

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



UNIVERSITÉ SETIF 1 - FERHAT ABBAS
FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

THÈSE

Présentée au Département de Génie des Procédés

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

Domaine : Sciences et Technologie

Filière: Génie des Procédés

Option: Génie Électrochimique

Par

Djihed BOUCHERABINE

THÈME

**Application des complexes de métaux de transition
dans la catalyse homogène**

Soutenue le 01 /02/ 2024 devant le jury:

GUELLAL Messaoud	Professeur	Univ. F. Abbas Sétif 1	Président
OUARI Kamel	Professeur	Univ. F. Abbas Sétif 1	Directeur de thèse
DEKAR Souad	MCA	Univ. F. Abbas Sétif 1	Examinatrice
BENDIA Sabrina	MCA	Univ. F ^{res} Mentouri Constantine1	Examinatrice
HANNACHI Douniazed	Professeure	Univ. F. Abbas Sétif 1	Invitée
MERZOUGUI Moufida	MCB	Univ. M.B. Ibrahimi-BBA	Invitée

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. Ces années passées au laboratoire **LEIMCR** ont été très enrichissantes.

La présente thèse est dirigée par **M. Kamel OUARI**, Professeur à **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 pendant mon séjour au laboratoire.

J'adresse mes sincères remerciements à **M. Messaoud GUELLAL**, Professeur à **UFAS-1**, d'avoir accepté de juger ce travail et de présider le jury.

Je remercie également **les Docteurs Souad DEKAR, de UFAS-1 et Sabrina BENDIA** de l'Université **frère Mentouri Constantine-1**, qui m'ont fait l'honneur de juger ce travail.

Au **Professeure Douniazed HANNACHI**, de l'**UFAS-1**, je tiens à vous exprimer mes remerciements les plus sincères pour l'aide que vous m'avez apportée dans les calculs théoriques. Merci d'accepter de participer au jury de thèse.

Je remercie le Docteur **Moufida MERZOUGUI** pour sa contribution, lecture et correction et amélioration de ce travail. Veuillez trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance et de mon profond respect.

Je témoigne toute ma gratitude à tous mes enseignants qui m'ont formés durant tous mon parcours universitaire.

MERCI à toutes les personnes qui m'ont accompagné durant ce voyage d'apprentissage et de découverte. Beaucoup m'ont aidé, chacun à sa manière. Tous ont contribué à faire de cette thèse une expérience exceptionnelle.

Merci

Djihed...

Dedication

To mymother

I *o the strongest woman I've ever seen, my guardian angel, the one who raised me, and wished nothing but see me reach this point of success, this work is the result of your sacrifices and devotion to make me who I am today, to build my success and strength,*

To my precious father

I *he reasons why I fight and breathe every day, the man I live with and for: You're an exceptional and one of a kind over all fathers I have ever seen. This humble work is a witness of your sacrifices and the result of your support, love and patience through every single page, I owe you all the success I had and will ever have in my life,*

To Soumeya and Samia

I *he greatest sisters:
I believe a million thanks won't be enough for your love, help and support.*

To Malek, Sihem and the lovely Nihad

D *espite the distance, you were the closest to my heart. In simple words, I thank you for the wise words and the great support you have always given me.*

Thank you for believing in me, and pushing me to do my best until the very last minute,

pecial thanks to all my friends for always being there anytime, I needed them the most.

S *Without forgetting all great people who once gave me advice or an inspiring idea.*

Success means nothing when you have no one to share with.

Djihed

Table des Matières

TABLE DES MATIERES

Introduction Générale	1
I. État de l'art sur les Complexes Base de Schiff Non Symétriques	
I.1. Application des complexes base de Schiff en catalyse d'oxydation	6
I.1.1. Introduction	6
I.1.2. Structures et propriétés des CBS non symétriques	7
I.1.3. Applications des complexes BS dans la réaction d'oxydation	8
I.1.3.1. Les catalyseurs à base de vanadium	8
I.1.3.2. Les catalyseurs à base de cuivre	16
I.2. Les Halopéroxydases à Vanadate V-HPO	22
I.2.1. Introduction	22
I.2.2. Les halopéroxydases de vanadium (V-HPOs)	23
I.2.2.1. Cycle catalytique des V-HPO	24
I.2.3. La bromation du rouge de phénol	25
I.2.3.1. Bromation de rouge de phénol par les complexes base de Schiff	26
a- Bromation catalysé par des complexes d'oxovanadium	26
b- Bromation catalysé par des complexes de cuivre	31
I.3. Conclusion	35
Références	35
II. Identification Structurale des Ligands et des Complexes Non Symétriques	
II.1. Réactifs et solvants	39
II.2. Techniques et appareillages utilisés	39
II.2.1. Chromatographie sur couche mince	40
II.2.2. Température de fusion	40
II.2.3. Analyse conductimétrique	40
II.2.4. Spectroscopie infrarouge	40
II.2.5. Spectroscopie d'absorption UV-Vis	41
II.2.6. Résonance magnétique nucléaire	41
II.2.7. Spectrométrie de masse	41
II.2.8. Diffraction des rayons x	42
II.3. Synthèse et caractérisation des ligands base de Schiff	42
II.3.1. Mode opératoire	43

II.4. Synthèse des complexes de métaux de transition bases de Schiff	44
II.5. Caractérisations spectrales et identification des structures	45
II.5.1. Conductivité molaire	46
II.5.2. Spectroscopie infrarouge	46
II.5.3. Analyse par absorption UV-Vis	49
II.5.4. Spectrométrie de masse SM	50
II.5.5. Analyse par RMN- ¹ H	53
II.5.6. Etude structurale de complexe de cuivre CuL ^T	55
II.5.6.1. Description de la structure	56
II.5.6.2. Liaisons et angles	57
II.5.6.3. La maille	59
II.5.6.4. Le réseau	60
II.6. Conclusion	61
References	61

III. Comportement Electrochimique des Complexes Base De Schiff

III.1. Introduction	64
III.2. Instrumentation et conditions expérimentales	65
III.2.1. Dispositifs expérimentaux	65
III.2.2. Conditions opératoires générales	65
III.3. Comportement électrochimique des ligands	66
III.4. Comportement électrochimique des complexes bases de Schiff	67
III.4.1. Complexes Oxovanadium base de Schiff VOL ^R .	68
III.4.1.1. Etude cinétique des deux complexes d'oxovanadium VOL ^R	70
a- Effet de la vitesse de balayage sur les intensités de courant	70
b- Effet de la vitesse de balayage sur les potentiels des pics	71
c- Voltampérométrie hydrodynamique	72
d- Effet de la vitesse de rotation sur le courant limite	74
III.4.2. Etude cinétique des deux complexes de cuivre CuL ^R	77
III.4.2.1. Etude cinétique des deux complexes de cuivre CuL ^{Bz} et CuL ^T	78
a- Effet de la vitesse de balayage sur les intensités de courant	78
b- Effet de la vitesse de balayage sur les potentiels des pics	80
III.5. Conclusion	80
Références	81

IV. Étude Structurale par Calcul Théorique

IV.1. Introduction	83
IV.2. Choix des méthodes de calculs	83
IV.3. Optimisation de la géométrie des ligands et des complexes par DFT	86
IV.4. Indices de réactivité	88
IV.5. Spectres d'absorption UV-Vis	89
IV.6. Propriétés optiques non linéaires	94
IV.7. Conclusion	98
Références	99

V. Évaluation des Performances Catalytiques des Complexes Base de Schiff

V.1. Evaluation des performances catalytiques pour l'oxydation du cyclohexène.	102
V.1.1. Introduction	102
V.1.2. Analyse par chromatographie en phase gaz (CPG)	103
V.1.3. Essais préliminaires	104
V.1.4. Oxydation en absence de catalyseur	105
V.1.5. Oxydation du cyclohexène en présence du catalyseur VOL ^{Bz}	105
V.1.6. Effet de la structure du catalyseur	107
V.1.7. Activité catalytique et potentiel redox des catalyseurs	109
V.1.8. Mécanisme catalytique proposé	110
V.1.9. Conclusion	111
V.2. Bromation oxydative du rouge de phénol	112
V.2.1. Introduction	112
V.2.2. Choix des conditions expérimentales	114
V.2.3. Etude préliminaire	115
V.2.4. Bromation oxydative du rouge de phénol en présence du catalyseur	115
V.2.4.1. Bromoperoxydase en présence du catalyseur VOL ^R	116
a- Étude cinétique de la réaction de bromation oxydative par VOL ^T	117
V.2.4.2. Bromoperoxydase en présence du catalyseur CuL ^R	122
V.2.5. Mécanisme catalytique proposé	127
V.3. Conclusion	128
Références	129
Conclusion Générale et Perspectives	132

LISTE DES FIGURES.

