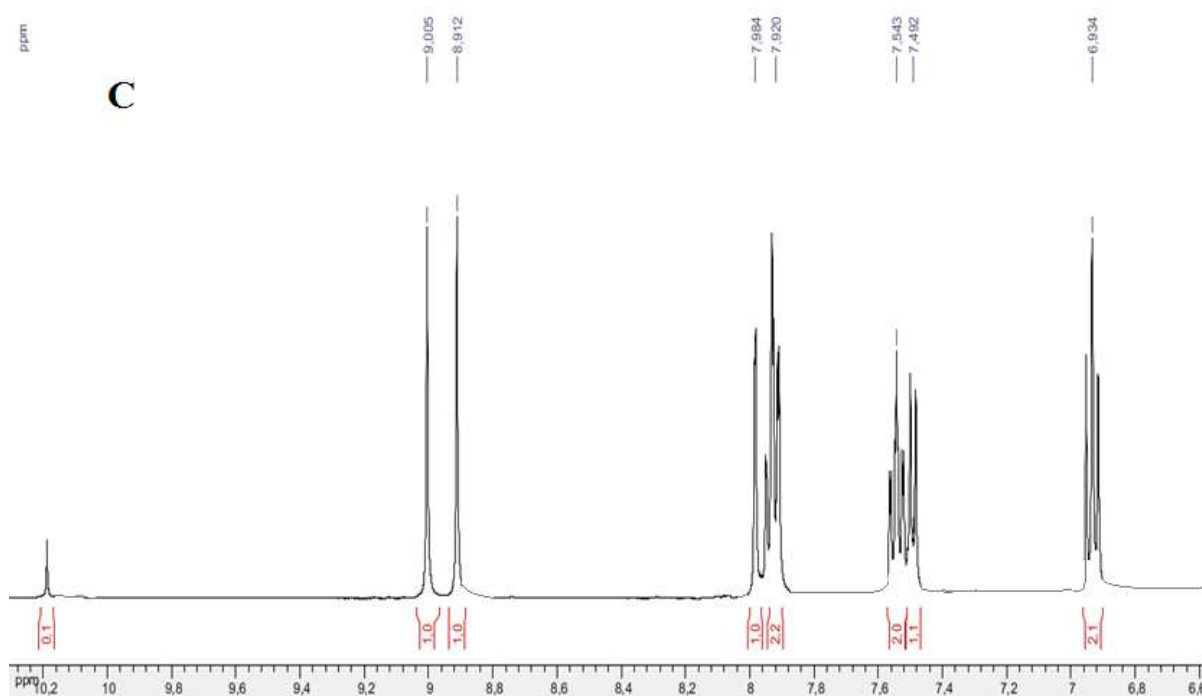
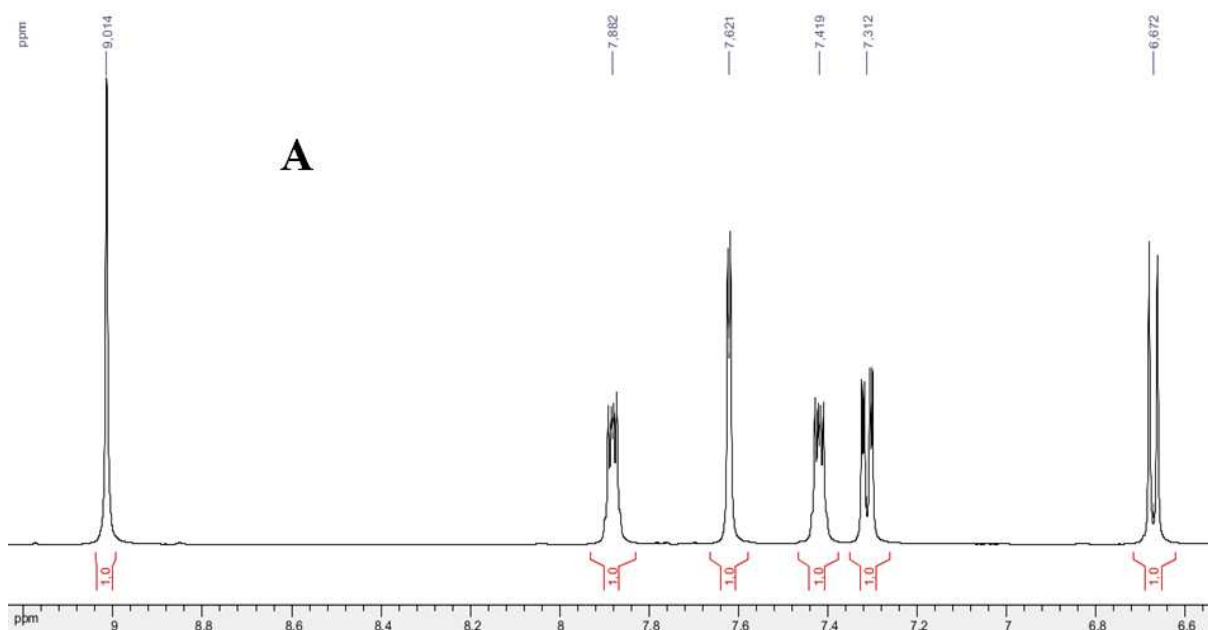


Figure II. 7. Spectre $RMN\text{-}^1H$ dans le $DMSO\text{-}d_6$ (500MHz) de H_2L_{bz} (A), H_2L_{Cl} (B) et H_2L_{COOH} (C).

Dans les spectres des complexes de zinc diamagnétiques, on observe la déprotonation des hydroxyles des deux salicylaldéhyde. Les anions oxygènes ainsi formés forment des liaisons de coordination avec l'ion métallique bivalent.

Ce phénomène est certainement lié à la rigidité des structures qui sont constituées d'un squelette **sp²** coplanaire ainsi que du plan carré généralement observé pour les complexes de zinc. Toutes ces observations constituent encore une confirmation supplémentaire de la métallation des ligands.



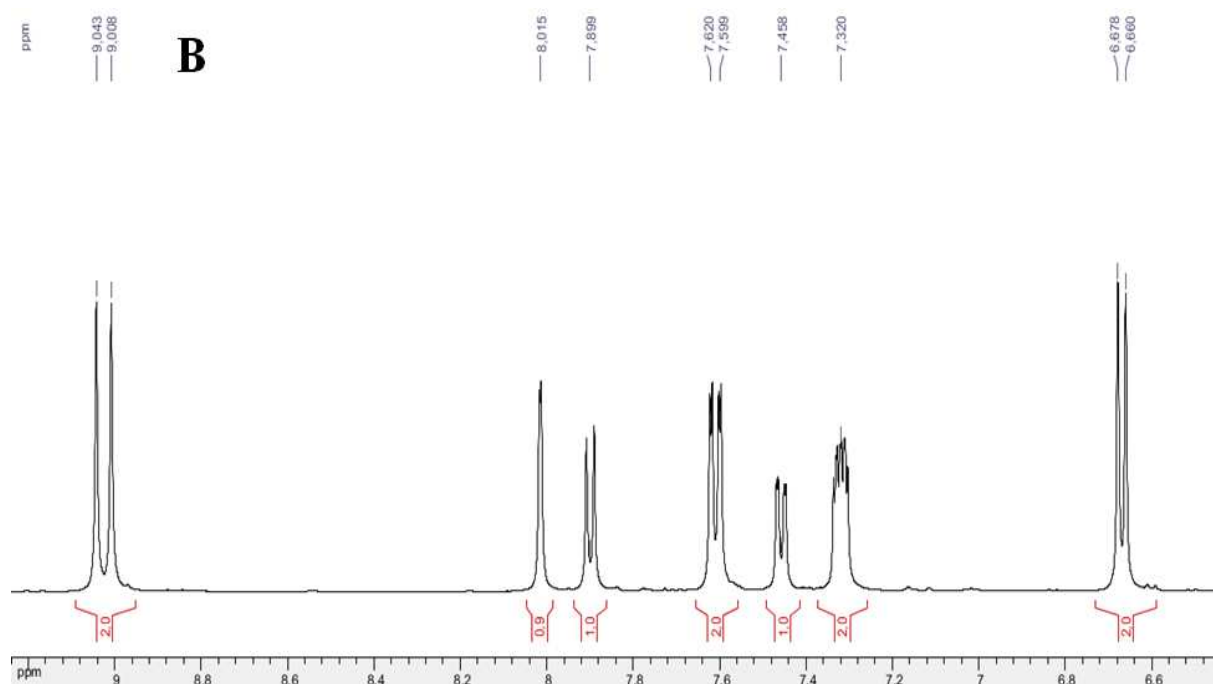


Figure II. 8. Spectre $\text{RMN-}^1\text{H}$ dans le $\text{DMSO-}d_6$ (500MHz) de ZnL_{bz} (A) et ZnL_{Cl} (B)

II.6.8. Analyse par $\text{RMN } ^1\text{H-}^1\text{H}$ Cosy

La **RMN** en deux dimensions ou **RMN** bidimensionnelle est un ensemble de dispositifs de reconnaissance de relations de proximité, dans l'espace ou à travers les liaisons, entre plusieurs noyaux actifs en **RMN**. Il s'agit de **RMN** de corrélation. La **COSY** est la séquence de **RMN 2D** la plus usitée, incontournable pour l'attribution des signaux d'un spectre **RMN 1D** complexe. Elle met en évidence les couplages scalaires entre les différents protons adjacents.

La carte **COSY**, figure II.9, tracée pour le complexe ZnL_{Cl} , montre un couplage ou une proximité scalaire entre certains protons constituant les noyaux aromatiques du complexe. Sur cette carte, il est clair que les protons (**H6**) du signal apparaissant à **6.65 ppm** sont corrélés avec les protons adjacents (**H5**) du signal **7.28 ppm** avec une constante de couplage $J_{(\text{H5-H6})} = 9.1 \text{ Hz}$.

Un couplage 4J faible entre les protons **H5** et **H4**, signal à **7.61 ppm**, est observé avec une constante $J_{(\text{H5-H4})} = 2.6 \text{ Hz}$. L'autre système de spin se présente au niveau de l'espaceur, il s'agit des protons du pont chlorobenzène. Le proton **H2** localisé à **7.90 ppm** est couplé avec son voisin **H1** (**7.46 ppm**) donnant une constante de couplage de l'ordre de $J_{(\text{H1-H2})} = 8.8 \text{ Hz}$. Le proton **H1** présente également une faible interaction magnétique en 4J avec le voisin **H3** observé à **8.01 ppm** qui vaut $J_{(\text{H1-H3})} = 1.8 \text{ Hz}$.

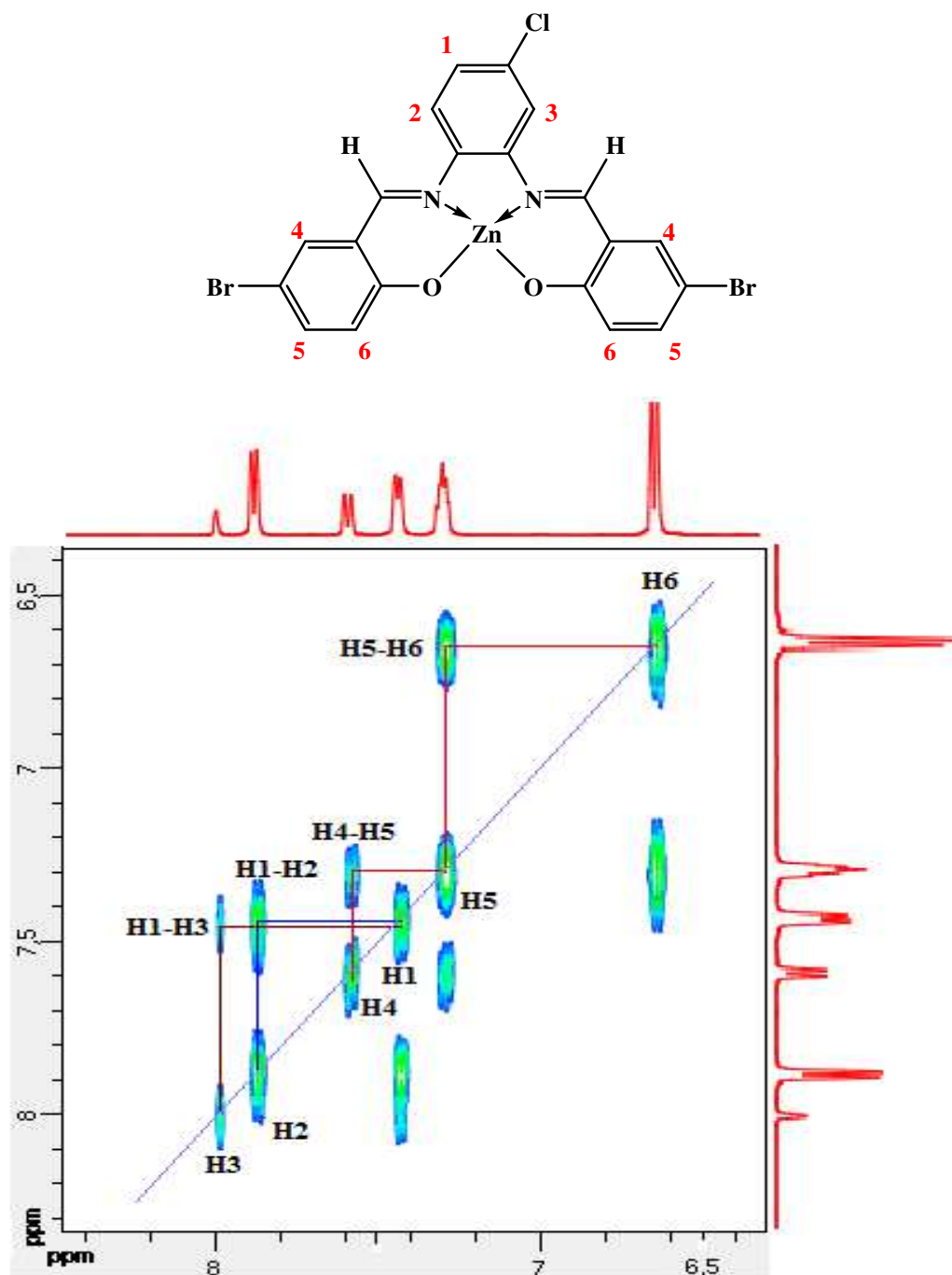


Figure II. 9. Carte RMN-2D 1H - 1H -COSY de ZnL_{Cl} dans le $DMSO-d_6$ (Bruker 500MHz)

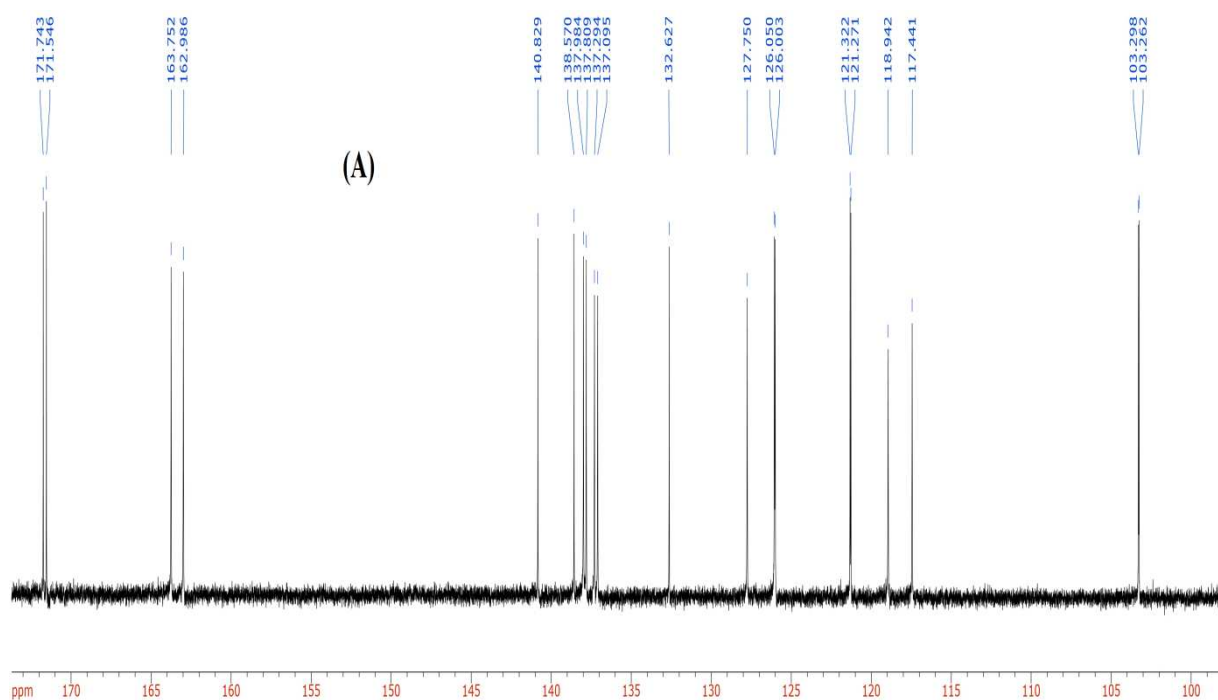
II.6.9. Analyse par RMN- ^{13}C

L'élucidation structurale des bases de Schiff a été également réalisée par RMN- ^{13}C . Les déplacements chimiques, δ en ppm, ainsi que les signaux correspondants aux différents carbones sont résumés dans le même tableau II.7, les valeurs y figurant sont extraites des spectres représentés dans la figure II.10.

Les carbones des groupements imines ($C=N$) s'observent à environ **160 ppm** et ceux des cycles aromatiques entre **100** et **150 ppm** dans chacun des trois ligands et les complexes de zinc [27].

En outre, le spectre RMN ^{13}C montre que les carbones des deux groupements hydroxyles, qui sont chimiquement équivalents, sont fortement déblindés et apparaissent à **162.34 ppm**, pour le ligand H_2L_{bz} . Les signaux des carbones des deux groupements hydroxyles pour le ligand H_2L_{Cl} apparaissent à **162.52** et **163.20 ppm**.

Un spectre RMN- ^{13}C DEPT-135 pour le complexe ZnL_{bz} montre la disparition des résonances à **103.26**, **103.29**, **121.27**, **121.32**, **132.62**, **138.57**, **140.82**, **171.54** et **171.74 ppm** correspondant aux carbones quaternaires comme le montre les spectres RMN- ^{13}C et DEPT-135 par la figure II.9.



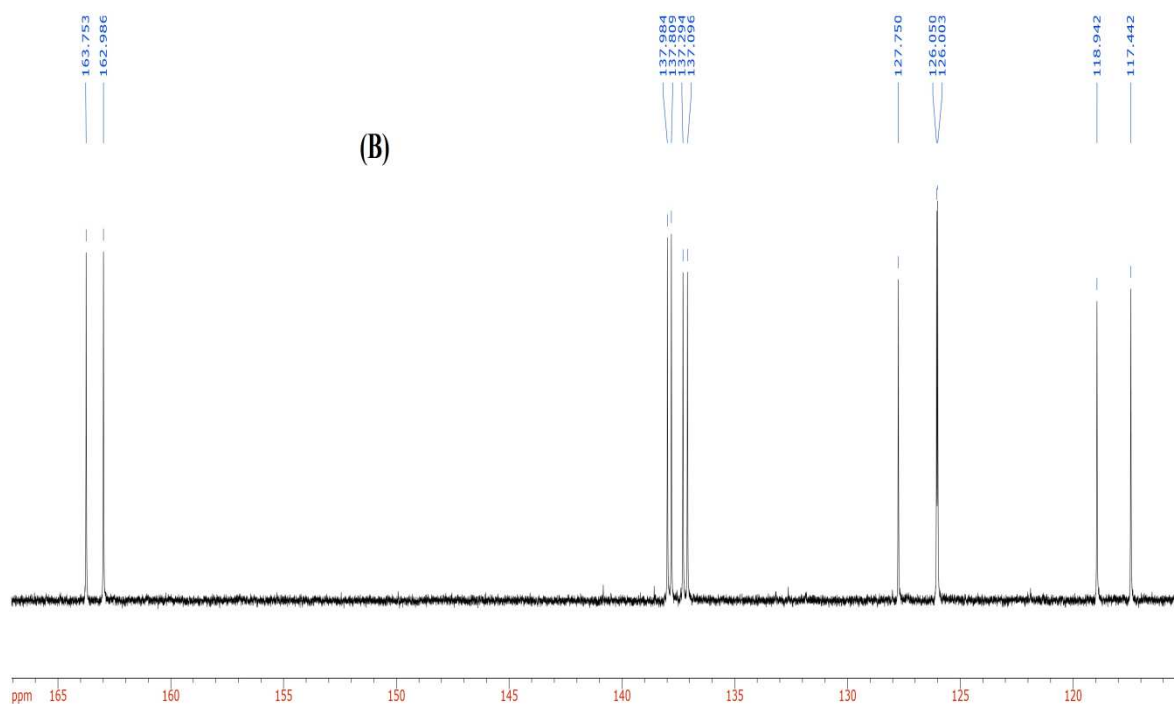


Figure II. 10. Spectres RMN- ^{13}C (A) et DEPT-135 (B) du complexe ZnLCl .

Tableau II. 7. Caractéristiques spectroscopiques des ligands bases de Schiff et des complexes de zinc

Composés	RMN- ^1H δppm (multiplicité, intégration)	RMN- ^{13}C δppm
$\text{H}_2\text{L}_{\text{bz}}$	7.00-7.50 (m*, 5H) Ar.H; 8.58 (s*, 1H) H-C=NH; 13.06 (s, 1H) HO-Ar.	111.00-143.00 (8C) Ar.; 160.32(1C) H-C=NH; 162.34(1C) C-OH.
$\text{H}_2\text{L}_{\text{Cl}}$	7.00-7.50 (m, 9H) Ar.H; 8.56 (s, 2H) H-C=NH; 12.76 (s, 1H) HO-Ar ; 12.87 (s, 1H) HO-Ar.	111.00-144.00(16C) Ar.; 160.28(1C) H-C=NH; 160.32(1C) H-C=NH; 162.52(1C) C-OH; 163.20(1C) C-OH.
$\text{H}_2\text{L}_{\text{COOH}}$	7.00-7.40 (m, 9H) Ar.H; 9.02 (s, 1H) H-C=NH; 9.12 (s, 1H) H-C=NH; 10.30 (s, 1H) HO-Ar.	111.00-144.00 (16C) Ar.; 160.32(1C) H-C=NH; 160.36(1C) H-C=NH; 162.56(1C) C-OH; 163.24(1C) C-OH.
ZnL_{bz}	6.67-7.90 (m*, 5H) Ar.H; 9.02 (s*, 1H) H-C=NH.	111.00-144.00 (16C) Ar.; 160.32(1C) H-C=NH; 160.36(1C) H-C=NH; 162.56(1C) C-O; 163.24(1C) C-O.
ZnL_{Cl}	6.80-8.00 (m, 9H) Ar.H; 9.01 (s, 1H) H-C=NH; 9.05 (s, 1H) H-C=NH.	100.00-141.00(16C) Ar.; 162.98(1C) H-C=NH; 163.75(1C) H-C=NH; 171.54(1C) C-O; 171.74(1C) C-O.

* *Ar.* : aromatique ; *m* : multiplet ; *s* : singulet ; *d* : doublet

II.7. CONCLUSION

Le travail réalisé dans cette partie a eu pour objectif la synthèse d'une série de ligands base de Schiff tétradentates symétriques et non symétriques. L'utilisation de diverses diamines pourra donner accès à une famille de ligands qui diffèrent par la nature du pont reliant deux unités de benzène.

En effet, après la synthèse et la caractérisation des ligands, les complexes métalliques correspondants ont été élaborés et leurs structures élucidées par utilisation de différentes méthodes d'analyse thermiques et spectroscopiques (spectroscopies **IR**, **UV-visible** analyse centésimale, **ATG/DTG**, **SM**, **RMN-¹H**, **RMN-¹³C**, **DEPT-135** et **COSY**). L'ensemble des complexes sont mononucléaires, de type **ML**.

L'interprétation des différents spectres des ligands et complexes est conforme aux structures proposées. L'obtention de monocristaux dans le cas du ligand **H₂L_{bz}** et du complexe correspondant d'oxovanadium **VOL_{bz}** nous a permis d'analyser ses structures par diffraction des rayons **X**. l'étude cristallographique de ces composés monocristallins sera détaillé dans le chapitre suivant.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES II

- [1] M. Asadi, Z. Asadi, N. Savaripoor, M. Dusek, V. Eigner, M.R. Shorkaei, M. Sedaghat, *Spectrochim. Acta A*, **136** (2015) 625-634.
- [2] R. Natarajan, P. Narayanaperumal, *Spectrochimica Acta Part A*, **118** (2014) 867–882.
- [3] B.T. Thaker, R.S. Barvalia, *Spectrochim. Acta Part A*, **84** (2011) 51-61.
- [4] A.A. Osowole, *Eur.j. Chem.*, **5** (2008) 130-135.
- [5] K. Mohammadi, M. Niad, T. Jafari, *Spectrochim. Acta A*, **122** (2014) 179–185.
- [6] M. Sarigul, P. Deveci, M. Kose, U. Arslan, H. T. Dagi, M. Kurtoglu, *J. Mol. Struct.*, **1096** (2015) 64–73.
- [7] C. Balakrishnan, M. A. Neelakantan, *Inorg. Chim. Acta.*, **469** (2018) 503-514.
- [8] E. Szłyk, A. Wojtczak, E. Larsen, A. Surdykowski, J. Neumann, *Inorg. Chim. Acta*, **293** (1999) 239-244.
- [9] A.A. Osowole, G.A. Kolawole, O.E. Fagade, *Inorg. Met. Org. Chem*, **35** (2005) 829-836.
- [10] M.M. Abd-Elzar, *J. Chin. Chem. Soc.*, **48** (2001) 153-158.
- [11] M.J. Rosen, *Surfactants and Interfacial Phenomena*. 2. Ed., John Wiley & Sons. (1989).
- [12] H. Schott, *J. Colloid Interface Sci*, **173**, (1995) 265-277.
- [13] S.F. Hung, X.H. Liang, H.C. Fang, X.L. Zhan, Z.Y. Zhou, L. Chen, Y.P. Cai, *Transition Met Chem*, **34** (2009) 115–120.
- [14] M.A. Prasad, K.K. Aravindakshan, *E.J. Chem*, **6** (2009) 449-458.
- [15] G. Grivani, S. Delkhosh, K. Fejfarová, M. Dušek, A.D. Khalaji, *Inorg. Chem. Commun*, **27** (2013) 82–87.
- [16] M. Sedighipoor, A. H. Kianfar, W. A. K. Mahmood, M. H. Azarian, *Inorg. Chim. Acta*, **457** (2017) 116-121.
- [17] M. Khorshidifard, H.A. Rudbari, B. Askari, M. Sahihi, M.R. Farsani, F. Jalilian, G. Bruno, *Polyhedron*, **95** (2015) 1-13.
- [18] G. Grivani, A. Ghavami, V. Eigner, M. Dusek, A.D. Khalaji, *Chin. Chem. Lett*, **26** (2015) 779-784.
- [19] T. Tsumaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **13** (1938) 252-260.
- [20] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B*, **37** (1988) 785-789.
- [21] A.D. Becke, *J. Chem. Phys*, **98** (1993) 5648-5652.
- [22] K.J. Almeida, A. Cesar, *Organomet.*, **25** (2006) 3407-3416.
- [23] R.O. Freire, G.B. Rocha, A.M. Simas, *J. Mol. Model*, **12** (2006) 373-389.
- [24] J.M. Sibanyoni, G.B. Bagihalli, S.F. Mapolie, *J. Organomet. Chem*, **700** (2012) 93- 102.
- [25] A.M. Ajlouni, Z.A. Taha, W. Momani, A.K. Hijazi, M. Ebqa'ai, *Inorg. Chim. Acta*, **388** (2012) 120–126.
- [26] K. Ouari, A. Ourari, J. Weiss, *J. Chem. Crystallogr*, **40** (2010) 831-836.
- [27] Y-K. Choi, W-S. Kim, K. Chung, M-W Chung, H-P. Nam, *Microchem. J*, **65** (2000) 3-15.

CHAPITRE III.
ETUDE STRUCTURALE DES
MONOCRISTAUX

III. ETUDE STRUCTURALE DES MONOCRISTAUX

Outre l'identification de la structure des différents ligands organiques et complexes par les méthodes d'analyse classiques déjà évoquées, nous avons procédé à l'élucidation de la structure par diffraction des rayons **X**, et ce notamment pour les composés **H₂L_{bz}** et **VOL_{bz}**.

III.1.INTRODUCTION

Les propriétés physico-chimiques d'un cristal sont étroitement liées à l'arrangement spatial des atomes dans la matière. L'état cristallin est défini par un caractère périodique et ordonné à l'échelle atomique ou moléculaire. Le cristal est obtenu par translation dans toutes les directions d'une unité de base appelée maille élémentaire.

La matière solide est composée d'atomes, que l'on peut voir comme des boules élémentaires qui s'assemblent. Les boules peuvent s'agencer de manière irrégulière, on a alors de la matière dite amorphe ou vitreuse, comme le verre, ou encore elles peuvent s'entasser de manière ordonnée, c'est alors un cristal.

Le cristal est un solide à structure constituée d'atomes ordonnés dans un réseau périodique et même tri-périodique et symétrique. Il a des propriétés de symétrie avec des axes de rotation directs et inverses, des miroirs, des plans et des centres de symétrie.

La maille élémentaire est le plus petit volume cristallin construit sur trois translations les plus courtes indépendantes du cristal. Elle est définie par trois vecteurs qui génèrent ainsi six paramètres de maille : les trois longueurs des vecteurs **a**, **b**, **c** et les trois angles entre ces vecteurs **α**, **β**, **γ**.

III.2.DIFFRACTION DES RAYONS X

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

III.3. PREPARATION ET SELECTION DES MONOCRISTAUX

Les monocristaux du ligand $\text{H}_2\text{L}_{\text{bz}}$ et du complexe d'oxovanadium VOL_{bz} ont été cristallisés par diffusion lente, en utilisant le **DMSO** comme solvant précipitant et le méthanol comme anti-solvant (figure III.1) [1, 2]. Les cristaux obtenus sont observés au microscope sous lumière polarisée. Les cristaux étant très sensibles, avec d'infimes précautions, en utilisant souvent de l'huile de paraffine, on isole ceux susceptibles d'être retenus pour le montage sur le goniomètre du diffractomètre. Pour réduire les effets d'absorption et éviter les chevauchements (macles), nos cristaux doivent avoir une taille de l'ordre de **0.2 à 0.5 mm** et une forme assez régulière.

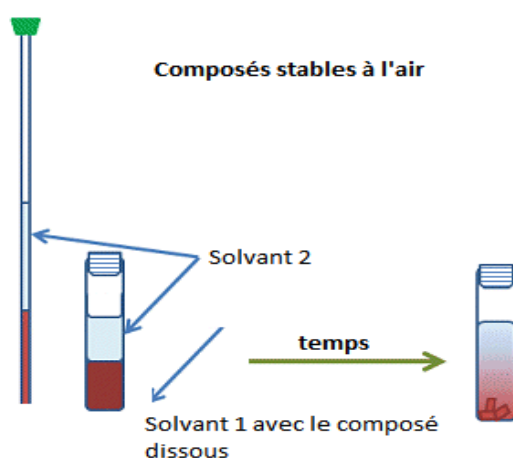


Figure III. 1. Préparation des monocristaux par la méthode de diffusion liquide-liquide

III.4. ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DU LIGAND $\text{H}_2\text{L}_{\text{BZ}}$

III.4.1. Enregistrement des intensités

Le cristal a été maintenu dans la solution mère jusqu'au moment de la collecte où il a été plongé dans l'huile. L'enregistrement des données a été réalisé à **173 K** sur un diffractomètre Bruker **APEXII CCD** [3], équipé d'un dispositif de refroidissement cryosystème, utilisant la radiation $\text{K}\alpha$ du Molybdène ($\lambda = 0.71073$) dans un domaine angulaire en θ allant de **2.2 à 29°**, sur un monocristal de dimension **0.25 × 0.22 × 0.20 mm³**. Les données cristallographiques sont représentées dans le **tableau III.1**.

III.4.2. Résolution et affinement des structures cristallines

L'ensemble des données de diffraction de ce ligand $\text{H}_2\text{L}_{\text{bz}}$ ont été traitées à l'aide du logiciel **SHELX** [4], dans le groupe d'espace **Pbca** du système Orthorhombique, avec les

paramètres de maille indiqués dans le **tableau III.1**. Le modèle structural du composé a été proposé par le programme **SHELXS-97** [5]. L'affinement final du modèle structural a été effectué en utilisant la minimisation par les moindres carrés, au moyen du programme **SHELXL-97** [6]. Ce dernier a conduit aux facteurs de fiabilité non pondéré **R = 0,037** et pondéré **RW = 0,072**, avec une estimation de la variance (goodness) de **1,04**. Une correction semi empirique a été appliquée à l'absorption en utilisant le logiciel de routine **SADABS; Bruker, 2010** [7].

Les trois facteurs les plus couramment utilisés sont :

➤ Le facteur pondéré basé sur les F^2 , wR_2 , qui est plus spécifiquement relié à un affinement sur les F^2 :

$$wR_2 = \left[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2 \right]^{1/2}$$

Avec

$$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0242P)^2 + 4.011P] \text{ où}$$

$$P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$$

(*o* : observé ; *c* : calculé).

➤ Le deuxième facteur non pondéré, est basé sur les F : R_1 :

$$R_1 = \frac{||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

➤ Le dernier facteur est connu sous le nom de « Goodness Of Fit », GOF, ou S :

$$S = \left[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum (N_R - N_P) \right]^{1/2}$$

N_R est le nombre de réflexions indépendantes et N_P le nombre de paramètres affinés ou nombre de variables. Les données cristallographiques obtenues et les conditions d'enregistrement sont présentées dans le **tableau III.1**.

Tableau III. 1. Conditions d'enregistrement et résultats des affinements pour le ligand **H₂L_{bz}**.

1-Données cristallographiques	
Formule chimique	C ₂₀ H ₁₄ Br ₂ N ₂ O ₂
Masse moléculaire	474.15
Température (K)	173

Radiation (λ)	Mo-K α (0.71073 Å)
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	Pbca
a, b, c (Å)	7.4379 (4), 18.7360 (11), 25.4469 (14)
V(Å ³)	3546.2 (3)
Z	8
μ (mm ⁻¹)	4.59
Dimension du Cristal (mm ³)	0.25 - 0.22 - 0.20
Description Cristal	Prisme
Couleur du Cristal	Orange

2-Collecte des données

Diffractomètre	Bruker APEXII CCD
Correction d'absorption	Multi-scan (SADABS; Bruker, 2010)
T _{min} -T _{max}	0.684, 0.746
Borne de variation (h, k, l)	$h = -10, 10$; $k = -16, 25$; $l = -34, 34$
Réflexions mesurées/indépendantes	24680, 4695
Nombre de données observées, $I > 2\sigma(I)$	3533
R _{int}	0.038
Sin (θ/λ) max (Å ⁻¹)	0.681

3-Affinement de la structure

R [$F^2 > 2\sigma(F^2)$], WR (F^2)	0.037, 0.072
Goodness of fit on F^2 (S)	1.04
No de réflexions	4695
No de paramètres	243
Nombre de restreintes	0
Maximum; minimum $\Delta\rho$ (e Å ⁻³)	0.74 - 0.82

III.4.3. Description de la structure du ligand H_2L_{bz}

Le ligand H_2L_{bz} se cristallise dans le système cristallin Orthorhombique avec le groupe d'espace **Pbca**. Les paramètres de maille sont les suivantes :

$a = 7.4379$ (4) Å, $b = 18.7360$ (11) Å, $c = 25.4469$ (14) Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90.00^\circ$, de volume $V = 3546.2$ (3) Å³ et $Z = 8$ (nombre de motifs par maille).

La figure **III.2** suivante, décrit la structure du ligand H_2L_{bz} en mode **ORTEP** (Oak Ridge Thermal Ellipsoid-Plot), où les ellipsoïdes d'agitation thermique sont représentés à 50% de probabilité.

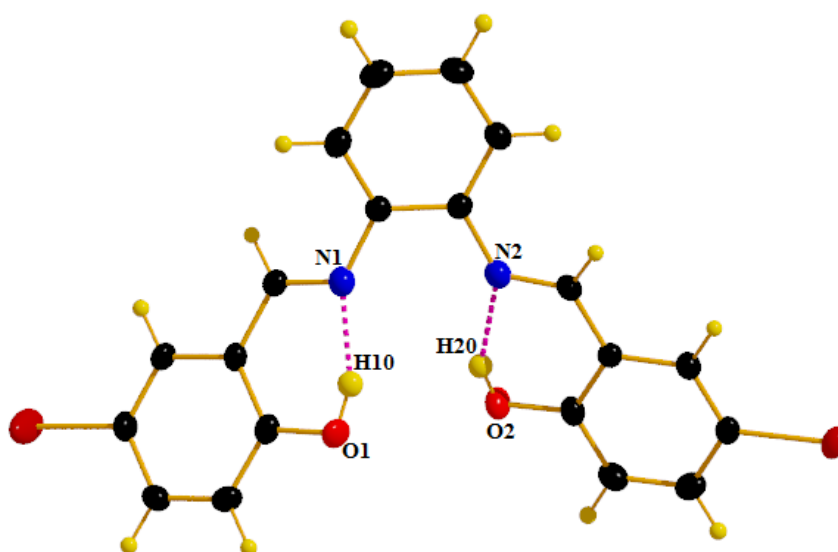


Figure III. 2. Représentation de la molécule du ligand H_2L_{bz} montrant les liaisons intramoléculaires.

III.4.3. 1. Liaisons et angles

Les liaisons et les angles entre les atomes du ligand sont regroupés dans le tableau **III.2** ci-après.

Dans la molécule H_2L_{bz} , il existe deux types de liaison C—N simple et double. La distance entre le carbone et l'azote du fragment imine **C7—N1** et **C14—N2** sont de l'ordre de **1,287(3)** et **1,288(3)** Å ce qui confirme le caractère double de cette liaison (C=N : **1,27** Å). En outre, les distances entre les atomes d'azote et les atomes de carbone aromatique **N1—C1** et **N2—C6** qui valent successivement **1,415(3)** et **1,414(3)** Å montrent un caractère simple de ces liaisons avec une légère sous-estimation par rapport à la valeur standard (C—N : **1,47** Å) [8]. Ces résultats indiquent que ces deux liaisons sont délocalisées.

Dans la molécule étudiée, il y a un seul type de liaison **C—O** simple. La longueur des liaisons **C9—O1** et **C16—O2** valent **1,350 (5) Å**, elles sont légèrement inférieures à la liaison carbone-oxygène simple (**1,427 Å**) [9]. Ceci se déduit par la délocalisation électronique du cycle benzénique.

Les longueurs de liaisons entre les atomes de carbone et l'atome de brome du cycle benzylique **Br1—C12** est de **1,901 (3) Å** et **Br2—C19**, **1,900 (3) Å**, concordent avec la liaison simple **Br—Csp²** qui est égale à **1,94 Å**. Ces résultats indiquent également que le tautomère énoimine est dominant dans le composé. Dans les bases de Schiff similaires non tétra-dentées, le tautomère de l'énoimine est généralement préféré à la forme de la kétamine [10–17].

Les résultats des longueurs des liaisons **C—N**, **C—O** et **C—Br** obtenus pour la molécule étudiée sont en excellent accord avec la littérature, ce qui montre une délocalisation électronique parfaite le long des liaisons de la molécule qui favorise le transfert de charge au sein de l'édifice moléculaire.

On constate dans cette étude que toutes les valeurs des angles de valences qui sont de type **N—C—C**, **C—C—C**, **C—N—C**, **C—C—Br** et **O—C—C** sont aux alentours de **120°**. Ceci confirme la délocalisation électronique et favorise d'avantage le transfert de charge au sein de la molécule d'où l'hybridation **sp²** de tous ces atomes.