I. Etat de L'art sur les Complexes Base de Schiff Non Symétriques

- Figure I.1.** Complexe non symétriques, **A**: Structure contenant un carbone asymétrique, **B**: Par géométrie structurale.
- Figure I.2.** Représentation ORTEP de la structure des catalyseurs du complexe d'oxovanadium **VOL₂ (1), (2)**, préparé par **Grivani**.
- Figure I.3.** Représentation **ORTEP** de la structure du complexe d'oxovanadium **VOL** préparé par Sedighipoor
- Figure I.4.** Voltampérogramme cyclique dans **DMF/TBAP** du complexe d'oxovanadium préparé par Sedighipoor
- Figure I.5.** Structure des complexes **C1** et **C2**.
- Figure I.6.** Voltampérogrammes de **VOL (10⁻³M)** dans **DMF/10⁻¹M LiClO₄**, (N₂) à différentes vitesses de balayage. L'encart montre la variation des I_{pa} par rapport à v^{1/2}
- Figure I.7.** Effet du solvant sur la réaction d'oxydation du cyclohexène.
- Figure I.8.** Structures des complexes de cuivre préparés par **Abbasi**.
- Figure I.9.** Voltammogramme cyclique de solutions de 10⁻³M de **CuL⁴** dans **DMSO/ 0.1M TOAB** à 100 mV s⁻¹
- Figure I.10.** Résultats de l'optimisation : **(a)** Nature du solvant, **(b)** Quantité du solvant, **(c)** Rapport oxydant/substrat et **(d)** Concentration de catalyseur
- Figure I.11.** Voltammogramme cyclique de **ligand 1 (Vert)**, **Cu(L) (Rouge)** et de **[Cu(HL)]ClO₄ (Noir)**, dans un mélange de solvants dichlorométhane/acétonitrile à **0.1 Vs⁻¹**.
- Figure I.12.** Exemples de produit naturels halogénés.
- Figure I.13.** Représentation des complexes d'oxovanadium préparés par **Wang**.
- Figure I.14.** Bromation oxydative du rouge de phénol catalysée par le complexe **VOL¹**. Un changement de spectre à 10 min d'intervalles
- Figure I.15.** Réaction et conditions de synthèse du complexe d'oxovanadium.
- Figure I.16.** Bromation oxydative du rouge de phénol, catalysée par le complexe d'oxovanadium, en fonction de H₂O₂ à 10 min d'intervalle.
- Figure I.17.** Représentation ORTEP de la structure du complexe dinucléaire **(VO)₂L**.
- Figure I.18.** Spectres UV/Vis de la bromation oxydative du rouge de phénol catalysée par le complexe **10⁻⁴ mmol L⁻¹de (VO)₂L** dans **DMF/H₂O (1/4, v/v)** à **5 mn** d'intervalle pendant 2 heures.
- Figure I.19.** **(a)** Abs = f(t) pour différentes concentrations du catalyseur de vanadium.
[(VO)₂L] = 2.0x10⁻⁵, 4.0x10⁻⁵, 6.0x10⁻⁵, 8.0x10⁻⁵ et 1.0x10⁻⁴ mol L⁻¹

pH = 5.8, [KBr] = 0.40 mol L⁻¹, [H₂O₂] = 1.0 mol L⁻¹, [RPh] = 0.10 mmol L⁻¹,
(b) -log(dC/dt) = f(-log[V]) prise par rapport à la concentrations vanadium.

- Figure I.20.** Effet des solvants aqua-organiques DMF/H₂O et DMSO/H₂O sur la bromation oxydative avec des temps de réactions 45 mn, au début et après 5h de réaction.
- Figure I.21.** Structure des complexes de cuivre préparé par **Feng**
- Figure I.22.** Tracé de la droite (dc/dt) = -logc pour le complexe **2** dans **DMF/H₂O** à **30 °C**.
- Figure I.23.** Représentation des structures de complexes de cuivre **CuL¹** et **CuL²**
- Figure I.24.** Spectre UV-Vis de la conversion de rouge de phénol sous les catalyseurs **CuL¹** et **CuL²**

II. Identification Structurale des Ligands et des Complexes Non Symétriques

- Figure II.1.** Spectres **IR** dans **KBr** du ligand **H₂L^{Bz}** (**A**) et des complexes de **VOL^{Bz}** (**B**) et de **CuL^{Bz}** (**C**) correspondants.
- Figure II.2.** Spectres **IR** dans **KBr** du ligand **H₂L^T** (**A**) et des complexes de **VOL^T** (**B**) et de **CuL^T** (**C**) correspondants.
- Figure II.3.** Spectres **UV-Vis** de **H₂L^{Bz}** et des complexes **ML^{Bz}** dans le **DMF**.
- Figure II.4.** Spectres **UV-Vis** de **H₂L^T** et des complexes **ML^T** dans le **DMF**
- Figure II.5.** Spectre de masse **MALDI-TOF** du complexe **CuL^{Bz}**.
- Figure II.6.** Spectre de masse **MALDI-TOF** du complexe **CuL^T**.
- Figure II.7.** Spectre de masse **MALDI-TOF** du complexe **VOL^{Bz}**.
- Figure II.8.** Spectre de masse **MALDI-TOF** du complexe **VOL^T**.
- Figure II.9.** Spectre **RMN¹H** dans le **DMSO-d₆** (500 MHz) de **H₂L^{Bz}**.
- Figure II.10.** Spectre **RMN¹H** dans le **DMSO-d₆** (500 MHz) de **H₂L^T**.
- Figure II.11.** Représentation **ORTEP** de la structure monocristalline du complexe **CuL^T.DMSO**
- Figure II.12.** Représentation de la molécule **CuL^T.DMSO**, (**a**) vue plane, (**b**) vue en diagonale.
- Figure II.13.** Éléments de symétrie dans la maille du complexe **CuL^T**.
- Figure II.14** Représentation du réseau cristallin du complexe **CuL^T**

III. Comportement Electrochimique des Complexes Base de Schiff

- Figure III.1.** Allure générale d'un voltampérogramme cyclique typique pour un système redox réversible
- Figure III.2.** Voltamogramme des solutions préparées à partir de **H₂L^{Bz}** et **H₂L^T** (**10⁻³M**) en milieu **DMF+LiClO₄** (**10⁻¹M**), sous **N₂** à une vitesse de balayage **100 mV/s**
- Figure III.3.** Voltamogramme de **VOL^{Bz}** et **VOL^T** (**10⁻³M**) dans le **DMF/LiClO₄** (**10⁻¹M**) sous atmosphère d'azote à une vitesse de balayage **100 mV/s**.
- Figure III.4.** Voltamogramme de **VO(IV)L^{Bz}** et **VO(IV)L^T** (**10⁻³M**) dans le **DMF/LiClO₄** (**10⁻¹M**) sous **N₂** pour un potentiel allant de **200 à 900 mV** et **V=100 mV/s**.

- Figure III.5.** Voltamogramme de VOL^{Bz} et VOL^{T} (10^{-3}M) dans le DMF/LiClO_4 (10^{-1}M) sous atmosphère d'azote à différentes vitesses de balayage (**25 à 200 mV/s**).
- Figure III.6.** Evolution des courants cathodiques I_{pc} des complexes VOL^{Bz} et VOL^{T} en fonction des vitesses de balayage $v^{1/2}$.
- Figure III.7.** Evolution des potentiels $E_{1/2}$, E_{pc} et ΔE_{p} , du complexe VOL^{Bz} en fonction des vitesses de balayages.
- Figure III.8.** Evolution des potentiels $E_{1/2}$, E_{pc} et ΔE_{p} , du complexe VOL^{T} en fonction des vitesses de balayages.
- Figure III.9.** Image d'une électrode indicatrice à disque tournant
- Figure III.10.** Schéma de principe et de fonctionnement d'une électrode à disque tournant.
- Figure III.11.** Evolution des courants I_{lim} pour les complexes VOL^{Bz} et VOL^{T} en fonction de potentiel à différentes vitesses de rotation ω de **200 à 2000 tours/mn**.
- Figure III.12.** Variation des courants limites en fonction de la vitesse de rotation pour les complexes VOL^{Bz} et VOL^{T} .
- Figure III.13.** Voltamogramme de CuL^{Bz} et CuL^{T} (10^{-3}M) dans le DMF/LiClO_4 (10^{-1}M) sous atmosphère d'azote à une vitesse de balayage **100 mV/s**.
- Figure III.14.** Voltamogramme de CuL^{Bz} et CuL^{T} (10^{-3}M) dans le DMF/ LiClO_4 (10^{-1}M) sous atmosphère d'azote à différentes vitesses de balayage : **25, 50, 75 et 100 mV/s**
- Figure III.15.** Evolution des courants cathodiques I_{pc} des complexes CuL^{Bz} et CuL^{T} en fonction des vitesses de balayage $V^{1/2}$.
- Figure III.16.** Evolution des potentiels $E_{1/2}$, E_{pc} et ΔE_{p} , du complexe CuL^{T} en fonction des vitesses de balayages.
- Figure III.17.** Evolution des potentiels $E_{1/2}$, E_{pc} et ΔE_{p} , du complexe CuL^{Bz} en fonction des vitesses de balayages.

IV. Etude Structurale par Calcul Théorique

- Figure IV.1.** Géométrie optimisée des composés étudiés.
- Figure IV.2.** Superposition atome par atome de la géométrie cristallographique (en rouge) sur la structure optimisée (en bleu) pour le complexe CuL^{T} .
- Figures IV.3.** Spectres d'absorption **UV-Visible** calculés des composés étudiés.
- Figures IV.4.** Les Orbitales moléculaires des transitions électroniques pour le complexe CuL^{Bz} .
- Figures IV.5.** Les orbitales moléculaires les plus importantes impliquant des transitions électroniques
- Figures IV.6.** Cartes de différence de densité électronique des ligands et des complexes de l'état fondamental à l'état excité crucial $\text{S0} \rightarrow \text{Sn}$ (**S1 et S10**) tracées avec des valeurs iso de **0,001048 ua**.

V. Évaluation des Performances Catalytiques des Complexes Base Schiff

- Figure V.1.** Structures globale des complexes-catalyseurs.
- Figure V.2.** Oxydation du cyclohexène par H_2O_2 en présence du VOL^{Bz} pendant **6h**.
- Figure V.3.** Taux de conversion et sélectivités des produits d'oxydation catalytique du cyclohexène par les complexes bases de Schiff à pont benzènes.
- Figure V.4.** Taux de conversion et sélectivités des produits d'oxydation catalytique du cyclohexène par les complexes bases de Schiff à pont toluènes.
- Figure V.5.** Spectres électronique du rouge de phénol et du bleu de bromophénol dans $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$.
- Figure V.6.** Bromation oxydative du rouge de phénol (10^{-4} mol/L) catalysée par VOL^{T} (10^{-3} mol/L).
- Figure V.7.** Effet de la concentration du catalyseur sur la conversion du rouge de phénol.
- Figure V.8.** Dépendance de l'absorbance mesurée en fonction du temps pour différentes concentrations du catalyseur VOL^{T} .
- Figure V.9.** Dépendance $-\log(\text{dc}/\text{dt})$ en fonction de $(-\log(\text{c}))$ pour différentes concentrations du catalyseur VOL^{T} dans les mêmes conditions précédentes.
- Figure V.10** (a). Dépendance de l'absorbance mesurée en fonction du temps pour différentes concentrations du catalyseur VOL^{Bz}
(b). Dépendance $-\log(\text{dc}/\text{dt})$ en fonction de $(-\log(\text{c}))$ pour différentes concentrations du catalyseur VOL^{Bz} dans les mêmes conditions précédentes.
- Figure V.11.** Spectres UV-Vis de la bromation oxydative du rouge de phénol catalysée par les complexes CuL^{R} . Enregistrement à toutes les 5 mn pendant 20 mn.
- Figure V.12** (a) Abs=f(t) pour différentes concentrations de CuL^{Bz}
(b) $-\log(\text{dc}/\text{dt}) = -\log\text{c}$ pour différentes concentrations de CuL^{Bz}
- Figure V.13** (a) Abs=f(t) pour différentes concentrations de CuL^{T}
(b) $-\log(\text{dc}/\text{dt}) = -\log\text{c}$ pour différentes concentrations de CuL^{T}

LISTE DES SCHEMAS

I. Etat de L'art sur les Complexes Base De Schiff Non Symétriques

- Schéma I.1. La structure du ligand de base de Schiff et de son complexe d'oxovanadium
- Schéma I.2. Oxydation catalytique du styrène par le complexe **C1**
- Schéma I.3. Schéma réactionnel et structures proposées pour les composés synthétisés
- Schéma I.4. Oxydation du cyclohexène par **H₂O₂** catalysée par complexe d'oxovanadium
- Schéma I.5. Oxydation du cyclooctène par **TBHP** en présence des catalyseurs **CuLⁿ**.
- Schéma I.6. Procédure de synthèse des ligands et des complexes de cuivre
- Schéma I.7. Oxydation des sulfures d'alkyle phényl par **H₂O₂** en présence **Cu(L)**
- Schéma I.8. Oxydation de l'alcool benzylique par **H₂O₂** en présence **Cu(L)**
- Schéma I.9. Cycle catalytique du **V-HPO** simplifié, proposé par **Zampella et coll.**
- Schéma I.10. Processus réactif de la réaction de bromation oxydative du rouge de phénol.
- Schéma I.11. Le mécanisme réactionnel de la bromation catalytique avec les complexes **1** et **2**.

II. Identification Structurale Des Ligands et des Complexes Non Symétriques

- Schéma II.1. Voie de synthèse des ligands de base de Schiff **H₂L^R**.
- Schéma II.2. Voie de synthèse des complexes de cuivre et d'oxovanadium.

IV. Etude Structurale par Calcul Théorique

- Schéma IV.1. Géométrie optimisée du ligand (**R= H ou CH₃**)

V. Évaluation des Performances Catalytiques des Complexes Base Schiff.

- Schéma V.1. Produits d'oxydation du cyclohexène par l'oxygène moléculaire **H₂O₂**
- Schéma V.2. Cycle catalytique proposé du mécanisme d'oxydation de cyclohexène par les catalyseurs d'oxovanadium
- Schéma V.3. Processus réactif de la réaction de bromation oxydative du rouge de phénol catalysée par des complexes métalliques.
- Schéma V.4. Cycle catalytique proposé du mécanisme de bromation oxydative du rouge de phénol par les catalyseurs de cuivre.

LISTE DES TABLEAUX

I. Etat de L'art sur les Complexes Base De Schiff Non Symétriques

- Tableau I.1.** Oxydation des oléfines par **TBHP** catalysé par les complexes d'oxovanadium **VOL**¹ et **VOL**².
- Tableau I.2.** Rendement de l'époxydation des alcènes en présence de **TBHP** / **VOL** dans **CHCl**₃.
- Tableau I.3.** Oxydation du styrène et de ses dérivés catalysée par le complexe **C1**.
- Tableau I.4.** Résultats d'oxydation du cyclooctène avec les catalyseurs **CuL**ⁿ en présence de **TBHP** comme oxydant.
- Tableau I.5.** Oxydation des sulfures catalysée par **Cu(L)** dans **H₂O₂** en 6 h de réactions.
- Tableau I.6.** Oxydation de l'alcool par **5** equiv. **H₂O₂** catalysée par **Cu(L)**, temps de réaction **2 h**.
- Tableau I.7.** Données cinétiques pour les complexes dans **DMF-H₂O** à **30 °C**.
- Tableau I.8.** Données cinétiques pour les complexes de cuivre dans **DMF-H₂O** à **30 °C**.

II. Identification Structurale Des Ligands et des Complexes Non Symétriques

- Tableau II.1.** Caractéristiques physico-chimiques des ligands base de Schiff élaborés (**H₂L**^{Bz}, **H₂L**^T).
- Tableau II.2.** Caractéristiques physico-chimiques des complexes d'oxovanadium et de cuivre.
- Tableau II.3.** Principales bandes de vibration en **IR** des ligands **H₂L**^R et complexes **ML**^R
- Tableau II.4.** Résultats des analyses **UV-Vis** des ligands **H₂L**^R et complexes **ML**^{Bz} et **ML**^T.
- Tableau II.5.** Données Cristallographiques du complexe **CuL**^T.**DMSO**.
- Tableau II.6.** Longueurs des liaisons et angles du complexe **CuL**^T.