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

<i>Longueurs des liaisons (Å)</i>					
C1—C2	1.393 (4)	C8—C9	1.405 (3)	C15—C20	1.403 (3)
C1—C6	1.411 (3)	C8—C13	1.409 (3)	C15—C16	1.406 (3)
C1—N1	1.415 (3)	C9—O1	1.350 (3)	C16—O2	1.350 (3)
C2—C3	1.379 (4)	C9—C10	1.393 (4)	C16—C17	1.392 (4)
C3—C4	1.389 (4)	C10—C11	1.382 (3)	C17—C18	1.384 (3)
C4—C5	1.377 (4)	C11—C12	1.386 (4)	C18—C19	1.388 (4)
C5—C6	1.397 (4)	C12—C13	1.374 (4)	C19—C20	1.372 (3)
C6—N2	1.414 (3)	C12—Br1	1.901 (2)	C19—Br2	1.900 (2)
C7—N1	1.287 (3)	C14—N2	1.288 (3)	C14—C15	1.450 (3)
				C7—C8	1.451 (4)
<i>Angles (°)</i>					
C2—C1—C6	119.3 (2)	C13—C8—C7	119.2 (2)	C16—C15—C14	121.6 (2)
C2—C1—N1	122.9 (2)	O1—C9—C10	118.1 (2)	O2—C16—C17	118.5 (2)

C6—C1—N1	117.7 (2)	O1—C9—C8	121.8 (2)	O2—C16—C15	121.8 (2)
C3—C2—C1	120.5 (2)	C10—C9—C8	120.1 (2)	C17—C16—C15	119.7 (2)
C2—C3—C4	120.3 (3)	C11—C10—C9	120.5 (2)	C18—C17—C16	120.2 (2)
C5—C4—C3	120.0 (2)	C10—C11—C12	119.1 (2)	C17—C18—C19	120.0 (2)
C4—C5—C6	120.7 (2)	C13—C12—C11	122.0 (2)	C20—C19—C18	120.7 (2)
C5—C6—C1	119.2 (2)	C13—C12—Br1	119.66 (2)	C20—C19—Br2	119.76 (2)
C5—C6—N2	123.6 (2)	C11—C12—Br1	118.27 (2)	C18—C19—Br2	119.54 (2)
C1—C6—N2	117.1 (2)	C12—C13—C8	119.2 (2)	C19—C20—C15	120.2 (2)
N1—C7—C8	120.8 (2)	N2—C14—C15	121.6 (2)	C7—N1—C1	120.4 (2)
C9—C8—C13	119.1 (2)	C20—C15—C16	119.2 (2)	C14—N2—C6	121.0 (2)
C9—C8—C7	121.7 (2)	C20—C15—C14	119.1 (2)		

III.4.3. 2. Etude des interactions intra et inter-moléculaires

a. Liaisons hydrogène intramoléculaires

L'édifice cristallin du composé étudié **H₂L_{bz}** est assuré par un seul type de liaison hydrogène (interactions de type cation-anion).

L'ensemble des liaisons hydrogènes de ce type existant dans la structure sont au nombre de deux. L'entité cationique présente des liaisons hydrogène à un seul centre, de type **O—H...N** [18]. Ces liaisons hydrogène assurent la cohésion entre les couches cationiques et anioniques en formant des motifs cycliques à six membres, **S(6)**, avec une distance de **2.594 (3) Å** et **2.613 (3) Å** pour **d (O1...N1)** et **d (O2...N2)** respectivement. Ces interactions sont illustrées par la figure **III.2**. Les valeurs numériques de ces interactions sont consignées dans le **tableau III.3**.

Tableau III. 3. Liaisons hydrogène observées dans le ligand **H₂L_{bz}**.

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
O1—H10...N1	0.87 (4)	1.77 (4)	2.594 (3)	157 (3)
O2—H20...N2	0.81 (4)	1.89 (4)	2.613 (3)	149 (3)

b. Etude des Interactions intermoléculaires

Dans le composé **H₂L_{bz}**, on a noté la présence d'interactions électrostatiques **π—π**, qui sont observées avec les cycles benzyliques ; dont les centres de gravité **Cg1** et **Cg2** représentent les centres des cycles (**C1—C6**) et (**C8—C13**), respectivement.

Les distances **Cg1...Cg2** de **3.716 (1) Å** contribue beaucoup à la stabilité de la structure tridimensionnelle.

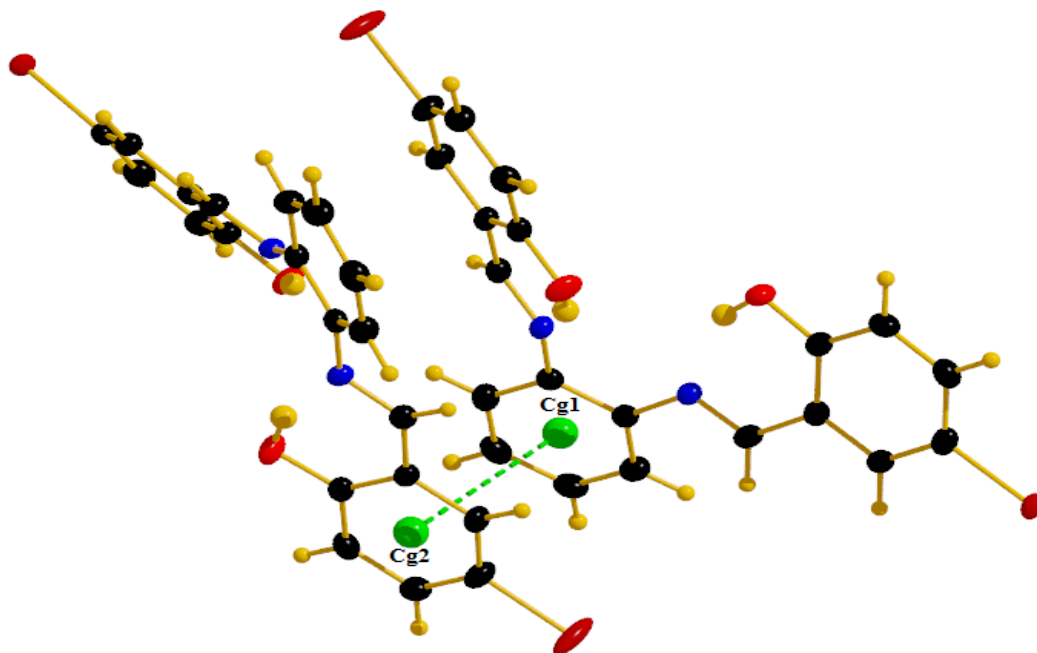


Figure III. 3. Représentation des interactions intermoléculaires de type π — π *stacking* dans le cristal du ligand H_2L_{bz} entre noyaux aromatiques adjacents.

Dans le cristal du ligand H_2L_{bz} , il a été mis en évidence une interaction de type **C—H...Br1** (figure III.4), l'atome du brome (**Br1**) ayant le rôle d'accepteur pour les protons des groupements méthylènes d'une molécule voisine. Ces interactions assurent la cohésion entre les molécules dans le cristal. L'ensemble des liaisons sont reportés dans le tableau III.5 ci-après.

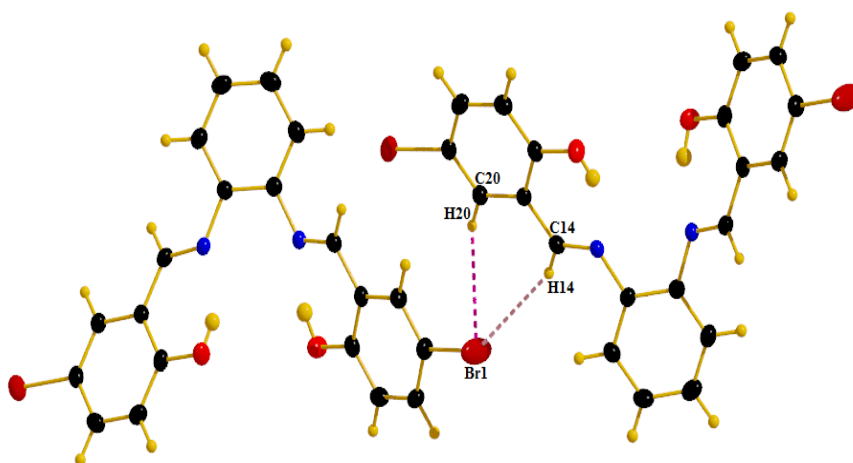


Figure III. 4. Représentation de l'interaction intermoléculaire par liaison d'hydrogène (**C—H...Br**) présente dans le cristal du ligand H_2L_{bz} .

Tableau III. 4. Liaisons hydrogène intermoléculaires observées dans le ligand H_2L_{bz}

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
C20—H20...Br1	0.950(2)	3.0374(4)	3.9110(3)	153.5(1)
C14—H14... Br1	0.950(2)	3.0389(5)	3.898(2)	151.1(1)

D'autre type d'interaction intermoléculaire, **Br2....O1**, présente dans la structure du ligand H_2L_{bz} a été aussi observé, il est illustré par la figure **III.11** suivante.

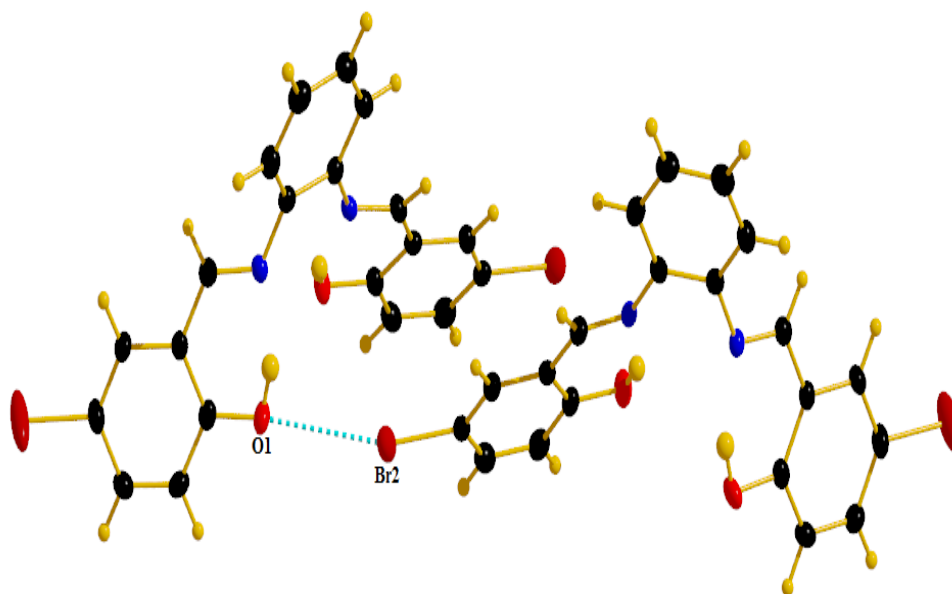


Figure III. 5. Représentation de l'interaction intermoléculaire par liaison (**O1...Br2**) présente dans le cristal du ligand H_2L_{bz} .

La figure **III.6** suivante, représente les plans passant par les cycles aromatiques benzène et le pont les reliant. La figure **III.6A** montre que l'angle entre les plans des deux demi-unités 2-hydroxy5-bromobenzène (plan **C15—C20**) et benzène (plan **C1—C6**) est de **24.31°**.

Les plans dans les figures **III.6B** et **III.6C** relient les plans **C1—C6** et **C15—C20** respectivement avec le pont benzène (plan **C8—C13**), les angles décrivant ces plans sont respectivement de **39.09** et **37.12°**. La conformation du ligand libre à l'état solide présente un intérêt particulier par rapport à celle requise dans un complexe métallique [19]. Clairement, cette conformation ne convient pas à la coordination directe avec un ion métallique. Plusieurs bases de Schiff tétradentées non planes similaires au composé ont été rapportées [10–17].

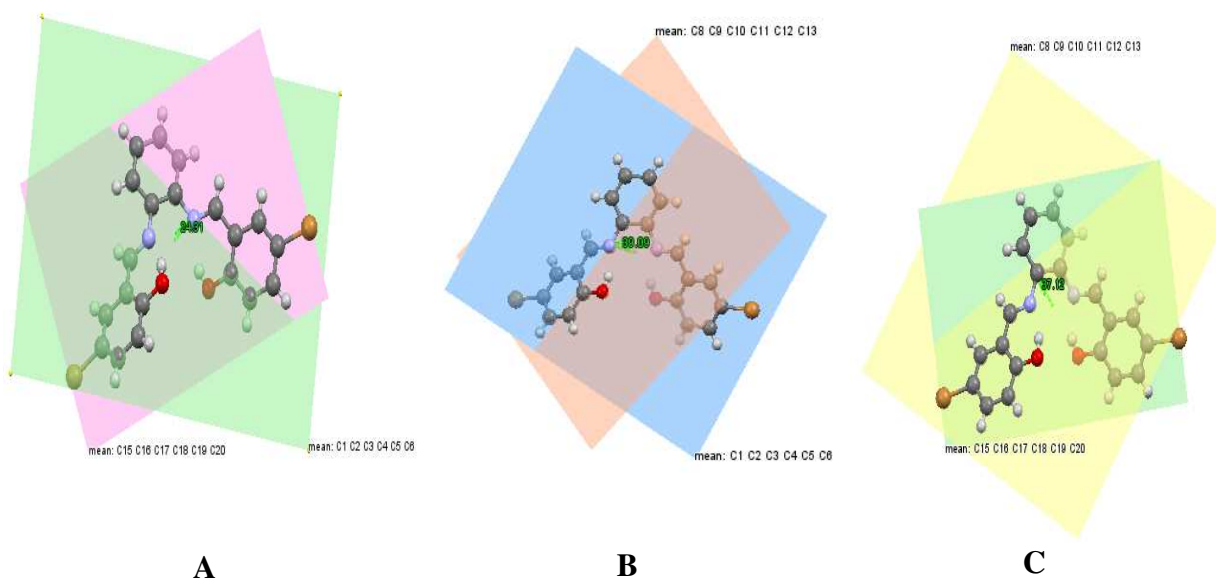


Figure III. 6. Angles des plans passant par les différents cycles aromatiques.

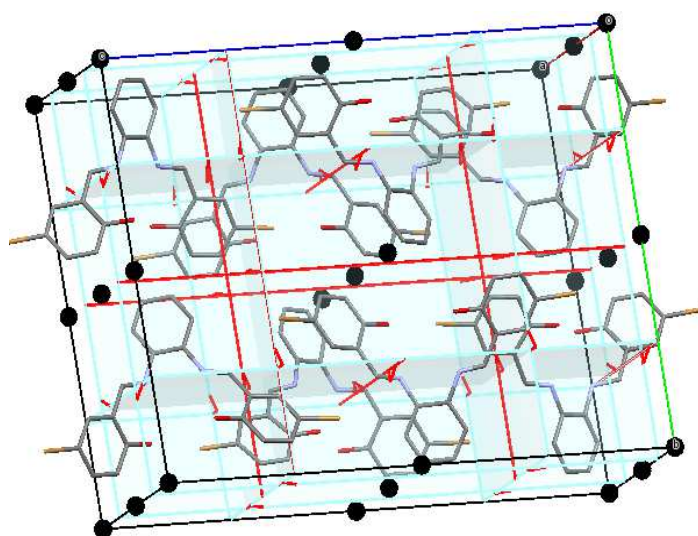
III.4.4. Maille élémentaire et réseau cristallin

III.4.4.1 La maille

La maille élémentaire de ce ligand contient huit doubles unités asymétriques dont l'empilement, suivant les trois directions, conduit à une structure tridimensionnelles riche en liaisons hydrogène.

La connexion des molécules dans le cristal est assurée par des liaisons hydrogène observées du type O—H...N , C—H...X et des interactions du type $\text{C—H...}\pi$.

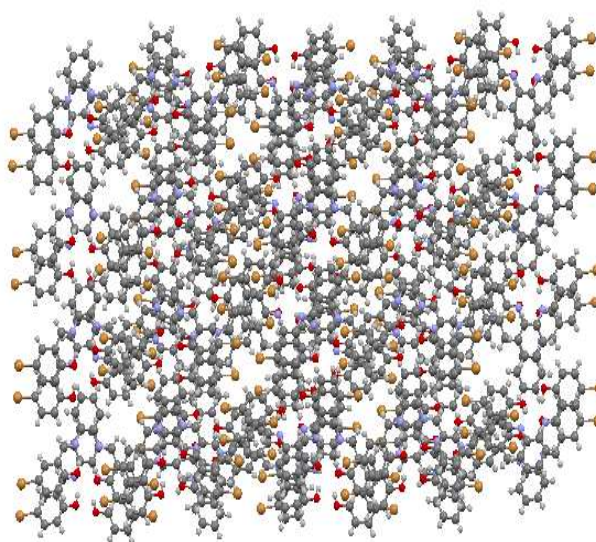
Figure III. 7. Maille élémentaire du ligand H_2L_{bz} ($Z=8$).



III.4.4.2. Le réseau

Un réseau cristallin est constitué par un arrangement triplement périodique de particules dans trois directions de l'espace. La figure **III.8**, ci-après représente une projection en perspective du réseau de $\mathbf{H_2L_{bz}}$, on observe que les atomes sont ordonnés de manière à former un empilement de lignes parallèles pour chaque groupe d'atomes identiques.

Figure III. 8. *Vue en perspective du réseau cristallin du ligand $\mathbf{H_2L_{bz}}$.*



Une vue le long des trois axes du réseau cristallin montre que l'empilement des molécules adopte une forme en zigzag pour le plan **a** (**100**) et **b** (**010**), cet empilement est croisé pour le plan **c** (**001**) créant des tunnels à l'intérieur du réseau. Les figures **III.9 a, b et c** illustrent ces différents plans dans le réseau cristallin.

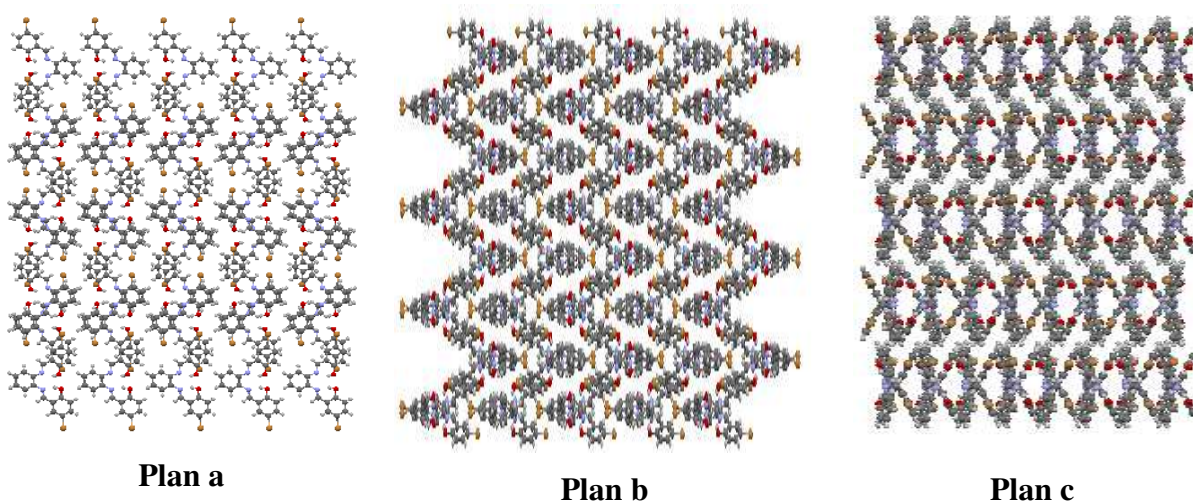


Figure III. 9. *Vue sur différents plans de l'empilement de la structure du ligand $\mathbf{H_2L_{bz}}$:*

*a) Plan **a** (100), b) Plan **b** (010), c) Plan **c** (001).*

II.8. ETUDE COMPARATIVE DES LIGANDS

A titre comparatif, un ligand base de Schiff a été relevé dans la littérature, il fait l'objet d'une grande similitude, du point de vue propriétés cristallographiques, avec notre structure.

Brièvement, nous allons décrire ce composé, le comparer avec le notre pour pouvoir relever des propriétés similaires.

M. Kabak et coll. [20] ont synthétisé aussi une structure asymétrique **Bis-*N,N'*-*p*-bromo-salicylideneamine-1,2-diaminobenzene** ($C_{20}H_{14}Br_2N_2O_2$). L'analyse par diffraction **RX** sur le monocristal obtenu, après 4 heures de reflux dans l'éthanol, a montré que la structure du monomère est non planaire.

Nous avons remarqué qu'il y a une ressemblance au niveau structurale entre notre molécule et celle de M. Kabak, au niveau des groupes d'espace, du volume et de la densité. Ces similitudes dans ces propriétés cristallographiques sont regroupées dans le tableau **III.5**.

Tableau III. 5. Comparaison des paramètres cristallographiques entre les deux molécules.

Propriétés cristallographiques	H_2L_{bz}	$C_{20}H_{14}Br_2N_2O_2$
Groupe d'espace	<i>Pbca</i>	<i>Pbca</i>
$V/(\text{\AA}^3)$	3546.2 (3)	3604.9(1)
Z	8	8
Densité calculée (gcm^{-3})	1.747	1.776

III.5. ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DU COMPLEXE VOL_{BZ}

III.5.1. Enregistrement des intensités

Les intensités diffractées ont été collectées à **173 K** sur un diffractomètre Nonius à géométrie Kappa équipé d'un détecteur bidimensionnel de type **CCD**, (**Nonius Kappa-CCD diffractometer**). Le diffractomètre est également muni d'un système cryoscopique à azote liquide et d'un monochromateur à lame de graphite selon le mode de balayage $\omega/2\theta$ utilisant la radiation **K α** de **Mo** ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), dans un domaine angulaire en θ allant de **1.9** à **29.00°**. L'analyse cristallographique a été faite sur un monocristal de dimensions **0.25 × 0.15 × 0.12 mm³**.

Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont représentées dans le tableau **III.6**. Une correction semi empirique a été appliquée à l'absorption en utilisant le logiciel de routine **Multi-scan SADABS** [6].

III.5.2. Résolution et affinement de la structure

La structure a été déterminée après traitement de l'ensemble des données de diffraction du complexe, par les méthodes directes au moyen du programme **SHELXS-97** [4], et après une série d'affinement par la méthode des moindres carrés grâce au programme **SHELXL-97** [5]. Tous les atomes autres que les hydrogènes ont été affinés anisotropiquement. Les principaux paramètres de la collecte et d'affinement sont reportés dans le tableau **III.6**.

Tableau III. 6. Conditions d'enregistrement et résultats des affinements pour le complexe **VOL_{bz}**.

<i>1-Données cristallographiques</i>	
Formule chimique	C ₂₀ H ₁₂ Br ₂ N ₂ O ₃ V
Masse moléculaire	539.08
Température (K)	173
Radiation (λ)	Mo-K (0.71073 Å)
Système cristallin	Monoclinic
Groupe d'espace	<i>P2₁/c</i>
a, b, c (Å)	11.0545 (8) , 18.1170 (12) 9.6547 (7)
V(Å ³)	1832.8 (2)
Z	4
μ (mm ⁻¹)	4.93
Dimension du Cristal (mm ³)	0.25 × 0.15 × 0.12
Description Cristal	Prisme
Couleur du Cristal	Marron
<i>2-Collecte des données</i>	
Diffractomètre	Bruker APEXII CCD
Correction d'absorption	Multi-scan (SADABS; Bruker, 2010)
T _{min} –T _{max}	0.580, 0.746
Borne de variation (h, k, l)	h= –15,15; k= –24,24; l= –13,8
Réflexions mesurées/indépendantes	28978, 4869
Nombre de données observées, <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	3856

R_{int}	0.044
$\text{Sin } (\theta/\lambda) \text{ max } (\text{\AA})$	0.683
3-Affinement de la structure	
$R [F^2 > 2\sigma(F^2)], \text{WR } (F^2)$	0.071, 0.182
Goodness of fit on F^2 (S)	1.16
No de réflexions	4869
Nombre de paramètres	247
Nombre de contraintes	0
Maximum; minimum $\Delta\rho$ ($\text{e } \text{\AA}^{-3}$)	4.02, - 1.77

$$w = 1/[\sigma^2 (F_o^2) + (0.0612P)^2 + 17.1114P]$$

III.5.3. Description structurale

Le complexe **VOL_{bz}** a été cristallisé par diffusion lente du **DMSO** dans le méthanol (**DMSO/MeOH**) à température ambiante. La durée de cristallisation était de quatre jours. **VOL_{bz}** cristalline dans un système monoclinique avec un groupe d'espace **P2₁/c** et **Z= 4** motifs par maille. Les paramètres de maille sont : **a=11.0545(8) Å**, **b=18.1170(12)**, **c=9.6547(7)**, **$\alpha = \gamma = 90.00^\circ$** , **$\beta=108.581(2)^\circ$** , **V=1832.8(2) Å³**. La figure **III.10** suivante, décrit la structure du complexe **VOL_{bz}** en mode **ORTEP**.

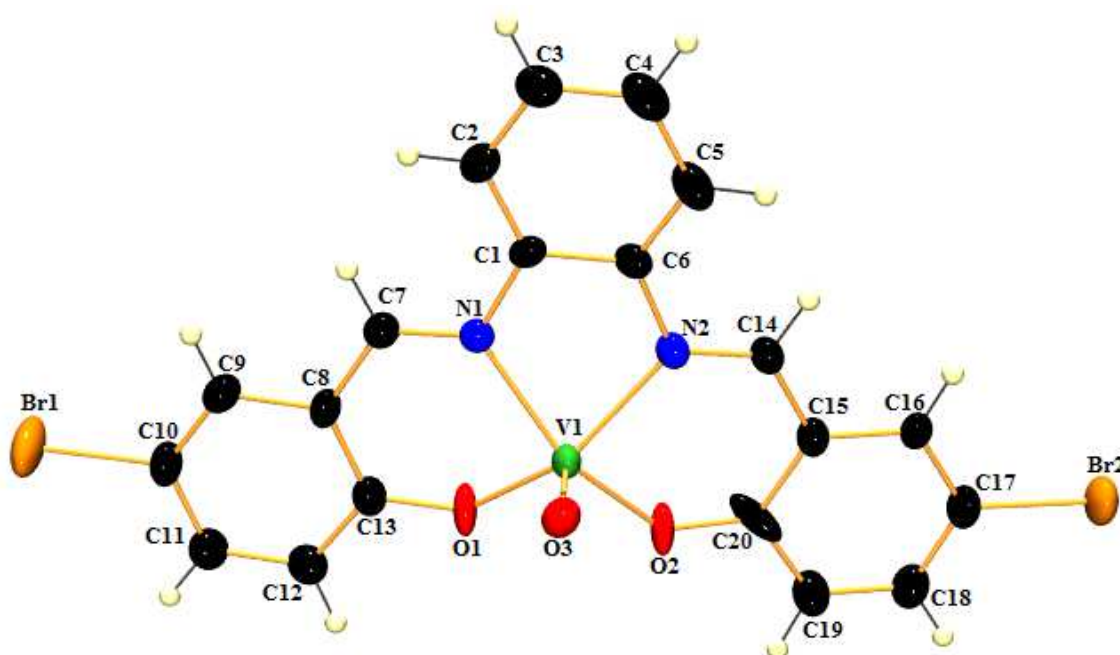


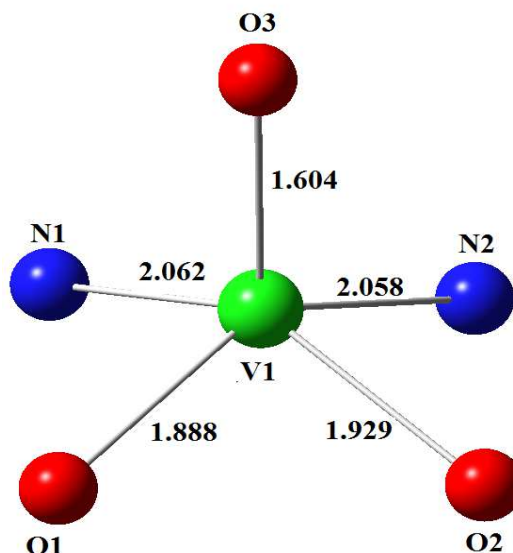
Figure III. 10. Représentation **ORTEP** de la molécule du Complexe **VOL_{bz}**

III.5.4. Polyèdre de coordination

Dans le complexe VOL_{bz} le métal est en coordinance cinq pentaédrique tordue, il est lié à deux atomes d'oxygène du 5-bromo salicylaldéhyde et deux atomes d'azotes du 1,2 diamino-benzène qui forme le plan équatorial du polyèdre et à un autre atome d'oxygène en position axial du métal, ce qui offre au vanadium une géométrie pyramidale à base carrée.

Les distances de liaison C—N sont **1.308 (7) Å (N1—C7)** et **1.300 (7) Å (N2—C14)**, qui sont compatibles avec un léger allongement du C—N double liaison dans le ligand correspondant [21,22]. La longueur de la liaison V—O et de **1,888 (4) et 1,929 (4) Å** et les longueurs des liaisons V—N de **2.062 (5) et 2.058 (5) Å** sont similaires à celles données dans les complexes d'oxovanadium [22-25]. Les distances de liaison V—O sont plus courtes que V—N, ce qui indique une coordination forte avec les atomes d'oxygène, figure III.11.

Figure III. 11. Polyèdre de coordination du vanadyle.



Les angles entourant l'atome de vanadium sont rangés entre **78.33 (19) °** et **146.4 (2) °**, ceci indique une géométrie pyramidale légèrement déformée. Tous les angles de la molécule sont voisins de **120°**, montrant ainsi une hybridation **sp²** des carbones de la molécule, comme le montre les valeurs du tableau III.7 ci-après.

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

Longueurs de liaison (Å)			
C1—C6	1.396(8)	C13—O1	1.309(7)
C1—C2	1.405(7)	C14—N2	1.300(7)
C1—N1	1.430(7)	C14—C15	1.433(8)
C2—C3	1.380(8)	C15—C16	1.412(7)

C3—C4	1.387(9)	C15—C20	1.419(8)
C4—C5	1.391(9)	C16—C17	1.379(8)
C5—C6	1.394(8)	C17—C18	1.390(8)
C6—N2	1.428(7)	C17—Br2	1.894(6)
C7—N1	1.308(7)	C18—C19	1.376(8)
C7—C8	1.430(8)	C19—C20	1.445(9)
C8—C13	1.412(8)	C20—O2	1.277(8)
C8—C9	1.417(8)	N1—V1	2.062(5)
C9—C10	1.375(8)	N2—V1	2.058(5)
C10—C11	1.385(8)	O1—V1	1.888(4)
C10—Br1	1.897(6)	O2—V1	1.929(4)
C11—C12	1.377(8)	O3—V1	1.604(4)
C12—C13	1.414(8)		

Angles de liaison (°)

C6—C1—C2	119.4(5)	C17—C16—C15	119.6(5)
C6—C1—N1	115.1(5)	C16—C17—C18	120.4(5)
C2—C1—N1	125.5(5)	C16—C17—Br2	119.7(4)
C3—C2—C1	119.5(6)	C18—C17—Br2	119.9(4)
C2—C3—C4	120.9(6)	C19—C18—C17	120.6(5)
C3—C4—C5	120.2(6)	C18—C19—C20	122.0(5)
C4—C5—C6	119.3(6)	O2—C20—C15	125.8(6)
C5—C6—C1	120.5(5)	O2—C20—C19	118.9(5)
C5—C6—N2	124.7(5)	C15—C20—C19	115.2(6)
C1—C6—N2	114.8(5)	C7—N1—V1	125.9(4)
N1—C7—C8	125.0(5)	C1—N1—V1	113.2(3)
C13—C8—C7	123.1(5)	C14—N2—C6	119.9(5)
C9—C8—C7	117.2(5)	C14—N2—V1	126.9(4)
C10—C9—C8	119.9(5)	C6—N2—V1	113.1(3)
C9—C10—C11	121.3(5)	C13—O1—V1	134.0(4)
C9—C10—Br1	120.2(4)	C20—O2—V1	131.0(4)
C11—C10—Br1	118.4(4)	O3—V1—O1	109.8(2)
C12—C11—C10	119.4(5)	O3—V1—O2	108.5(2)
C11—C12—C13	121.8(5)	O1—V1—O2	89.30(19)
O1—C13—C8	120.1(5)	O3—V1—N2	103.4(2)
O1—C13—C12	122.0(5)	O1—V1—N2	145.9(2)
C8—C13—C12	117.9(5)	O2—V1—N2	87.61(18)
N2—C14—C15	125.3(5)	O3—V1—N1	104.4(2)
C16—C15—C20	122.1(5)	O1—V1—N1	85.86(19)

C16—C15—C14	116.7(5)	O2—V1—N1	146.4(2)
C20—C15—C14	121.1(5)	N2—V1—N1	78.3(19)

La figure **III.12** suivante, représente les plans passant par les deux cycles aromatiques des benzènes, on observe que les deux plans ne sont pas superposables, ce qui signifie que le complexe n'a pas de géométrie plane, ce qui confirme la forme déformé du plan carrée **N2O2**. L'angle entre les deux plans est déterminée, il est de **13.48°**.

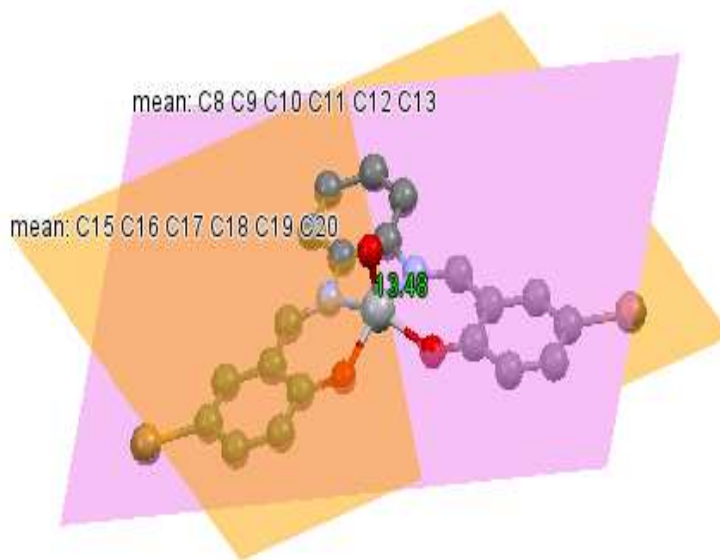


Figure III. 12. Angle entre plans aromatiques des deux demi-unités benzènes (**13.48°**)

III.6.5. Interactions intermoléculaires

Dans le cristal du complexe **VOL_{bz}**, deux types de liaisons hydrogène intermoléculaires sont observées : **C—H...O** et **C—H...X**. quatre liaisons hydrogène intermoléculaires sont de type **C—H...O** et une, de type **C—H...X**. Ces liaisons sont des liaisons modérées (Figure **III.13** et **III.14**). Les longueurs et les angles des atomes mettant en jeu ces interactions intermoléculaires ; ainsi que le type de liaison présent sont résumés dans le tableau **III.8** suivant.

Tableau III. 8. Liaisons hydrogène observées dans le complexe **VOL_{bz}**

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
C4—H4... Br1	0.950	2.970	3.852	155.04
C2— H2... O3	0.951	2.416	3.249	146.14
C14—H14...O2	0.950	2.698	3.123	107.83

C14—H14... O3	0.950	2.405	3.345	170.33
C5—H5... O3	0.951	2.549	3.366	144.22

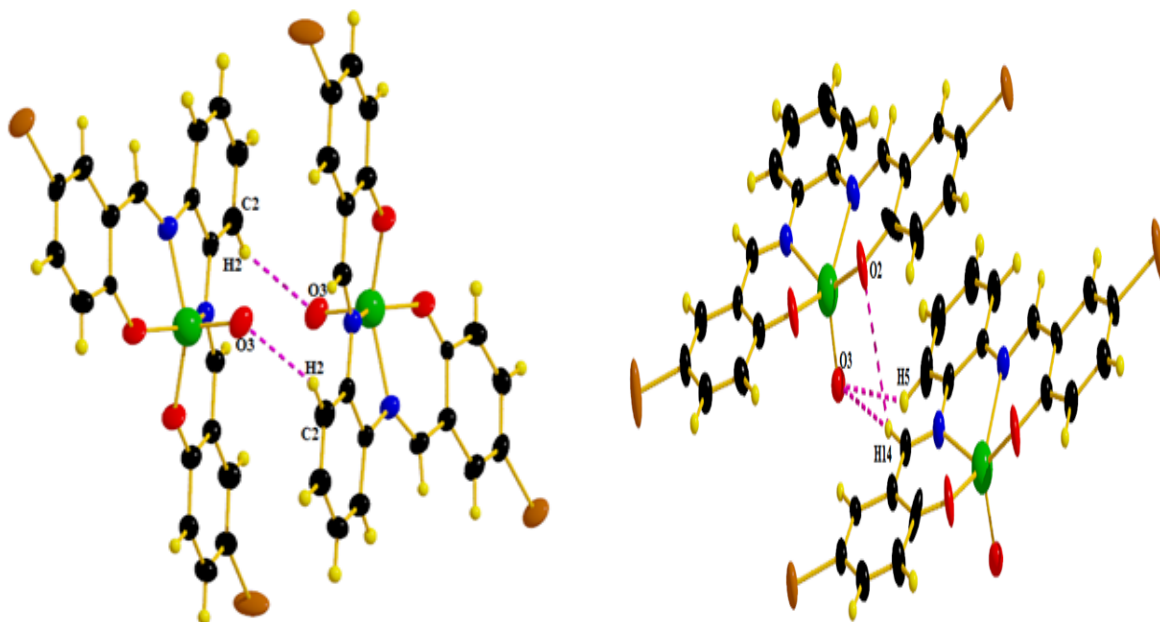
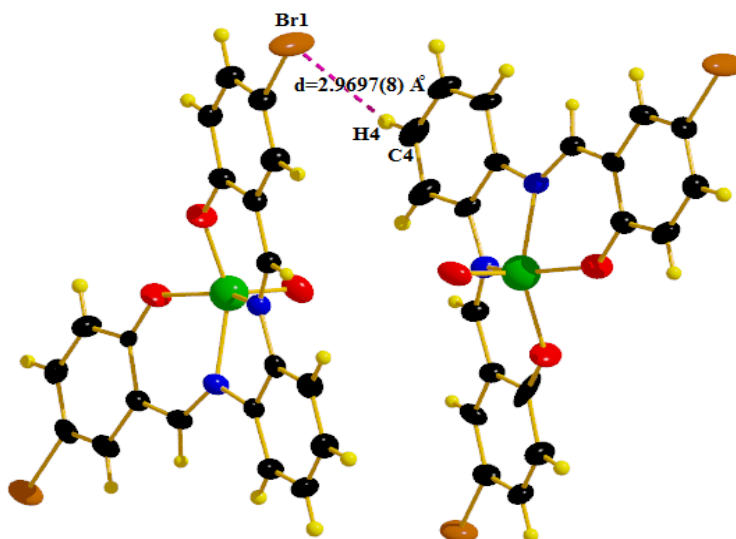


Figure III. 13. Représentation de l'interaction intermoléculaire par liaison d'hydrogène ($C-H\cdots O$) présente dans le cristal du complexe VOL_{bz} .

Figure III. 14. Représentation de l'interaction intermoléculaire par liaison d'hydrogène ($C-H\cdots X$) présente dans le cristal du complexe VOL_{bz} .



L'autre type d'interaction intermoléculaire est observé entre les atomes de bromes de deux molécules adjacentes $Br\cdots Br$ (Van Der Waals). C'est la liaison la plus faible des liaisons hydrogène, mais il a été constaté qu'elle joue un rôle très important dans la stabilisation de la structure cristalline [26] figure III.15.

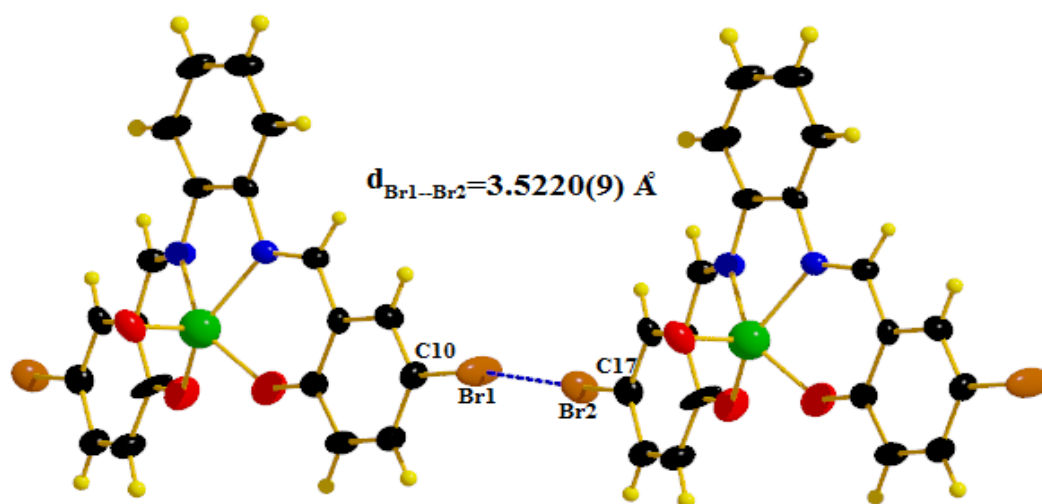


Figure III. 15. Représentation de l'interaction intermoléculaire (Br—Br) présente dans le cristal du complexe VOL_{bz} .