III. Comportement Electrochimique des Complexes Base de Schiff.

- Tableau III.1.** Données électrochimiques des complexes de **VOL**^R dans le **DMF** à différentes vitesses de balayage.
- Tableau III.2.** Variation de **I_{lim}** en fonction de **ω**^{1/2}.
- Tableau III.3.** Coefficients de diffusion **D** et épaisseurs des couches de diffusion **δ** des complexes d'oxovanadium, **VOL**^R, sous azote.
- Tableau III.4.** Caractéristiques électrochimiques des complexes **CuL**^R à différentes vitesses de balayage sous atmosphère d'azote.

IV. Etude Structurale par Calcul Théorique.

- Tableau IV.1.** Distances de liaison (Å) et angles (°) sélectionnés du complexe **CuL**^T.
- Tableau IV.2.** Indices de réactivité calculés: potentiel chimique électronique (**μ**, eV), dureté chimique (**η**, eV) et électrophilicité (**ω**, eV).

- Tableau IV.3.** Les longueurs d'onde de transition des états excités (λ , nm), les forces oscillatrices (f_{os}) et les transitions orbitales moléculaires des composés étudiés, calculées par **TD-M062X/6-311**G/SDD** sont présentées dans ce tableau. Les valeurs expérimentales pour M-Br sont entre parenthèses.
- Tableau IV.4.** *Transfert de charge calculé (q^{CT} , |e|), variation de moment dipolaire ($\Delta\mu_{0\rightarrow n}$), **D**, **Sr**, **D** (en Å), **H** (en Å) et **t** (en Å) des états excités cruciaux des composés.*
- Tableau IV.5.** Polarisabilité isotrope statique ($\omega=0$) et dynamique ($\omega=0.02390$ et 0.04282) (α , au), polarisabilité anisotrope ($\Delta\alpha$, au), densité de polarisabilité (ρ , au/Å³), première hyperpolarisabilité (β_0 , au), génération de second harmonique (β_{SHG} , au), effet Pockels électrooptique (β_{EOPE} , au), diffusion hyper-Rayleigh (β_{HRS} , au), rapport de dépolarisation **DR** et seconde hyperpolarisabilité (γ , au).

V. Évaluation des Performances Catalytiques des Complexes Base de Schiff.

- Tableau V.1.** Oxydation du cyclohexène par **H₂O₂** en présence des différents catalyseurs **ML^R**
- Tableau V.2.** Effet du potentiel Redox sur l'efficacité catalytique des catalyseurs.
- Tableau V.3.** Données cinétiques pour les catalyseurs au d'oxovanadium et de cuivre dans la réaction de bromation du rouge de phénol.

LISTE DES ABREVIATIONS

CCM Chromatographie sur Couche Mince

BS Base de Schiff

CBS Complexes Base de Schiff

MeOH Méthanol

DMF N,N-diméthylformamide

DMSO Diméthylsulfoxyde

DRX Diffraction des Rayons X

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

EA Electrode auxiliaire

Epa Potentiel de pic anodique

Epc Potentiel de pic cathodique

ER Electrode de référence

ET Electrode de travail

Ipa Courant de pic anodique

Ipc Courant de pic cathodique

L Ligand donneur

m/z masse/charge

H₂O₂ Peroxyde d'hydrogène

His Histidine

ORTEP Oak Ridge ellipsoïde thermique Plot

ppm Partie par million

R Radical organique

Rf Rapport frontal

RMN¹H Résonance Magnétique Nucléaire du proton

SM Spectrométrie de masse

TBAP Tétrabutylammonium perchlorate

TBHP Hydroperoxyde de tert-butyle

TMS Tétraméthylsilane (CH₃)₄Si

UV-Vis Ultraviolet-Violet-Visible

v Vitesse de balayage

X Halogénure

ΔE Différence de Potentiels anodique et cathodique

Λ Conductivité molaire

λ Longueur d'onde

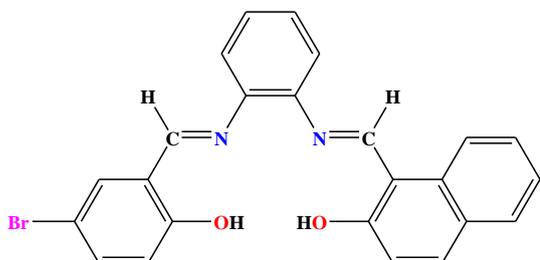
ρ Rendement molaire

Me Méthyle

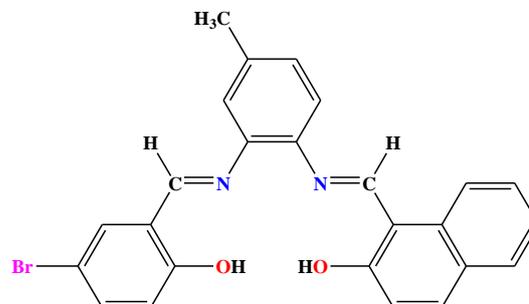
TON Turnover

NOMENCLATURE

1. Ligands

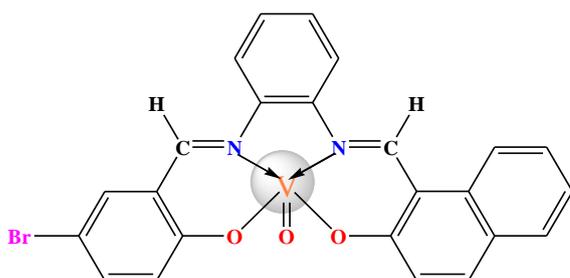


H₂L^{Bz}
N-(naphthalidene)-*N'*-(5-bromo-salicylidene)
orthophenylene diamine

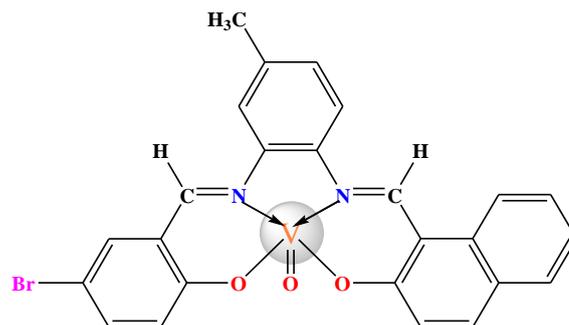


H₂L^T
N-(naphthalidene)-*N'*-(5-bromo-salicylidene)-4-
methylbenzene diamine

2. Complexes d'oxovanadium

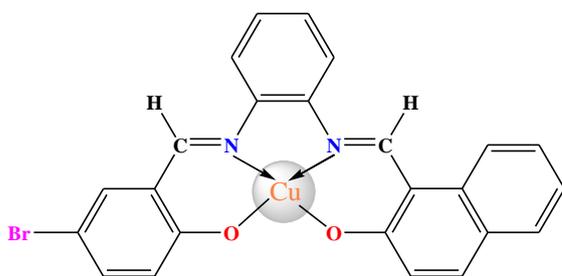


VOL^{Bz}
N-(naphthalidene)-*N'*-(5-bromosalicylidene)
orthophenylene diiminatoxovanadium(IV)

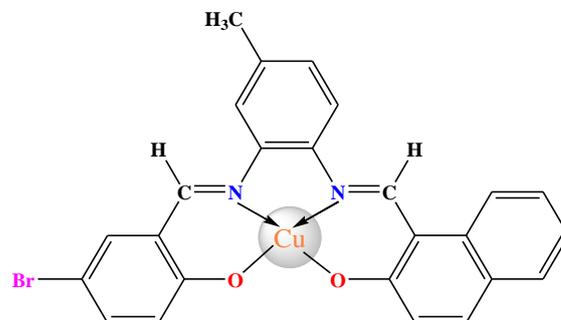


VOL^T
N-(naphthalidene)-*N'*-(5-bromosalicylidene)-4-
methylbenzene diiminatoxovanadium(IV)

3. Complexes de cuivre



CuL^{Bz}
N-(naphthalidene)-*N'*-(5-bromosalicylidene)
orthophenylene diiminatocopper(II)



CuL^T
N-(naphthalidene)-*N'*-(5-bromosalicylidene)-4-
methylbenzene diiminatocopper(II)

Introduction Générale

L'utilisation des catalyseurs est importante dans la recherche académique et industrielle. Entre 85 et 90% des produits de l'industrie chimique sont fabriqués à l'aide de catalyseurs dans les industries pétrochimiques, des engrais, de l'alimentation et du pétrole [1].

Dans ce contexte, les procédés d'oxydation et notamment les réactions d'époxydation, des alcènes en époxydes font partie des procédés qui sont amenés à être une source principale de nombreux produits chimiques de haute qualité dans les industries du secteur pétrochimique. Par conséquent, dans la synthèse organique, des chercheurs se sont lancés dans l'époxydation catalytique des alcènes, et les études se concentrent sur les catalyseurs à base de complexes de métaux de transition en particulier, car ils offrent en effet une efficacité et une sélectivité qui sont devenues des préoccupations centrales dans le contexte actuel de pressions économiques et environnementales. [2-5].