III.6.6. Maille élémentaire et réseau cristallin

III.6.6.1. La maille

La maille contient quatre molécules du complexe qui occupent un volume de **1832.8 (2) Å³/maille**, l'étude montre que l'unité asymétrique est constituée d'une molécule de complexe. La maille et les éléments de symétrie sont représentés dans la figure III.16 ci-après. Les paramètres de la maille sont donnés dans le tableau III.6.

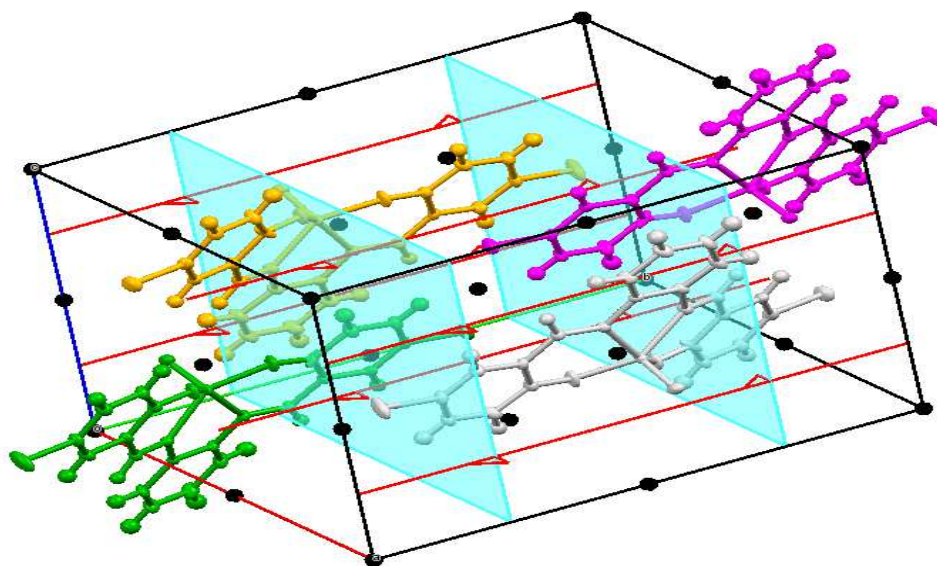


Figure III. 16. Éléments de symétrie dans la maille du complexe VOL_{bz} .

III.6.6.2. Le réseau

La figure **III.17a** représente une projection en perspective du réseau du complexe VOL_{bz} , les atomes sont ordonnés de manière à former des lignes parallèles pour chaque groupe d'atomes identiques. Le réseau cristallin de ce complexe d'oxovanadium nous montre que le système cristallin est formé d'empilement de lignes parallèles.

Dans le plan **a**, les molécules du réseau cristallin adoptent une forme parallèle alternées en créant des tunnels à l'intérieur du réseau. Dans le plan **b**, une forme également alternée et ordonnée par rapport à la position à la géométrie de l'oxovanadium est à relevée. Les molécules adjacentes adoptent dans le cas du plan **c** une forme en zigzag alternée, comme il est illustré dans la figure **III.17**.

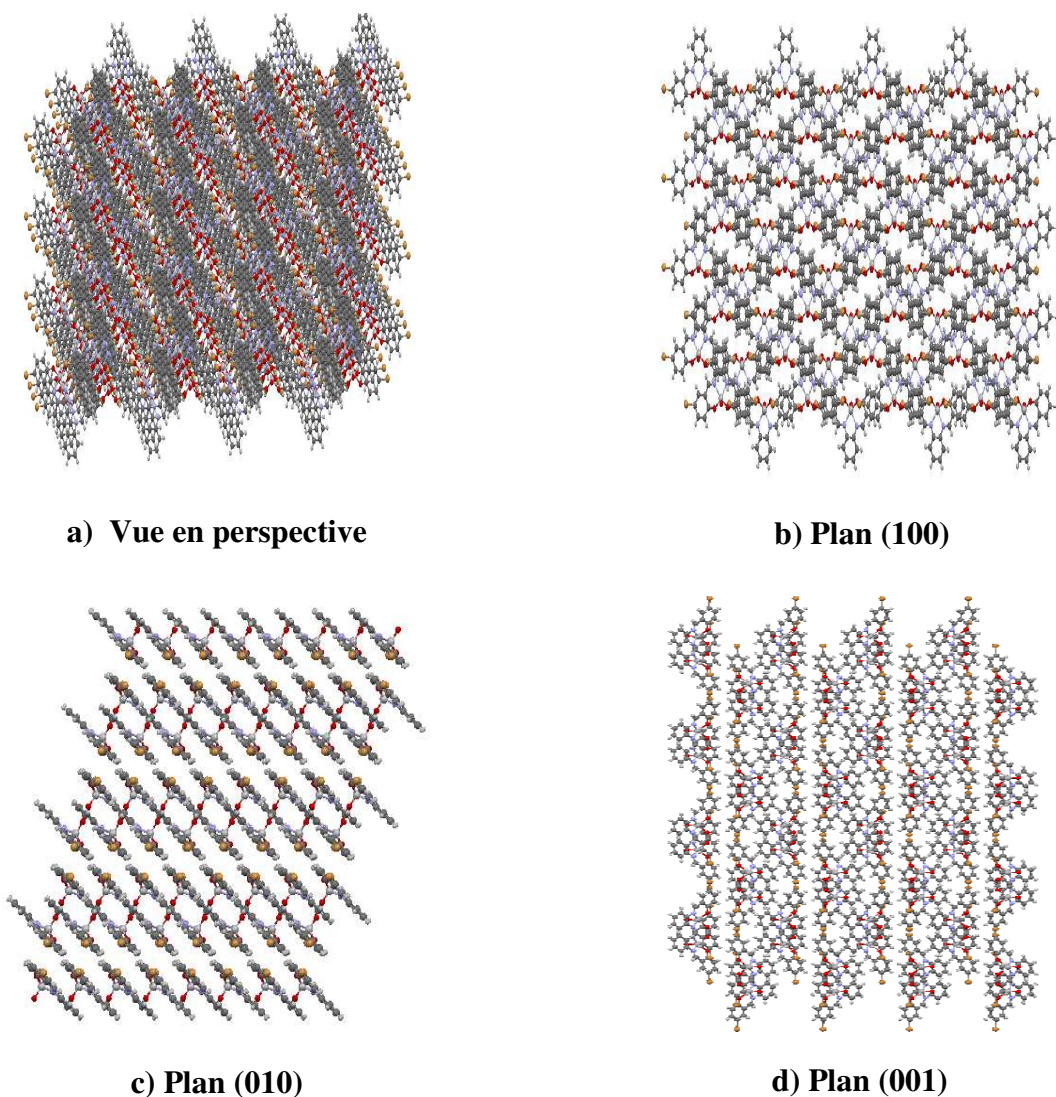


Figure III. 17. Représentation du réseau cristallin du complexe VOL_{bz}

III. 7. CONCLUSION

La résolution structurale par diffraction des rayons X sur les deux monocristaux montre que le ligand **H₂L_{bz}** cristallise dans le système orthorhombique, avec le groupe d'espace **Pbca**. L'enchaînement de la structure est assuré par les liaisons hydrogène intramoléculaires fortes de type **O—H...N**, qui assurent la formation des cycles de liaisons hydrogène de motif S(6), et intermoléculaires faibles de type **C—H...X** et $\pi-\pi$ stacking. Ces interactions coexistent avec les liaisons hydrogène et contribuent à la stabilité de la structure tridimensionnelle du composé.

Le complexe d'oxovanadium **VOL_{bz}** cristallise dans le groupe d'espace **P2₁/c** dans le système monoclinique. L'ion métallique est dans un environnement plan carré, adopte une géométrie pyramidale déformée. L'atome d'oxygène est en position axiale, le sommet de la pyramide. L'enchaînement de la structure du complexe **VOL_{bz}** est assuré seulement par les liaisons hydrogène intermoléculaires de type **C—H...O** et d'interactions de type **C—H...X**.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES III

- [1] C. Orvig, *J. Chem. Educ.*, **62-1**, (1985) 84.
- [2] M. Adam, Z. Wang, A. Dubavik, G. M. Stachowski, C. Meerbach, Z. Soran-Erdem, C. Rengers, H. V. Demir, N. Gaponik et A. Eychmüller, *ADV. Funct. Mater.*, **25** (2015) 2638–2645.
- [3] M86-E01078 APEX2 User Manual, Bruker AXS Inc., Madison, USA, 2006.
- [4] G.M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **A64** (2008) 112–122
- [5] G.M. Sheldrick, SHELXS-97 program for crystal structure determination, *Acta Cryst.* **A46** (1990) 467-473.
- [6] G. Sheldrick, SHELXL-97, Universitat Gottingen, Gottingen, Germany, 1999.
- [7] Bruker (2008). APEX2, SADABS and SAINT. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- [8] N.B Bhagavan. Medical biochemistry, Fourth Edition. 2002, Academic press, London.
- [9] P.B Sarkar, SP Sengupta. *Z. Kristallogr.*, **168** (1984) 19-24.
- [10] N.B. Pahor, M. Calligaris, P. Delize, G. Dodic, G. Nardin, L. Randaccio, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1976) 2478-2483.
- [11] N.B. Pahor, M. Calligaris, G. Nardin, L. Randaccio, *Acta Cryst.* **B34** (1978) 1360-1363.
- [12] C. Subrahmanyam, M. Seshasayee, G. Aravamudan, *Cryst. Struct. Commun.* **11** (1982) 1719-1723.
- [13] Z. Cimerman, N. Galesic, B. Bosner, *J. Mol. Struct.* **274** (1992) 131-144.
- [14] R. Senn, W. Nowacki, *Z. Kristallogr.* **145** (1977) 16-27.
- [15] Y. Elerman, I. Svoboda, H. Fuess, *Z. Kristallogr.* **196** (1991) 309-311.
- [16] Y. Elerman, A. Elmali, M. Kabak, M. Aydin, M. Peder, *J. Chem. Crystallogr.* **24** (1994) 603-606.
- [17] Y. Elerman, A. Elmali, M. Kabak, I. Svoboda, *Acta Cryst.* **C54** (1998) 1701-1703.
- [18] A.D. Garnovskii, A.L. Nivorozhkin, V.I. Minkin, *Coord. Chem. Rev.* **126** (1993) 1-69.
- [19] J.P. Corden, W. Errington, P. Moore, M.G.H. Wallbridge, *Acta Cryst.* **C52** (1996) 125-127.
- [20] M. Kabak, A. Elmali, Y. Elerman, T.N. Durlu, *J. Mol. Struct.*, **553** (2000) 187–192
- [21] S. Dekar, S. Bendia, K. Ouari, IUCrData 2 (2017) x170077.
- [22] M. Khorshidifard, H.A. Rudbari, Z. Kazemi-Delikani, V. Mirkhani, R. Azadbakht, *J. Mol. Struct.* **1081** (2015) 494-505.
- [23] N. Matsuoka, H. Kawamura, N. Yoshioka, *Chem. Phys. Lett.* **488** (2010) 32-37.
- [24] G. Grivani, A.D. Khalaji, V. Tahmasebi, K. Gotoh, H. Ishida, *Polyhedron*, **31** (2012) 265-271.
- [25] P. Plitt, H. Pritzkow, R. Kramer, *Dalton Trans.* **15** (2004) 2314-2320.
- [26] J. Pisk, J-C. Daran, R. Poli, D. Agustin, *J. Mol. Catal, A: Chem.*, **403** (2015) 52-63.

CHAPITRE IV.
COMPORTEMENT
ELECTROCHIMIQUE DES COMPLEXES
DE METAUX DE TRANSITION

IV. COMPORTEMENT ÉLECTROCHIMIQUE DES COMPLEXES DE MÉTAUX DE TRANSITION

IV.1. INTRODUCTION

L'électrochimie est la discipline d'étude des processus qui régissent les transferts de charge entre deux types de conducteur : un conducteur électronique qui assure le transport de charge par le déplacement d'électrons (métaux, semi-conducteurs) et un conducteur ionique, qui permette le transport de charge par le déplacement des ions (solutions électrolytiques, électrolytes solides) [1].

Ce chapitre est consacré aux études électrochimiques que nous avons menées sur les différents composés synthétisés précédemment en milieu organique, le **DMF**.

L'investigation électrochimique est suivie par voltampérométrie cyclique sur électrode en carbone vitreux. C'est la méthode adoptée pour étudier les propriétés redox des complexes de métaux de transition et en déduire les paramètres cinétiques principaux.

Un résumé succinct est donné sur la voltamétrie cyclique, les dispositifs expérimentaux et les conditions opératoires seront également décrits.

IV.2. VOLTAMPEROMETRIE CYCLIQUE

La voltammétrie cyclique (**CV**) [2, 3] est une technique d'analyse largement utilisée pour l'étude des espèces électroactives. L'intérêt de cette technique repose sur le fait qu'elle fournit rapidement de l'information concernant la thermodynamique des processus redox, la cinétique de réactions hétérogènes de transfert d'électron, les réactions chimiques couplées ainsi que les processus d'adsorption.

L'étude électrochimique permet l'évaluation du potentiel redox des espèces électroactives, et l'effet du milieu sur les processus redox ayant lieu dans un système spécifique. De plus, elle est très employée pour la caractérisation de nouveaux systèmes et l'étude de réactions complexes. Elle consiste en l'application d'un balayage triangulaire de potentiel jusqu'à une borne supérieure (balayage aller), puis d'une inversion de celui-ci, tout en conservant la même vitesse de balayage, jusqu'à une borne inférieure de potentiel (balayage retour).

La figure **IV.1** suivante montre les différentes grandeurs expérimentales mesurées par cette méthode. L'étude électrochimique des complexes métal-base de Schiff est menée par voltampérométrie cyclique à variation linéaire de tension.

Avec :

E_{pa} : Potentiel de pic anodique

E_{pc} : Potentiel de pic cathodique

i_{pa} : Courant de pic anodique

i_{pc} : Courant de pic cathodique

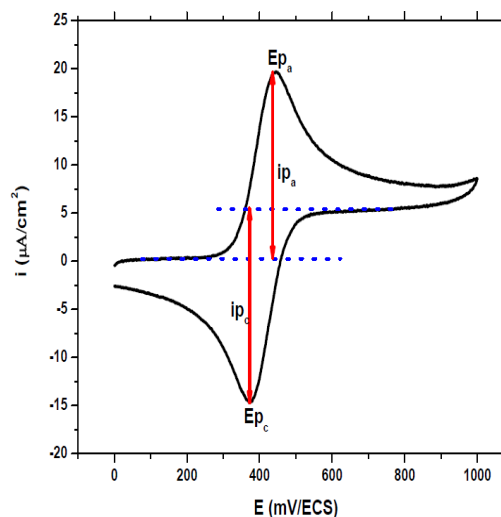


Figure IV. 1. Voltampérogramme cyclique typique pour un système redox réversible [4].

IV.3. INSTRUMENTATION ET CONDITIONS EXPERIMENTALES

IV.3.1. Dispositifs expérimentaux

L'enregistrement des courbes intensité-potential est réalisé avec un appareil **PGZ 301** comprenant : La cellule électrochimique, en un seul compartiment, est surmontée de trois électrodes suivant un montage classique:

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

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

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

IV.3.2. Conditions opératoires générales

La détermination du domaine de stabilité électrochimique, c'est-à-dire, l'établissement de la limite de stabilité oxydative et réductive, des solutions électrolytiques est le point de départ de toute étude voltampérométrique.

Les mesures électrochimiques sont effectuées sous atmosphère inerte. La solution à étudier est dégazée pendant au moins **15 minutes** à l'azote. Pendant la durée de l'expérience, un léger courant d'azote est maintenu à la surface de la solution pour empêcher l'entrée d'air. Toutes les expériences sont effectuées à température ambiante.

Les solutions d'études étaient préparées par dissolution des complexes dans un volume de **5 ml** de **DMF**, la concentration en espèce électroactive était toujours de **10^{-3} M**. quant à la concentration en sel de conductibilité, elle était dans toutes les expériences égale à **10^{-1} M**.

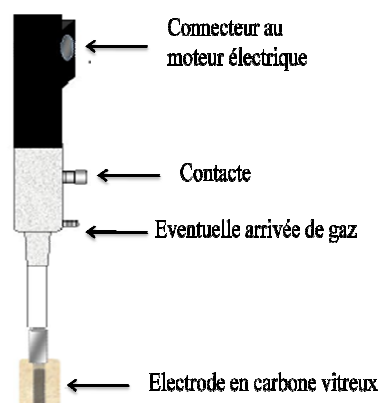
Les vitesses de balayage utilisées pour les tracés des Voltampérogrammes cycliques étaient comprises entre **25** et **150 mV/s**.

IV.4. VOLTAMPEROMETRIE HYDRODYNAMIQUE

Le dispositif de l'électrode à disque tournant est constitué d'un barreau métallique ou en carbone vitreux inséré dans une matrice isolante (figure VI.2). Un moteur externe permet de mettre en rotation l'électrode avec une vitesse de rotation ω en tours par minute.

En mode hydrodynamique, le disque de l'électrode est en rotation à vitesse constante autour de son axe longitudinal, la couche de diffusion conserve une épaisseur constante au cours du temps, et les espèces s'y déplacent par diffusion. Ainsi, le liquide qui arrive au voisinage de l'électrode est expulsé du centre vers la périphérie. Ceci produit une aspiration de l'écoulement perpendiculaire à la surface de l'électrode et dirigé vers le centre de celle-ci. A l'intérieur de la couche de diffusion, on admet qu'aucun mouvement de convection ne se produit et que le transfert de masse s'effectue uniquement par diffusion [5].

Figure IV. 2. Image d'une électrode indicatrice à disque tournant.



IV.4.1. Expression du courant

En mode hydrodynamique, la vitesse d'apport de matière est constante, indépendante du temps. Le type de la courbe $I = f(E)$ est représenté comme suit (figure IV.3):

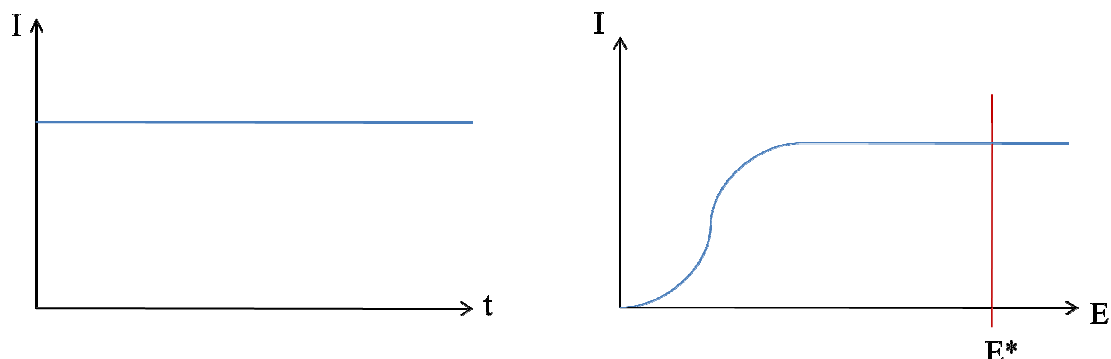


Figure IV. 3. Représentation des courbes théoriques pour un régime de diffusion plane stationnaire

En se plaçant au potentiel E^* , le courant ne varie pas en fonction du temps (Figure IV.2) et suit l'équation de Levich [6]:

$$I = 0,620nFA D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} C_0 \quad (IV.1)$$

L'expression de l'épaisseur de la couche de diffusion, δ (cm), est donnée par l'équation (IV.2) suivante :

$$\delta = 0.645 D^{1/3} \nu^{1/2} \omega^{-1/2} \quad (IV.2)$$

où n est le nombre d'électrons échangés, F le faraday, A la surface de l'électrode, D et C_0 le coefficient de diffusion et la concentration de l'espèce électroactive respectivement, ω la vitesse de rotation de l'électrode et ν la viscosité cinématique [6].

ν est le coefficient de viscosité cinématique du milieu en cm^2/s , il est le rapport de la viscosité dynamique sur la densité, pour le **DMF** ($\nu = 8,51 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s} = 8.51 \cdot 10^{-3} \text{ stocks}$).

Les voltampérogrammes cycliques des trois ligands ont été réalisés, sur l'électrode de carbone vitreux dans le **DMF**, en présence du perchlorate de lithium (**LiClO₄**) 10^{-1} M comme électrolyte support, afin de les comparer à ceux des complexes correspondants dans les mêmes conditions. Effectivement, cette comparaison nous a permis de distinguer le phénomène électrochimique relatif à l'ion métallique (**Fe(II)** et **VO(IV)**) de celui du ligand, dans le complexe considéré. Par la suite, l'étude électrochimique est particulièrement axée sur le comportement redox des ions métalliques des complexes en solution.

IV.5. COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DES LIGANDS

L'enregistrement du voltampérogramme des trois ligands $\text{H}_2\text{L}_{\text{bz}}$, $\text{H}_2\text{L}_{\text{Cl}}$ et $\text{H}_2\text{L}_{\text{COOH}}$ (figure IV.4) est réalisé entre **-2200** et **+1600 mV**. Il est à mentionner que l'électrolyte support LiClO_4 dans le **DMF** ne montre aucune activité redox dans le domaine de potentiel étudié.

Lors du balayage aller, on observe des pic d'oxydation localisé à **E_{pa} = +1173, +1077 et +1084 mV/ECS** pour les ligands $\text{H}_2\text{L}_{\text{bz}}$, $\text{H}_2\text{L}_{\text{Cl}}$ et $\text{H}_2\text{L}_{\text{COOH}}$, respectivement. Toutes ces vagues sont irréversibles et sont habituellement attribuées à l'oxydation du groupement phénolique [7]. Ces ligands présentent aussi des vagues anodiques irréversibles à **+1356, +1344 et +1292 mV/ECS** qui sont attribuées à l'oxydation des positions ortho et para des noyaux de aromatiques.

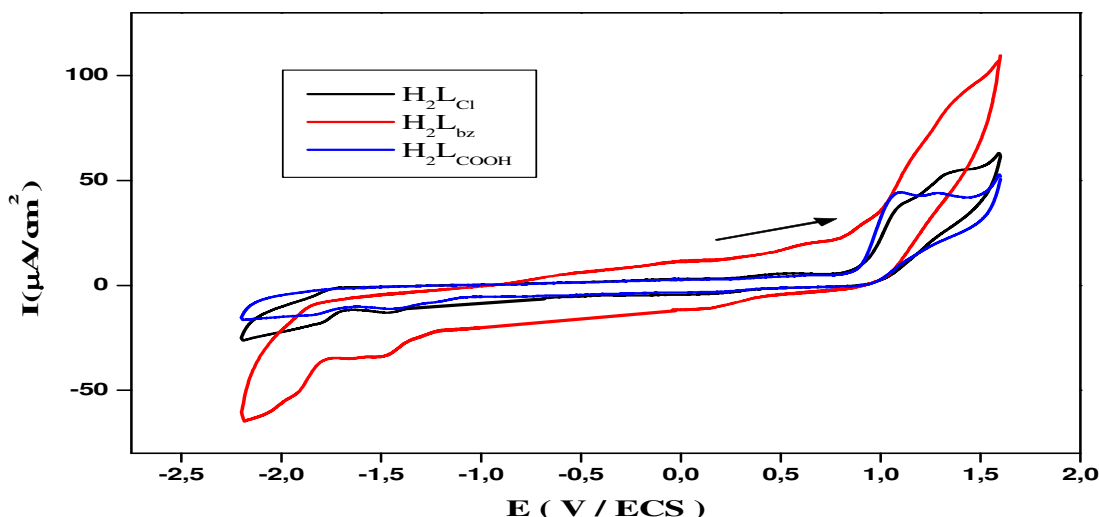


Figure IV. 4. Voltampérogramme cyclique de $\text{H}_2\text{L}_{\text{bz}}$, $\text{H}_2\text{L}_{\text{Cl}}$ et $\text{H}_2\text{L}_{\text{COOH}}$ (10^{-3}M) dans la $\text{DMF}+\text{LiClO}_4$ (10^{-1}M) sous atmosphère d'azote à une vitesse de balayage de **100 mV/s**.

Au balayage retour, on note pour chaque ligand deux vagues de réduction cathodique à **-1472 et -1918, -1464 et -1852 et à -1429, -1835 mV/ECS**, pour les ligands $\text{H}_2\text{L}_{\text{bz}}$, $\text{H}_2\text{L}_{\text{Cl}}$ et $\text{H}_2\text{L}_{\text{COOH}}$, respectivement. Les premières vagues sont dues à la réduction des positions ortho-des deux groupements phénoliques. Les deuxièmes vagues sont attribuées à la réduction des groupements azométhines [8-10].

Les valeurs des potentiels cathodiques des ligands $\text{H}_2\text{L}_{\text{bz}}$ et $\text{H}_2\text{L}_{\text{Cl}}$ sont moins négatives que dans le cas de $\text{H}_2\text{L}_{\text{COOH}}$, ce qui signifie que la présence du groupement carboxyle dans le pont nous fait un gain en potentiel de **17** et de **83 mV**, respectivement.

Le gain en potentiel de réduction du ligand doit, probablement, être imputable à l'effet du groupement carboxyle qui habituellement diminue la densité électronique sur le ligand à cause de son effet électroattracteur par l'effet mésomère.

Le tableau **IV.1** ci-dessous résume les principales caractéristiques électrochimiques des ligands bases de Schiff sous atmosphère d'azote à la vitesse de balayage de **100 mV/s**.

Tableau IV. 1. Caractéristiques électrochimiques des ligands base de Schiff sous azote.

Ligand	Epa ₁	Epa ₂	Epc ₁	Epc ₂
H₂L_{bz}	+ 1173	+ 1356	-1472	-1918
H₂L_{Cl}	+ 1077	+ 1344	-1464	-1852
H₂L_{COOH}	+ 1084	+ 1292	-1429	-1835

IV.6. COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DES COMPLEXES METAL-BASE DE SCHIFF

Nous avons étudié les propriétés électrochimiques des complexes par voltampérométrie cyclique dans le **DMF** sur une électrode en carbone vitreux (**CV**) en présence de **LiClO₄** comme électrolyte support. Seuls les complexes du zinc n'ont été pas étudiés, car ils sont pratiquement inactif sur cette électrode, ceci s'explique probablement par la saturation de la sous-couche **d** à **10** électrons, par conséquent il est difficile d'arracher un électron dans les gammes de potentiels étudiés.

IV.6.1. Complexes oxovanadium-base de Schiff

Les complexes base de Schiff tétradentates contenant le site actif oxovanadium(**IV**), sont largement développés au cours des dernières décennies. L'étude électrochimique de ces complexes est centrée sur le métal qui peut se présenter sous deux degrés d'oxydation stables, (**+IV**) et (**+V**). Nous allons présenter, dans cette section, l'étude du comportement électrochimique des complexes d'oxovanadium issus des différents ligands bases de Schiff, en comparant leurs propriétés redox.

Le comportement électrochimique du complexe **VO(IV)L_{bz}** est présenté par le voltampérogramme de la figure **IV.5** ci-après.

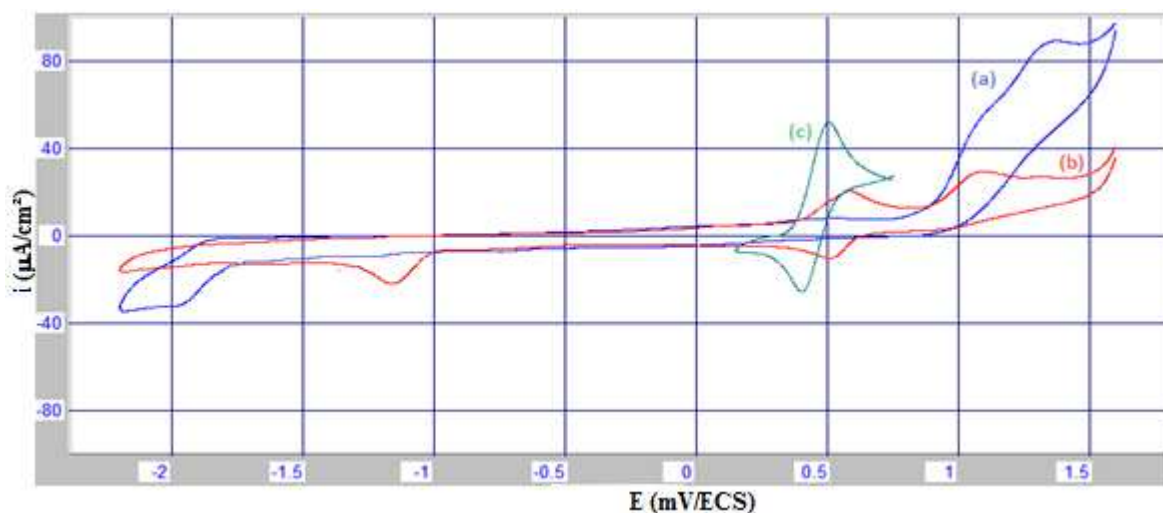


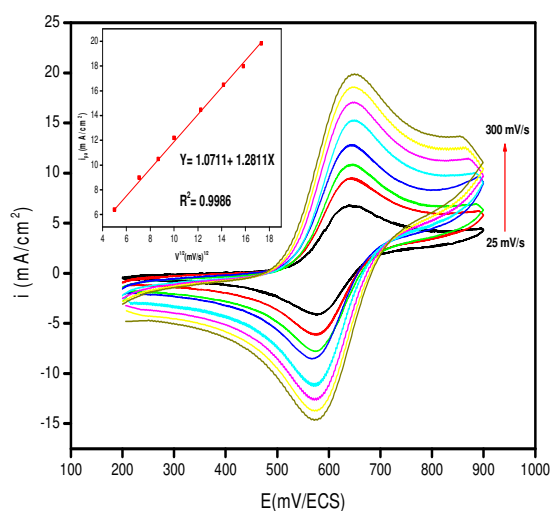
Figure IV. 5. Comportement électrochimique de (a) ligand H_2L_{bz} (b) complexe $VO(IV)L_{bz}$ et (c) ferrocène ($10^{-3}M$) dans $DMF + LiClO_4$ ($10^{-1}M$), sous azote à 100 mV/s .

Au cours du balayage, nous observons un couple rédox réversible localisé à $E_{1/2} = +606\text{ mV/ECS}$, qui est associé au passage de l'oxovanadium $VO(IV)$ en $VO(V)$ [11], et un couple rédox irréversible localisé à $E_{pc} = -1093\text{ mV/ECS}$ dû au passage d'oxovanadium $VO(IV)$ en $VO(III)$ [12].

On note aussi sur le voltampérogramme cyclique de ce complexe, la présence d'un pic de réduction à -1598 mV/ECS et d'un pic d'oxydation à 1100 mV/ECS . Ces pics sont irréversibles et sont dues à la réduction des fonctions imines et l'oxydation de l'entité ligand, respectivement [13-15].

L'évolution du système rédox entre $+200$ et $+900\text{ mV}$ du site actif, centre métallique $VO(IV)$ au potentiel de demi-vague $E_{1/2} = +606\text{ mV/ECS}$, est donné dans la figure IV.6.

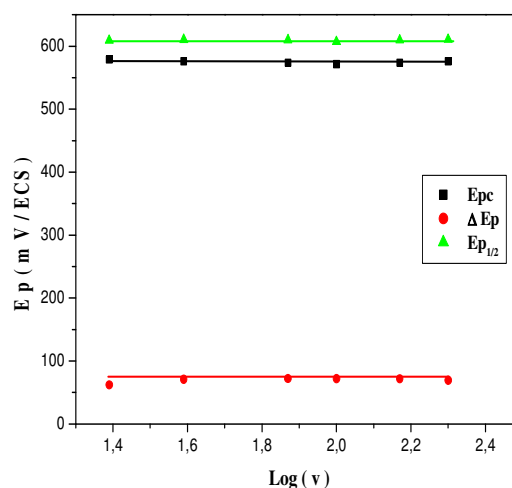
Figure IV. 6. Voltampérogrammes de $VO(IV)L_{bz}$ ($10^{-3}M$) dans $DMF + LiClO_4$ ($10^{-1}M$), sous azote à différentes vitesses de balayage : 300, 250, 200, 150, 100, 75, 50, 25 mV/s .



Les courants cathodiques I_{pc} évoluent de façon linéaire en fonction des racines carrés des vitesses de balayage, exprimant la convergence du système redox vers une réversibilité d'un système Nernstien, comme le montre la figure IV.6 précédente [16].

Le potentiel de demi vague, $E_{1/2} = 606\text{mV}$, est pratiquement invariable vis-à-vis des vitesses de balayage étudiées. Quant aux différences de potentiels $\Delta E = |E_{pc} - E_{pa}|$, le couple redox converge vers un système réversible [16], pour lequel $\Delta E = 72\text{mV}$ pour la valeur de la vitesse de balayage 100 mV/s comme le montre la figure IV.7 suivante.

Figure IV. 7. Evolution des potentiels $E_{1/2}$, E_{pc} et ΔE_p , du complexe $VO(IV)L_{bz}$ en fonction des vitesses de balayages.



La voltamétrie cyclique des complexes VOL_{COOH} et VOL_{Cl} est similaire à celle du complexe VOL_{bz} (figure IV.8).

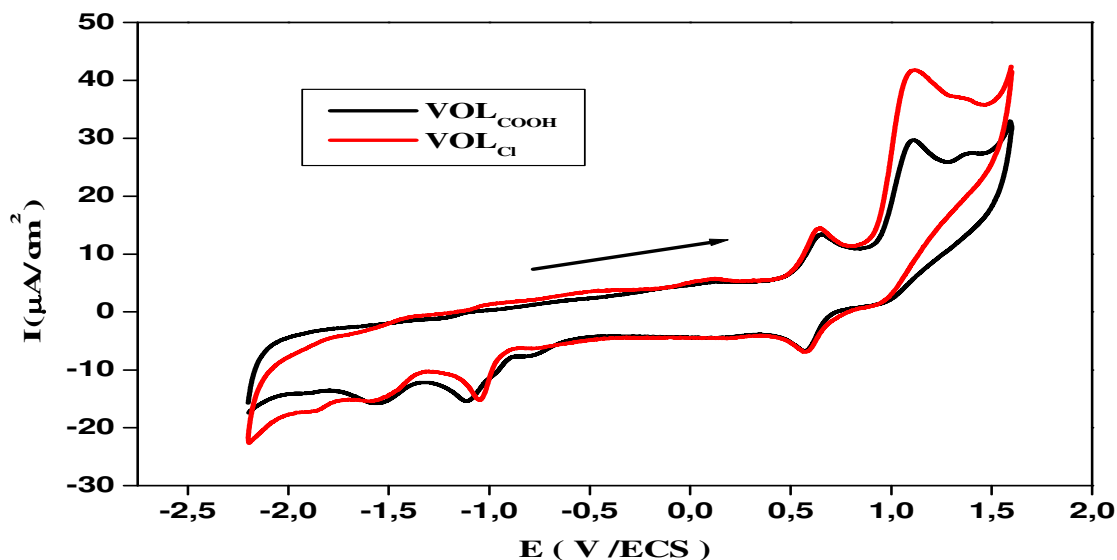


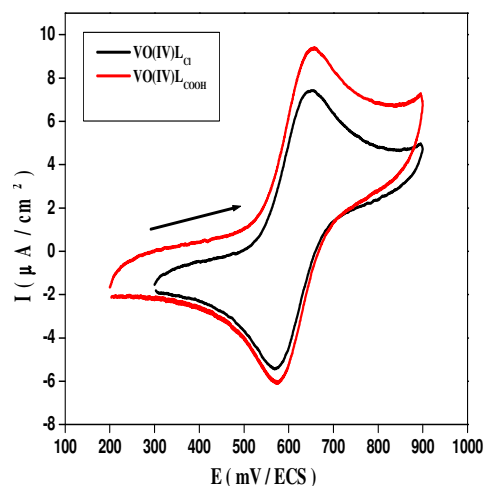
Figure IV. 8. Voltampérogrammes cycliques de $10^{-3}M$ des complexes VOL_{Cl} et VOL_{COOH} dans DMF sous azote à 100 mV/s .

On note aussi sur les voltampérogrammes cycliques de ces deux complexes, la présence de deux pics de réduction irréversibles à **-1098** et **-1500 mV/ECS**, le premier est attribué à la réduction du **VO(IV)** au **VO(III)** bien que le deuxième est dû à la réduction de la fonction imine [12, 14]. Les pics d'oxydations de l'entité ligand sont observés entre **1000** et **1500 mV/ECS** [15].

Les voltamogrammes cycliques des sites actifs des complexes **VO(IV)L_{Cl}**, **VO(IV)L_{COOH}**, enregistrés à la vitesse de **100 mV/s**, sont illustrés par la figure **VI.9** suivante:

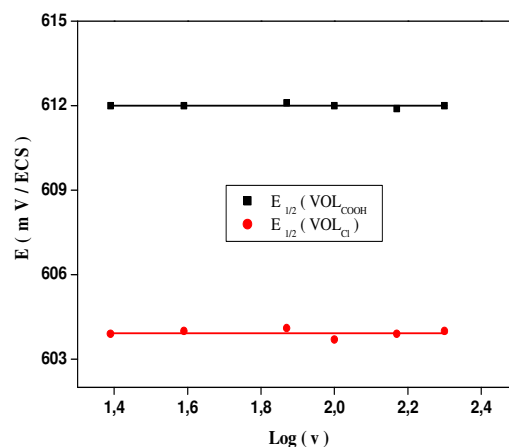
Les complexes **VO(IV)L_{Cl}**, **VO(IV)L_{COOH}** présentent des couples d'oxydation réversibles à des potentiels de demi-vague $E_{1/2}$ de **612** et de **604 mV/ECS**, respectivement, ce comportement est dû au passage de **VO(IV)** en **VO(V)** [11].

Figure IV. 9. Voltampérogrammes de **VO(IV)L_{Cl}** et **VO(IV)L_{COOH}** (**10⁻³M**) dans **DMF** + **LiClO₄** (**10⁻¹M**), sous azote à **100 mV/s**.



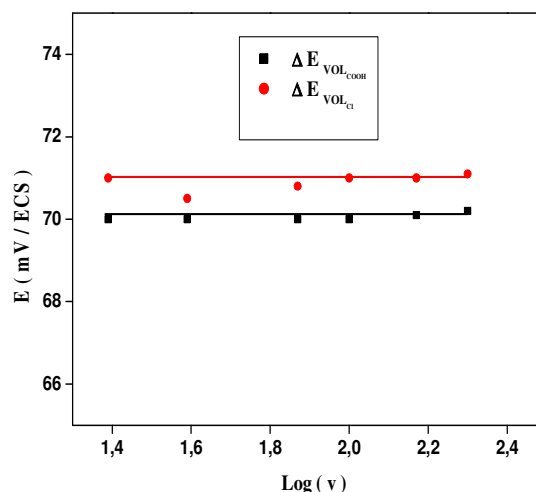
La figure **IV.10** suivante montre l'évolution des potentiels de demi-vagues des complexes **VO_LCOOH** et **VO_LCl** en fonction de la vitesse de balayage.

Figure IV. 10. Potentiels de demi-vague des complexes **VO_LCl** et **VO_LCOOH**.



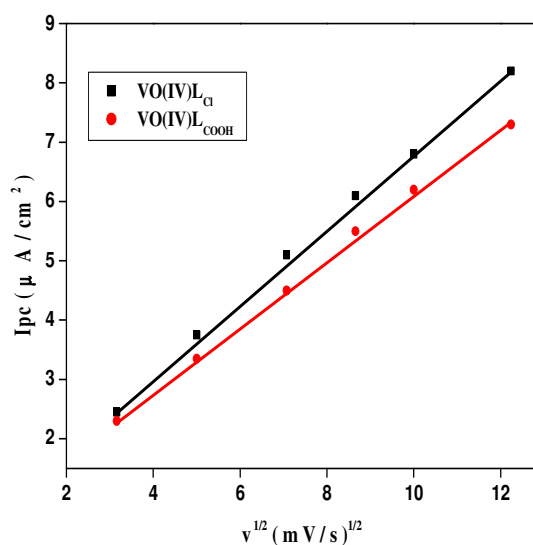
Les potentiels de demi- vague du couple **VO(IV)/VO(V)** sont presque invariables en fonction de la vitesse de balayage de **150 à 10 mV/s** pour les complexes **VOL_{COOH}** et **VOL_{Cl}** (**figure IV.11**). On note aussi que la différence des potentiels du pic anodique au pic cathodique ($|\Delta E| = |E_{pc} - E_{pa}|$) est stable, ceci s'explique par le fait qu'au fur et à mesure que l'on balaye à des vitesses de **150 à 50 mV/s** la valeur de **E** reste proche de **70 mV**, ce qui fait converger le couple redox vers un système réversible [16].