Les complexes de cuivre et d'oxovanadium se sont avérés être raisonnablement d'excellents catalyseurs, qui ont été largement étudiés en catalyse homogène [6,7] et hétérogène [8,9]. Leur capacité à présenter une haute sélectivité et efficacité dans les réactions de catalyse est due à leurs propriétés chimiques uniques qui leur permettent d'interagir avec des espèces chimiques spécifiques pendant le processus de réaction. .

Les complexes d'oxovanadium sont bien connus pour accélérer l'halogénéation oxydative des substrats organiques en présence d'hydroperoxydes organiques, de peroxyde d'hydrogène ou d'oxygène moléculaire [10-13]. L'incorporation d'atomes d'halogène dans les composés organiques conduit à la biosynthèse de plusieurs composés ayant des utilisations médicinales potentielles, et ils se sont également révélés posséder des propriétés antimicrobiennes et anticancéreuses [14].

La réaction d'halogénéation oxydante catalytique est généralement catalysée par des halopéroxidases de vanadium (V-HPOs), qui sont principalement isolées de nombreux organismes marins [15]. Malheureusement, l'halogénéation enzymatique n'est pas largement appliquée dans l'industrie actuelle car les processus d'extraction et de purification des enzymes V-HPOs sont coûteux et difficiles en raison de la faible stabilité opérationnelle et de l'activité des enzymes [17]. Par conséquent, de grands efforts ont été déployés pour développer de nouveaux complexes de vanadium artificiels [11-13] et des complexes de métaux de transition dérivés de ligands appropriés, en tant que modèles fonctionnels pour les enzymes V-HPOs [18,19].

D'autre part, les ligands de type Schiff symétriques avec des donneurs NNOO ont été largement utilisés pour synthétiser divers complexes de métaux de transition. Cependant, leurs

analogues non symétriques sont relativement rares. On a constaté que l'asymétrie structurale ainsi que l'asymétrie électronique de ces complexes peuvent les rendre de meilleurs candidats pour diverses applications et sont bien établis comme une classe prometteuse de chromophores efficaces explorant de grandes réponses NLO (optique non linéaire) [21-23].

Les matériaux NLO organiques sont généralement formés en reliant des groupes donneurs et accepteurs d'électrons via un espaceur π -électronique avec un grand système conjugué D- π -A (donneur-accepteur). Le système push-pull, comprenant des liaisons doubles C=C, C=N ou N=N, contribue à augmenter la polarisabilité moléculaire et la réponse optique non linéaire, permettant ainsi de construire d'excellents matériaux ONL du troisième ordre [25,26]. Ces matériaux permettent le développement de dispositifs photoniques tels que le stockage des données optique, les interrupteurs optiques, la communication optique et la limitation optique.

Compte tenu de l'importance des complexes d'oxovanadium et de cuivre dans la catalyse d'époxydation et d'halogénéation oxydante, les travaux de cette thèse ont pour objectif d'obtenir de nouveaux catalyseurs métalliques bioinspirés, plus efficaces et respectueux de l'environnement, nous avons entrepris l'exploration de nouveaux catalyseurs, ainsi que leur caractérisation, à partir des ligands bases de Schiff tétradentates N_2O_2 non symétriques, l'étude de leur comportement électrochimique et leur réactivité en catalyse d'oxydation du cyclohexène et en bromation oxydative de rouge de phénol. Le présent manuscrit s'articule autour des points suivants :

- Un état de l'art qui fait référence aux recherches récentes sur quelques systèmes catalyseurs et modèles mononucléaires aux métaux d'oxovanadium et de cuivre.
- La conception de nouveaux catalyseurs d'oxovanadium et de cuivre obtenus avec deux ligands de type **NNOO** tétradentates non symétriques et leurs caractérisations par différentes techniques spectrales.
- Le comportement électrochimique par voltampérométrie cyclique et linéaire des ligands et des complexes métalliques sur une électrode de carbone vitreux et à disque tournant.
- Une partie théorique qui regroupe les résultats obtenus par calcul théorique à l'aide des méthodes DFT et TD-DFT. 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 et en bromation oxydative de rouge de phénol afin d'obtenir le bleu de bromophénol en phase homogène par voie

chimique, en présence des complexes synthétisés comme catalyseurs sont présentés dans une dernière partie.

Références

- [1] M.R. Maurya, A. Kumar, J.C. Pessoa, Vanadium complexes immobilized on solid supports and their use as catalysts for oxidation and functionalization of alkanes and alkenes, *Coord. Chem. Rev.*, 255 (2011) 2315–2344. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2011.01.050>.
- [2] Y. Guo, L. Xiao, P. Li, W. Zou, W. Zhang, L. Hou, Binuclear molybdenum Schiff-base complex: An efficient catalyst for the epoxidation of alkenes, *Mol. Catal.*, 475 (2019) 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2019.110498>.
- [3] H.A. Guadouri, M. Merzougui, D. Hannachi, M. Ait Ali, K. Ouari, Unsymmetrical salen nickel (II) complex embracing phenol bridge: X-ray structure, redox investigation, computational calculations, antimicrobial and catalytic activities, *J. Mol. Struct.*, 1242 (2021) 130809. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130809>.
- [4] S. Bendia, R. Bourzami, J. Weiss, K. Ouari, Structural investigation of the catalytic activity of Fe(III) and Mn(III) Schiff base complexes, *Polyhedron*, 202 (2021) 115206. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2021.115206>
- [5] R. Egekenze, Y. Gultneh, R. Butcher, Catalysis of alkene epoxidation by manganese(II) and (III) complexes of both Schiff base and reduced Schiff base ligands utilizing environmentally benign H₂O₂. *Polyhedron*, 144 (2018) 198-209. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.01.008>.
- [6] S. Dekar, M. Merzougui, J. Weiss, K. Ouari, Structural investigations and catalytic performances of a new oxovanadium complex derived from 1,2-bis((E)-5-bromo-2-hydroxybenzylideneamino)-4-methylbenzene, *J. Mol. Struct.*, 1261 (2022) 132888, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.132888>.
- [7] Z. Abbasi, M. Behzad, A. Ghaffari, H. A. Rudbari, G. Bruno, Mononuclear and dinuclear salen type copper(II) Schiff base complexes: Synthesis, characterization, crystal structures and catalytic epoxidation of cyclooctene, *Inorg. Chim. Acta*, 414 (2014) 78–84, <https://doi.org/10.1016/j.ica.2014.01.047>.
- [8] T. Maharana, N. Nath, H.C. Pradhan, S. Mantri, A. Routaray, A.K. Sutar, Polymer-supported first-row transition metal schiff base complexes: Efficient catalysts for epoxidation of alkenes, *React. Funct. Polym.*, 171 (2022) 105142. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2021.105142>.
- [9] M. Bagherzadeh, M. Bahjati, A. M-Manesh, Synthesis, characterization and catalytic activity of supported vanadium Schiff base complex as a magnetically recoverable nanocatalyst in epoxidation of alkenes and oxidation of sulfides, *J. Organomet. Chem.*, 897 (2019) 200-206. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2019.06.036>.
- [10] D. Wischang, M. Radlow, J. Hartung, Vanadate-dependent bromoperoxidases from *Ascophyllum nodosum* in the synthesis of brominated phenols and pyrroles, *Dalton Trans.*, 42 (2013) 11926–11940. DOI <https://doi.org/10.1039/C3DT51582F>.