Figure IV. 11. Evolution des potentiels ΔE_p des complexes **VO(IV)L_{Cl}** et **VO(IV)L_{COOH}** en fonction des vitesses de balayages.



L'étude de l'influence de la vitesse de balayage sur le courant de pic cathodique de la vague **VO(V)/VO(IV)** montre une relation linéaire du courant **I_p** en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage. On observe une légère augmentation des rapports de courants anodique et cathodique **I_{pa}/I_{pc}** en augmentant la vitesse de balayage. La représentation graphique (**I_{pc} = f(v^{1/2})**), figure **IV. 12**, montre une droite linéaire. L'allure des courbes laisse confirmer encore que ce système est réversible contrôlé par diffusion des espèces électro-actives [17-18].

Figure IV. 12. Evolution du courant **I_{pc}** en fonction de la vitesse de balayage des complexes **VO(IV)L_{Cl}** et **VO(IV)L_{COOH}**.



IV.6.2. Discussion des valeurs de potentiel d'oxydation de VO(IV)

L'examen des valeurs de potentiel d'oxydation du centre métallique **VO(IV)**, sur électrode de carbone vitreux (**ECV**) à vitesse de balayage de **100 mV/s**, montre que ces dernières ne dépendent pas de la structure du ligand, tableau **IV. 2**.

Pour cette série de complexes d'oxovanadium, le potentiel d'oxydation est presque invariable, on observe une variation de **1 à 6 mV** seulement en passant d'un complexe à un autre.

Les rapports des courants anodiques et cathodiques des trois complexes **VO(IV)L_{bz}**, **VO(IV)L_{Cl}** et **VO(IV)L_{COOH}** convergent vers l'unité, et les courants des pics cathodiques évoluent de façon linéaire en fonction des vitesses de balayage, ceci stipule que les réactions électrochimiques à l'interface électrode-électrolyte sont contrôlées par la diffusion des espèces électroactives [17-18]. Le tableau **IV.2** ci-dessous résume les principales caractéristiques électrochimiques des complexes d'oxovanadium sous atmosphère d'azote à différentes vitesses de balayage.

Tableau IV. 2. Données électrochimiques des complexes d'oxovanadium sous azote.

Complexes	v (mV/s)	E _{pa} (mV)	E _{pc} (mV)	E _{1/2} (mV)	ΔE _p (mV)	I _{pa} /I _{pc}
VO_{Lbz}	100	642.60	571.50	606.00	72.00	1.14
	75	642.50	571.70	607.10	70.80	1.18
	50	642.30	571.30	606.80	71.00	1.30
	25	642.50	571.00	606.75	71.50	1.20
VO_{COOH}	100	647.00	577.00	612.00	70.00	1.30
	75	646.00	576.63	611.31	69.37	1.22
	50	646.50	576.50	611.25	70.00	1.22
	25	646.50	576.50	611.50	70.00	1.19
VO_{Cl}	100	641.50	566.00	604.00	71.00	1.02
	75	644.66	573.35	606.00	71.31	0.91
	50	644.21	572.47	608.34	71.74	0.90
	25	644.00	573.00	606.50	71.00	0.91

IV.6.3. Complexes fer-base de Schiff

Cette étude reflète sur le comportement électrochimique des complexes de fer, sous atmosphère d'azote, des trois complexes **Fe(III)L_{bz}**, **Fe(III)L_{Cl}** et **Fe(III)L_{COOH}**.

Les voltampérogrammes cycliques de ces composés, enregistrés entre **+1600** et **-2200 mV/ECS**, sont présentés dans la figure IV.13.

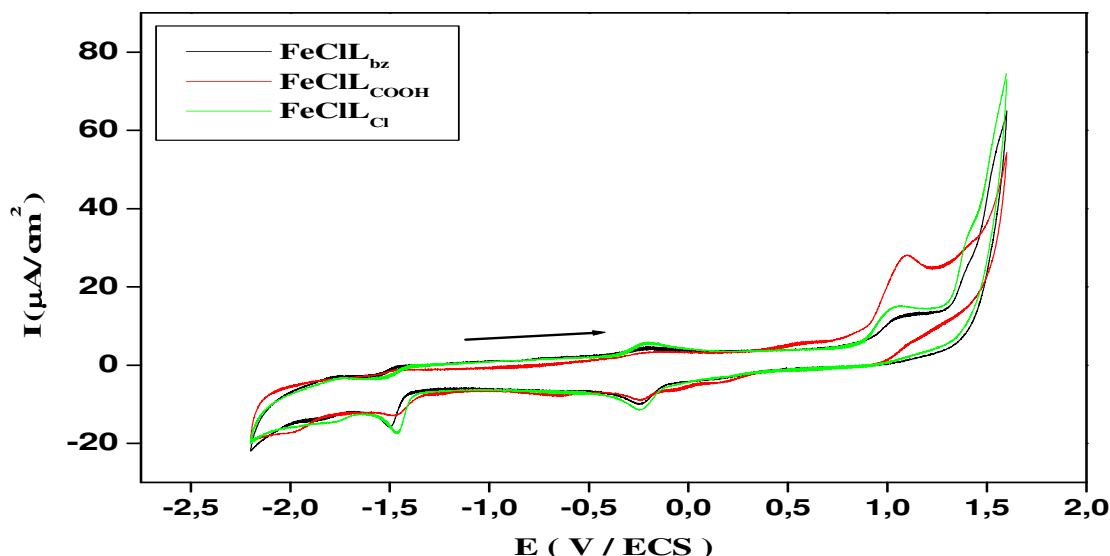


Figure IV. 13. Voltampérogrammes cycliques de $10^{-3}M$ des complexes ***FeCIL_{bz}***, ***FeCIL_{Cl}*** et ***FeCIL_{COOH}*** dans **DMF** sous atmosphère d'azote à **100 mV/s**.

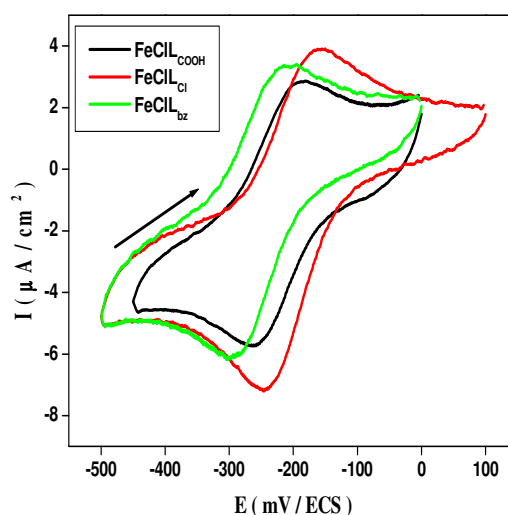
Tous ces complexes présentent des vagues d'oxydation au voisinage de **+1100** et **1300 mV/ECS** et de réduction aux alentours de **-1480** et **-1800 mV/ECS**, respectivement. Ces vagues sont irréversibles et sont imputables à l'oxydation et à la réduction de l'entité ligand [12-15]. Les valeurs de potentiel de ces vagues sont données dans le tableau IV.3 suivant :

Tableau IV. 3. Potentiels d'oxydation et de réduction de l'entité ligand des complexes de fer.

	Epa	Epc
Fe(III)L_{bz}	+1099	-1883/-1450
Fe(III)L_{Cl}	+1041	-1745/-1480
Fe(III)L_{COOH}	+1056/1363	-1868/-1475

Les complexes de fer étudiés, **Fe(III)L_{bz}**, **Fe(III)L_{Cl}** et **Fe(III)L_{COOH}**, présentent aussi des systèmes d'oxydation quasi-réversibles et mono-électroniques correspondant au couple **Fe^{II/III}** à **E_{1/2} (ΔE)= -259 mV (78.62), -206 (82.5), -219.42 (57.7) mV/ECS**, respectivement (Figure IV.14) [19-20].

Figure IV. 14. Voltampérogrammes des complexes Fe(III)CIL_{bz} , Fe(III)CIL_{Cl} et Fe(III)CIL_{COOH} (10^{-3} M) dans DMF $+\text{LiClO}_4$ sous azote à 100 mV/s .



Les potentiels de demi-vague des complexes Fe(III)CIL_{bz} , Fe(III)CIL_{Cl} et Fe(III)CIL_{COOH} varient légèrement avec la vitesse de balayage. On note aussi que la différence des potentiels de pic à pic $|\Delta E| = |E_{pc} - E_{pa}|$ va en diminution au fur et à mesure que la vitesse de balayage diminue (figure IV.15). Ce qui fait converger le système des complexes étudiés à un couple redox quasi-réversible [19].

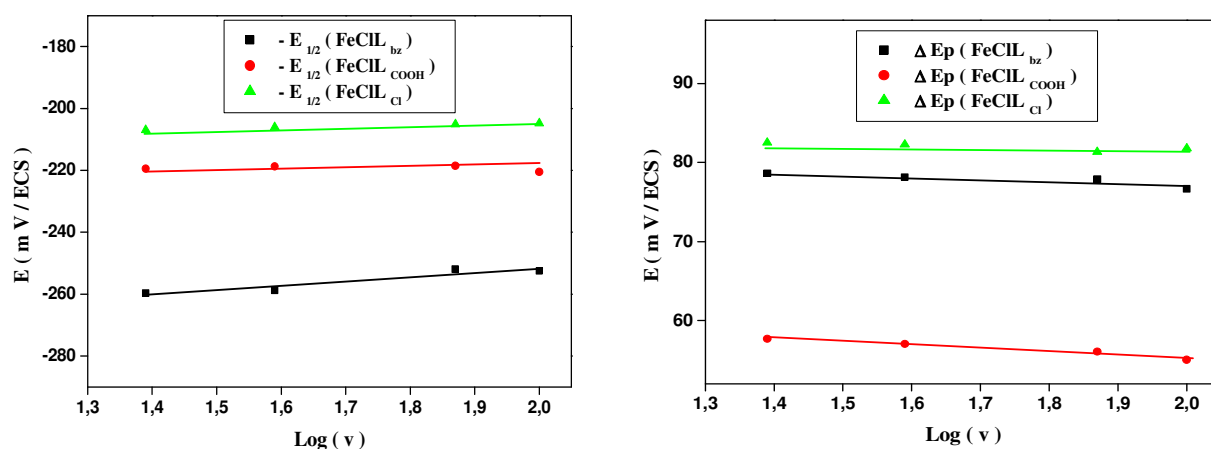


Figure IV. 15. Evolution des potentiels $E_{1/2}$ et ΔE_p des complexes VO(IV)L_{bz} , VO(IV)L_{Cl} et VO(IV)L_{COOH} en fonction des vitesses de balayages.

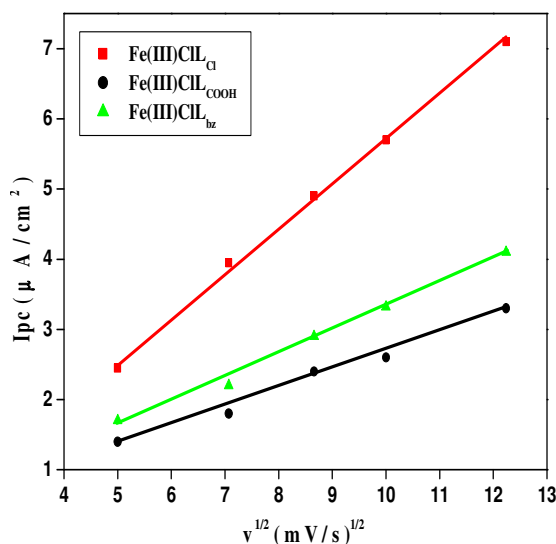
Pour pouvoir déterminer le mécanisme réactionnel à l'interface électrode-électrolyte, on étudie la variation de la densité de courant cathodique et anodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.

Le tracé de la fonction $I_{pc} = f(v^{1/2})$ montre une évolution linéaire (figure IV. 16). Ces courants cathodiques vont en diminuant en fonction de la vitesse de 150 mV/s à 25 mV/s tout en faisant remarquer que les valeurs I_{pc} sont relativement plus élevées que celles de I_{pa} . Cette

linéarité nous laisse conclure que la réaction électrochimique à l'interface électrode-électrolyte est contrôlée par diffusion de l'espèce électroactive [17-18].

Le rapport des courants I_{pa}/I_{pc} augmente avec l'augmentation de la vitesse de balayage dans tout les complexes FeL_{bz} , FeL_{Cl} et FeL_{COOH} . Cependant, l'allure de ces courbes laisse confirmer encore que ces systèmes sont quasi-réversibles [19].

Figure IV. 16. Evolution du courant I_{pc} en fonction de la vitesse de balayage des complexes de fer.



IV.6.4. Discussion des valeurs de potentiel d'oxydation de Fe(II)

Le potentiel redox du couple $Fe(II)/Fe(III)$, dans les différents complexes, se montre fortement affecté par la structure du ligand. On observe un abaissement de potentiel du couple $Fe(II)/Fe(III)$ évalué à 30 mV en faveur de $FeCIL_{COOH}$ et $FeCIL_{bz}$ par rapport à $FeCIL_{Cl}$, qui peut être expliqué par le caractère donneur amplifié de l'oxygène sur le groupement phényle. Ceci fait augmenter la densité électronique au niveau du métal central, rendant ainsi l'oxydation plus facile.

On qualifie le $Fe(III)$ dans les deux premiers complexes de plus grande stabilité thermodynamique. La facilité d'oxydation est donc dans l'ordre croissant suivant : $[FeCIL_{COOH}] < [FeCIL_{bz}] < [FeCIL_{Cl}]$.

Les caractéristiques électrochimiques du centre métallique des complexes de fer, mesurés dans le $DMF-LiClO_4$ 10^{-3} M à température ambiante, sont répertoriées dans le tableau IV.4.

Tableau IV. 4. Caractéristiques électrochimiques des complexes de fer sous azote.

Complexes	v (mV/s)	E _{pa} (mV)	E _{pc} (mV)	E _{1/2} (mV)	ΔE _p (mV)	I _{pa} /I _{pc}
FeL_{bz}	100	-220.34	-298.96	-259.65	78.62	0.67
	75	-219.68	-297.82	-258.75	78.14	0.69
	50	-212.94	-290.83	-251.89	77.89	0.56
	25	-214.16	-290.83	-252.49	76.67	0.51
FeL_{COOH}	100	-190.57	-248.27	-219.42	57.70	0.51
	75	-190.15	-247.21	-218.68	57.06	0.49
	50	-190.00	-246.08	-218.54	56.08	0.50
	25	-192.98	-248.03	-220.50	55.05	0.50
FeL_{Cl}	100	-165.40	-247.90	-206.95	82.50	0.74
	75	-164.89	-247.17	-206.03	82.28	0.68
	50	-164.42	-245.76	-205.09	81.34	0.70
	25	-163.89	-245.68	-204.78	81.79	0.58

IV.7. COEFFICIENTS DE DIFFUSION - RELATION DE LEVICH

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

Dans la même cellule et dans les mêmes conditions opératoires que précédemment, nous avons étudié l'évolution des courbes courant cathodique en fonction du potentiel (**I_c = f(E)**) à différentes vitesses de rotation de l'électrode allant de **250 à 3000 tr/min** pour une vitesse de balayage **20 mV/s**.

IV.7.1. Complexes d'oxovanadium-base de Schiff

La figure **IV.17** représente le tracer de densité de courant en fonction du potentiel à différentes vitesses de rotation (**ω=250 — 3000 tour/min**) dans un domaine de potentiel variant entre **300 et 800 mV/ECS**.

Les droite de Levich ; courants limites en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation, **I_{lim} = f(ω)^{1/2}**, augmente avec la vitesse de rotation de l'électrode tournant en

passant par l'origine des axes ce qui indique que le régime est diffusionnel [14, 21], donc le critère de Levich est vérifié.

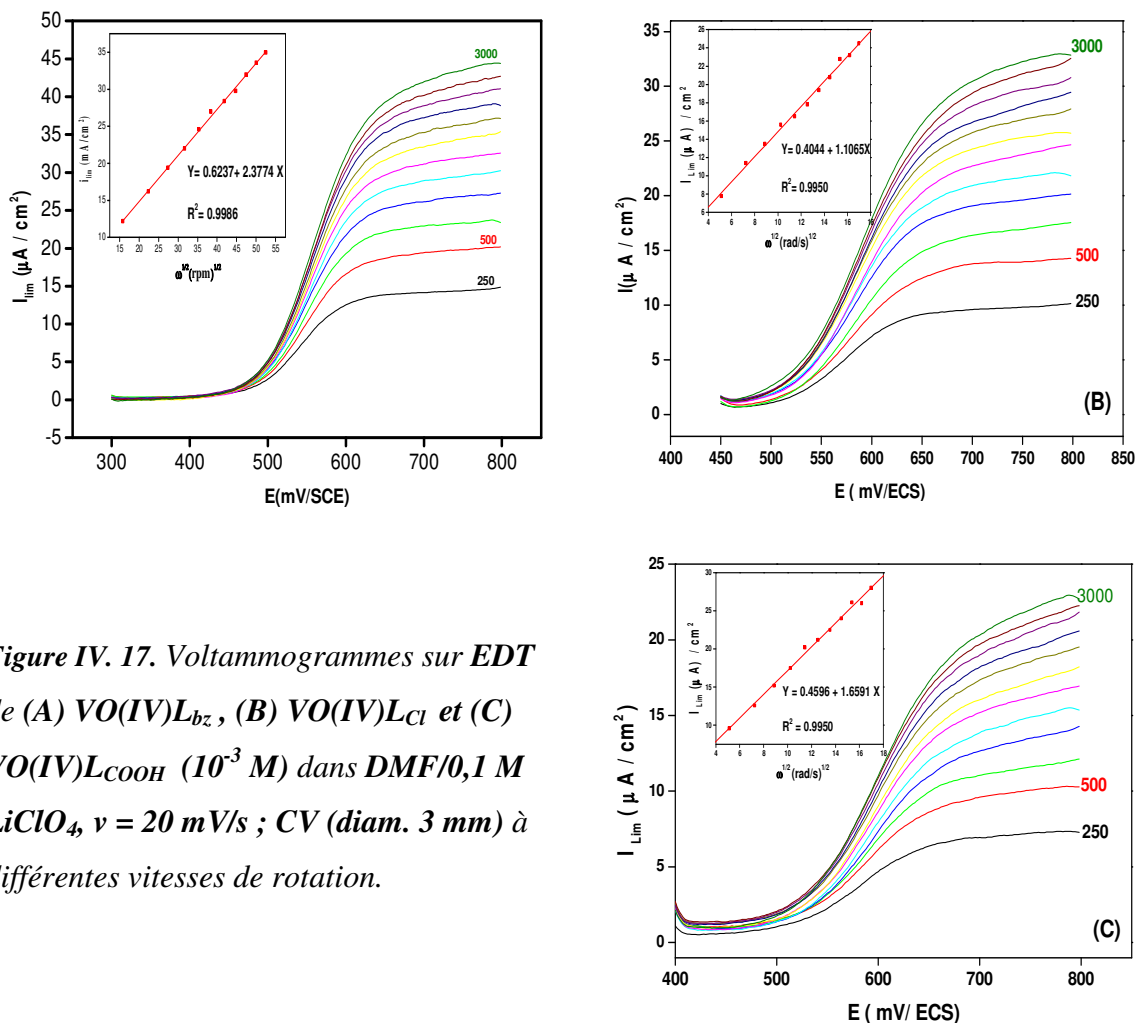


Figure IV. 17. Voltammogrammes sur EDT de (A) $VO(IV)L_{bz}$, (B) $VO(IV)L_{Cl}$ et (C) $VO(IV)L_{COOH}$ ($10^{-3} M$) dans DMF/0,1 M $LiClO_4$, $v = 20 mV/s$; CV (diam. 3 mm) à différentes vitesses de rotation.

Les valeurs des coefficients de diffusion D et des épaisseurs des couches de diffusion δ sont indiquées dans le tableau IV.5 ci-dessous :

Tableau IV. 5. Coefficients de diffusion D et épaisseurs des couches de diffusion δ des complexes d'oxovanadium sous azote.

Complexes	VO_{Lbz}	VO_{LCOOH}	VO_{LCl}
$D_{N2} (cm^2/s)$	$2.27.10^{-6}$	$1.61.10^{-6}$	$1.47.10^{-6}$
$\delta_{N2} (nm)$	654.5	583.7	566.2

IV.7.2. Complexes de fer-base de Schiff

Les figures IV. 18 ci-dessous montrent l'évolution des courants limites pour des vitesses de rotation judicieusement choisies **1000 tour/min**, sous atmosphère d'azote et d'oxygène respectivement pour les complexes de fer.

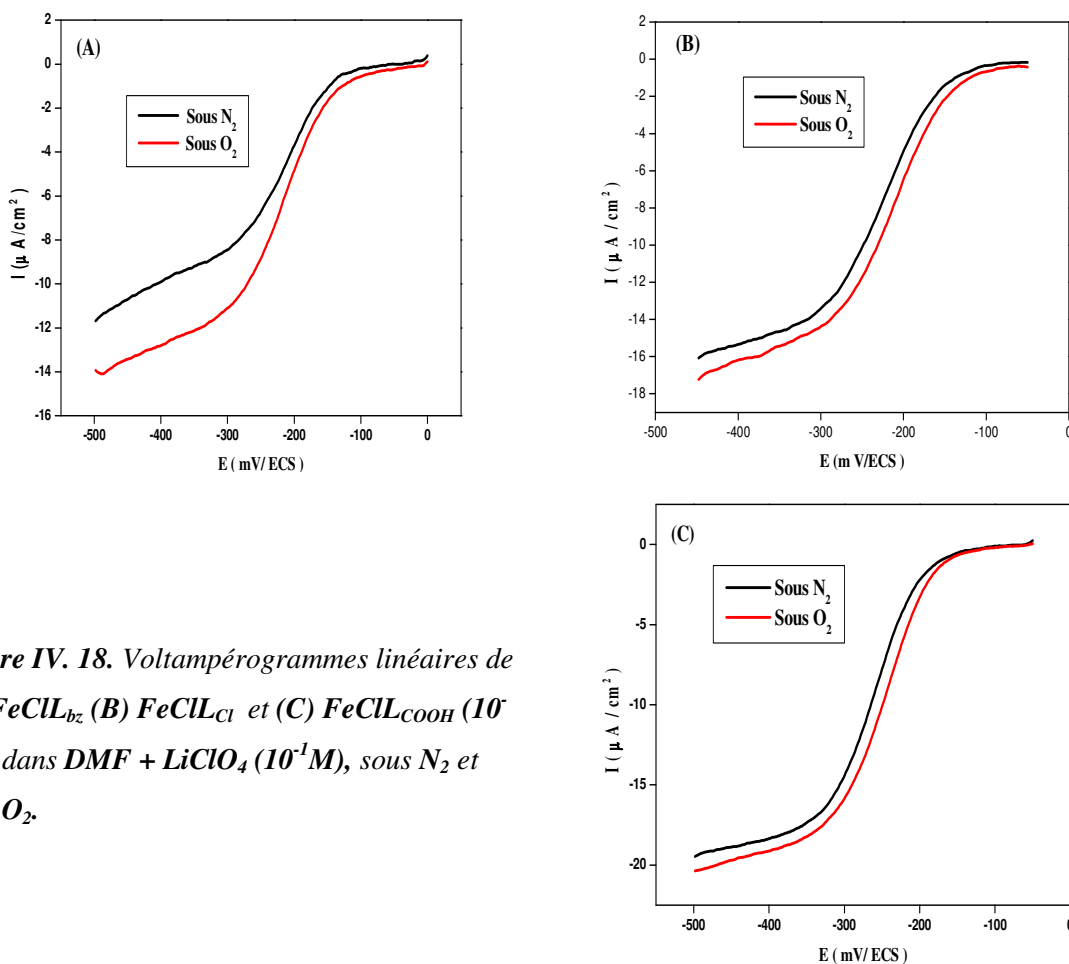


Figure IV. 18. Voltampérogrammes linéaires de (A) FeCIL_{bz} (B) FeCIL_{Cl} et (C) FeCIL_{COOH} (10^{-3}M) dans $\text{DMF} + \text{LiClO}_4$ (10^{-1}M), sous N_2 et sous O_2 .

Les variations du courant limite de diffusion en fonction de la racine carré de la vitesse de rotation de l'électrode tournante ($\omega^{1/2}$), est représenté dans la figure IV.19. L'allure de $|I_{\text{lim}}| = f(\omega^{1/2})$ est une droite linéaire, indiquant que le régime est diffusionnel et la loi de Levich est suivie [6, 14, 21].

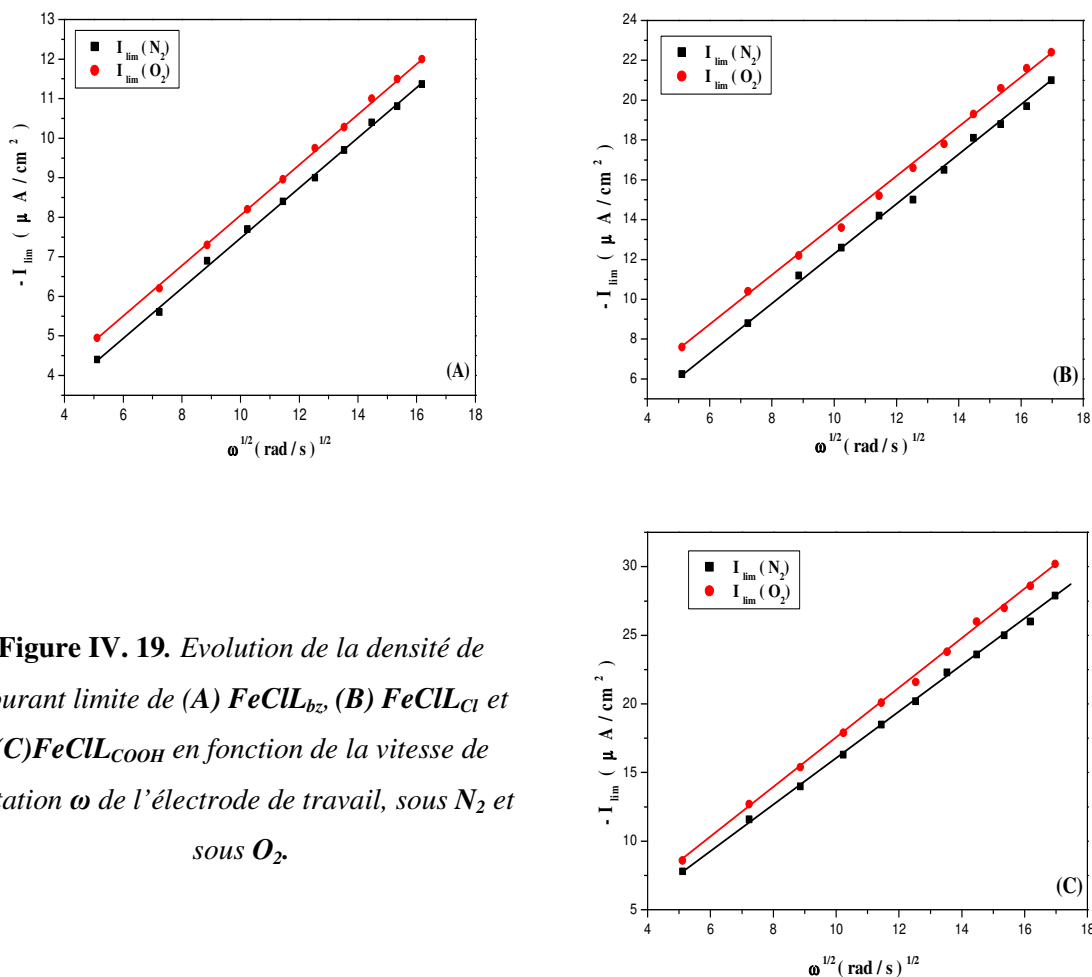


Figure IV. 19. Evolution de la densité de courant limite de (A) $FeCIL_{bz}$, (B) $FeCIL_{Cl}$ et (C) $FeCIL_{COOH}$ en fonction de la vitesse de rotation ω de l'électrode de travail, sous N_2 et sous O_2 .

Le tableau IV.6 suivant résume les valeurs des coefficients de diffusion et des épaisseurs des couches de diffusion des complexes de fer sous azote et sous oxygène.

Tableau IV. 6. Valeurs des coefficients de diffusion D et l'épaisseur de la couche de diffusion δ pour les complexes de fer sous azote et sous oxygène.

Complexes	$FeCIL_{bz}$	$FeCIL_{COOH}$	$FeCIL_{Cl}$
$D_{N_2} (cm^2/s)$	$7.31.10^{-7}$	$2.25.10^{-6}$	$1.53.10^{-6}$
$D_{O_2} (cm^2/s)$	$8.03.10^{-7}$	$2.59.10^{-6}$	$1.71.10^{-6}$
$\delta_{N_2} (nm)$	448.6	652.5	573.8
$\delta_{O_2} (nm)$	462.8	684.0	595.5

IV.8. CONCLUSION

En conclusion de ce chapitre, l'examen des courbes et des données électrochimiques des complexes de fer, et d'oxovanadium investies par voltampérométrie cyclique sur électrode de carbone vitreux **ECV** montrent bien la présence d'un couple rédox bien défini.

L'étude en fonction des vitesses de balayage fait constater que les paramètres électrochimiques, **E_{pa}**, **E_{pc}** et **ΔE_p** sont stables et ne sont pas affectés par les vitesses de balayages.

Les différences de potentiel anodiques et cathodiques avoisinent les **80 mV**, les rapports de courant anodique/cathodique tendent vers **l'unité** dans tous les complexes ce qui dénote un comportement réversible ou quasi-réversible des différentes vagues rédox.

Dans le cas du zinc, le complexe est pratiquement inactif sur électrode de carbone vitreux, qui s'explique probablement par la saturation de la sous-couche **d** à **10** électrons.

Les coefficients de diffusion sont déterminés sur électrode à disque tournant (**EDT**) en présence de **N₂** et de **O₂**, leurs valeurs sont de l'ordre de **10⁻⁷** à **10⁻⁶** conformément à la littérature. Les épaisseurs de couches de diffusion sont également calculées. Dans le cas des complexes d'oxovanadium, les coefficients de diffusion en présence du dioxygène n'étaient pas déterminés, car aucune exaltation des courants cathodiques n'a été observée, les coefficients de diffusion dans ce cas ne sont pas affectés par la présence du dioxygène.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES IV

- [1] M. Pourbaix. *Atlas d'équilibres électrochimiques*, Gauthier-Villars, Paris, 1963, p.40.
- [2] C. Ye, Z.M. Lin, S.Z. Hui, J. Electrochem. Soc. **152** (2005) 1272-1278.
- [3] V. Subramanian, H. Zhu, R. Vajtai, P.M. Ajayan, and B. Wei, *J. Phys. Chem. B.* **109** (2005) 20207-20214.
- [4] L. Mayrand-Provencher, and D. Rochefort, *J. Phys. Chem. C.* **113** (2009) 1632-1639.
- [5] E. Sibottier, Thèse Doctorat Université Henri Poincaré, Nancy- université **230** (2007).
- [6] A.J. Bar, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd Edition, John Wiley and Sons Publishers (2001).
- [7] A. Aldenier, M.M. Chehimi, I. Gallardo, J. Pinson, *Langmuir*, **20** (2004) 8243–8253.
- [8] A. Ahmed Isse, A. Gennaro, E. Vianello, *Electrochim. Acta.* **42** (1997) 2065-2071.
- [9] N. Kise, H. Oike, E. Okazaki, M. Yoshimoto, T. Shono, *J. Org. Chem.* **60** (1995) 3980-3992.
- [10] S. Zolezzi, E. Spodine, A. Decinti, *Polyhedron*, **21** (2002) 55-59.
- [11] D. F. Back, G. M. de Oliveira, L. A. Fontana, A. Neves, B. A. Iglesias, T. P. Camargo, P. T. Campos, J. P. Vargas, *Inorganica. Chim. Acta.* **428** (2015) 163–169.
- [12] V. B. Arion, V. C. Kravtsov, R. Goddard, E. Bill, J. I. Gradinaru, N. V. Gerbeleu, V. Levitschi, H. Vezin, Y. A. Simonov, J. Lipkowski, V. K. Bel'skii, *Inorganica. Chim. Acta* **317** (2001) 33–44.
- [13] M. Sarigul, P. Deveci, M. Kose, U. Arslan, H.T. Dagi, M. Kurtoglu, *J. Mol. Struct.* **1096** (2015) 64–73.
- [14] M. Merzougui, K. Ouari, J. Weiss, *J. Mol. Struct.* **1120** (2016) 239-244.
- [15] V. T. Kasumov, F. Koksai, M. Aslanoglu, Y. Yerli, *Spectrochim. Acta, A*, **77** (2010) 630-637.
- [16] S. Eisele, M. Schwarz, B. Speiser, C. Tittel, *Electrochim. Acta*, **51** (2006) 5304-5306.
- [17] H.H. Monfared, R. Bikas, P.M. Anarjan, A.J. Blake, V. Lippolis, N.B. Arslan, C. Kazak, *Polyhedron*. **69** (2014) 90–102.
- [18] K. K. Raja, L. Lekha, R. Hariharan, D. Easwaramoorthi, G. Rajagopal, *J. Mol. Struct.* **1075** (2014) 227–233.
- [19] S. Majumder, S. Dutta, L.M. Carrella, E. Rentschler, S. Mohanta, *J. Mol. Struct.*, **1006** (2011) 216–222.
- [20] C.R. Bhattacharjee, P. Goswami, H.A.R. Pramanik, P.C. Paul, P. Mondal, *Spectrochim. Acta A*, **78** (2011) 1408–1415.
- [21] S. Gutierrez-Granados, F. Bedioui, J. Devynck, *Electrochim. Acta*, **38** (1993) 1747-1751.

CHAPITRE V.
ETUDE STRUCTURALE PAR
CALCUL THEORIQUE

V. ETUDE STRUCTURALE PAR CALCUL THEORIQUE

V.1. INTRODUCTION

L'utilisation des méthodes de chimie quantique offre la possibilité de déterminer la fonction d'onde des systèmes atomiques et moléculaires, et prédire l'ensemble de leurs propriétés physiques et chimiques [1-2]. L'utilisation des méthodes théoriques pour l'acquisition des modèles qui puissent prédire et comprendre les structures, les caractérisations et les interactions moléculaires est connue sous le nom de « modélisation moléculaire ». Elle offre la possibilité de donner des informations qui restent inaccessibles par expérience et donne une utilité complémentaire à celui de la chimie expérimentale. Les fonctions d'onde ainsi obtenues permettent de calculer des propriétés électriques, ainsi que des paramètres structuraux tels que les distances interatomiques et les angles de liaisons entre les différents atomes.

Dans ce chapitre nous présenterons un bref rappel bibliographique concernant des différents indices de réactivité (Le potentiel chimique, la dureté ...) que nous avons utilisés, suivie d'une étude théorique d'un ligand base de Schiff et de son complexe correspondant.

V.2. METHODOLOGIE DE CALCUL

Les méthodes de la fonctionnelle de la densité (**DFT**) sont actuellement le meilleur choix pour les calculs de la structure électronique des complexes . Ces méthodes ont montré leur efficacité pour le calcul des complexes de grande taille, comportant quelques centaines d'atomes, et donnent dans des temps de calculs relativement raisonnables des résultats satisfaisants.

Le travail que nous avons réalisé dans cette partie concerne l'étude théorique des propriétés structurales, électroniques et optiques d'un nouveau composé organique base de Schiff, il s'agit du ligand **H₂L_{bz}** et du complexe **VOL_{bz}**. Tous les calculs ont été réalisés à l'aide du programme **ADF-2016** (Amsterdam Density Functional) mis au point par Baerends et al. [3-5]. en utilisant la fonctionnelle hybride **B3LYP** [6-7] et la base **TZ2P** pour les orbitales de valence de l'ensemble des atomes. Des corrections relativistes de type **ZORA** [8,9] ont été utilisées pour les systèmes. Le paramètre d'intégration et le critère de

convergence de l'énergie ont été mis à Beckegrid/ very good [10,11] et a^{-4} u.a, respectivement.

Les optimisations de géométrie sont réalisées en phase gazeuse sans contraintes de symétrie. Les fréquences de vibration sont systématiquement calculées afin de caractériser la nature des points stationnaires.

Cette partie du travail nous servira à dresser une comparaison entre les résultats théoriques obtenus avec la fonctionnelle de calcul B3LYP et ceux expérimentaux pour prédire d'autres propriétés tel que la réactivité chimique et la transition électronique de ces composés.

V.3. ETUDE DE LA GEOMETRIE DES MOLECULES H_2L_{BZ} ET VOL_{BZ}

Les structures optimisées du ligand tétradentate H_2L_{bz} et du complexe VOL_{bz} sont présentées par la figure suivante :

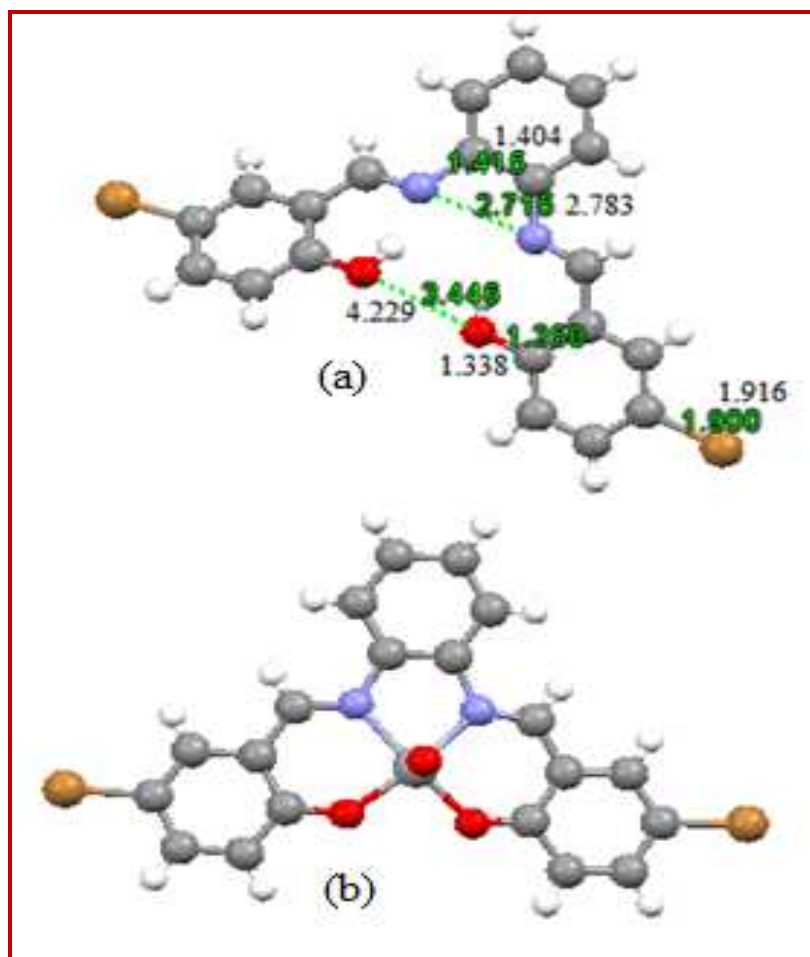


Figure V. 1. Structure optimale (a) du ligand H_2L_{bz} et (b) du complexe VOL_{bz} .

Les valeurs de la longueur de la liaison: — expérimentale, — théorique.

Les paramètres géométriques de la structure la plus stable de ces molécules déterminés théoriquement à l'aide de la fonctionnelle **B3LYP/TZ2P** et ceux obtenus par diffraction des rayons **X** sont reportés dans les tableaux ci-dessous.

Comme on le voit sur la figure **V.1**, les écarts entre le résultat théorique et les paramètres de géométrie expérimentale du ligand **H₂L_{bz}** sont en accord satisfaisant avec les résultats expérimentaux. Tableau **V.1**

Pour le complexe **VOL_{bz}**, la distance **V—O3** est significativement plus courte que la **V—O1,2**, comme observé à l'état solide. De plus, l'angle dièdre **O1—N1—N2—O2** et les angles **N1—V—N2** et **O1—V—O2** sont identiques à l'état solide. Plus généralement, les longueurs moyennes des liaisons **V—O**, **V—N**, **Br—C** et **C—C** calculées par la méthode **B3LYP / TZ2P** sont systématiquement un peu plus longues que les expérimentales, Tableau **V.3**. Nos résultats calculés de la distance et des angles concordent bien avec les données expérimentales. Cet accord, s'il était nécessaire, appuie clairement la capacité de **B3LYP / TZ2P** à reproduire avec précision la structure de **H₂L_{bz}** et de **VOL_{bz}**.