- [11] G. Grivani, V. Tahmasebi, A.D. Khalaji, A new oxidovanadium(IV) complex containing an O, N-bidentate Schiff base ligand: Synthesis, characterization, crystal structure determination, thermal study and catalytic activity for an oxidative bromination reaction, *Polyhedron*, 68 (2014) 144–150, <http://dx.doi.org/10.1016/j.poly.2013.10.026>.
- [12] T. K. Si. M.G.B. Drew, K.K. Mukherjea, Peroxidative bromination and oxygenation of organic compounds: Synthesis, X-ray crystal structure and catalytic implications of mononuclear and binuclear oxovanadium(V) complexes containing Schiff base ligands, *Polyhedron*, 30 (2011) 2286–2293, <http://doi:10.1016/j.poly.2011.06.005>.
- [13] R. Zhang, X. Zhang, F. Bai, C. Chen, Q-L. Guana, Y-N. Houa, X. Wang, Y-H. Xing, Dinuclear vanadium complexes with rigid phenylpolycarboxylate ligands : synthesis , structure and catalytic bromination reaction with potential detection of hydrogen peroxide, *J. Coord. Chem*, 67:9 (2014) 1613–1628, <http://dx.doi.org/10.1080/00958972.2014.926007>.
- [14] M. Frank, R. Hartmann, M. Plenker, A. Mandi, T. Kurtan, F.C. Özkaya, W.E. G. Müller, M.U. Kassack, A. Hamacher, W. Lin, Z. Liu, P. Proksch, Brominated Azaphilones from the Sponge-Associated Fungus *Penicillium canescens* Strain 4.14.6a, *J. Nat. Prod.*, 82-8 (2019) 2159–2166, <https://doi.org/10.1021/acs.jnatprod.9b00151>.
- [15] H. Vilter, Peroxidases from phaeophyceae: A vanadium(V)-dependent peroxidase from *Ascophyllum nodosum*, *Phytochemistry*, 23 (1984) 1387–1390. [https://doi.org/10.1016/S0031-9422\(00\)80471-9](https://doi.org/10.1016/S0031-9422(00)80471-9).
- [16] D. Rehder, G. Santoni, G.M. Licini, C. Schulzke, B. Meier, The medicinal and catalytic potential of model complexes of vanadate-dependent haloperoxidases, *Coord. Chem. Rev.* 237 (2003) 53-63. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(02\)00300-4](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(02)00300-4).
- [17] X.D. Feng, X.X. Zhang, Z.N. Wang, J. Song, Y.H. Xing, Mimicking vanadium haloperoxidases: vanadium(III)–carboxylic acid complexes and their application in H₂O₂ detection, *New J. Chem.*, 2016, 40, 1222–1229. <https://doi.org/10.1039/C5NJ01905B>.
- [18] M.R. Maurya, P. Saini, C. Haldar, F. Avecilla, Mn(III) complexes of the monoprotic tridentate ONN donor 2-[2-(1H-(benzo[d]imidazol-2-yl)ethylimino)methyl]phenol as a functional mimic of haloperoxidase, *Polyhedron* 46 (2012) 33–40. <http://dx.doi.org/10.1016/j.poly.2012.07.095>.
- [19] S. Ghosh, S.K. Kurapati, S. Pal, Complexes of cis-dioxomolybdenum(VI) with a chiral tetradentate tripodal-like ligand system: Syntheses, structures and catalytic activities, *Polyhedron*, 125 (2017) 26-33. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2016.08.025>.
- [20] X.D. Feng, R. Zhang, X.Y. Wang, X.X. Zhang, J.X. Wang, Y.H. Xing, L.X. Sun, Mimicking bromoperoxidase for copper complexes: Synthesis, structures and properties of Cu(II)—triazine pyrazolyl complex, *Polyhedron*, 90 (2015) 69-76. <http://dx.doi.org/10.1016/j.poly.2015.01.038>.
- [21] B. D-Zielinska, M. Barwiolek, C. Cassagne, G. Boudebs, Nonlinear optical study of Schiff bases using Z-scan technique, *Opt. Laser Technol.*, 124 (2020) 105968. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2019.105968>.

- [22] J. Cisterna, V. Dorcet, C. Manzur, I. Ledoux-Rak, J.R. Hamon, D. Carrillo, Synthesis, spectral, electrochemical, crystal structures and nonlinear optical properties of unsymmetrical Ni(II) and Cu(II) Schiff base complexes, *Inorg. Chim. Acta*, 430 (2015) 82–90. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ica.2015.02.030>.
- [23] M. Jayendran, S. Ponnar, P.M.S. Begum, M.R.P. Kurup, Structural aspects, spectroscopic and third order nonlinear optical properties of mixed ligand complexes from NNO tridentate Schiff base: Crystal structure of a rare proton bridged Ni(II) complex, *Inorg. Chim. Acta*, 495 (2019) 118968. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2019.118968>.
- [24] W. Xu, W. Wang, J. Li, Q. Wu, Y. Zhao, H. Hou, Y. Song, Two-photon absorption property and excellent optical limiting response of three Schiff base derivatives with large conjugated system, *Dyes Pigm.*, 160 (2019) 1–8. [DOI:10.1016/J.DYEPIG.2018.07.046](https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.07.046).
- [25] Q. Xie, Z. Shao, Y. Zhao, L. Yang, Q. Wu, W. Xu, K. Li, Y. Song, H. Hou, Novel photocontrollable third-order nonlinear optical (NLO) switches based on azobenzene derivatives, *Dyes Pigm.* 170 (2019) 107599–107605. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.107599>.
- [26] W. Xu, Z. Shao, Y. Han, W. Wang, Y. Song, H. Hou, Light-adjustable third-order nonlinear absorption properties based on a series of hydrazone compounds, *Dyes Pigm.* 152 (2018) 171–179. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.01.056>.

**I. État de L'art sur les Complexes Base de
Schiff Non Symétriques**

I.1. Application des complexes base de Schiff en catalyse d'oxydation

I.1.1. Introduction

La Nature est une source d'inspiration potentiellement illimitée. La complexité des processus du vivant et des systèmes qui les mettent en œuvre sont le fruit de millions d'années d'évolution. Le design architectural capable de reproduire de telles activités, soit pour une meilleure compréhension ou pour un développement à grande échelle, s'inscrit dans la bioinspiration.

De nombreuses enzymes coordonnées à des ions métalliques, communément connues par des métalloenzymes, sont des fabriques naturelles qui peuvent catalyser un large éventail de réactions chimiques suivant une stéréosélectivité. De nombreux chercheurs ont étudié et valorisé la fonction et le mécanisme de ces métalloenzymes naturelles [1-4].

Plusieurs facteurs régissent la réactivité des métalloenzymes, la disponibilité du substrat, l'acidité de Lewis du centre métallique ainsi que les propriétés redox [5]. En modifiant les ligands tout en changeant la géométrie et l'agencement autour du centre métallique, la réactivité et la sélectivité des enzymes peuvent s'améliorer. Des études au cours des dernières années sur la synthèse et l'identification d'enzymes synthétiques ont bénéficié de ces hypothèses [6].

En 1978, Wilson et White [7] ont introduit le concept d'«enzyme métallique artificielle». Ce concept vise à combiner les caractéristiques attrayantes des ions métalliques avec la biocatalyse. Bien que l'activité dans ce domaine ait été initialement considérée comme une curiosité, depuis sa résurgence en 2000, la synthèse d'enzymes synthétiques s'est considérablement développée. Ces dernières années, de nombreuses enzymes synthétiques ont démontrées leur grande sélectivité dans les réactions chimiques [8,9].

Pour concevoir des enzymes artificielles, la structure du ligand est l'un des facteurs importants qui doit être pris en compte. De nombreux composés organiques tels que les bases de Schiff, les porphyrines, les imidazoles, les éthers couronne azotés, les polyamines macrocycliques et les composés bipyridine ont été conçus et utilisés comme ligands pour la préparation d'enzymes artificielles. La plupart de ces ligands possèdent des atomes d'azote coordonnés avec les ions métalliques [10].

En ce sens, des composés organiques de synthèse telles que les bases de Schiff (BS) revêtent une importance particulière, ayant une grande stabilité, ont été utilisés dans le développement de la chimie de coordination afin de mimer les caractéristiques structurales et

la réactivité d'un grand nombre de métalloenzymes [11]. Ils pourraient également apporter des éclairages sur l'histoire naturelle des complexes d'intérêt biologique [12]. L'utilisation récente des complexes base de Schiff (CBS) comme matériaux catalytiques font l'objet de recherche très avancée [13,14].

Dans cette partie, nous présenterons un état d'art sur les complexes de métaux de transitions non symétriques, d'oxovanadium et de cuivre en particuliers, et leurs applications en catalyse d'oxydation de substrats organiques.

I.1.2. Structures et propriétés des CBS non symétriques

La synthèse des bases de Schiff non symétriques (BS-NS) et des complexes correspondants est l'un des domaines fascinants de la recherche actuelle. Au cours de la dernière décennie, la littérature a démontré qu'approximativement 10 % des articles scientifiques, incluant les CBS, sont consacrés aux complexes non symétriques (CBS-NS), ce qui signifie que leurs synthèses, études et applications sont relativement rares [15].