Les résultats regroupés dans les tableaux **V.1** à **V.4** qui représentent les angles de liaison de la molécule **H₂L_{bz}** et de **VOL_{bz}** respectivement montrent que la différence entre les valeurs obtenues théoriquement et expérimentalement ne dépasse pas 2° ce qui confirme que les résultats obtenus sont similaires.

Tableau V. 1. Distances théoriques (DFT/B3LYP) et expérimentales (DRX) de la molécule **H₂L_{bz}**.

Longueurs de liaison (Å)	B3LYP / TZ2P	Exp	Longueurs de liaison (Å)	B3LYP / TZ2P	Exp
C1—C2	1.396	1.393 (4)	C10—C11	1.388	1.381 (3)
C1—C6	1.410	1.411 (3)	C11—C12	1.393	1.386 (4)
C1—N1	1.403	1.415 (3)	C12—C13	1.393	1.374 (4)
C2—C3	1.386	1.379 (4)	C12—Br1	1.915	1.901 (2)
C3—C4	1.387	1.389 (4)	C14—N2	1.280	1.288 (3)
C4—C5	1.386	1.377 (4)	C14—C15	1.448	1.450 (3)
C5—C6	1.396	1.397 (4)	C15—C20	1.414	1.403 (3)
C6—N2	1.403	1.414 (3)	C15—C16	1.414	1.406 (3)
C7—N1	1.280	1.287 (3)	C16—O2	1.337	1.350 (3)
C7—C8	1.449	1.451 (4)	C16—C17	1.396	1.392 (4)
C8—C9	1.413	1.409 (3)	C17—C18	1.381	1.384 (3)

C8—C13	1.403	1.350 (3)	C18—C19	1.393	1.388 (4)
C9—O1	1.337	1.393 (4)	C19—C20	1.376	1.372 (3)
C9—C10	1.396	1.382 (3)	C19—Br2	1.915	1.900 (2)

Tableau V. 2. Angles de liaison (*en Degrés*) théoriques (*DFT/B3LYP*) et expérimentales (*DRX*) de la molécule H_2L_{bz} .

Angles de liaison (°)	B3LYP / TZ2P	Exp	Angles de liaison (°)	B3LYP / TZ2P	Exp
C2—C1—C6	122,9	119.3 (2)	C13—C12—C11	121,9	122.0 (2)
C2—C1—N1	118,4	122.9 (2)	C13—C12—Br1	120,5	119.66 (19)
C6—C1—N1	120,9	117.7 (2)	C11—C12—Br1	119,4	118.27 (19)
C3—C2—C1	120	120.5 (2)	C12—C13—C8	120,2	119.2 (2)
C2—C3—C4	120	120.3 (3)	N2—C14—C15	121,8	121.6 (2)
C5—C4—C3	120,9	120.0 (2)	C20—C15—C16	119,6	119.2 (2)
C4—C5—C6	119,2	120.7 (2)	C20—C15—C14	120,1	119.1 (2)
C5—C6—C1	123,6	119.2 (2)	O2—C16—C17	118,6	118.5 (2)
C5—C6—N2	117,4	123.6 (2)	O2—C16—C15	121,6	121.8 (2)
C1—C6—N2	120,5	117.1 (2)	C17—C16—C15	120,2	119.7 (2)
N1—C7—C8	119,1	120.8 (2)	C18—C17—C16	120,4	120.2 (2)
C9—C8—C13	121,9	119.1 (2)	C17—C18—C19	120,1	120.0 (2)
C9—C8—C7	120,3	121.7 (2)	C20—C19—C18	121,4	120.7 (2)
C13—C8—C7	118,6	119.2 (2)	C20—C19—Br2	120,1	119.76 (19)
O1—C9—C10	122,9	118.1 (2)	C18—C19—Br2	119,4	119.54 (19)
O1—C9—C8	121,6	121.8 (2)	C19—C20—C15	120,2	120.2 (2)
C10—C9—C8	120,7	120.1 (2)	C7—N1—C1	121,2	120.2 (4)
C11—C10—C9	120,4	120.5 (2)	C14—N2—C6	123,8	123.4 (2)
C10—C11—C12	120	119.1(2)			

Tableau V. 3. Distances (Å) théoriques (**DFT/B3LYP**) et expérimentales (**DRX**) de la molécule **VOL_{bz}**

Longueurs de liaison (Å)	B3LYP / TZ2P	Exp	Longueurs de liaison (Å)	B3LYP / TZ2P	Exp
C1—C6	1.407	1.396(8)	C13—O1	1.294	1.309(7)
C1—C2	1.395	1.405(7)	C14—N2	1.298	1.300(7)
C1—N1	1.412	1.430(7)	C14—C15	1.421	1.433(8)
C2—C3	1.383	1.380(8)	C15—C16	1.416	1.412(7)
C3—C4	1.390	1.387(9)	C15—C20	1.429	1.419(8)
C4—C5	1.383	1.391(9)	C16—C17	1.365	1.379(8)
C5—C6	1.395	1.394(8)	C17—C18	1.404	1.390(8)
C6—N2	1.412	1.428(7)	C17—Br2	1.915	1.894(6)
C7—N1	1.298	1.308(7)	C18—C19	1.372	1.376(8)
C7—C8	1.421	1.430(8)	C19—C20	1.415	1.445(9)
C8—C13	1.429	1.412(8)	C20—O2	1.294	1.277(8)
C8—C9	1.416	1.417(8)	N1—V1	2.100	2.062(5)
C9—C10	1.365	1.375(8)	N2—V1	2.099	2.058(5)
C10—C11	1.404	1.385(8)	O1—V1	1.944	1.888(4)
C10—Br1	1.915	1.897(6)	O2—V1	1.944	1.929(4)
C11—C12	1.372	1.377(8)	O3—V1	1.579	1.604(4)
C12—C13	1.415	1.414(8)			

Tableau V. 4. Angles de liaison (en Degrés) théoriques (**DFT/B3LYP**) et expérimentales (**DRX**) de la molécule **VOL_{bz}**.

Angles de liaison (°)	B3LYP / TZ2P	Exp	Angles de liaison (°)	B3LYP / TZ2P	Exp
C6—C1—C2	119.7	119.4(5)	C17—C16—C15	120.4	119.6(5)
C6—C1—N1	115.1	115.1(5)	C16—C17—C18	120.6	120.4(5)
C2—C1—N1	125.0	125.5(5)	C16—C17—Br2	120.1	119.7(4)
C3—C2—C1	120.1	119.5(6)	C18—C17—Br2	119.2	119.9(4)
C2—C3—C4	120.1	120.9(6)	C19—C18—C17	120.1	120.6(5)
C3—C4—C5	120.1	120.2(6)	C18—C19—C20	121.2	122.0(5)
C4—C5—C6	120.1	119.3(6)	O2—C20—C15	122.5	125.8(6)
C5—C6—C1	119.7	120.5(5)	O2—C20—C19	119.2	118.9(5)
C5—C6—N2	125.0	124.7(5)	C15—C20—C19	118.1	115.2(6)
C1—C6—N2	115.1	114.8(5)	C7—N1—V1	126.8	125.9(4)
N1—C7—C8	126.1	125.0(5)	C1—N1—V1	110.9	113.2(3)

C13—C8—C7	122.3	123.1(5)	C14—N2—C6	121.7	119.9(5)
C9—C8—C7	118.1	117.2(5)	C14—N2—V1	127.2	126.9(4)
C10—C9—C8	120.4	119.9(5)	C6—N2—V1	110.9	113.1(3)
C9—C10—C11	120.6	121.3(5)	C13—O1—V1	134.0	134.0(4)
C9—C10—Br1	120.1	120.2(4)	C20—O2—V1	134.0	131.0(4)
C11—C10—Br1	119.2	118.4(4)	O3—V1—O1	110.2	109.8(2)
C12—C11—C10	120.1	119.4(5)	O3—V1—O2	110.2	108.5(2)
C11—C12—C13	121.2	121.8(5)	O1—V1—O2	88.9	89.30(19)
O1—C13—C8	122.5	120.1(5)	O3—V1—N2	104.9	103.4(2)
O1—C13—C12	119.2	122.0(5)	O1—V1—N2	143.9	145.9(2)
C8—C13—C12	118.1	117.9(5)	O2—V1—N2	86.0	87.61(18)
N2—C14—C15	126.1	125.3(5)	O3—V1—N1	104.9	104.4(2)
C16—C15—C20	119.4	122.1(5)	O1—V1—N1	86.0	85.86(19)
C16—C15—C14	118.1	116.7(5)	O2—V1—N1	143.9	146.4(2)
C20—C15—C14	122.2	121.1(5)	N2—V1—N1	77.5	78.3(19)

La fiabilité des résultats obtenus dépend de la différence entre les valeurs théoriques et expérimentales. Pour cette raison on a réalisé une comparaison entre les paramètres géométriques théoriques et ceux obtenus par la diffraction des rayons **X** pour ces molécules.

Pour obtenir une meilleure comparaison entre les résultats expérimentaux et ceux calculés théoriquement, des graphes de corrélation ont été tracés. Les Figures **V.2** et **V.3** montrent la corrélation entre les paramètres calculés et expérimentaux des longueurs de liaisons, des angles de liaison, respectivement. Les coefficients de corrélation **R²** obtenues par la fonctionnelle **B3LYP** sont **0,98** et **0,99** pour les longueurs de liaison et **0,92** et **0,98** pour les angles de liaison des deux molécules **H₂L_{bz}** et **VOL_{bz}**, respectivement. Il apparaît de façon significative que les calculs obtenus sont en accord parfait avec les données expérimentales.

Les faibles écarts notés entre les valeurs calculées et expérimentales peuvent être dues au fait que les calculs sont réalisés en phase gazeuse où aucune interaction moléculaire n'est prise en compte, alors que les données expérimentales sont collectées à l'état solide et à l'état cristallin ou toutes les interactions sont prise en compte notamment les interactions de Van de Waals et les interactions des liaisons hydrogènes.

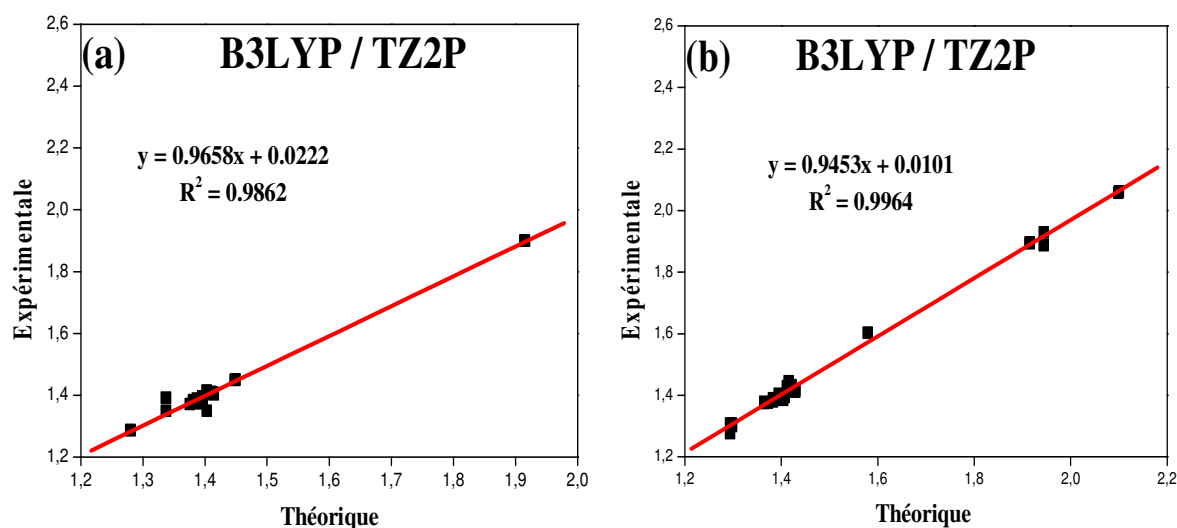


Figure V. 2. Courbe de corrélation des longueurs de liaison expérimentales et théoriques des molécules (a) H_2L_{bz} et (b) VOL_{bz} .

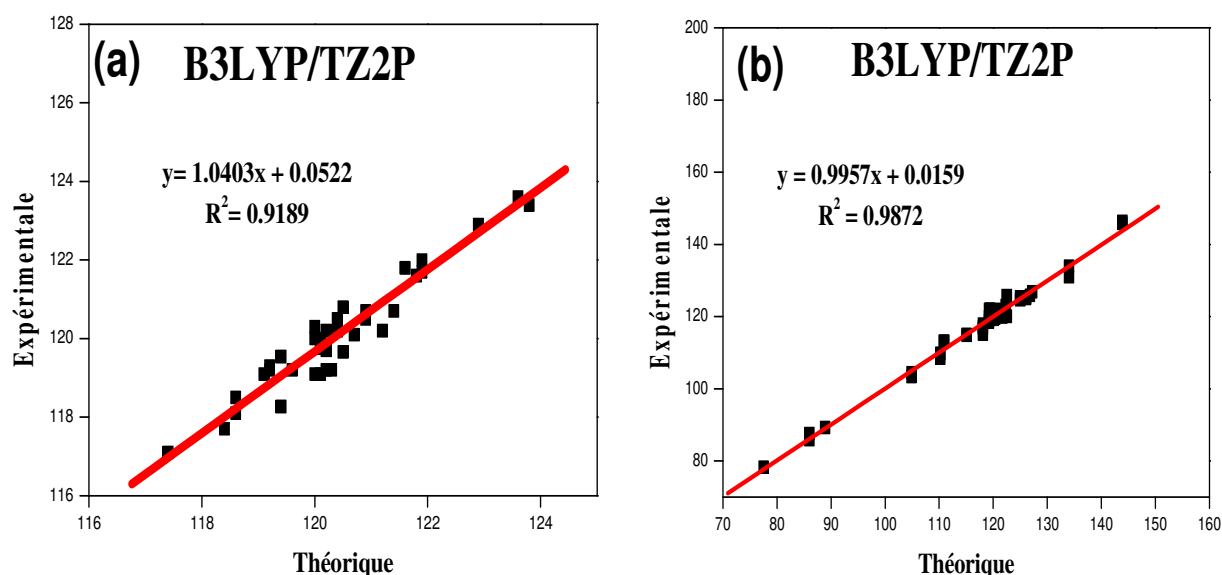


Figure V. 3. Courbe de corrélation des angles de valence expérimentaux et théoriques des molécules (a) H_2L_{bz} et (b) VOL_{bz} .

V.4. SPECTRE ELECTRONIQUE

Les spectres UV-Visible expérimentales des composés H_2L_{bz} et VOL_{bz} ont été enregistrés dans le DMF à température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre marque Shimadzu model UV-1800. Les spectres théoriques correspondant ont été obtenus en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT) (time-dependent

density functional theory) [15,16] avec la méthode de calcul **B3LYP/TZ2P** et la géométrie optimisée de **H₂L_{bz}** et **VOL_{bz}**.

Les calculs **TD-DFT** avec le nombre d'états 30 ont été effectués afin de comprendre ces données spectroscopiques (le type de transition électronique). Les diagrammes d'énergie de l'orbitale moléculaire de ligand **H₂L_{bz}** et de complexe **VOL_{bz}** sont représentés par les figures **V.4.** et **V.5.**, respectivement, et les transitions électroniques correspondantes sont illustrés dans le tableau **V.5.** Les résultats obtenus tels pour les valeurs des longueurs d'onde (λ en nm), les valeurs des forces de l'oscillateur (f) ainsi que les caractères des orbitales moléculaires sont regroupés dans le tableau **V.6.**

Les énergies de transitions les plus faibles de **H₂L_{bz}**, sont trouvées à **373** et **344 nm**, concernant exclusivement **HOMO (99%)** et **HOMO-1**, respectivement, localisée sur la partie donneur du ligand et l'orbitale moléculaire **LUMO**, délocalisée sur les deux noyaux aromatiques, **Figure V.4.** Ainsi, ces transitions sont classiquement décrites comme un transfert de charge intramoléculaire (**ICT**) de type $\pi \rightarrow \pi^*$ avec une transition mineure $n \rightarrow \pi^*$ (**HOMO**→**LUMO**). Les transitions optiques centrées à **325, 289, 271 et 256 nm** sont de type $\pi \rightarrow \pi^*$.

D'autre part, les absorptions expérimentales les plus basses d'énergie du ligand sont observées à **267** et **343 nm**. A partir de ces résultats nous pourrions dire qu'un bon accord est notifié entre les données expérimentales et les calculs d'excitation.

Les calculs **TD-DFT** obtenus pour le complexe **VOL_{bz}** montre que les transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$ sont situées à {**315, 410 et 424 nm**} et {**332 et 410 nm**} sont dominés par le {**SOMO β -2**→**SUMO β** , **SOMO β** → **SUMO β** , **SOMO β -1**→ **SUMO β** } et {**SOMO β -1**→ **SUMO β +1**, **SOMO α** → **SUMO α 1**} respectivement, figure **V.5.**

En outre, la transition électronique se produit du métal vers les orbitales du ligand (transfert de charge de métal à ligand **MLCT**), à **424 nm** est dominé par la transition **SOMO α -2**→**SUMO α** avec un facteur oscillateur $f = 0,126$, Tableau **V.6.**

En revanche, les excitations à **554** et **589 nm**, représentent les transitions **SOMO α -2**→**SUMO α +3** et **SOMO α -2**→**SUMO α +4**, sont de type: transfert intra-charge de métal (**ICMT**) mais les forces d'oscillateurs sont nulles.

Ces résultats sont en bon accord avec les résultats expérimentaux et confirment que la transition **ICMT (d**→**d)** est complètement absente dans le complexe **VOL_{bz}**.

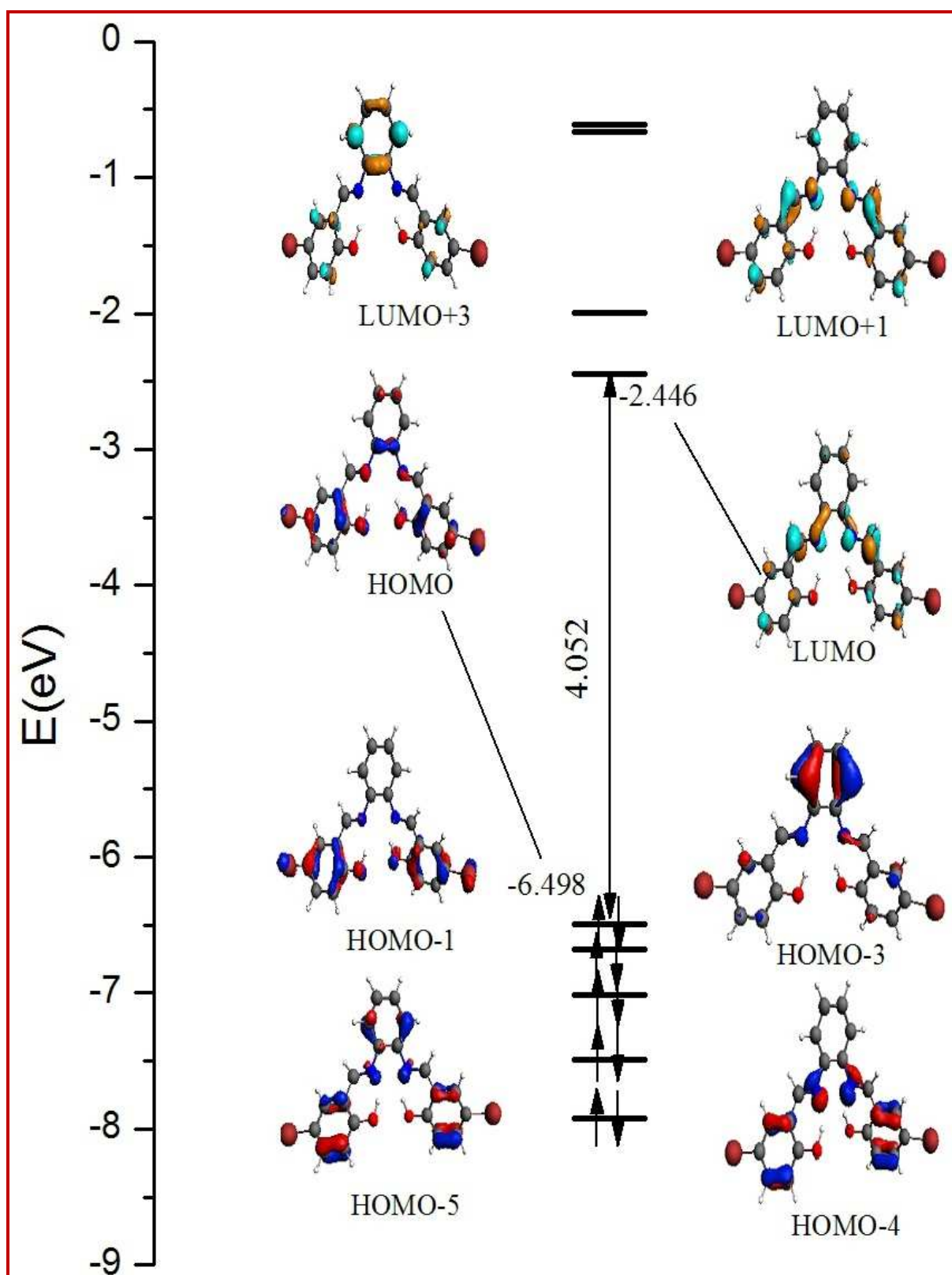


Figure V. 4. Diagramme d'énergie d'orbitale moléculaire du ligand H_2L_{bz} (B3LYP / TZ2P).

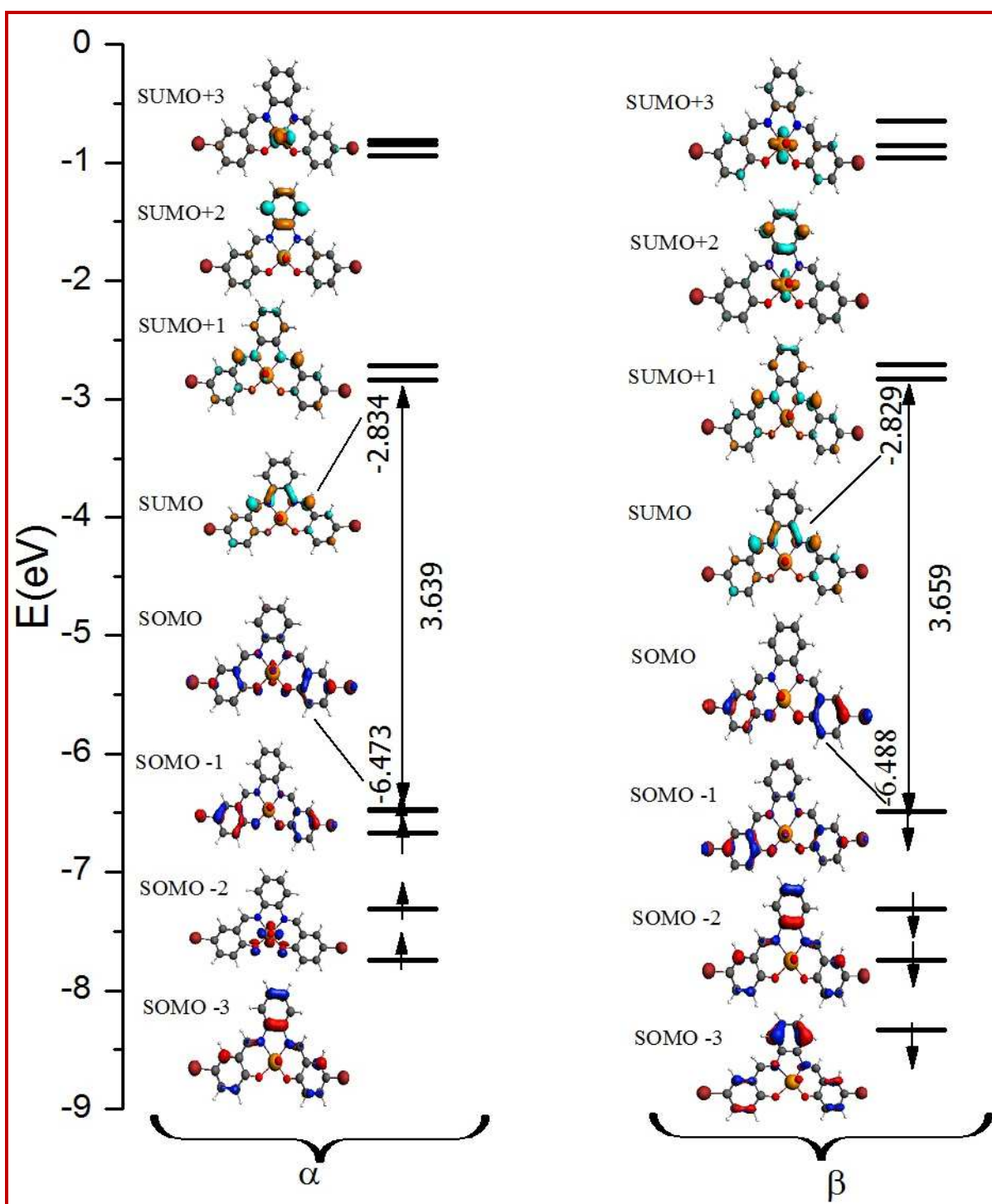


Figure V. 5. Diagrammes orbitales moléculaires *DFT* de *SOMO* et *SUMO* de spin α et β du complexe VOL_{bz} (les énergies sont données en eV). *B3LYP / TZ2P* niveau de la théorie.

Tableau V. 5. Calcul des excitations les plus basses *TD-DFT* pour H_2L_{bz} et VOL_{bz} . *B3LYP / TZ2P*
Niveau de théorie.

H_2L_{bz}			
λ (nm)	f	Type	Caractère des OM
373.5	0.294	$\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$	HOMO $\rightarrow$ LUMO
344.52	0.108	$\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO
325.44	0.159	$\pi \rightarrow \pi^*$	HOMO $\rightarrow$ LUMO+1
289.21	0.117	$\pi \rightarrow \pi^*$	HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO
271.32	0.280	$\pi \rightarrow \pi^*$	HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO
256.101	0.228	$\pi \rightarrow \pi^*$	HOMO-5 $\rightarrow$ LUMO
$VO(IV)L_{bz}$			
315.33	0.269	$\pi \rightarrow \pi^*$	SOMO β -2 $\rightarrow$ SUMO β
332.20	0.0012	$n \rightarrow \pi^*$	SOMO β -1 $\rightarrow$ SUMO β +1
410.49	0.055	$\pi \rightarrow \pi^*$	SOMO β $\rightarrow$ SUMO β
		$\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$	SOMO α $\rightarrow$ SUMO α +1
424.02	0.126	$\pi \rightarrow \pi^*$	SOMO β -1 $\rightarrow$ SUMO β
		$\pi \rightarrow \pi^*$	SOMO α $\rightarrow$ SUMO α
		MLCT	SOMO α -2 $\rightarrow$ SUMO α
554.11	0.0001	ICMT	SOMO α -2 $\rightarrow$ SUMO α +3
589.79	0.0003	ICMT	SOMO α -2 $\rightarrow$ SUMO α +4
		MLCT	SOMO α -2 $\rightarrow$ SUMO α +1

V.5. LES INDICES DE REACTIVITE

Les énergies de la **HOMO**, la **LUMO** et du gap calculées aidé par la fonctionnelles **B3LYP** avec la base **TZ2P** sont reportées dans le tableau ci-dessous.

Tableau V. 6. Énergie des orbitales frontières (eV) pour le ligand et le complexe au niveau théorique *B3LYP/TZ2P*

H_2L_{bz}		VOL_{bz}	
E_{HOMO} (eV)	-6.489	SOMO α	- 6.473
		SOMO β	-6.488
E_{LUMO} (eV)	-2.446	SUMO α	-2.842
		SUMO β	-2.829
E_{gap} (eV)	4.052	Egap α	3.639
		Egap β	3.659

Selon les valeurs des gaps énergétiques du ligand **HOMO – LUMO (4.05 eV)**, et du complexe **SOMO – SUMO (3.6 eV)**, tableau **V.5**. On peut conclure qu'on a un système moléculaire stable.

➤ **La dureté chimique (η)** dénote la résistance au transfert de charge (la réactivité d'un système chimique). Sur la base des orbitales moléculaires frontières, la dureté chimique correspond à l'écart entre la plus haute orbitale moléculaire occupée et la plus basse inoccupée. Chimiquement, la dureté est donnée par l'équation suivante:

$$\eta = \epsilon_L - \epsilon_H \quad \text{V-3}$$

Plus La dureté chimique (η) est grande, plus la moléculaire est stable [17-19].

➤ **La grandeur μ** est le potentiel chimique se définit comme:

$$\mu = 1/2 (\epsilon_L + \epsilon_H) = -\chi \quad \text{V-4}$$

Cette relation identifie le potentiel chimique (μ) contraire de l'électronégativité (χ) et scelle le lien avec la chimie descriptive classique. L'électronégativité est une propriété d'état du système et traduit la disposition au transfert électronique d'un système chimique[20-22].

➤ **L'indice d'électrophilicité global (ω)** exprime la capacité d'une molécule à accepter les électrons de son environnement [23]. Son expression est donnée par :

$$\omega = \mu^2/2\eta \quad \text{V-5}$$

Tableau V. 7. Description de la réactivité globale: potentiel chimique (μ , eV), dureté chimique (η , eV) et indice d'électrophilicité (ω).

	η (eV)	μ (eV)	ω
H₂L_{bz}	4.052	- 4.472	2.467
VO_{bz}	3.65	- 4.65	2.96

D'après les résultats dans le Tableau **V.7**, et selon l'échelle absolue du pouvoir global d'électrophilie (ω) rapporté par Domingo et al. [24], le ligand **H₂L_{bz}** peut être classé comme un électrophile fort et donc réagit facilement avec le vanadium. D'autre part, les valeurs calculées de la dureté chimique pour **VOL_{bz}** et **H₂L_{bz}** montrent que les deux systèmes moléculaires sont durs.

V.6. CONCLUSION

Dans cette partie, nous avons procédé à une étude théorique utilisant les méthodes de chimie quantique afin de déterminer les propriétés structurales et spectroscopiques des molécules **VOL_{bz}** et **H₂L_{bz}**. Les calculs étant effectués à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**) en utilisant la fonctionnelle **B3LYP** implémentée dans le programme **ADF-2016 (Amsterdam fonction theorique)**.

La comparaison, entre les différents paramètres géométriques notamment les distances et les angles, nous permet de conclure que les résultats de l'étude théorique sont en bon accord avec la partie expérimentale.

Les transitions électroniques principales pour les spectres électroniques théoriques sont également en accord avec les résultats expérimentaux.

D'après le calcul des indices de réactivité on conclut que le ligand **H₂L_{bz}** peut être classé comme un électrophile fort et le complexe **VOL_{bz}** est stable.

Les calculs **TD-DFT** montrent que la transition **d→d** (de type **ICMT**) est complètement absente dans le complexe **VOL_{bz}**.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES V

- [1] P. M. Boerrigter, G. te Velde, E. J. Baerends; *Int. J. Quantum Chem*, **33** (1988) 87-113.
- [2] G. T. Velde, E. J. Baerends, *J. Comput. Phys*, **99** (1992) 84-98.
- [3] E.J. Baerends, D. E. Ellis, P. Ros, *Chem. Phys*, **2** (1973) 41-51.
- [4] C. F. Guerra, J. G. Snijders, G. te Velde, E. J. Baerends, *Theor. Chem. Acc*, **99** (1998) 391- 403.
- [5] E.J. Baerends, T. Ziegler, A.J. Atkins, J. Autschbach, D. Bashford, A. Bérces, F.M. Bickelhaupt, C. Bo, P.M. Boerrigter, L. Cavallo, D.P. Chong, D.V. Chulhai, L. Deng, R.M. Dickson, J.M. Dieterich, D.E. Ellis, M. van Faassen, L. Fan, T.H. Fischer, C. Fonseca Guerra, M. Franchini, A. Ghysels, A. Giammona, S.J.A. van Gisbergen, A.W. Götz, J.A. Groeneveld, O.V. Gritsenko, M. Grüning, S. Gusarov, F.E. Harris, P. van den Hoek, C.R. Jacob, H. Jacobsen, L. Jensen, J.W. Kaminski, G. van Kessel, F. Kootstra, A. Kovalenko, M.V. Krykunov, E. van Lenthe, D.A. McCormack, A. Michalak, M. Mitoraj, S.M. Morton, J. Neugebauer, V.P. Nicu, L. Noodleman, V.P. Osinga, S. Patchkovskii, M. Pavanello, C.A. Peebles, P.H.T. Philipsen, D. Post, C.C. Pye, W. Ravenek, J.I. Rodríguez, P. Ros, R. Rüger, P.R.T. Schipper, H. van Schoot, G. Schreckenbach, J.S. Seldenthuis, M. Seth, J.G. Snijders, M. Solà, M. Swart, D. Swerhone, G. te Velde, P. Vernooijs, L. Versluis, L. Visscher, O. Visser, F. Wang, T.A. Wesolowski, E.M. van Wezenbeek, G. Wiesenekker, S.K. Wolff, T.K. Woo, A.L. Yakovlev, ADF2014.01, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands. <<http://www.scm.com>>.
- [6] A.D. Becke, *J. Chem. Phys*, **88** (1988) 2547 – 2553.
- [7] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, *Pyhs. Rev. B*, **37** (1988) 785-789.
- [8] E. van Lenthe, A. Ehlers, E.J. Baerends, *J. Chem. Phys*. **110** (1999) 8943– 8953.
- [9] D. Hannachi, N. Ouddai, H. Chermette, *Dalton Trans*, **39** (2010) 3673–3680.
- [10] A.D. Becke, *J. Chem. Phys*, **88** (1988) 2547–2553.
- [11] D. Schlüns, K. Klahr, C. Mück-Lichtenfeld, L. Visscher , J. Neugebauer, *Phys. Chem. Chem. Phys*, **17** (2015) 14323-41.
- [12] R.R. Saravanan, S. Seshadri, S. Gunasekaran, R. Mendoza-Meroño , S. Garcia-Granda, *Spectrochim. Acta Part A*. **121** (2014) 268-275.
- [13] Fleming I. Frontier Orbitals, Organic Chemical Reactions. 1976, Wiley, London.
- [14] R.G. Pearson. *J. Chem. Sci*. **117**(5) (2005) 369–377.
- [15] F. Furche, D. Rappoport. Computational Photochemistry Theoretical and Computational Chemistry, Vol. 16. 2005, Elsevier, Amsterdam.
- [16] Miguel AL. Marques, Neepe T. Maitra, Fernando MS. Nogueira, Gross E.K.U., Rubio A, Fundamentals of Time-Dependent Density Functional Theory. 2012, Springer-Verlag

Berlin Heidelberg.

- [17] P. Geerlings, F. De Proft, W. Langenaeker; *Chem. Rev.* **103** (2003) 1793-1874.
- [18] D. Manna, K. T. Ghanty; *Phys. Chem.* **14** (2012) 11060-11069.
- [19] P. K. Chattaraj, B. Maiti; *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2003) 2705-2710.
- [20] T. Koopmans, *Physica*, **1** (1934) 104-113.
- [21] P. Perez, A. Aizman, R. Contreras, *J. Phys. Chem.* **106** (2002) 3964-3966.
- [22] P. K. Chattaraj, B. Maiti, *Int. J. Mol. Sci.* **3** (2002) 338-359.
- [23] R. G. Parr, L. V. Szentpaly, S. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **121** (1999) 1922-1924.
- [24] L. R. Domingo, M. J. Aurell, P. Perez, R. Contreras, *Tetrahedron* **58** (2002) 4417-4423.

CHAPITRE VI.

EVALUATION DES CATALYSEUR
A BASE DE FER ET D'OXOVANADIUM
DANS L'EPOXYDATION DU

VI. EVALUATION DES CATALYSEURS A BASE DE FER ET D'OXOVANADIUM DANS L'EPOXYDATION DU CYCLOHEXENE

VI.1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous présentons les performances catalytiques des différents complexes de fer et d'oxovanadium-base de Schiff précédemment préparés et caractérisés, pour la réaction d'époxydation du cyclohexène.

Généralement l'oxydation du cyclohexène donne plusieurs produits à savoir l'époxyde de cyclohexane (Epoxyde), le 2-cyclohexèn-1-ol (Enol), la 2-cyclohexèn-1-one (Enone), comme le montre le schéma suivant.

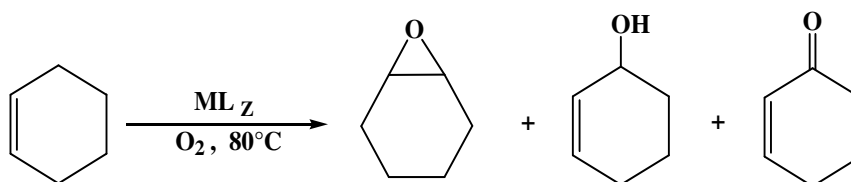


Schéma VI. 1. Réaction d'oxydation catalytique du cyclohexène par l'oxygène moléculaire.

Cette réaction a été choisie en particulier pour la synthèse de l'époxyde de cyclohexène. Les époxydes sont des précurseurs essentiels pour la synthèse des diverses substances organiques importantes.

En effet, ils peuvent être ouverts par attaque nucléophile et conduisent ainsi à la formation de composés de plus haute valeur ajoutée. Ces époxydes sont utilisés, aussi bien en chimie lourde qu'en chimie fine, en parfumerie, en plastique, comme agents phytosanitaires et dans l'industrie pharmaceutique [1].

L'objectif principal de ce travail est de synthétiser l'époxyde de cyclohexène avec une conversion de cyclohexène élevée, pour cela une série de catalyseurs est utilisée.

Les complexes d'oxovanadium et de fer ont été testés comme catalyseurs pour l'oxydation du cyclohexène par l'oxygène moléculaire et/ou par le peroxyde d'hydrogène.

Plusieurs exemples de littérature, décrivant l'époxydation catalytique du cyclohexène par ces oxydants et impliquant divers complexes de fer et d'oxovanadium, ont été rapportés [2-7].

Rappelons dans la figure **VI.1**, ci-après, les structures globales des complexes utilisés comme catalyseur dans les réactions d'oxydation du cyclohexène.

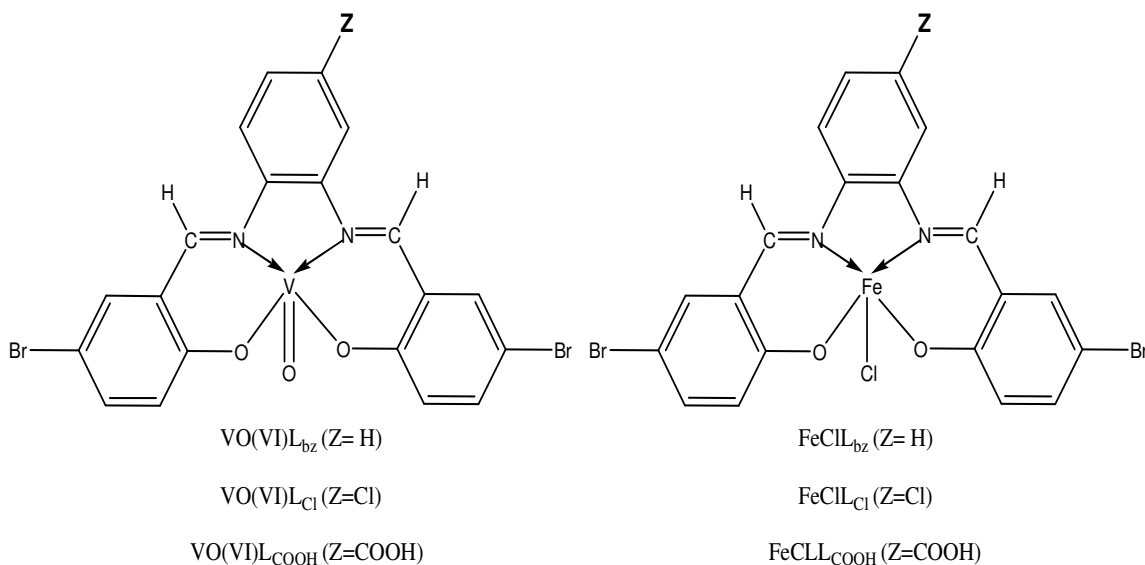


Figure VI. 1. Structures globales des complexes-catalyseurs dans les réactions d'oxydation du cyclohexène.

VI.2. ANALYSE DES PRODUITS PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE (CPG)

Le mélange réactionnel est analysé à l'aide d'un chromatographe 'Shimadzu **GC-2014** Instrument', équipé d'une colonne **DB5** de longueur **30 m**, de diamètre **0,25 mm** et d'un détecteur à ionisation de flamme, **FID**.

La séparation des produits de la réaction est réalisée dans les conditions suivantes :

- Pressions : $P(\text{N}_2) = 25 \text{ KPa}$, $P(\text{O}_2) = 20 \text{ KPa}$, $P(\text{H}_2) = 40 \text{ KPa}$.
- Température : Température initiale = **90 °C (1 min)**, et **10 °C/min** jusqu'à la température finale = **230 °C**.
- Temps : Temps initial = **2 min**, Temps final = **15 min**
- Température du détecteur : **250 °C**
- Quantité injecté : **2 µl**.

La conversion du cyclohexène et la sélectivité vers les produits d'oxydation des différents catalyseurs testés peuvent être évaluées par les équations ci-dessous :

$$\% \text{ de conv.} = 100[1 - A_{\text{du substrat } t_{\text{=xh}}} / A_{\text{du substrat } t_{\text{=0h}}}]$$

$$\% \text{ de sélect. en produit X} = 100(A_{\text{produitX}} / \sum A_{\text{des produits d'oxydation}})$$

Avec **A** : surface du pic correspondant sur le chromatogramme.

VI.3. TESTS PRÉLIMINAIRES

Avant d'entamer l'étude des performances des catalyseurs préparés en époxydation du cyclohexène, un certain nombre de paramètres doivent être optimisés avant de pouvoir réellement entamer l'étude de l'époxydation du cyclohexène.

En effet, pour pouvoir mener une comparaison entre les différents catalyseurs, il est indispensable que la réaction soit étudiée dans des conditions rigoureusement identiques pour permettre une reproductibilité des expériences, se basant sur les conditions optimales qui sont obtenues dans notre laboratoire par Merzougui et coll. [8].

Les produits de la réaction d'époxydation montrées dans le schéma **VI.1**, sont suivis par analyse chromatographique en phase gazeuse. Pour cela des prélèvements de **2 µl** sont pris par la seringue à partir du mélange réactionnel en fonction du temps.

Il est à noter que le cyclohexène utilisé et ses produits oxydés correspondants sont commerciaux. Ils ont été identifiés en les injectant au préalable dans la **CPG**. Les pics, observés sur le chromatogramme, de ces composés sont utilisés comme références pour identifier les produits des réactions d'oxydation. Les temps de rétention de ces composés sont:

- Cyclohexène = 2,54 min
- Epoxyde de cyclohexène = 4,54 min
- Cyclohexénol = 5,06 min
- Cyclohexènone = 5,64 min

VI.3.1. Test d'époxydation à blanc

Nous avons évalué au préalable la possibilité de la réaction en absence du catalyseur. Le test à blanc de l'époxydation du cyclohexène avec l'eau oxygénée **H₂O₂ 30 %** et l'oxygène moléculaire pendant **12 h** sans catalyseur n'aboutit à aucun résultat. Mohebbi et coll. [9], et W. Zhong et coll. [10], n'ont pas trouvé de produit pour la réaction d'époxydation du cyclohexène par **O₂** en absence du catalyseur.

VI.3.2. Epoxydation du cyclohexène en présence du catalyseur **VO(IV)L_Z**

La réaction d'oxydation du cyclohexène catalysée par **VO(IV)L_Z** est suivie dans un ballon bicol, muni d'un réfrigérant, en introduisant **5 ml** du solvant **DMF**, **30µl** du substrat cyclohexène, et **2 mg** du complexe-catalyseur. Le système est maintenu sous agitation

magnétique thermo-régulée dans un bain d'huile. A l'aide d'une aiguille, un courant d'oxygène moléculaire est introduit dans le ballon. La réaction est initiée, maintenue pendant 6 heures et poursuivie par CPG/FID. Les résultats obtenus sont rassemblés dans la figure VI.3.

Pour améliorer les performances catalytiques du catalyseur VO(IV)L_z , plusieurs paramètres ont été envisagés et considérés, nous mentionnons l'étude de:

- Effet de la structure du catalyseur
- Effet de l'oxydant
- Effet du temps réactionnel

VI.3.2.1. Effet de l'oxydant

La réaction d'époxydation du cyclohexène ne peut être effectuée avec une bonne conversion et sélectivité qu'en présence d'oxydant. Pour cela nous avons choisi l'oxygène moléculaire et le peroxyde d'hydrogène comme oxydants pour cette réaction.

Le peroxyde d'hydrogène, H_2O_2 , est l'oxydant le plus attrayant (après l'oxygène moléculaire), il est choisi pour son importante quantité en oxygène actif, son faible cout et son faible impact environnemental. Signalons que l'utilisation du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 comme oxydant est restreinte dans la réaction d'époxydation en raison de la co-production de l'eau. La plupart des catalyseurs à base de métaux de transition sont très sensibles à l'eau car ils entraînent la lixiviation des sites actifs métalliques [11].

Les résultats montrent que l'activité catalytique du complexe d'oxovanadium dans l'oxydation du cyclohexène en présence de O_2 dans le DMF est un peu élevé qu'en présence de H_2O_2 dans le même solvant, la tendance de l'effet de l'oxydant observée était $\text{O}_2 > \text{H}_2\text{O}_2$. Cela peut être lié à la capacité d' O_2 et l'incapacité de H_2O_2 à se mélanger au substrat organique [12]. Les résultats de l'oxydation catalytique du cyclohexène par H_2O_2 et O_2 en présence de VO (IV) L_{bz} sont indiqués dans le tableau VI.1.

Tableau VI. 1. Oxydation catalytique du cyclohexène par H_2O_2 et O_2 en présence de VO (IV) L_{bz} .

Catalyseur	Oxydant	Conversion (%)	Sélectivité (%)		
			Epoxyde de cyclohexène	2-Cyclohexèn-1-ol	2-Cyclohexèn-1-one
VO(IV)L_{bz}	H_2O_2	80	9.71	26.72	63.56
	O_2	85	3.21	23.62	73.16

Les résultats obtenus pour les deux oxydants sont illustrés par la figure VI.2 suivante:

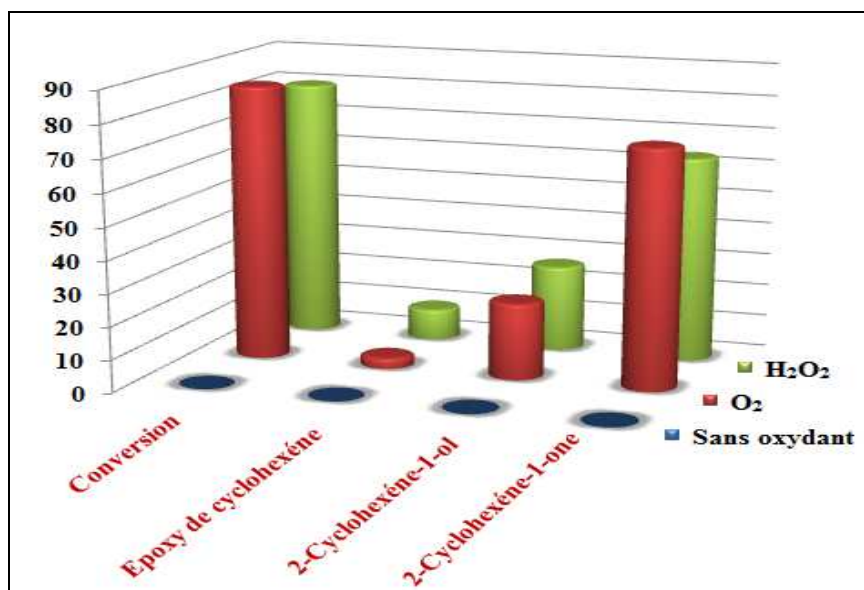


Figure VI. 2. Oxydation du cyclohexène en présence d'O₂ et de H₂O₂ et du catalyseur VOL_{bz}.

Conditions de réaction : cyclohexène (1 mmole) O₂, VOL_{bz} (2 mg),

DMF (5 ml), T=80°C.

VI.3.2.2. Effet du temps de réaction

L'influence du temps de réaction sur l'oxydation catalytique du cyclohexène est suivie en utilisant l'oxygène moléculaire comme oxydant. Les résultats obtenus, de l'évolution de la conversion en fonction du temps de réaction, sont regroupés dans la figure VI.3 ci-après.

La conversion du cyclohexène est proportionnelle au temps de la réaction, le maximum de conversion, **93.26%**, est observé après **6** heures de réaction en présence du catalyseur VOL_{Cl}. Il est à noter qu'après **6** heures, la conversion reste inchangée.

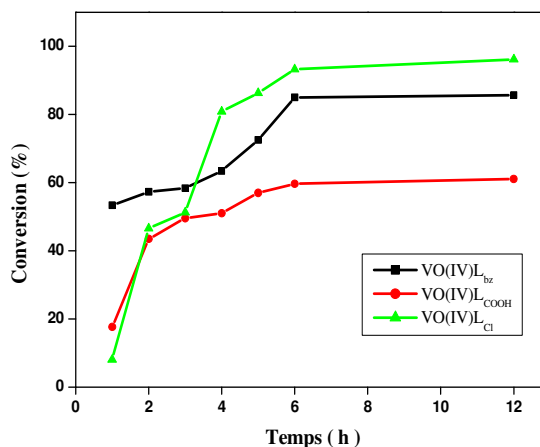


Figure VI. 3. Oxydation du cyclohexène par O₂ en présence des catalyseurs VOL_Z à différents temps de réaction.

VI.3.2.3. Effet de la structure du catalyseur

Après 6 heures d'agitation du mélange réactionnel, le taux de conversion du cyclohexène est de **85.0**, **93.21** et **59.64** % pour les complexes **VO(L_{bz})**, **VO(L_{Cl})** et **VO(L_{COOH})**, respectivement. Ces résultats montrent que la présence du catalyseur est essentielle pour effectuer cette réaction d'oxydation. Le produit majoritaire de la réaction est la **2-cyclohexène-1-one** avec une sélectivité de **73.16**, **57.78** et **68.59** % pour les complexes **VO(L_{bz})**, **VO(L_{Cl})** et **VO(L_{COOH})**, respectivement.

Il ressort de la figure **VI.4** que le taux de conversion, obtenu en utilisant le complexe **VO(VI)L_{Cl}** dérivé de la base de Schiff à substituant électro-donneur est supérieur à celui obtenu avec les autres catalyseurs **VO(VI)L_{COOH}** et **VO(VI)L_{bz}**.

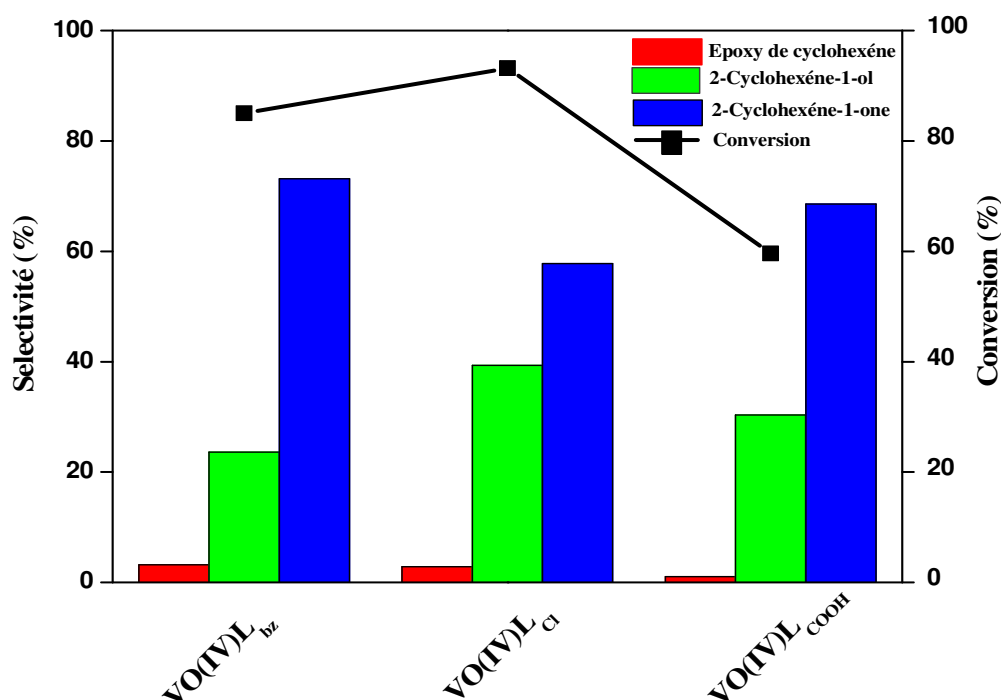


Figure VI. 4. Oxydation du cyclohexène par les catalyseurs **VO(VI)L_Z**

D'une manière générale, les différents complexes-catalyseurs utilisés peuvent être classés en deux groupes : ceux à substituants électroattracteurs sur la base de Schiff **VO(VI)L_{COOH}**, conduisant aux taux de conversion plus faibles et ceux à substituants électrodonneurs **VO(VI)L_{Cl}**, générant les taux les plus élevés, le complexe **VO(VI)L_{bz}** non substitué demeurant entre les deux. L'activité catalytique de l'ensemble des complexes semble évoluer selon la séquence suivante :



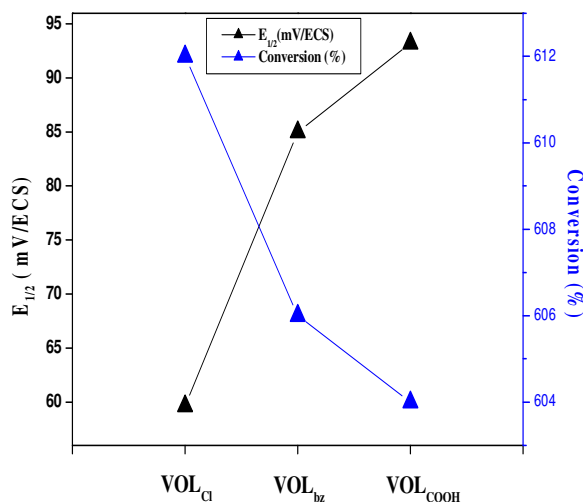
VI.3.2.4. Activité catalytique et potentiel redox des catalyseurs VO(IV)L_Z

Le tableau VI.2 ci-après regroupe les potentiels de demi-vague des complexes déterminés par voltampérométrie cyclique sur une électrode de travail de carbone vitreux (chapitre III) et le taux de conversion dans la réaction d'époxydation utilisant ces mêmes complexes comme catalyseurs. VO(VI)L_{Cl}

Tableau VI. 2. Effet du potentiel Redox sur l'efficacité catalytique des catalyseurs VO(VI)L_Z.

Catalyseur	E _{1/2} (mV/ECS)	% de Conversion
VO(VI)L _{Cl}	604	93.21
VO(VI)L _{bz}	606	85.00
VO(VI)L _{COOH}	612	59.64

Figure VI. 5. Dépendance E_{1/2} / % de conversion de la réaction d'oxydation du cyclohexène en présence des catalyseurs VOL_Z



D'après les résultats du tableau VI.2, une bonne corrélation entre le potentiel de demi-vague et les taux de conversion des complexes-catalyseurs d'oxovanadium est observée. Le maximum en taux de conversion (93.21 %) est obtenu avec le catalyseur VO(VI)L_{Cl} qui présente le potentiel de demi-vague le moins positif.

VI.3.2.5. Mécanisme catalytique proposé

Dans le mécanisme proposé, schéma 1, l'auto-oxydation du cyclohexène génère des hydroperoxydes allyliques.

Les complexes d'oxovanadium peuvent alors se décomposer en peroxydes intermédiaires organiques par un mécanisme hétérolytique plutôt qu'homolytique.

Nous avons proposé l'oxydation du cyclohexène en présence des catalyseurs oxovanadium (IV) par l'hydroperoxyde de cyclohexényle, ce qui donne une espèce oxovanadium (V) qui est probablement l'espèce oxydante active.

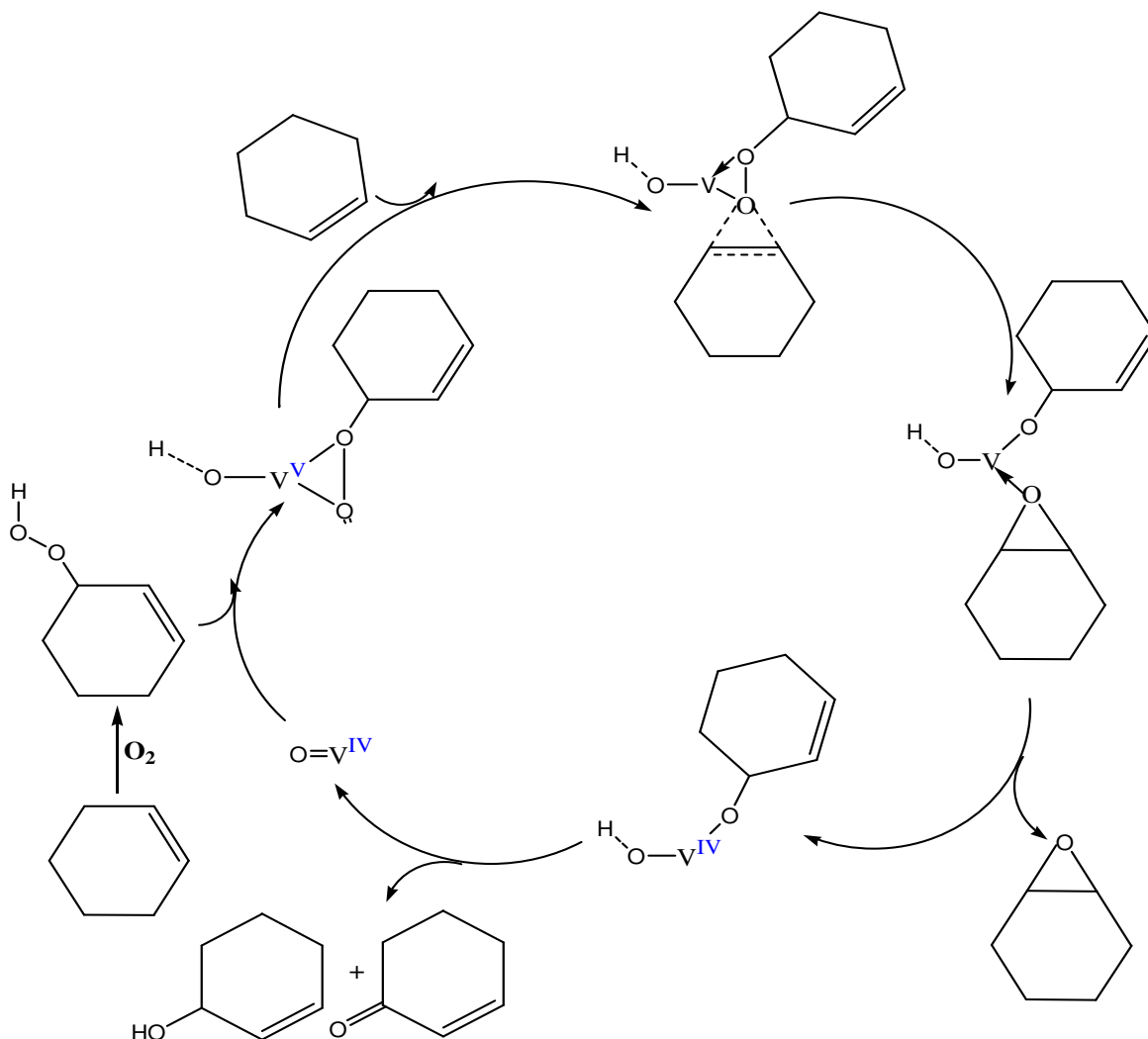


Schéma VI. 2. Mécanisme proposé pour l'oxydation du cyclohexène par O_2 en présence des catalyseurs à base d'oxovanadium.

Le vanadium (V) peut interagir sélectivement avec le hydroperoxyde cyclohexényle et cyclohexène pour donner l'époxyde et l'allyle de l'alcool.

L'hydrolyse de l'hydroperoxyde a probablement lieu via un processus de sphère interne, nécessitant une coordination des peroxydes au centre métallique. Puis, attaque nucléophile d'une oléfine non coordonnée sur un atome électrophile d'oxygène du peroxyde lié au métal en donnant l'époxyde.

VI.3.3. Epoxydation du cyclohexène en présence des catalyseurs FeCIL_Z

Après l'élaboration des différents complexes de fer(II), nous entamons dans ce qui suit l'exploration de leur activité catalytique dans la réaction d'époxydation du cyclohexène.

Dans les mêmes conditions opératoires que précédemment, nous avons étudié les performances catalytiques des complexes de fer-base de Schiff dans la réaction d'oxydation du cyclohexène. En se basant sur les conditions optimisées par Merzougui et coll [8].

Pour progresser les performances catalytiques des catalyseurs FeCIL_Z , plusieurs paramètres ont été distingués et considérés, nous citons l'étude de:

- Effet de la structure du catalyseur
- Effet de l'oxydant
- Effet du temps de réaction

VI.3.3.1. Effet de la structure du catalyseur

L'influence de la structure du catalyseur sur la réaction d'oxydation est étudiée dans cette partie. Les réactions ont été réalisées dans une solution de **DMF** contenant le cyclohexène avec le catalyseur de fer désiré, en présence de l'oxygène moléculaire comme oxydant.

Après 6 heures d'agitation du mélange réactionnel, le taux de conversion du cyclohexène est de **86.21**, **97.4** et **61.31** % pour les complexes FeCIL_{bz} , FeCIL_{Cl} et FeCIL_{COOH} , respectivement. Le produit majoritaire de la réaction est la **2-cyclohexèn-1-one** avec une sélectivité de **71,53**, **73,33** et **52,45** % pour les complexes FeCIL_{bz} , FeCIL_{Cl} et FeCIL_{COOH} , respectivement. La discussion est analogue à celle menée dans le cas des complexes de **VO(IV)**. Les valeurs de sélectivité vers les produits d'oxydation de cette réaction par différents catalyseurs sont données dans la figure **VI.6**.

D'après la figure **VI.6**, le taux de conversion obtenu, en utilisant le complexe FeCIL_{Cl} dérivé de la base de *Schiff* à substituant électro-donneur, est supérieur à celui obtenus avec les catalyseurs FeCIL_{COOH} et FeCIL_{bz} .

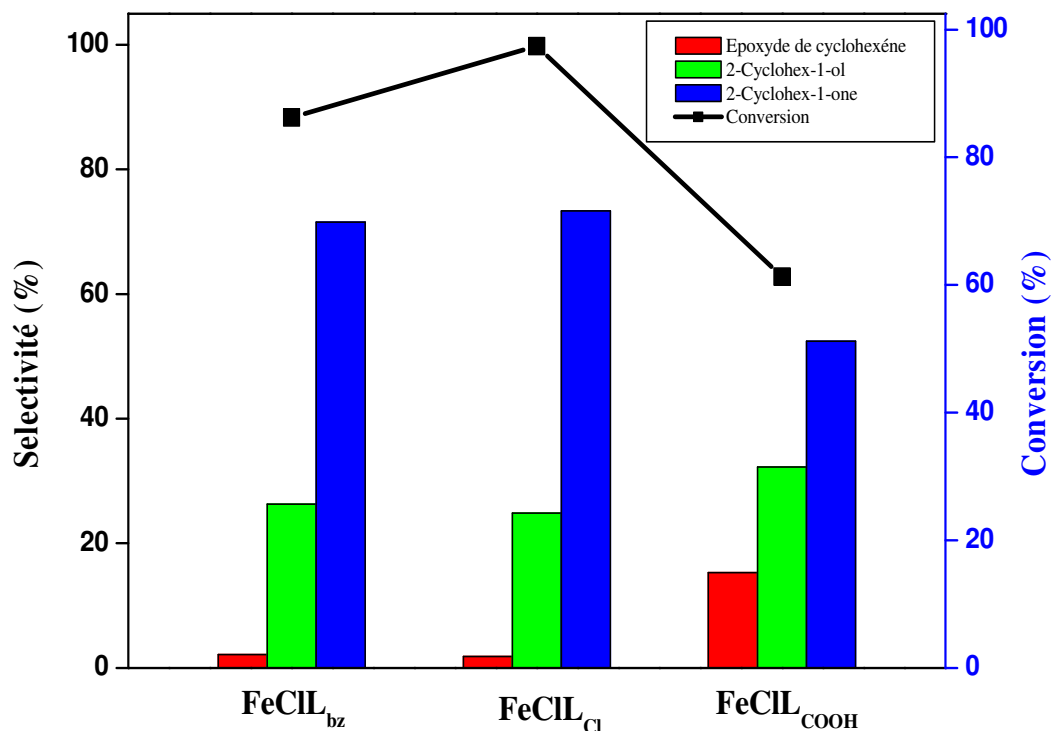


Figure VI. 6. Oxydation catalytique du cyclohexène par O_2 en présence de $FeCIL_z$.

VI.3.3.2. Effet de l'oxydant

Les résultats de l'oxydation catalytique du cyclohexène par H_2O_2 et O_2 en présence de $FeCIL_{bz}$ sont indiqués dans le tableau VI.3.

Ces dernières indiquent que la conversion du cyclohexène est meilleure avec les deux oxydants pour lequel la réaction est sélective vers la **2-cyclohexène-1-one**. Par ailleurs, un faible pourcentage en époxyde, **9.71** et **3.21%** est remarqué dans le cas de H_2O_2 et O_2 , respectivement.

Tableau VI. 3. Oxydation catalytique du cyclohexène par H_2O_2 et O_2 en présence de $FeCIL_{bz}$.

Catalyseur	Oxydant	Conversion (%)	Sélectivité (%)		
			Epoxy de cyclohexène	2-Cyclohexèn-1-ol	2-Cyclohexè-1-none
FeCIL _{bz}	H ₂ O ₂	82.14	9.71	26.72	63.56
	O ₂	86.21	3.21	23.62	73.16

Les résultats obtenus pour les différents oxydants sont illustrés par la figure VI.7 suivante :

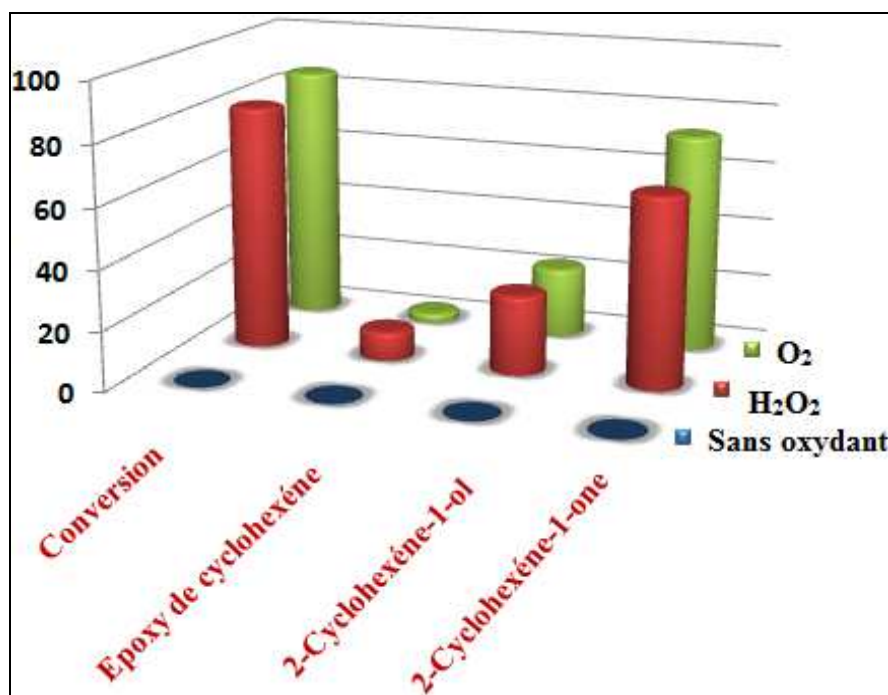


Figure VI. 7. Oxydation du cyclohexène en présence de O₂ et de H₂O₂ et du catalyseur FeClL_{bz}.

Conditions de réaction : cyclohexène (1 mmole) O₂, FeClL_{bz} (2 mg),

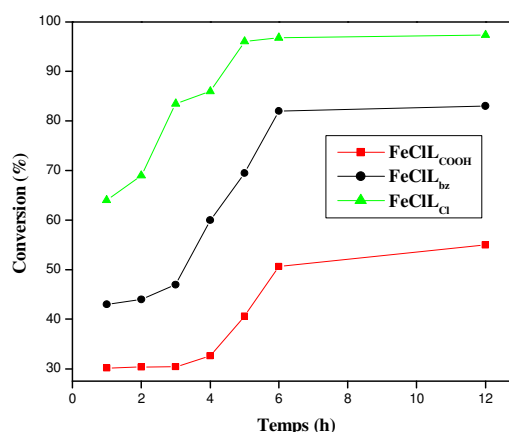
DMF (5 ml), T=80°C.

VI.3.3.3. Influence du temps de réaction

L'influence du temps de la réaction sur l'oxydation catalytique du cyclohexène est suivie en utilisant l'oxygène moléculaire comme oxydant. Les résultats obtenus, de l'évolution de la conversion en fonction du temps de réaction, sont regroupés dans la figure VI.8 ci-après.

La conversion du cyclohexène est proportionnelle au temps de la réaction, le maximum de conversion, **97.21%**, est observé après **6 heures** de réaction. Il est à noter qu'après **6 heures** la conversion reste inchangée.

Figure VI. 8. Oxydation du cyclohexène par O₂ en présence des catalyseurs FeLCl_z à différents temps de réaction.



VI.3.3.4. Activité catalytique et potentiel redox des catalyseurs

Le tableau VI.4 ci-après regroupe les potentiels de demi-vague (chapitre III) des complexes déterminés par voltampérométrie cyclique sur une électrode de travail de carbone vitreux et le taux de conversion dans la réaction d'époxydation utilisant ces mêmes complexes comme catalyseurs.

Tableau VI. 4. Effet du potentiel Redox sur l'efficacité catalytique des différents catalyseurs $FeCIL_z$.

Catalyseur	$E_{1/2}$ (mV/ECS)	% de Conversion
$FeCIL_{Cl}$	-206.65	97.40
$FeCIL_{bz}$	-259.65	86.21
$FeCIL_{COOH}$	-219.42	61.31

D'après les résultats du tableau VI.2, le maximum en taux de conversion (**93.21 %**) est obtenu avec le catalyseur $FeCIL_{Cl}$.

VI.3.3.5. Mécanisme catalytique proposé

Nous avons proposé un cycle catalytique pour cette étude de la catalyse par voie chimique, schéma VI.10, Le centre métallique est capable d'activer l'agent oxydant, puis transférer les atomes d'oxygène à partir de l'espèce de métal oxo au substrat selon le mécanisme ci-après [13-16].

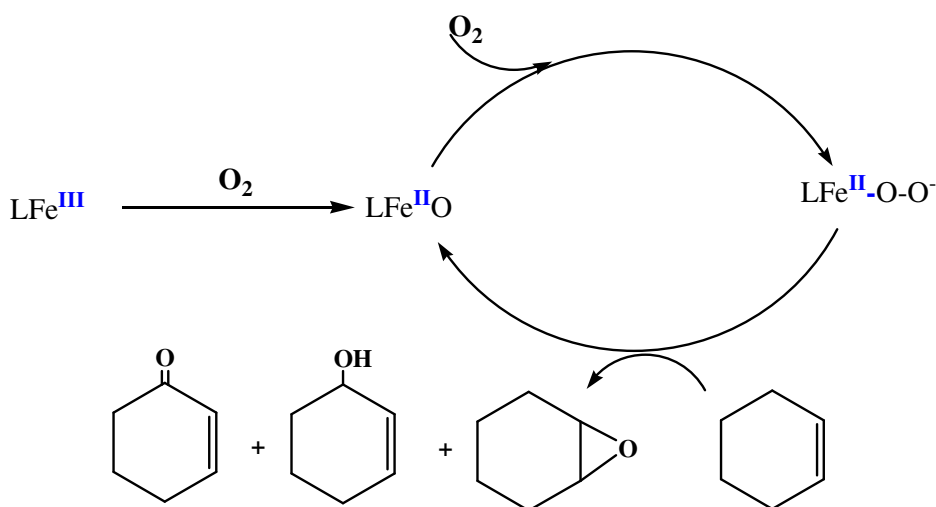


Schéma VI. 3. Cycle catalytique proposé du mécanisme d'oxydation du cyclohexène par les complexes de fer.

Les catalyseurs synthétisés et étudiés montrent tout de même une sélectivité moyenne vis à vis de l'époxy-cyclohexène. Cette sélectivité est meilleure dans le cas de la production de la cétone 2-cyclohexèn-1-one avec des sélectivités de l'ordre de **50 à 75%**, il est probable que le milieu réactionnel soit défavorable à l'époxydation, nous pensons à remplacer le solvant **DMF** et ou/ l'oxydant et poursuivre l'étude catalytique tout en maintenant les conditions opératoires.

VI.4. CONCLUSION

Nous avons constaté l'efficacité des complexes de fer et d'oxovanadium contenant les ligands bases de Schiff comme catalyseurs dans l'oxydation du cyclohexène en solution de **DMF** en présence des oxydants **H₂O₂** et **O₂**, La réaction d'oxydation est inactive en absence du catalyseur.

Le choix de l'eau oxygénée et de l'oxygène moléculaire en tant qu'oxydants apparaît judicieux afin de minimiser les impacts écologiques et économiques.

Les résultats présentés dans ce chapitre révèle que ces oxydants sont efficaces puisque l'oxydation du cyclohexène a été réalisé avec succès en utilisant une quantité catalytique d'un complexe de fer ou d'oxovanadium-base de Schiff. L'oxygène moléculaire se trouve être plus actif que le peroxyde d'hydrogène.

Les résultats obtenus pour les complexes à pont chlorobenzène sont intéressants avec des taux de conversion dépassent les **93%**. Les taux de conversion diffèrent selon la structure du catalyseur, l'oxydant et le temps de la réaction.

Toutes les réactions d'oxydation étudiées produisent la **2- cyclohexèn-1-one** comme produit majoritaire, avec des sélectivités allant de **50 à 73 %**.

Cette étude a montré aussi que l'activité catalytique des catalyseurs d'oxovanadium est étroitement liée de la structure du ligand, ainsi, une corrélation entre le potentiel redox et le comportement catalytique des complexes-catalyseurs a également montrée.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] M. Turkyilmaz, M. Kacan, Y. Baran, *Inorg. Chim. Acta*, **395** (2013) 255–259.
- [2] S. El-Korso, I. Khaldi, S. Bedrane, A. Choukchou-Braham, F. Thibault-Starzyk, R. Bachir, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **394** (2014). 89–96.
- [3] J.A.L. da Silva, J.J.R. Frausto da Silva, A.J.L. Pombeiro, *Coord. Chem. Rev.* **255** (2011) 2232–2248.
- [4] M.R. Maurya, A. Kumar, J.C. Pessoa, *Coord. Chem. Rev.* **255** (2011) 2315.
- [5] G.V. Willingham, H. S. Abbo, S. Titinchi, *Catalysis Today*, **227** (2014) 96–104.
- [6] C.K. Modia, R.S. Vithalania, D.S. Patela, N.N. Somb, P.K. Jhab, *Microporous Mesoporous Mater.*, **261** (2018) 275–285
- [7] A.R. Yaul, G.B. Pethe, A.S. Aswar, *Proc. Natl. Acad. Sci., India, Sect. A Phys. Sci.*, **87(1)** (2016) 11–18.
- [8] M. Moufida, K. Ouari, *Desal. Wat. Treat.* **83** (2017) 306–313
- [9] S. Mohebbi, D.M. Boghaei, A.H. Sarvestani, A. Salimi, *Applied Catalysis A: General* **278** (2005) 263–267.
- [10] W. Zhong, M. Liu, J. Dai, J. Yang, L. Mao, D. Yin, *Applied Catal B: Environmental*, **225** (5) (2018) 180–196
- [11] D. P. Das, K. M. Parida, *Catal. Lett.*, **128** (2009) 111–118.
- [12] R. Noyori, M. Aokib, K. Sato, *Chem. Commun.* (2003) 1977–1986.
- [13] S. Mohebbi, A. H. Sarvestani, *Transit. Metal. Chem.* **31** (2006) 749–752
- [14] J. Bernadou, B. Meunier, *Chem. Commun.* **20** (1998) 2167–2173
- [15] K. A. Lee, W. J. Nam, *J. Am. Chem. Soc.* **119** (1997) 1916–1922
- [16] S. Shaik, M. Filatov, D. Schrder, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **4** (1998) 193–199

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Les principaux résultats obtenus au cours de cette thèse qui avait pour but de synthétiser et d'étudier les propriétés électrochimiques et catalytiques de nouveaux complexes bases de Schiff de métaux de transition.

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

En passant du côté expérimentale, nous avons synthétisé et caractérisé de nouveaux composés organiques type bases de Schiff. Ainsi, nous avons focalisé nos efforts sur la synthèse et la caractérisation des complexes mononucléaires de zinc, d'oxovanadium et de fer tétradentates symétriques et non symétriques. Ces composés sont identifiés, caractérisés et confirmés au moyen des méthodes d'analyse physico-chimiques.

Les rendements molaires des ligands et des complexes sont excellents, ils avoisinent les 70 % avec un indice de pureté relativement élevé.

Les résultats des analyses élémentaires sont en adéquation avec la composition des complexes proposés. Le rapport molaire base de Schiff/métal est de **1:1**, en cohérence avec des complexes mononucléaires. La diffraction **RX** sur deux monocristaux a suggéré une géométrie pyramidale à base carrée pour le centre métallique vanadium **VOL_{bz}** alors que le ligand **H₂L_{bz}** cristallise dans le système orthorhombique, La cohésion dans les édifices cristallins est assurée par des liaisons inter et/ou intramoléculaires.

La voltampérométrie cyclique, basé sur le centre métallique, indique que le processus d'oxydation et de réduction des sites actifs est mono-électronique. Les systèmes rédox montrent une réversibilité des transferts de charge, par comparaison à celui du standard ferrocène.

Les coefficients de diffusion, déterminés sur électrode à disque tournant sous atmosphère de **N₂** et ensuite de **O₂**, sont de l'ordre de **10⁻⁶** à **10⁻⁷** conformément à la littérature.

Des calculs théoriques utilisant la méthode de la théorie fonctionnelle de la densité (**DFT**) sont effectués pour déterminer la structure électronique optimisée pour les deux molécules. Les transferts de charges sont modélisés afin de comparer les résultats obtenus aux données expérimentales disponibles.

Les catalyseurs de fer possèdent une performance catalytique élevée pour la réaction d'oxydation de cyclohexène avec l' H_2O_2 et le O_2 comme oxydant et le **DMF** comme solvant. Toutes les réactions d'oxydation étudiées produisent le 2-cyclohexèn-1-one comme produit majoritaire.

Une corrélation entre le potentiel du couple redox et la réactivité des catalyseurs a été établie vis-à-vis de la réaction d'oxydation du cyclohexène. En effet, les complexes catalyseurs substitués par un groupe électro-attracteur déplacent les potentiels des demi-vagues vers des valeurs plus positives en provoquant une décroissance des taux de conversion du cyclohexène.

Comme perspectives à ce travail :

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

Il est intéressant de procéder à la synthèse de complexes avec des ponts linéaires, leur malléabilité nous semble appropriée à être mieux attaquée par O_2 comme il a été reporté par la littérature.