Les CBS-NS se distinguent par le fait que les groupes fonctionnels présents dans le ligand ne sont pas identiques. Les ligands non symétriques peuvent clairement offrir de nombreux avantages par rapport à leurs homologues symétriques dans le développement conduisant à l'efficacité enzymatique. Cependant, la difficulté de préparation de ces ligands a entravé les progrès en raison de leur synthèse complexe.

L'obtention de ces complexes non symétriques nécessite la synthèse par demi-unités du ligand ou du complexe. A ce niveau, on note l'existence de trois voies de synthèse différentes permettant l'accès à ces CBS-NS.

La première implique l'utilisation d'un pont non symétrique, elle représente la méthode la plus facile à mettre en œuvre.

La seconde voie consiste à faire réagir une demi-unité d'un ligand sur un deuxième carbonyle faisant en sorte que le ligand résultant réagisse avec le sel métallique pour donner le complexe correspondant.

Par ailleurs, il est possible d'évoquer une troisième voie qui fait intervenir un ion métallique et relevant donc de l'effet de gabarit. Dans ce cas, il faut noter que l'existence de ces complexes est liée à l'intervention d'un ligand tétradentate et que la possibilité de les atteindre nécessite le respect d'un protocole expérimental très précis, en particulier, l'ordre d'addition de réactifs.

De nombreux groupes de recherche à travers le monde ont focalisé leurs efforts à la conception, la synthèse et la caractérisation de ce type de composés, CBS-NS, dans lesquels ils ont utilisé des demi-unités comme précurseurs de synthèse [16,17]. Dans ce cas, on peut noter deux catégories de ligands, ceux qui possèdent dans leurs structures des ponts non-symétriques des carbones asymétriques et ceux non symétriques par géométrie structurale, **Figure I.1.**

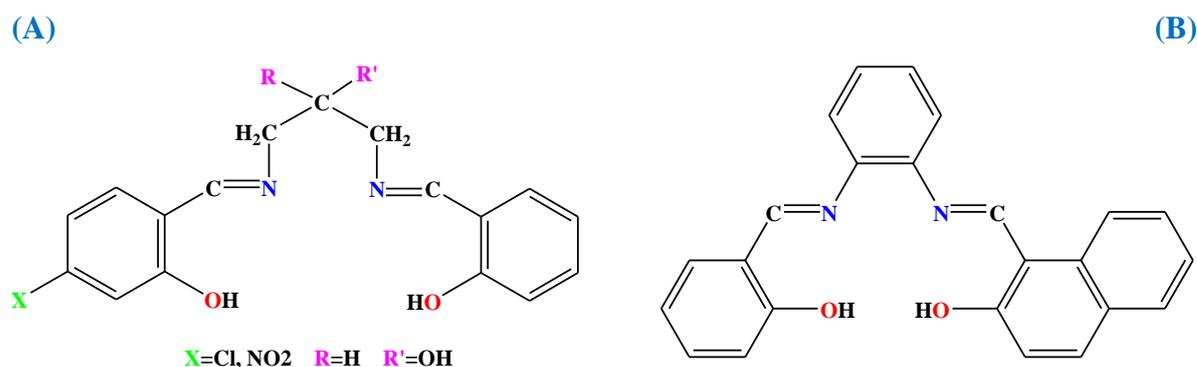


Figure I.1. Complexe non symétriques, **A:** Structure contenant un carbone asymétrique [16], **B:** Par géométrie structurale [17].

I.1.3. Applications des complexes BS dans la réaction d'oxydation

Dans la partie suivante, nous décrivons quelques travaux récents concernant l'application des complexes de métaux de transition BS-NS dans les réactions d'oxydation des substrats organiques en phase homogène en utilisant différents oxydants.

I.1.3.1. Les catalyseurs à base de Vanadium

L'époxydation des alcènes est largement étudiée en chimie organique en raison du rôle significatif des époxydes en tant que matériaux de départ essentiels pour une large gamme de produits. En conséquence, elle est consignée comme l'une des réactions les plus étudiées dans ce domaine. L'époxydation des oléfines par les complexes d'oxovanadium base de Schiff a été décrite par plusieurs groupes au cours des dernières décennies.

a) Groupe de Grivani

En 2016, le groupe de **Grivani** [18] a développé deux complexes d'oxovanadium efficaces dans la réaction d'époxydation du cyclooctène en présence de l'hydroperoxyde de tert-butyle (**TBHP**) comme oxydant. La détermination de la structure cristalline de ces complexes montre que les ligands base de Schiff (**L₁** et **L₂**) agissent en tant que ligands

bidentates avec deux atomes d'oxygène phénolates et deux atomes d'azote imine dans une géométrie *trans*.

La coordination autour du vanadium(IV) se présente comme une géométrie *pyramidale carrée déformée*. Le vanadium(IV) est coordonné par deux atomes d'azote et deux atomes d'oxygène de deux ligands indépendants dans le plan basal, et par un atome d'oxygène en position apicale, **Figure I.2**.

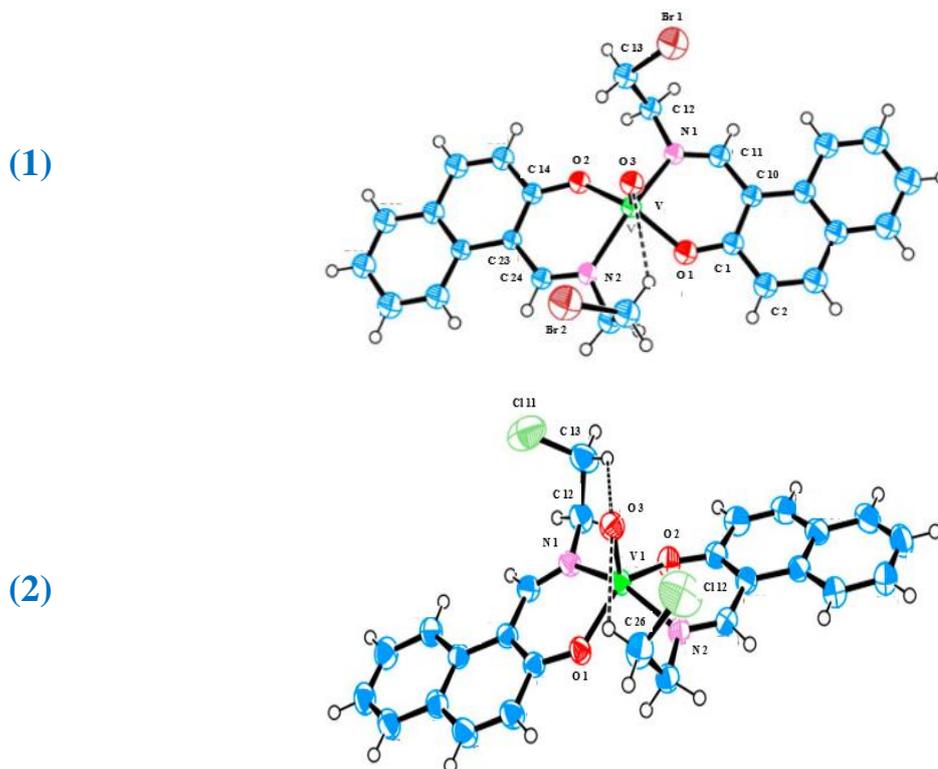


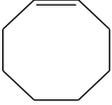
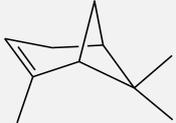
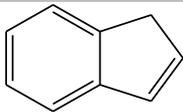
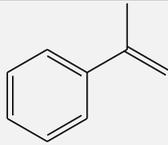
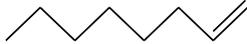
Figure I.2. Représentations ORTEP des structures (1) et (2) de VOL^1 et VOL^2 respectivement [18].

Les conditions de réaction ont été optimisées, notamment l'effet du solvant, de l'oxydant, du rapport alcène/oxydant et de la quantité de catalyseur. Les résultats ont montré que les deux complexes **1** et **2** peuvent être utilisés comme catalyseurs homogènes actifs et sélectifs dans l'époxydation des alcènes.

Les rendements et les turnovers en époxyde étaient de **Rdt = 76%** **TON = 27** et **Rdt = 80%** / **TON = 28.5**, pour les complexes VOL^1 et VOL^2 respectivement, ils sont obtenus pour une quantité de catalyseur de **0,014** mmol et un rapport cyclooctène/oxydant de **1:4** et **1:3** respectivement pour les deux complexes.