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

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

**PUBLICATIONS ET
COMMUNICATIONS SCIENTIFIQUES**

PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS SCIENTIFIQUES

Ce travail a fait l'objet de quelques publications et de communications scientifiques :

1. Publications

1.1.« Mononuclear oxovanadium(IV) Schiff base complex: Synthesis, spectroscopy, electrochemistry, DFT calculation and catalytic activity », **Souad DEKAR**, Kamel OUARI, Sabrina BENDIA, Douniazed HANACHI, Jean WEISS. **Journal of Organometallic Chemistry** **866 (2018) 165-176.**

1.2. « 2,2'-[(1E,1'E)-1,2-Phenylenebis(azanylylidene) bis-(methanylylidene)] bis(4-bromophenol)» **Souad DEKAR**, Sabrina BENDIA, Kamel OUARI, **IUCrData (2017). 2, x170077.**

2. Communications Internationales

2.1.**Souad DEKAR** et Kamel OUARI. « A novel oxovanadium (IV) complex with an unsymmetrical tetradentate- Schiff base: Synthesis, electrochemical and catalytic oxidation of cyclohexene» International conference on electrochemical science & technologie, (ICEST 2018), **Sétif, Algérie**, les 27-28 Novembre **2018.**

2.2.**Souad DEKAR** et Kamel OUARI.« Synthesis, electrochemical behavior and dft studies of a new iron complex - non-symmetric» International conference on advances in science and arts,(ICASA),**Istanbul, Turkey**, les 29-31 Mars **2017.**

2.3. **Souad DEKAR** et Kamel OUARI.«Spectroscopic studies (FT-IR, FT-Raman, UV–Visible), electrochemical behavior and HOMO, LUMO studies of iron (II)»29th International Symposium on the Chemistry of Natural Products and the 9th International Conference on Biodiversity” (ISCNP-29 & ICOB-9), **Izmir, Turkey**, les 24-27 Septembre **2016.**

2.4. **Souad DEKAR** et Kamel OUARI.«Synthesis, characterization and electrochemical studies of iron (III) of tetradentate Schiff base complex»3rd Euro-Mediterranean Conference on Materials and Renewable Energies EMCMRE-3, **Marrakech, Maroc**, les 2-6 Novembre **2015.**

2.5.**Souad DEKAR** et Kamel OUARI.«Comportement électrochimique d'un nouveau matériau de cuivre-base de Schiff bidentate à pont non symétrique»8^{ème} Rencontre Nationale d'Electrochimie RNE 08, **Rabat, Maroc**, 26-27 Mars, **2015.**



Mononuclear oxovanadium(IV) Schiff base complex: Synthesis, spectroscopy, electrochemistry, DFT calculation and catalytic activity

Souad Dekar ^a, Kamel Ouari ^{a,*}, Sabrina Bendia ^a, Douniazed Hannachi ^b, Jean Weiss ^c

^a Laboratoire d'Electrochimie, d'Ingénierie Moléculaire et de Catalyse Redox (LEIMCR), Faculté de Technologie, Université Ferhat ABBAS, Sétif-1, 19000, Sétif, Algeria

^b Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université Ferhat ABBAS, Sétif-1, 19000, Sétif, Algeria

^c Laboratoire de Chimie des Ligands à Architecture Contrôlée (CLAC), UMR 7177 CNRS-Université de Strasbourg, 67000, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 6 November 2017

Received in revised form

10 February 2018

Accepted 11 April 2018

Available online 14 April 2018

Keywords:

Oxovanadium complex

Synthesis

Spectroscopy

Crystallography

DFT

Cyclic voltammetry

Oxidation

ABSTRACT

A new complex of oxovanadium, VOL has been synthesized from Schiff base ligand obtained by the condensation of *o*-phenylenediamine and 5-bromo-salicylaldehyde. All new compounds have been characterized by ¹H NMR, IR spectra, UV–Vis spectroscopy, elemental analysis and mass spectrometry. The molar conductance data revealed that the metal complex is a non-electrolyte. Thermal analysis techniques (TGA/DTA) of the ligand and the complex were performed. The proposed structures for the free ligand and the corresponding vanadium complex were corroborated by the use of geometry optimization and conformational analysis. The solid state structure of complex VOL was fully determined by single crystal X-ray diffraction analysis.

Similar electrochemical behavior for both the ligand and the corresponding complex have been observed by cyclic voltammetry (CV). The complex gave a metal-based one-electron quasi-reversible redox couple at 606 mV/SCE corresponding to the VO^{IV}/VO^V redox process which was consistent with the hydrodynamic voltammograms. Additional peaks in the CVs that were growing with the scan rate have been attributed to consecutive one-electron reduction of the ligand. The catalytic activity of the oxovanadium Schiff base complex VOL was tested in the oxidation reaction of cyclohexene. The efficiency of the catalyst was influenced by the nature of the oxidant. The results showed that the complex was highly active and selective for cyclohexenone in optimized conditions.

© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

In recent decades Schiff bases play an important role in inorganic chemistry as they easily form stable complexes with most transition metal ions [1–3]. The coordination chemistry of transition metal-Schiff base complexes has been extraordinary developed in different aspects [4–7] because of their high stability and their important properties in different oxidation states.

Recently much research has been focused on the coordination chemistry of vanadium complexes because of the interesting structural features [8–10], biochemical and pharmacological efficiency as insulinomimetic profile [11], antiparasitic [12] and anti-tumor activities [13]. In medicinal processes, such as haloperoxidation [15], phosphorylation [16], nitrogen fixation [17],

glycogen metabolism [18,19] and insulin mimicking [20,21], spermicidal [22], anti-leukemia [23].

Also, in homogeneous catalysis, vanadium Schiff base complexes formed with chelating ligands involving hetero atoms are found to be used in a variety of systems [14]. Homogeneous catalysts of oxovanadium (IV) complexes induce organic reactions in the oxidation of sulfides and sulfones [24,25], the epoxidation of alkenes [26,27], the hydroxylation of hydrocarbons [28], the oxidation of alcohols to aldehydes and ketones [29,30], phenols [31] and tertiary amines to N-oxides [32]. These studies are indicative that oxovanadium (IV) complexes are potential catalysts to influence the yield and selectivity in chemical transformation [33]. In addition, oxovanadium (IV) complexes, attract considerable attention due to their remarkable catalytic activity and good selectivity for the oxidation of

* Corresponding author.

E-mail address: kamel_ouari@univ-setif.dz (K. Ouari).

various substrates using H_2O_2 as a green oxidant [34], thus responding to the increasing demand for more efficient homogeneous and heterogeneous catalytic systems [35–38].

The epoxidation of alkenes is one of the most widely studied reactions in organic chemistry since epoxides are key starting materials for a wide variety of products and the catalytic epoxidation of olefins by transition metal complexes is an area of intense research activity [39,40]. In the last decades, the synthesis, the structural study and catalytic activity of oxovanadium Schiff base complexes in oxidation of different organic substrates have been described in a great number of publications [41,42]. The central metal oxovanadium is surrounded by N_2O_2 coordination environment. Recent advances have shown vanadium complexes to be efficient catalysts for the activation of peroxides by virtue of vanadium in terms of stereoselectivity, reactivity and specificity [43]. The ability of these complexes to form metalloperoxo species, which in turn effectively transfer an oxygen atom to reductants with a high degree of selectivity, render them synthetically useful for obtaining valuable molecules.

In order to investigate the catalytic activity of oxovanadium Schiff base complexes as catalysts, we have synthesized in this work a new symmetrical tetradentate Schiff base ligand and its corresponding oxovanadium complex have been characterized by spectroscopic methods. Subsequently, the crystal structure of this new Schiff base complex has been determined by X-ray crystallography. We report hereafter the catalytic epoxidation of cyclohexene in dry solvent using hydrogen peroxide and molecular oxygen as oxidants. The electrochemical behavior of the complex has also been investigated.

2. Experimental

2.1. Materials and measurements

All chemicals were of reagent grade solvents and all commercially available reagents (Aldrich or Merck) and used without further purification. The syntheses were carried out under inert atmosphere (N_2) following conventional procedures.

The melting points for the ligand H_2L and its complex of VO(IV)L were determined with a Kofler Banc 7779 apparatus and are uncorrected. Infrared spectra were recorded using KBr pellets on a Shimadzu FTIR IR Affinity-1 spectrophotometer. High-resolution mass spectrum (HRMS) for oxovanadium (IV) complex was acquired via electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MS). Electronic spectra were performed on a Shimadzu UV-1800 spectrophotometer using DMF as solvent. Elemental analyses were carried out on an Elementar-Vario EL III CHNSO analyzer. ^1H NMR spectra were recorded on a Bruker Avance 500 MHz spectrometer using $\text{DMSO-}d_6$ as solvent and tetramethylsilane (TMS) as internal standard. The molar conductivities of the compounds were carried out on conductivitymeter MeterLab CDM-210 apparatus. Thermogravimetry (TGA) and differential thermoanalysis (DTA) were carried out by using a PL-1500 apparatus, the measurements were performed in nitrogen atmosphere, the heating rate was held at $10^\circ\text{C min}^{-1}$.

The electrochemical properties of the structures were investigated at room temperature in solutions containing Lithium perchlorate (LiClO_4), 0.1 M, as supporting electrolyte on a glassy carbon (GC) working electrode, the counter electrode was a platinum wire and the reference electrode was a saturated calomel electrode (SCE), the results are given versus SCE. The solvent was DMF with a 10^{-3} M concentration for both the ligand and the complex. The scan rate used in all the voltammograms was of 100 mV/s. All solutions were deoxygenated by passing a stream of pre-purified nitrogen into the solution for at least 10 min prior to

recording the voltammograms. Gas chromatography (GC) analyses were carried out on a GC-2014 Shimadzu instrument; it is equipped with a DB5 capillary column of 30 m length, 0.25 mm diameter and flame-ionization detector.

2.2. X-ray crystallography

Single crystals of VO(IV)L complex were grown by slow layer diffusion of DMSO into a MeOH solution at room temperature. The crystals were placed in oil and a brown single crystal of dimensions $0.25 \times 0.15 \times 0.12 \text{ mm}^3$ was selected, mounted on a glass fiber and placed in a low-temperature N_2 stream. X-ray diffraction data collection was carried out on a Bruker APEX II DUO Kappa-CCD diffractometer equipped with an Oxford Cryosystem liquid N_2 device, using Mo $\text{K}\alpha$ radiation ($k = 0.71073 \text{ \AA}$). The crystal-detector distance was 38 mm. The cell parameters were determined (APEX2 software) [44] from reflections taken from three sets of 12 frames, each at 10 s exposure. The structure was solved by direct methods using the program SHELXS-97 [45]. The refinement and all further calculations were carried out using SHELXL-97 [46].

The H-atoms were included in calculated positions and treated as riding atoms using SHELXL default parameters. The non-H atoms were refined anisotropically, using weighted full-matrix least-squares on F^2 . A semi-empirical absorption correction was applied using SADABS in APEX2 [47]; transmission factors: $T_{\text{min}}/T_{\text{max}} = 0.580/0.746$.

2.3. General procedure of the oxidation reaction

In a typical experiment, 15 mmol of the oxovanadium catalyst were dissolved in 15 ml of DMF, 15 mmol of cyclohexene and 30 mmol of hydrogen peroxide (H_2O_2) or molecular oxygen (O_2) were added. With O_2 , the reaction is carried out under bubbling with a needle introduced into the mixture. The reaction mixture was refluxed while being stirred and the reaction progress was monitored at 1 h intervals. The optimized reaction time was obtained by following the reaction progress at 1 h intervals up to 24 h; 6 h was the optimized reaction time.

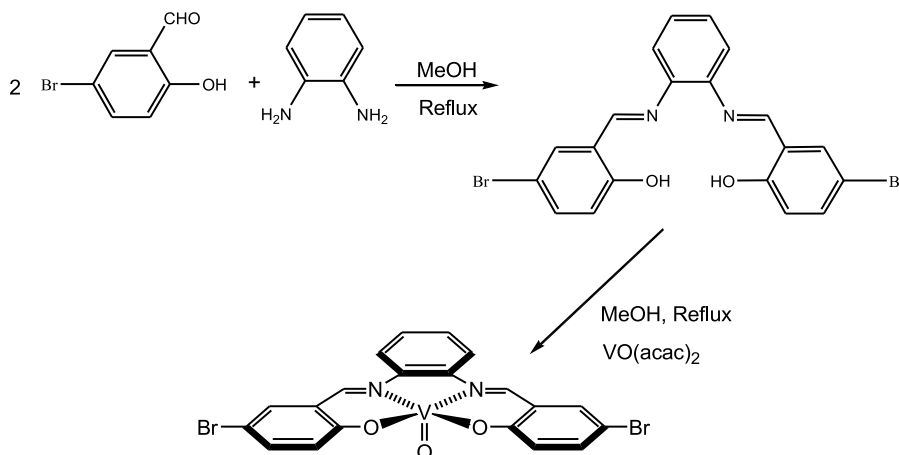
In the absence of the complex, no oxidation products were observed. In gas chromatography, the retention times for the starting materials and the products were determined by comparison with authentic samples. The conversion percent (%) are calculated by the following equation, in which C_{initial} and C_{final} are initial and final concentration of the substrate, respectively.

$$\% \text{Conversion} = \left(\frac{C_{\text{initial}} - C_{\text{final}}}{C_{\text{initial}}} \right) \times 100$$

2.4. Synthesis of the ligand

The tetradentate Schiff base ligand, H_2L , was synthesized according to the literature method [48,49] by condensing of 1 mmol (0.108 g) of phenylenediamine with 2 mmol (0.402 g) of 5-Bromo salicylaldehyde in 15 ml of methanol. The bright orange solution was stirred and heated to reflux for 2 h under nitrogen atmosphere, Scheme 1.

The precipitate was filtered, washed with cold methanol ($3 \times 2 \text{ ml}$) and diethyl ether ($3 \times 2 \text{ ml}$) and then dried in vacuum over a night. Suitable single crystals for X-ray crystallography were obtained from recrystallization using DMSO/MeOH. Yield: 90%; mp = $234\text{--}238^\circ\text{C}$; Λ_{M} ($\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$) = 1.47; IR, KBr pellets, ν cm^{-1} : 3457 (O–H), 1610 (C=N), 1480 (C=C), 1274 (C–O); UV–Vis:



Scheme 1. Synthesis of the ligand **H₂L** and the corresponding oxovanadium complex **VO(IV)L**.

DMF, λ nm, [ϵ M⁻¹ cm⁻¹]: 267.44 [8738], 343.96 [7095]; ¹H NMR: (CDCl₃ δ ppm): 13.20 (s, 8.54 (s, CH=N), 6.80–8.00 (m, ArH); ¹³C NMR: (CDCl₃ δ ppm): 160.32 (O–H), 162.40 (CH=N), 108–161 (C–Ar).

2.5. Synthesis of the complex

The title complex, **VO(IV)L**, was prepared in a 10 ml MeOH by adding dropwise a solution of 0.5 mmol bis (acetylacetonato) oxovanadium in absolute MeOH to 0.5 mmol of the ligand **H₂L**. The mixture was refluxed and stirred for 2 h under nitrogen atmosphere, **Scheme 1**. The green powder was separated from the solution and purified by washing with cold methanol (3 × 2 ml) and diethyl ether (3 × 2 ml). Suitable single crystals for X-ray crystallography were obtained from recrystallization using DMSO/MeOH. Yield: 84%; mp > 260 °C. Analysis calculated for C₂₀H₁₂O₂N₂Br₂VO: C, 44.65%; H, 2.24%; N, 5.20%; found: C, 44.75%; H, 2.37%; N, 5.30%; Λ_M (Ω⁻¹ cm² mol⁻¹) = 3.81; IR (KBr pellets, ν cm⁻¹): 1595 (C=N), 1428 (C=C), 1172 (C–O), 630 (C–Br), 968 (V=O), 530–555 (N–V), 450–460 (O–V); UV–Vis: DMF, λ nm, [ϵ : M⁻¹ cm⁻¹]: 305.70 [16054], 322.29 [15800], 414.15 [13000]; ESI/MS: [M⁺] = 538.76.

3. Results and discussion

The Schiff base **H₂L** and oxovanadium complex **VO(IV)L** are stable at room temperature and are soluble in organic solvents such as DMF, DMSO, C₅H₅N and insoluble in inorganic solvents.

3.1. Elemental analysis

Elemental analysis data of the oxovanadium complex show good agreement between found and calculated values and fitted well with a 1:1 metal to ligand.

3.2. Molar conductivity measurements

The molar conductivity of ligand and its complex were measured in DMF 10⁻³ M as solvent at room temperature, showed a low conductance value, 1.47 and 3.81 Ω⁻¹ cm² mol⁻¹, respectively, suggest a non electrolytic nature and there is no counter ion present outside the coordination sphere [50,51].

3.3. Electronic spectral studies

The electronic spectral bands of the Schiff base ligand **H₂L** and

Table 1
Electronic spectra of the **H₂L** and **VO(IV)L**.

Compounds	UV–Vis λ_{max} (nm)	(ϵ , M ⁻¹ cm ⁻¹)	Assignment
H₂L	267	(8738)	π – π^*
	344	(7095)	n– π^*
VO(IV)L	306	(16054)	π – π^*
	322	(15800)	n– π^*
	414	(13000)	LMCT

its corresponding complex **VO(IV)L** are presented in **Table 1**.

In the 200–800 nm wavelength range, the Schiff base ligand exhibits two bands at 267 and 344 nm. The first band is attributed to the π – π^* transitions in the diamine aromatic backbone. The second one is due to n– π^* transition of the azomethine group [52,53].

In the complex, the three bands localized at 306 and 322 nm are assigned to the intra-ligand π – π^* and n– π^* and 414 nm due to LMCT transitions [54,55]. The d–d transitions were not observed for the **VO(IV)L** complex.

3.4. Spectroscopic characterization

The IR spectra of the free Schiff base ligand and the complex exhibit several bands in 400–4000 cm⁻¹ region.

The IR spectrum of the ligand, a sharp C=N band was observed at 1621 cm⁻¹ [56]. The ligand displays intense bands at 3457 and 1274 cm⁻¹ which are assigned to ν (O–H) and ν (C–O) stretching vibrations of the phenolic moieties. Bands appearing in the range 1473–1561 cm⁻¹ are related to the aromatic C=C vibrations. Additionally, the band observed at 630 cm⁻¹ is assigned to the C–Br vibration [57].

In the spectrum of the complex, the vibration bands observed in the Schiff bases were decreased in intensity and shifted towards a lower frequency for the C=N band, 1604 cm⁻¹ [58,59], the frequency of the C–O band is shifted to a higher value, 1293 cm⁻¹, indicating that the nitrogen atom of the azomethine group and the oxygen of the phenolic moiety are coordinated to the metal ion [60]. The oxovanadium complex shows a band at 968 cm⁻¹ attributed to V=O frequency [61].

Table 2
Chemical shifts (in ppm) of the proton of the ligand in CDCl₃.

Compound	H ₆ (OH)	H ₇ (CH=N)	H ₁₋₅ (Ar)
H₂L	13.02	8.54	6.80–7.60

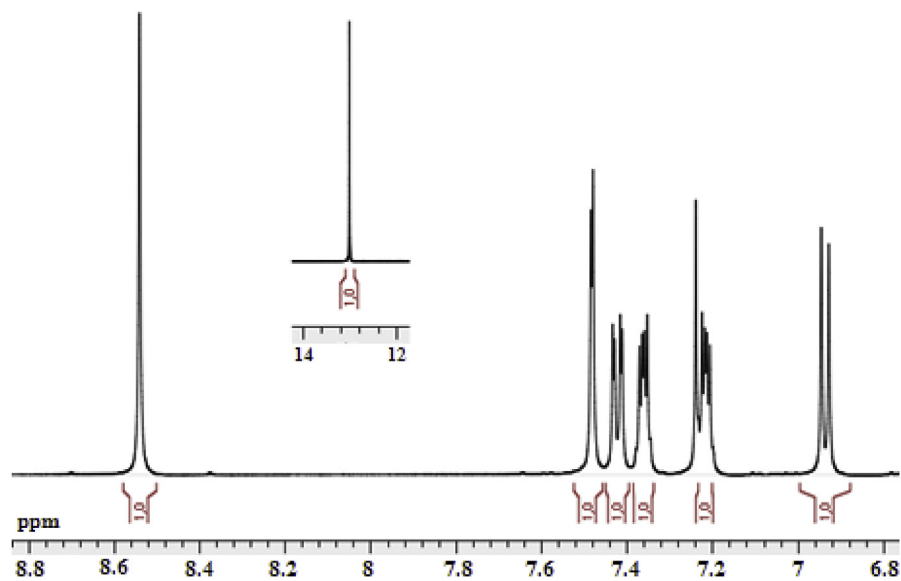


Fig. 1. ^1H NMR spectrum of the Schiff base ligand (H_2L) in CDCl_3 .

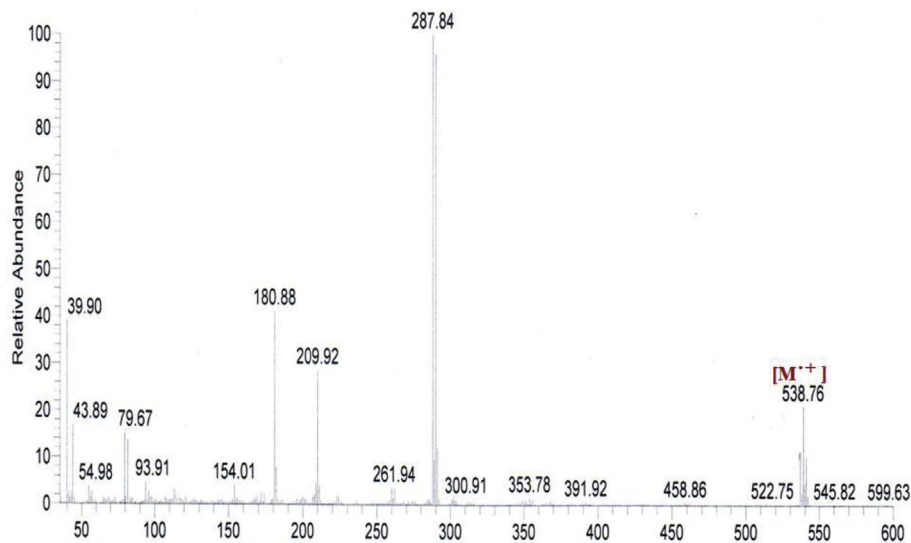
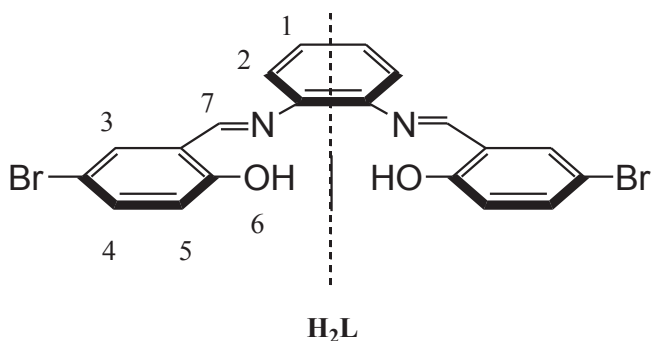


Fig. 2. The mass spectrum of the oxovanadium complex VO(IV)L .

The chemical shifts of the different types of protons in the ^1H NMR spectrum of the H_2L ligand was reported in Table 2.

The structure of the synthesized ligand is given by the following scheme:



The ^1H NMR spectra of Schiff bases shows signals in conformity

with the structure. The peak observed at 13.02 ppm in these Schiff bases was assignable to the O-H of the bromophenol form. The azomethine proton appears at 8.54 ppm. Multiplet signal, due to the aromatic protons, are observed in the range 6.80–7.60 ppm [49] (see Fig. 1).

Fig. 2 illustrates the mass spectrum of the complex VO(IV)L . The peak appearing at $m/z = 538.76$ is the molecular peak $[\text{M}^+]$.

The dibrominated complex mass spectrum presents its expected molecular peak cluster, due to the relative abundance of the bromine atom isotopes [62,63].

3.5. X-ray crystal structure

An ORTEP view of VO(IV)L with the atom-numbering scheme is presented in Fig. 3. Table 3 shows crystal data, data collection and structure refinement parameters. Most relevant bond lengths and angles are given in Table 4.

The crystal structure shows the presence of one molecule of mononuclear complex in the asymmetric unit. The VO(IV)L

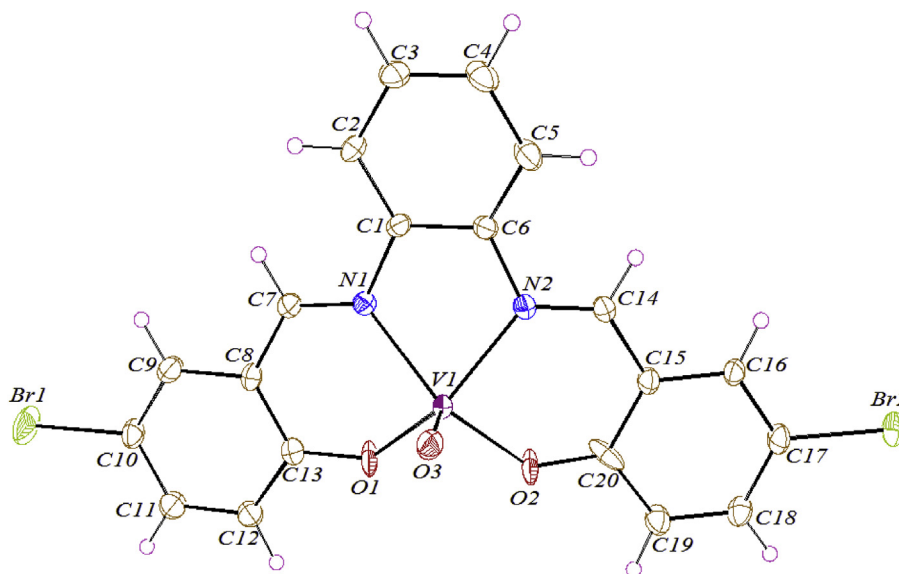


Fig. 3. The molecular structure of the oxovanadium complex. Thermal ellipsoids, are drawn at 50% probability.

crystallizes in the monoclinic system with space group $P21/c$ and the cell dimensions $a = 11.0545$ (8); $b = 18.1170$ (12); $c = 9.6547$ (7) Å; $\alpha = \beta = 90^\circ$; $\gamma = 108.581$ (2). The oxovanadium atom in this complex is coordinated by the two nitrogen and two oxygen donor atoms and one oxygen atom to complete the N_2O_3 coordination sphere. The geometry can be considered as a distorted square pyramidal coordination with N1, O1, N2 and O2 of the Schiff base complex. The distances between the coordinated nitrogen and oxygen atoms with the metal center do not significantly differ

(Table 3).

The C=N bond distances are 1.308 (7) Å (N1=C7) and 1.300 (7) Å (N2=C14), which are consistent with a slight elongation of the C=N double bond in the corresponding ligand [49,64]. The V–O bond lengths of 1.888 (4) and 1.929 (4) Å and the V–N bond lengths of 2.062 (5) and 2.058 (5) Å are similar to those given in related Schiff base oxovanadium complexes [64–67]. The V–O bond distances are shorter than V–N, which indicates stronger coordination of the oxygen atoms.

The β -angle N1–V1–N2 is 78.33 (19) and the α -angle O1–V1–O2 is 89.30 (19). Thus, the phenolate oxygens are displaced out of the “equatorial” plane away from the axial oxo ligand. The oxovanadium V=O bond distance is 1.604 (4), which is a typical value for vanadyl compounds [68,69].

The two phenolate ring moieties of the complex are not coplanar with the above coordination plane (N1–N2–O1–O2) and bend to the same side. The packing structure of VO(IV)L consists of a discrete molecule held together by Van Der Waals forces (Fig. 4).

3.6. DFT calculations

The computational study was carried out starting from the X-ray crystallographic molecular structures of VO(IV)L complex and H_2L ligand.

Recent investigations have shown that the Becke's three parameter hybrid functional using the LYP correlation functional [70] (B3LYP) method [71] is reliable for the description of geometrical parameters, electronic structure and optical properties of different molecules and complexes [72–76]. In the present density functional theory (DFT) calculations, the B3LYP functional was adopted together with one set of two polarization functions

Table 3
Crystallographic and refinement data for VO(IV)L complex.

Compound	VO(IV)L
Molecular formula moiety	$C_{20}H_{12}Br_2N_2O_3V$
Molecular weight	539.08
Temperature (K)	173 (2)
Radiation	Mo-K α (0.71073 Å)
Crystal system	Monoclinic
Space group	$P21/c$
$a/\text{\AA}$	11.0545 (8)
$b/\text{\AA}$	18.1170 (12)
$c/\text{\AA}$	9.6547 (7)
α°	90.00
β°	108.581 (2)
γ°	90.00
$V/\text{\AA}^3$	1832.8 (2)
Z	4
D_{calc} (mg m $^{-3}$)	1.954
Crystal size (mm 3)	$0.25 \times 0.15 \times 0.12$
Crystal description	Prism
Crystal colour	Brown
Absorption coefficient (mm $^{-1}$)	4.927
$F(000)$	1052
Reflections collected/unique	28978/3856 [Rint = 0.044]
Range/indices (h, k, l)	–15,15; –24,24; –13,8
R_{int}	1.944–29.022
No. of observed data, $I > 2\sigma(I)$	3856
No. of variables	247
No. of restraints	0
Goodness of fit on F^2	1.158
Largest diff. Peak and hole (e Å $^{-3}$)	0.02 and –1.77
$R_1, wR_2 [I \geq 2\sigma(I)]^a$	0.0710, 0.1724
R_1, wR_2 (all data) ^a	0.0901, 0.1815

^a $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$, $wR_2 = [\sum w (F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w (F_o^2)^2]^{1/2}$, $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0612P)^2 + 17.1114P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$.

Table 4
Selected bond lengths (Å) and bond angles ($^\circ$) for VO(IV)L complex.

Bond lengths (Å)	Bond angles ($^\circ$)	
N1–V1 2.062 (5)	O3–V1–O1 109.8 (2)	O2–V1–N2 87.61 (18)
N2–V1 2.058 (5)	O3–V1–O2 108.5 (2)	O3–V1–N1 104.4 (2)
O1–V1 1.888 (4)	O1–V1–O2 89.30 (19)	O1–V1–N1 85.86 (19)
O2–V1 1.929 (4)	O3–V1–N2 103.4 (2)	O2–V1–N1 146.4 (2)
O3–V1 1.604 (4)	O1–V1–N2 145.9 (2)	N2–V1–N1 78.33 (19)

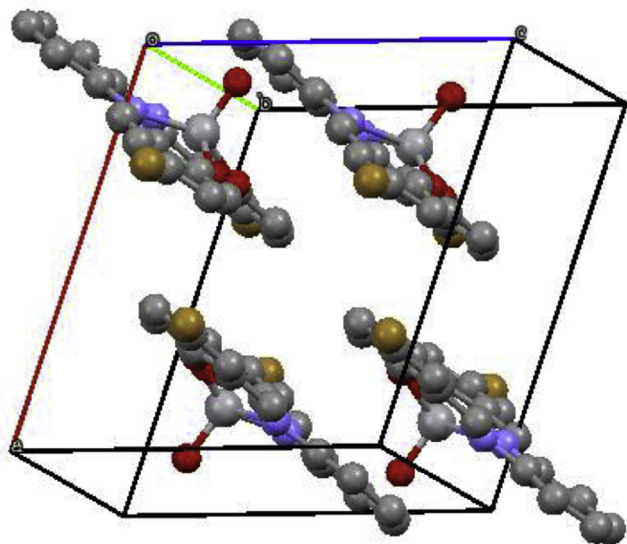


Fig. 4. Schematic drawing of the crystal packing.

(TZ2P) as the basis sets and none frozen cores in all calculations. Relativistic corrections were taken into account with the use of the relativistic scalar zero-order-regular approximation (ZORA) method [77,78]. The numerical integration parameter was done with the Beckegrid option fixed to the quality very good [79,80]. The energy convergence criterions were 10^{-4} au. All quantum chemistry calculations were performed with Amsterdam Density Functional (ADF) program developed by Baerends and co-workers [81–83]. All structures were calculated in their ground state without any symmetry constraints. No imaginary vibrational frequencies were found for **VO(IV)L** and **H₂L** optimized geometries.

The important optimized geometrical parameters (distance and angle) of the **VO(IV)L** and **H₂L** calculated using the density functionals B3LYP are presented in Fig. 5 and Table 5.

As seen in Fig. 5, the deviations between theoretical result and experimental geometry parameters of **H₂L** ligand are in satisfactory agreement with experimental results. For the **VO(IV)L** complex, the V–O3 distance is significantly shorter than the V–O1,2, as observed in the solid state. In addition, the dihedral angle O1–N1–N2–O2 and angles N1–V–N2 and O1–V–O2 are same in the solid state. More generally, the average bond lengths V–O, V–N, Br–C and C–C calculated by B3LYP/TZ2P method are systematically a little longer

Table 5
Selected Bond Lengths (Å) and Angles (deg) of **VO(IV)L** complex.

	Exp	B3LYP/TZ2P
V–N1,2	1.887	1.945
V–O1,2	2.063	2.100
V–O3	1.604	1.579
C1–C6	1.396	1.407
Cent ^a –V	0.582	0.628
Br–C10,17	1.893	1.915
N1–V–N2	78	77
O1–V–O2	89	88
O1–N1–N2–O2	0.11	0.0

^a Centroid between O–N–N–O.

Table 6
Global reactivity descriptions: Chemical potential (μ , eV), chemical hardness (η , eV) and electrophilicity index (ω).

	H ₂ L	VO(IV)L
μ (eV)	–4.472	–4.65
η (eV)	4.052	3.65
ω	2.467	2.96

than the experimental. Our calculated results of distance and angles agree well with the experimental data. This agreement, if it was necessary, clearly supports the ability of B3LYP/TZ2P to accurately reproduce the structure of **H₂L** and **VO(IV)L**.

In Table 6, we display the computed values of the electronic chemical potential (μ), chemical hardness (η), global electrophilicity (ω) indices and IP of **H₂L** and **VO(IV)L**.

The global hardness (η) measures the stability of a system in terms of resistance to electron transfer and the chemical potential (μ) characterises the escaping tendency of electrons from the equilibrium system. Each system's (η) and (μ) are calculated from the energy of HOMO and LUMO [84–87].

$$\mu = \frac{1}{2} (\epsilon_H + \epsilon_L)$$

$$\eta = \epsilon_L - \epsilon_H$$

The global electrophilicity index (ω) expresses the ability of a molecule to accept electrons from the surroundings [88]:

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta}$$

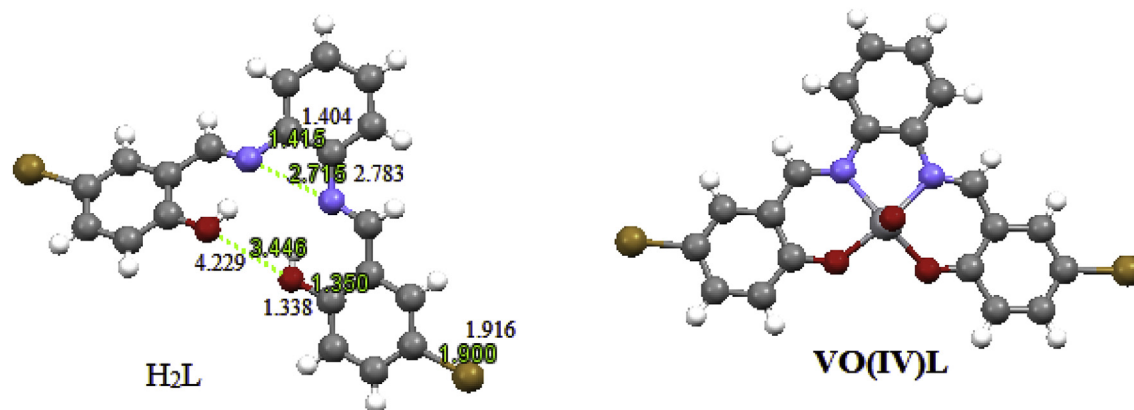


Fig. 5. DFT optimized geometries of **H₂L** and **VO(IV)L**, with important bond lengths (Å) of ligand. Experimental data are given in green. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

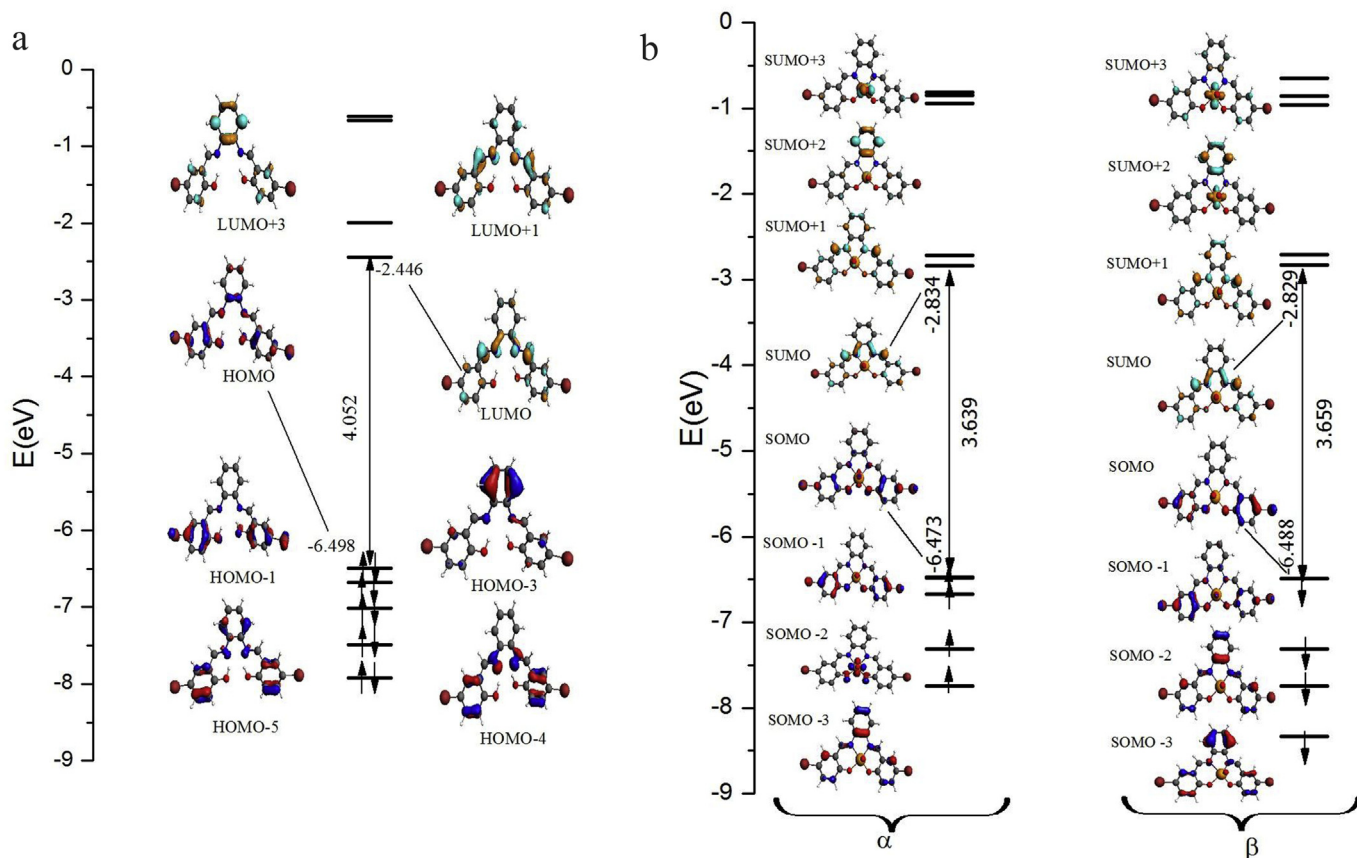


Fig. 6. Molecular orbital energy diagram for **H₂L** (B3LYP/TZ2P).

Table 7

Calculated Lowest Excitations TD- DFT for **H₂L** and **VO(IV)L**. B3LYP/TZ2P level of theory.

H₂L			
λ (nm)	f	Type	Composition
373.5	0.294	$\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$	HOMO $\rightarrow$ LUMO
344.52	0.108	$\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO
325.44	0.159	$\pi \rightarrow \pi^*$	HOMO $\rightarrow$ LUMO+1
289.21	0.117	$\pi \rightarrow \pi^*$	HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO
271.32	0.280	$\pi \rightarrow \pi^*$	HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO
256.101	0.228	$\pi \rightarrow \pi^*$	HOMO-5 $\rightarrow$ LUMO
VO(IV)L			
315.33	0.269	$\pi \rightarrow \pi^*$	SOMO β -2 $\rightarrow$ SUMO β
332.20	0.0012	$n \rightarrow \pi^*$	SOMO β -1 $\rightarrow$ SUMO β +1
410.49	0.055	$\pi \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$	SOMO β $\rightarrow$ SUMO β SOMO α $\rightarrow$ SUMO α +1 SOMO β -1 $\rightarrow$ SUMO β
424.02	0.126	$\pi \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, MLCT	SOMO α $\rightarrow$ SUMO α SOMO α -2 $\rightarrow$ SUMO α
554.11	0.0001	ICMT	SOMO α -2 $\rightarrow$ SUMO α +3
589.79	0.0003	ICMT MLCT	SOMO α -2 $\rightarrow$ SUMO α +4 SOMO α -2 $\rightarrow$ SUMO α +1

According to the absolute scale of global electrophilicity power (ω) reported by Domingo et al. [89], the **H₂L** ligand can be classified as strong electrophiles (see Table 6).

Time dependent density functional theory (TD-DFT) calculations with number of states 30 were performed in order to understand these spectroscopic data. The molecular orbital energy diagrams of **H₂L** and **VO(IV)L** are shown in Fig. 6 a–b, respectively, and the corresponding electronic transitions are listed in Table 7.

Fig. 6-b DFT molecular orbital diagrams of SOMO and SUMO of α

and β spin of **VO(IV)L** complex (the energies are given in eV). B3LYP/TZ2P level of theory.

The lowest energy transitions of **H₂L**, at 373 and 344 nm, involve exclusively 99% the HOMO and HOMO-1, respectively, localized on the donor part of the ligand and the LUMO, delocalized on the two aromatic rings, Fig. 6-a. Thus, these transitions are classically described as intramolecular charge transfer (ICT) corresponding to the $\pi \rightarrow \pi^*$ with some minor $n \rightarrow \pi^*$ transition (HOMO $\rightarrow$ LUMO). The optical transition centered at 325, 289, 271 and 256 nm can be assigned to $\pi \rightarrow \pi^*$ transition.

On the other hand, the experimental lowest-energy absorptions of the ligand are observed at 267 and 343 nm. From these results, a good agreement is notified between the experimental data and the excitation calculations.

Our TD-DFT calculations obtained for **VO(IV)L** complex predict that the transition $\pi \rightarrow \pi^*$ and $n \rightarrow \pi^*$ are located at {315, 410 and 424 nm} and {332 and 410 nm} are dominated by the {SOMO β -2 $\rightarrow$ SUMO β , SOMO β $\rightarrow$ SUMO β , SOMO β -1 $\rightarrow$ SUMO β +1} and {SOMO β -1 $\rightarrow$ SUMO β +1, SOMO α $\rightarrow$ SUMO α 1} respectively, Fig. 6-b. Furthermore, the electronic transition arises, from the metal toward the ligand orbitals (metal to ligand charge transfer MLCT), at 424 nm is dominated by the SOMO α -2 $\rightarrow$ SUMO α and $f = 0.126$, Table 3. On the other hand, the excitations at 554 and 589 nm, from the SOMO α -2 $\rightarrow$ SUMO α +3 and SOMO α -2 $\rightarrow$ SUMO α +4, are intra-charge metal transfer bonds (ICMT character) but the oscillator strengths are zero. These results agree well with experimental and confirmed that the ICMT ($d \rightarrow d$) transition is completely absent in **VO(IV)L** complex.

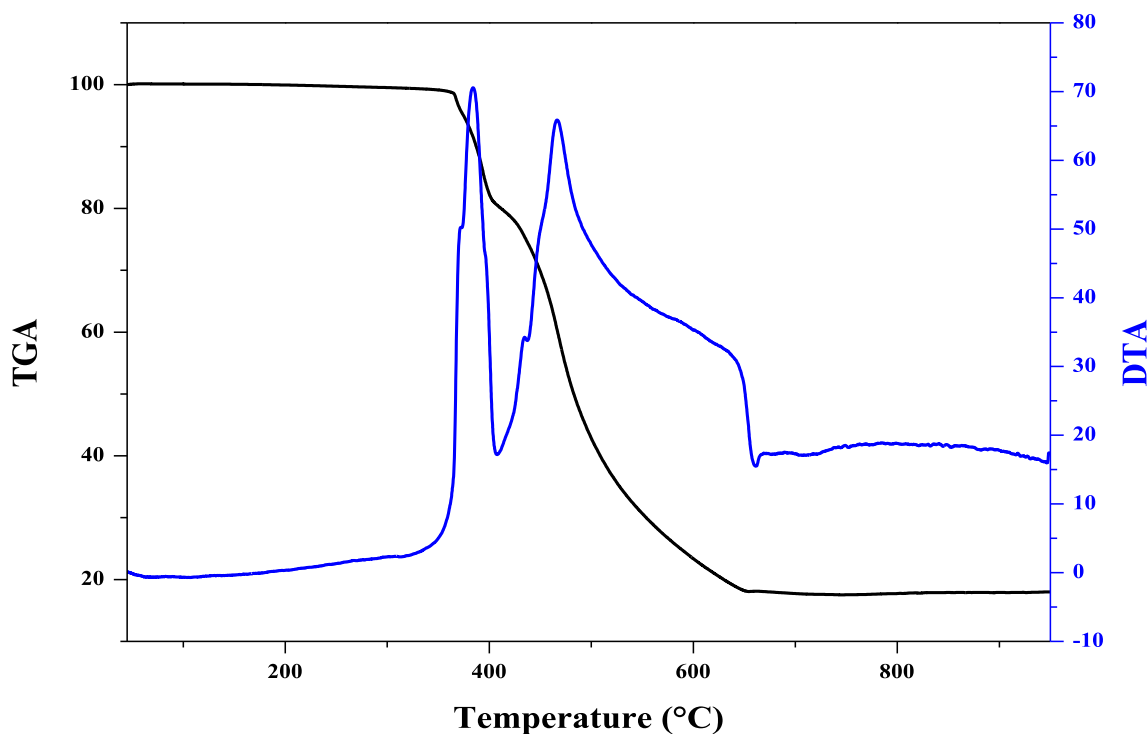


Fig. 7. TGA and DTA spectrum of the oxovanadium complex VO(IV)L.

3.7. Thermal analysis

The thermal properties of the Schiff base and the corresponding complex were investigated by thermogravimetric analyses TGA and DTA measurements to get information about the thermal stabilities whether the water molecules are inside or outside the inter coordination sphere of the central metal ion and to suggest a general scheme for thermal decomposition of this complex.

At a heating rate of $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ under a nitrogen atmosphere the temperature was increased from ambient to 950°C . The absence of weight loss up to 80°C indicates that there is no water molecule in the crystalline form [90], [91]. Also, the TGA showed no weight loss up to 150°C indicating that the water molecule is not coordinated to complex [92,93].

The complex was decomposed in two steps, Fig. 7. The first step occurs between 343 and 414°C and was attributed to the release of

$\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2$, as indicated by the mass loss of 19.31% (calculated 18.56%). The second step occurs 414 – 661°C , a mass loss of 64.15% (calculated 68.26%) due to the elimination of a $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2\text{Br}_2$ group, with the formation of metal oxide [48].

3.8. Electrochemical measurements

The electrochemical behavior of the ligand H_2L and the complex VO(IV)L was investigated by cyclic voltammetry with a glassy carbon (GC) electrode in DMF solution containing 10^{-1} M LiClO_4 as the supporting electrolyte, under nitrogen saturated atmosphere in the potential range -2200 to 1600 mV/SCE . The Fc/Fc^+ , redox couple of ferrocene was used as an internal standard. The cyclic voltammograms of VO(IV)L complex are given in Fig. 8c and exhibits a quasi-reversible waves at $E_{1/2} = 606\text{ mV}$, attributed to the one-electron $\text{VO}^{\text{IV}}/\text{VO}^{\text{V}}$ oxidation couple [94], in which the VO is coordinated

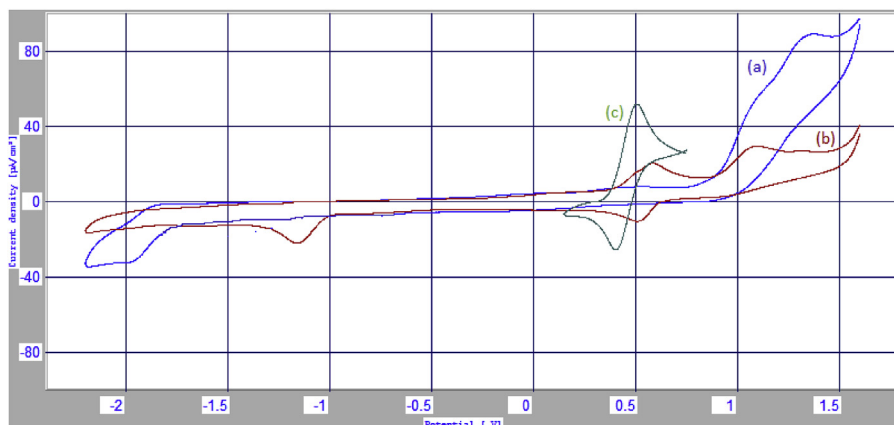


Fig. 8. Cyclic voltammograms of H_2L ligand (a), VOL complex (b) and Fc/Fc^+ (c), in $0.1\text{ M LiClO}_4/\text{DMF}$ solution at scan rate of 100 mV s^{-1} .

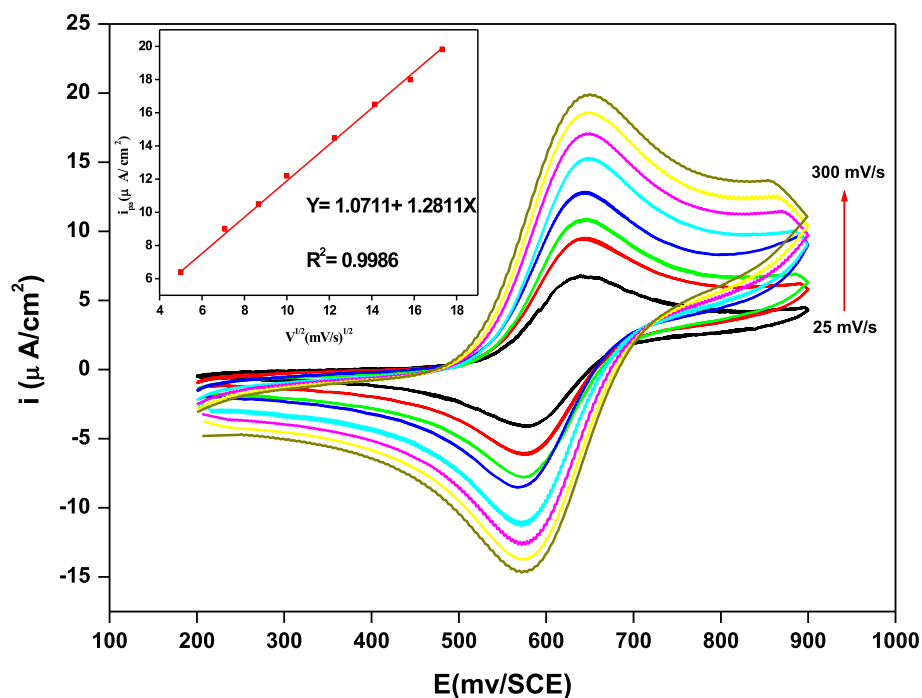


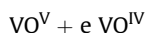
Fig. 9. CV of 10^{-3} M of VOL in DMF/ 10^{-1} M LiClO₄ at various scan rates from 25 to 300 mV/s. The inset shows the anodic peak current (i_{pa}) vs. $v^{1/2}$.

Table 8

Cyclic voltammetric parameters for the oxovanadium VO(IV)L complex in different scan rates.

v	E _{pa}	E _{pc}	ΔE _p	E _{1/2}	i _{pa}	i _{pc}	i _{pa} /i _{pc}
25	639.8	576.1	63.7	607.9	6.4	4.66	1.37
50	642.6	573.3	69.3	607.9	9	6.70	1.34
75	645.1	573.1	72.0	609.1	10.5	7.79	1.34
100	642.6	570.8	71.8	606.7	12.2	9.10	1.34
150	647.8	571.7	76.1	609.7	14.49	11.00	1.31
200	648.7	572.6	76.1	610.6	16.5	12.66	1.30
250	648.7	569.7	79.0	609.2	18	14.14	1.27
300	650.6	571.7	78.9	611.1	19.82	15.4	1.28

by a chelated ligand containing N-amine and O-phenolate donor atoms. Which are absent in the CV of the free ligand.



On the other hand, the first irreversible reduction at $E_{\text{red}} = -1093$ mV/SEC is assigned to the $\text{VO}^{\text{IV}}/\text{VO}^{\text{III}}$ [95], the second irreversible reduction wave occurred at $E_{\text{red}} = -1598$ mV/SCE is due to the reduction of the azomethine groups [96,97].

A typical cyclic voltammogram of complex in the potential range from 200 to 900 mV/SCE is shown in Fig. 9. Multiple scans which resulted in nearly superposable cyclic voltammograms show that the five coordinates geometry is stable in both oxidation states, at least on the cyclic voltammetry time scale. The result revealed that the redox process of studied vanadium Schiff base complex is a one-electron transfer reaction. The results of cyclic voltammetry (CV) measurements are given in Table 8.

The square root of the scan rate exhibits a linear relation with the current peak I_p (inset of Fig. 9). The $I_p/v^{1/2}$ value is almost constant for all scan rates. This establishes the electrode process as diffusion controlled [98].

The variation of the scan rate between 200 and 900 mV s^{-1} only showed a marginal increase in ΔE_p . At a scan rate of 100 mV/s , the separation between cathodic and anodic peaks ($\Delta E_p \approx 72$ mV) is suggestive of a one electron-process. The i_{pa}/i_{pc} ratio was closest to 1 indicating chemical reversibility system.

3.9. Rotating disk electrode voltammetric studies

In order to determine the diffusional character of the complex, a linear sweep hydrodynamics voltammetry on rotating disk electrode (RDE), using GC working electrode, is carried out in order to determine the diffusion coefficient D . We have studied the evolution of the current cathodic as a function of the potential $I_c = f(E)$ at different rotation rate of the disc, from 250 to 3000 rpm, in the interval 300–800 mV/ECS for a scan rate of 20 mV/s . The current potential curves and the Levich plots are shown in Fig. 10.

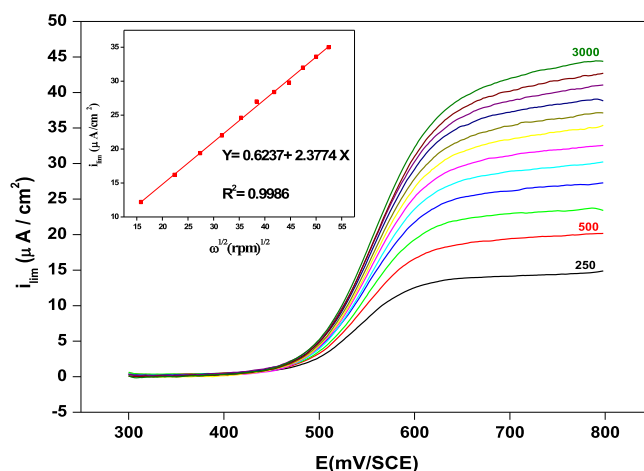


Fig. 10. Voltammograms of VO(IV)L complex at RDE of GC in DMF solution.

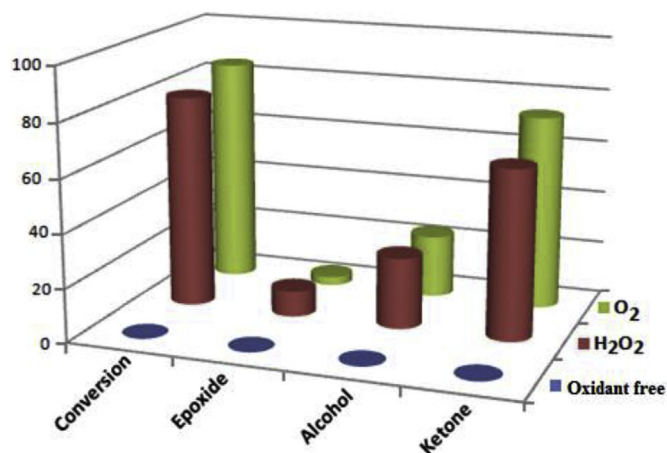


Fig. 11. The oxidant effect on the oxidation of cyclohexene.

Under the studied conditions, a linear correlation between the limiting current and the square root of the rotating rate is observed, which leads to the determination of the value of the proportionality constant using Levich equation for a one electron $\text{VO}^{\text{V}}/\text{VO}^{\text{IV}}$ reduction [99]. Diffusion coefficient was calculated from the slope of the i_{lim} vs. $\omega^{1/2}$ plots and its value is $2.10 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ [97].

Rotation rates: from 250 to 3000 rpm. The inset shows the Levich plot.

4. Catalytic activity

The catalytic activity and selectivity of the VO(IV)L have been studied for the oxidation of cyclohexene with H_2O_2 and O_2 as oxidants in DMF, under similar experimental conditions [100].

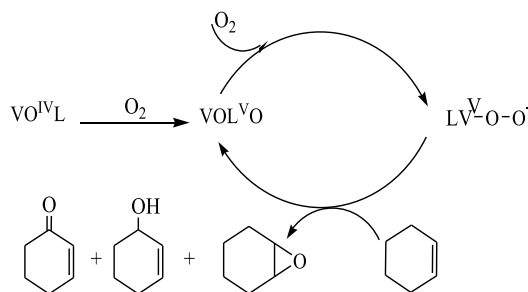
The oxidation reactions give 2-cyclohexenone as the main product, 2-cyclohexenol and cyclohexene epoxide in small yields which are evidently identified using gas chromatography by comparison with standards (Fig. 11). In order to obtain maximum conversion of cyclohexene, the catalytic reactions were carried out using two oxidants.

The results of the catalytic oxidation of cyclohexene by H_2O_2 and O_2 in the presence of VO(IV)L are shown in Table 9, which shows the variation of product yield with the oxidant nature. Higher yield was obtained for 2-cyclohexenone than 2-cyclohexenol and cyclohexene epoxide for the H_2O_2 oxidant. In the case of O_2 , as oxidant, the yields for cyclohexenol and cyclohexene epoxide were nearly similar. The yield of the three products increased, but level off with time. This level off is most likely due to the degradation of the VO(IV)L catalyst by the oxidant with time.

The nature and the relative yields of the products, formed by catalytic oxidation of cyclohexene using oxovanadium Schiff base complex, vary considerably depending with the oxidant nature. This work shows that the VO(IV)L , as catalyst, in the presence of O_2 and H_2O_2 oxidants, favored the formation of 2-cyclohexenone to the rest of the products (Fig. 11).

Table 9
Catalytic oxidation of cyclohexene by H_2O_2 and O_2 in the presence of VO(IV)L .

Catalyst	Oxidant	%Conversion	%Sélectivity		
			Epoxide	Cyclohexene-ol	Cyclohexene-one
VO(IV)L	H_2O_2	80	9.71	26.72	63.56
	O_2	85	3.21	23.62	73.16
	Oxidant Free	—	—	—	—



Scheme 2. Proposed catalytic cycle for the oxidation of cyclohexene by VO(IV)L .

The results show that the activity of the oxovanadium complex in the oxidation of cyclohexene in the presence of O_2 in DMF is much higher than in the presence of H_2O_2 in DMF, the trend of the observed oxidant effect was $\text{O}_2 > \text{H}_2\text{O}_2$. This may be related to the ability of O_2 and inability of H_2O_2 to mix with the organic substrate phase [101].

In the proposed mechanism, it seems that active oxidant is oxovanadium(V) initially formed by oxidation of oxovanadium (IV) in the presence of O_2 (Scheme 2) [102]. O_2 coordinate to the VO^{V} species to form $\text{VO}^{\text{V}}-\text{O}-\text{O}^-$ intermediate, which can react with olefin to yield oxide product.

5. Conclusion

New five-coordinate oxovanadium (V) complex derived from Schiff base ligand containing the N_2O_2 donor group successfully synthesized with high purity and yield, 90% for H_2L and 84% for VO(IV)L , and characterized with the aid of FT-IR, UV–Vis, and mass spectrometric techniques, along with elemental and thermal analyses. The spectroscopic analysis confirmed the composition and the structure of the newly obtained compound.

The non-electrolytic nature of the VO(IV)L complex was confirmed on the basis of their molar conductance value.

The thermogravimetric analysis TGA and differential thermoanalysis DTA, are consistent with the proposed structures and provided unambiguous evidence for no coordinated water in the ligand and its complex, and showed that the compound is thermally stable up to 340 °C for VO(IV)L , 220 °C for H_2L . X-ray analysis reveals that VO(IV)L has a distorted square-pyramid geometry.

The calculation confirms that calculated geometrical parameters are in agreement with the experimental data.

Electrochemical studies by the cyclic voltammetry analysis revealed a one-electron quasi-reversible pair of waves assigned to the $\text{VO}^{\text{IV}}/\text{VO}^{\text{V}}$ electroactive species, the half-wave potentials near to 606 mV.

The catalyst VO(IV)L favored the formation of 2-cyclohexenone (73.16% and 63.56%) to the rest of the products in the presence of O_2 and H_2O_2 oxidants. The activity of the oxovanadium complex in the oxidation of cyclohexene in the presence of O_2 is much higher than in the presence of H_2O_2 ($\text{O}_2 > \text{H}_2\text{O}_2$).

Acknowledgement

The Authors gratefully acknowledge the financial support from The Algerian Ministry of Higher Education and Scientific Research. They also acknowledge the help to access the NMR Facility and Microanalysis Service at GDS 3648 of the University of Strasbourg – CNRS – France.

Supplementary material

CCDC-1516191 contains the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif by e-mailing: data_request@ccdc.cam.ac.uk; or by contacting: The Cambridge Crystallographic Data Center, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; Fax: 44 (0) 1223–336033.

References

- [1] S. Chakraborty, C.R. Bhattacharjee, P. Mondal, S.K. Prasad, D.S. Rao, *Dalton Trans.* 44 (2015) 7477–7488.
- [2] H.A. Rudbari, M.R. Farsani, S. Lanza, G. Bruno, B. Yadollahi, *C R Chim* 18 (2015) 391–398.
- [3] M. Khorshidifard, H.A. Rudbari, B. Askari, M. Sahihi, M.R. Farsani, F. Jalilian, G. Bruno, *Polyhedron* 95 (2015) 1–13.
- [4] S. Park, V.K. Mathur, R.P. Planap, *Polyhedron* 17 (1998) 325–330.
- [5] T. Nakamura, K. Niwa, M. Fujiwara, T. Matsushita, *Chem. Lett.* 10 (1999) 1067–1068.
- [6] Y.K. Choi, W.S. Kim, K.I. Chung, M.W. Chung, H.P. Nam, *Microchem. J.* 65 (2000) 3–15.
- [7] G. Grivani, V. Tahmasebi, A.D. Khalaji, *Polyhedron* 68 (2014) 144–150.
- [8] N. Chantarasiri, V. Ruangpornvisuti, N. Muangsinsin, H. Detsen, T. Mananunsap, C. Batiya, N. Chaichit, *J. Mol. Struct.* 701 (2004) 93–101.
- [9] R. Ziesse, *Coord. Chem. Rev.* 195 (2001) 216–217.
- [10] G. Grivani, A.D. Khalaji, V. Tahmasebi, K. Gotoh, H. Ishida, *Polyhedron* 31 (2012) 265–271.
- [11] R.S. Ray, B. Ghosh, A. Rana, M. Chatterjee, *Int. J. Canc.* 120 (2007) 13–23.
- [12] J. Benítez, L. Becco, I. Correia, S.M. Leal, H. Guiset, J.C. Pessoa, J. Lorenzo, F. Aviles, P. Escobar, V. Moreno, B. Garat, D. Gambino, *J. Inorg. Biochem.* 105 (2011) 303–312.
- [13] A. Adach, M. Daszkiewicz, M. Tyszkja-Czochara, B. Barszcz, *RSC Adv.* 5 (2015) 85470–85479.
- [14] D.C. Crans, J.J. Smee, E. Gaidamauskas, L. Yang, *Chem. Rev.* 104 (2004) 849–902.
- [15] A. Butler, J.V. Walker, *Chem. Rev.* 93 (1993) 1937–1944.
- [16] C.R. Cornman, E.P. Zovinka, M.H. Meixner, *Inorg. Chem.* 34 (1995) 5099–5100.
- [17] R.R. Eady, *Coord. Chem. Rev.* 237 (2003) 23–30.
- [18] D.C. Crans, J.J. Smee, E. Gaidamauskas, L.Q. Yang, *Chem. Rev.* 104 (2004) 849–902.
- [19] J.H. McNeill, V.G. Yuen, H.R. Hoveyda, C. Orvig, *J. Med. Chem.* 35 (1992) 1489–1491.
- [20] K.H. Thompson, J.H. McNeill, C. Orvig, *Chem. Rev.* 99 (1999) 2561–2571.
- [21] A.J. Tasiopoulos, A.N. Trognan, A. Evangelou, C.P. Raptopoulou, A. Terzis, Y. Deligiannakis, T.A. Kabanos, *Chem. Eur. J.* 5 (1999) 910–921.
- [22] O.J. D'Cruz, Y. Dong, F.M. Uckun, *Biol. Reprod.* 60 (1999) 435–444.
- [23] Y. Dong, R.K. Narla, E. Sudbeck, F.M. Uckun, *J. Inorg. Biochem.* 78 (2000) 321–330.
- [24] M.R. Maurya, A.K. Chandrakar, S. Chand, *J. Mol. Catal. Chem.* 274 (2007) 192–201.
- [25] R. Ando, H. Ono, T. Yagyu, M. Maeda, *Inorg. Chim. Acta.* 357 (2004) 817–823.
- [26] S. Rayati, A. Ghaemi, N. Sadeghzadeh, *Catal. Commun.* 11 (2010) 792–796.
- [27] S. Rayati, M. Koliaei, F. Ashouri, S. Mohebbi, A. Wojtczak, A. Kozakiewicz, *Appl. Catal. Gen.* 346 (2008) 65–71.
- [28] M.R. Maurya, A.K. Chandrakar, S. Chand, *J. Mol. Catal. Chem.* 270 (2007) 225–235.
- [29] M.R. Maurya, S. Sikarwar, P. Manikandan, *Appl. Catal. Gen.* 315 (2006) 74–82.
- [30] M.R. Maurya, A. Kumar, P. Manikandan, S. Chand, *Appl. Catal. Gen.* 277 (2004) 45–53.
- [31] A. Mathavan, A. Ramdass, S. Rajagopal, *Trans. Met. Chem.* 40 (2015) 355–362.
- [32] A. Mathavan, A. Ramdass, M. Ramachandran, S. Rajagopal, *Int. J. Chem. Kinet.* 47 (2015) 315–326.
- [33] K. Mohammadi, M. Rastegari, *Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc.* 97 (2012) 711–716.
- [34] A.G.J. Ligtenbarg, R. Hage, B.L. Feringa, *Coord. Chem. Rev.* 237 (2003) 89–101.
- [35] M.R. Maurya, M. Kumar, S.J.J. Titinchi, H.S. Abbo, S. Chand, *Catal. Lett.* 86 (2003) 97–105.
- [36] T.A. Alsalm, J.S. Hadi, O.N. Ali, H.S. Abbo, S.J.J. Titinchi, *Chem. Cent. J.* 7 (2013) 3–11.
- [37] T.A. Alsalm, J.S. Hadi, E.A. Al-Nasir, H.S. Abbo, S.J.J. Titinchi, *Catal. Lett.* 136 (2010) 228–233.
- [38] H.S. Abbo, S.J.J. Titinchi, *Top. Catal.* 53 (2010) 1401–1410.
- [39] K.A. Jørgensen, *Transition-metal-catalyzed epoxidations*, *Chem. Rev.* 89 (1989) 431–458.
- [40] G. Grivani, G. Bruno, H.A. Rudbari, A.D. Khalaji, P. Pourteimouri, *Inorg. Chem. Commun.* 18 (2012) 15–20.
- [41] M.R. Maurya, S. Sikarwar, M. Kumar, *Catal. Commun.* 8 (2007) 2017–2024.
- [42] M.R. Maurya, A. Kumar, M. Ebel, D. Rehder, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 5924–5937.
- [43] V.M. Dembitsky, *Tetrahedron* 59 (2003) 4701–4720.
- [44] M86-E01078 APEX2 User Manual, Bruker AXS Inc., Madison, USA, 2006.
- [45] G.M. Sheldrick, *SHELXS-97 program for crystal structure determination*, *Acta Crystallogr. A* 46 (1990) 467–473.
- [46] G. Sheldrick, *SHELXL-97*, Universität Göttingen, Göttingen, Germany, 1999.
- [47] M. Dolaz, V. McKee, A. Gölcü, M. Tümer, *Spectrochim. Acta, Part A* 71 (2009) 1648–1654.
- [48] M. Asadi, Z. Asadi, N. Savaripoor, M. Dusek, V. Eigner, M.R. Shorkaei, M. Sedaghat, *Spectrochim. Acta A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 136 (2015) 625–634.
- [49] S. Dekar, S. Bendia, K. Ouari, *IUCrData* 2 (2017) x170077.
- [50] W.J. Geary, *Coord. Chem. Rev.* 7 (1971) 81–122.
- [51] B.T. Thaker, R.S. Barvalia, *Spectrochim. Acta, Part A* 84 (2011) 51–61.
- [52] M. Khorshidifard, H.A. Rudbari, B. Askari, M. Sahihi, M.R. Farsani, F. Jalilian, G. Bruno, *Polyhedron* 95 (2015) 1–13.
- [53] G. Grivani, S.H. Baghan, M. Vakili, A.D. Khalaji, V. Tahmasebi, V. Eigner, M. Du sek, *J. Mol. Struct.* 1082 (2015) 91–96.
- [54] M. Asadi, Z. Asadi, N. Savaripoor, M. Dusek, V. Eigner, M.R. Shorkaei, M. Sedaghat, *Spectrochim. Acta, Part A* 136 (2015) 625–634.
- [55] G. Grivani, A. Ghavami, V. Eigner, M. Dusek, A.D. Khalaji, *Chin. Chem. Lett.* 26 (2015) 779–784.
- [56] K. Ouari, S. Bendia, J. Weiss, C. Bailly, *Spectrochim. Acta A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 135 (2015) 624–631.
- [57] A.N. Kursunlu, E. Guler, F. Sevgi, B. Ozkalp, *J. Mol. Struct.* 1048 (2013) 476–481.
- [58] M. Azam, Z. Hussain, I. Warad, S.I. Al-Resayes, M.S. Khan, M. Shakir, A. Trzesowska-Kruszynska, R. Kruszynski, *Dalton Trans.* 41 (2012) 10854–10864.
- [59] R.F.M. Elshaarawy, I.M. Eldeen, E.M. Hassan, *J. Mol. Struct.* 1128 (2017) 162–173.
- [60] Y.L. Zhang, W.J. Ruan, X.J. Zhao, H.G. Wang, Z.A. Zhu, *Polyhedron* 22 (2003) 1535–1545.
- [61] R.B. Xiu, F.L. Mintz, X.Z. You, R.X. Wang, Q. Yue, Q.J. Meng, Y.J. Lu, D.V. Derveer, *Polyhedron* 15 (1996) 4585–4591.
- [62] I.V. Korendovych, E.V. Rybak-Akimova, *Acta Crystallogr. C* 60 (2004) 82–84.
- [63] A. Ourari, K. Ouari, W. Moumeni, L. Sibous, *Transit. Met. Chem.* 31 (2006) 169–175.
- [64] M. Khorshidifard, H.A. Rudbari, Z. Kazemi-Delikani, V. Mirkhani, R. Azadbakht, *J. Mol. Struct.* 1081 (2015) 494–505.
- [65] N. Matsuoka, H. Kawamura, N. Yoshioka, *Chem. Phys. Lett.* 488 (2010) 32–37.
- [66] G. Grivani, A.D. Khalaji, V. Tahmasebi, K. Gotoh, H. Ishida, *Polyhedron* 31 (2012) 265–271.
- [67] P. Plitt, H. Pritzkow, R. Kramer, *Dalton Trans.* (2004) 2314–2320.
- [68] X. Wang, X.M. Zhang, H.X. Liu, *Trans. Met. Chem.* 19 (1994) 611–613.
- [69] P. Plitt, H. Pritzkow, R. Kramer, *Dalton Trans.* (2004) 2314–2320.
- [70] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785–789.
- [71] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648–5652.
- [72] K.J. de Almeida, A. Cesar, *Organometallics* 25 (2006) 3407–3416.
- [73] R.O. Freire, G.B. Rocha, A.M. Simas, *J. Mol. Model.* 12 (2006) 373–389.
- [74] V. Andruschenko, D. Padula, E. Zhivotova, S. Yamamoto, P. Bour, *Chirality* 26 (2014) 655–662.
- [75] C. Sun, P. Zhao, M. Wei, Z. Chang, W. Li, Z. Anorg. Chem. 642 (2016) 372–376.
- [76] T.C. Mikulas, M. Chen, Z. Fang, K.A. Peterson, L. Andrews, D.A. Dixon, *J. Phys. Chem.* 120 (2016) 793–804.
- [77] E. van Lenthe, A. Ehlers, E.J. Baerends, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 8943–8953.
- [78] D. Hannachi, N. Ouddai, H. Chermette, *Dalton Trans.* 39 (2010) 3673–3680.
- [79] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 88 (1988) 2547–2553.
- [80] D. Schlüß, K. Klahr, C. Mück-Lichtenfeld, L. Visscher, J. Neugebauer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 14323–14341.
- [81] E.J. Baerends, D.E. Ellis, P. Ros, *Chem. Phys.* 2 (1973) 41–51.
- [82] C.F. Guerra, J.G. Snijders, G. te Velde, E.J. Baerends, *Theor. Chem. Acc* 99 (1998) 391–403.
- [83] E.J. Baerends, T. Ziegler, A.J. Atkins, J. Autschbach, D. Bashford, A. Bérces, F.M. Bickelhaupt, C. Bo, P.M. Boerrigter, L. Cavallo, D.P. Chong, D.V. Chulhai, L. Deng, R.M. Dickson, J.M. Dieterich, D.E. Ellis, M. van Faassen, L. Fan, T.H. Fischer, C. Fonseca Guerra, M. Franchini, A. Ghysels, A. Giammona, S.J.A. van Gisbergen, A.W. Götz, J.A. Groeneveld, O.V. Gritsenko, M. Grüning, S. Gusarov, F.E. Harris, P. van den Hoek, C.R. Jacob, H. Jacobsen, L. Jensen, J.W. Kaminski, G. van Kessel, F. Kootstra, A. Kovalenko, M.V. Krykunov, E. van Lenthe, D.A. McCormack, A. Michalak, M. Mitoraj, S.M. Morton, J. Neugebauer, V.P. Nicu, L. Noodleman, V.P. Osinga, S. Patchkovskii, M. Pavanello, C.A. Peebles, P.H.T. Philipsen, D. Post, C.C. Pye, W. Ravenek, J.I. Rodríguez, P.

- Ros, R. Rüger, P.R.T. Schipper, H. van Schoot, G. Schreckenbach, J.S. Seldenthuis, M. Seth, J.G. Snijders, M. Solà, M. Swart, D. Swerhone, G. te Velde, P. Vernooijs, L. Versluis, L. Visscher, O. Visser, F. Wang, T.A. Wesolowski, E.M. van Wezenbeek, G. Wiesenekker, S.K. Wolff, T.K. Woo, A.L. Yakovlev, ADF2014.01, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands. <<http://www.scm.com>>.
- [84] T. Koopmans, *Physica* 1 (1934) 104–113.
- [85] P. Perez, A. Aizman, R. Contreras, *J. Phys. Chem.* 106 (2002) 3964–3966.
- [86] P.K. Chattaraj, B. Maiti, *Int. J. Mol. Sci.* 3 (2002) 338–359.
- [87] K.R.S. Chandrakumar, S. Pal, *Int. J. Mol. Sci.* 3 (2002) 324–337.
- [88] R.G. Parr, L.V. Szentpaly, S. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 1922–1924.
- [89] L.R. Domingo, M.J. Aurell, P. Pérez, R. Contreras, *Tetrahedron* 58 (2002) 4417–4423.
- [90] A. Anthonysamy, S. Balasubramanian, *Inorg. Chem. Commun.* 8 (2005) 908–911.
- [91] A.H. Kianfar, M. Paliz, M. Roushani, M. Shamsipur, *Spectrochim. Acta* 82 (2011) 44–48.
- [92] A. Anthonysamy, S. Balasubramanian, *Inorg. Chem. Commun.* 8 (2005) 908–911.
- [93] A.H. Kianfar, V. Sobhani, M. Dostani, M. Shamsipur, M. Roushani, *Inorg. Chim. Acta.* 365 (2011) 108–112.
- [94] D.F. Back, G.M. de Oliveira, L.A. Fontana, A. Neves, B.A. Iglesias, T.P. Camargo, P.T. Campos, J.P. Vargas, *Inorg. Chim. Acta.* 428 (2015) 163–169.
- [95] V.B. Arion, V.C. Kravtsov, R. Goddard, E. Bill, J.I. Gradinaru, N.V. Gerbeleu, V. Levitschi, H. Vezin, Y.A. Simonov, J. Lipkowski, V.K. Bel'skii, *Inorg. Chim. Acta.* 317 (2001) 33–44.
- [96] M. Sarigul, P. Deveci, M. Kose, U. Arslan, H.T. Dagi, M. Kurtoglu, *J. Mol. Struct.* 1096 (2015) 64–73.
- [97] M. Merzougui, K. Ouari, J. Weiss, *J. Mol. Struct.* 1120 (2016) 239–244.
- [98] J. Losada, I. del Peso, L. Beyer, *Inorg. Chim. Acta.* 321 (2001) 107–115.
- [99] S. Gutierrez-Granados, F. Bedioui, J. Devynck, *Electrochim. Acta* 38 (1993) 1747–1751.
- [100] M.R. Maurya, A.K. Chandrakar, S. Chand, *J. Mol. Catal. Chem.* 270 (2007) 225–235.
- [101] R. Noyori, M. Aokib, K. Sato, *Chem. Commun.* (2003) 1977–1986.
- [102] G. Grivani, G. Bruno, H.A. Rudbari, A.D. Khalaji, P. Pourteimouri, *Inorg. Chem. Commun.* 18 (2012) 15–20.

RESUMÉ

Résumé

Des complexes de métaux de transition bases de Schiff tétradentates ont été synthétisés et caractérisés par différentes méthodes spectrales telles que l'IR, l'UV-Vis, ^1H and ^{13}C NMR, Dept 135, Cosy, SM, ATG/DTG et l'analyse élémentaire. La structure moléculaire des monocristaux obtenus pour certains composés a été également déterminée par la technique de diffraction **DRX** sur monocristal. Les propriétés électrochimiques des complexes métalliques ont été menées par voltamétrie cyclique dans le **DMF** sur une électrode de carbone vitreux (**CV**) sous atmosphère d'azote. Le coefficient de diffusion des complexes est également déterminé, sur électrode à disque tournant **EDT**, en utilisant la relation de Levich $I_{\text{lim}} = f(\omega^{1/2})$. Des calculs théoriques utilisant la méthode de la théorie fonctionnelle de la densité (**DFT**) ont été effectués afin de comparer les résultats obtenus aux données expérimentales. Les complexes d'oxovanadium sont exploités dans la réaction de catalyse d'oxydation du cyclohexène en présence du peroxyde d'hydrogène.

Mots clés : Bases de Schiff, Complexes, spectroscopie, monocristal, Cristallographie, Voltamétrie cyclique, DFT, catalyse, oxydation, cyclohexène.

Abstract

Transition metal complexes of tetradentate Schiff base ligands were synthesized and characterized by different spectral methods such as IR, UV-Vis, ^1H and ^{13}C NMR, Dept 135, Cosy, SM, ATG/DTG and microanalysis. The molecular structures of crystals obtained for some compounds were also determined by single crystal X-ray diffraction technique. Electrochemical properties of the complex were investigated, in **DMF**, by cyclic voltammetry (**CV**) using glassy carbon as working electrode under nitrogen. The diffusion coefficients of the complexes were investigated on GC rotating disk electrode (**RDE**) voltammetry using the Levich plot, $I_{\text{lim}} = f(\omega^{1/2})$. Theoretical calculations using the density functional theory (**DFT**) method were performed to compare the results obtained with the experimental data. The complexes are exploited in the catalytic oxidation of cyclohexene in the presence of hydrogen peroxide.

Key words: Schiff bases, complexes, Spectroscopy, Single crystal, X-ray diffraction, Cyclic voltammetry, DFT, Catalytic oxydation, Cyclohexene.

ملخص

معقدات المعادن الانتقالية ذات قواعد شيف تم تحضيرها و وصفها بمختلف طرق التحليل الطيفية مثل الأشعة تحت الحمراء, الأشعة فوق البنفسجية, الرنين المغناطيسي النووي للبروتون 1 و الكربون 13 و كذلك التحاليل الاولى. و تم تحديد الهياكل الجزيئية للبلورات التي تم الحصول عليها لبعض المركبات بتقنية الأشعة السينية. وقد تمت دراسة الخصائص الكهروكيميائية للمركبات المتحصل عليها بواسطة الفولتامترية الحلقية ضمن محلول ثنائي ميثيل فورماميد باستخدام قطب كهربائي من الكربون الزجاجي في وجود غاز النيتروجين. و ايضا تم قياس معامل انتشار المعقدات باستخدام تقنية الفولتامترية الخطية على القطب ذو القرص الدوار بواسطة معادلة ليفتش. اجريت حسابات نظرية باستخدام طريقة الكثافة الوظيفية (DFT) لمقارنة النتائج المتحصل عليها مع البيانات التجريبية و اخيرا , تم تطبيق المركبات المحتوية على معدن الفاناديوم كمحفزات لتفاعل اكسدة الهكسن بوجود الماء الاكسيجيني كعنصر مؤكسد.

كلمات مفتاحية : قواعد شيف , المعقدات , البلورات , الأشعة السينية , الفولتامترية الحلقية , اكسدة الهكسن , DFT , محفز.