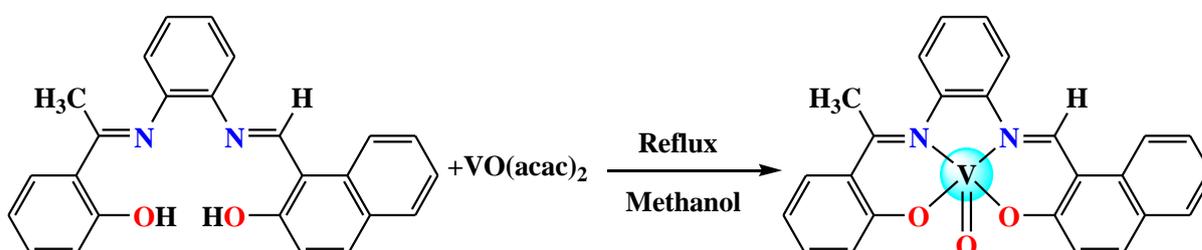
Le **tableau I.1** ci-après résume les résultats d'oxydation des alcènes en présence des complexes VOL^1 et VOL^2 en époxy par l'oxydant **TBHP** pour deux concentrations.

Tableau I.1. Conversion des oléfines par **TBHP** en présence de **VOL¹** et **VOL²**.(Alcène (0.5 mmol), **TBHP** (2 mmol)* et (1.5 mmol)***, **Catalyseur** (0.014 mmol) dans 5 ml de **CHCl₃**)

Alcènes	Temps (min)	Conversion (%)	
		(VOL ¹)*	(VOL ²)**
	140	76	80
	300	35	38
	300	42	45
	140	70	74
	300	32	35
	320	25	30

b) Groupe de Sedighipour

En 2017, le groupe de **Sedighipour** [19] ont synthétisé un nouveau ligand BS-NS de type **N₂O₂**. Ce ligand est utilisé dans la synthèse d'un nouveau complexe d'oxovanadium(IV) (VOL) pour son emploi dans la catalyse d'époxydation de différentes oléfines aromatiques et linéaires. La procédure de synthèse du complexe est illustrée dans le schéma suivant :

**Schéma I.1.** La structure du ligand de base de Schiff et de son complexe d'oxovanadium[19].

La structure cristalline de ce complexe montre qu'il cristallise dans le système orthorhombique, dans une géométrie pyramidale, **Figure I.3**.

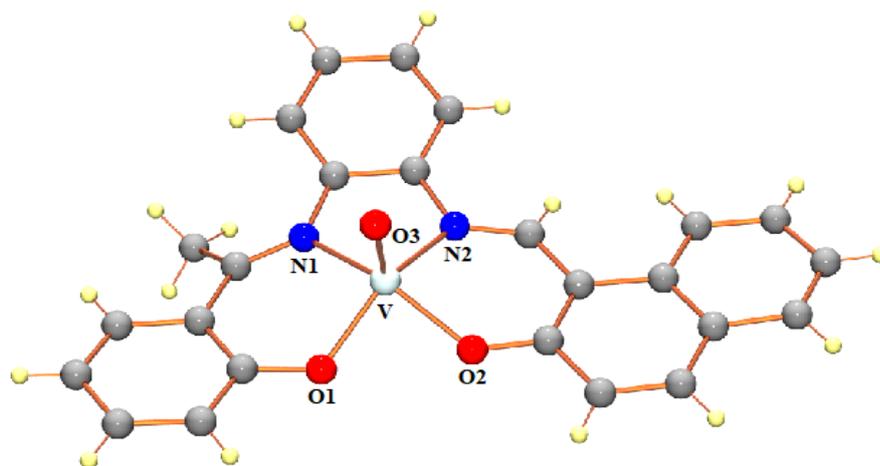


Figure I.3. Représentation *ORTEP* de la structure du complexe d'oxovanadium *VOL* préparé par Sedighipoor [19]

Les propriétés électrochimiques du complexe ont été examinées au moyen de la voltampérométrie cyclique donnant un système redox réversible et mono-électronique avec un potentiel de demi vague $E_{1/2} = 0.47 \text{ V}$, comme le montre la **Figure I.4** suivante :

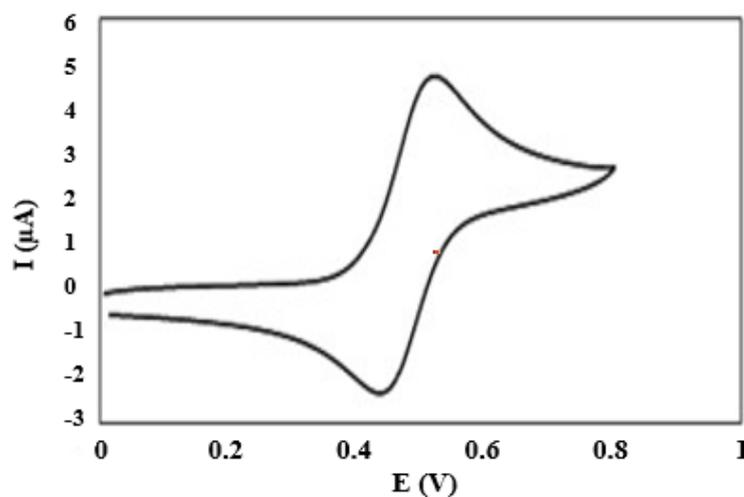


Figure I.4. Voltampérogramme cyclique dans *DMF/TBAP* du complexe d'oxovanadium préparé par Sedighipoor [19]

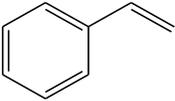
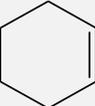
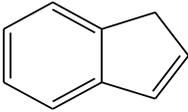
Dans l'époxydation du cyclooctène, différents paramètres, tels que l'effet de la nature de l'oxydant, sa quantité ainsi que le catalyseur ont été bien abordés et discutés par les auteurs.

Un rendement de **93%** a été obtenu dans **3 ml CHCl₃**, en présence de :

- 2 mmol d'oxydant **TBHP**,
- 1mmol de cyclooctène,
- 0.01 mmol du catalyseur (**VOL**).

Ce complexe a été ensuite examiné dans l'époxydation d'une série d'oléfines, afin d'étudier son activité catalytique dans les mêmes conditions que ci-dessus. Les produits de réaction ont été contrôlés à temps périodique par chromatographie en phase gazeuse (CPG). Les rendements en époxydes ont été présentés dans le **tableau I.2**.

Tableau I.2. Rendement de l'époxydation des alcènes en présence de **TBHP** / **VOL** dans **CHCl₃** [19]. (3 mL chloroform, 1 mmol alcène, 0.01 mmol complexe d'oxovanadium et 2 mmol de l'oxydant **TBHP**).

Alcènes	Structure	Temps (mn)	Rendement (%)
Cyclooctène		120	93
Styrène		480	85
Cyclohexène		360	76
1-octene		120	60
Norbornène		480	50
Indène		480	40

Les résultats obtenus montrent que, dans les conditions optimisées, le complexe **VOL** est très actif dans l'époxydation de ces alcènes.

c) Groupe de Hasnaoui

En 2020, **Hasnaoui et coll.** [20] ont préparé des complexes d'oxovanadium dinucléaires solubles dans l'eau (**C1**) et (**C2**) à partir des ligands base de schiff tétradentates de [N-(2-hydroxyéthylamino)éthyl]-5-méthoxysalicylaldimine (**L₁H**) et 2-[(2-(2 hydroxyéthylamino)éthyl)imino]phénol (**L₂H**) dans le méthanol par reflux, **Figure I.5**.

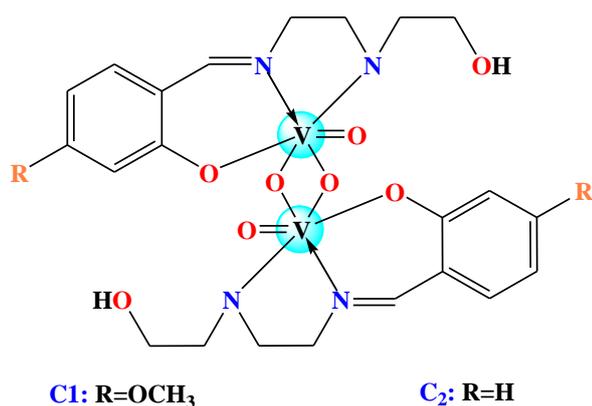


Figure I.5. Structure des complexes C1 et C2. [20]

Afin d'étudier l'activité catalytique de C1 et C2 avec une variété d'alcènes, différents oxydants ont été utilisés. L'oxydation du styrène, [Schéma I.2](#), et de ses dérivés, tels que l' α -méthylstyrène et le 4-méthylstyrène, a été mis en œuvre en milieu aqueux.

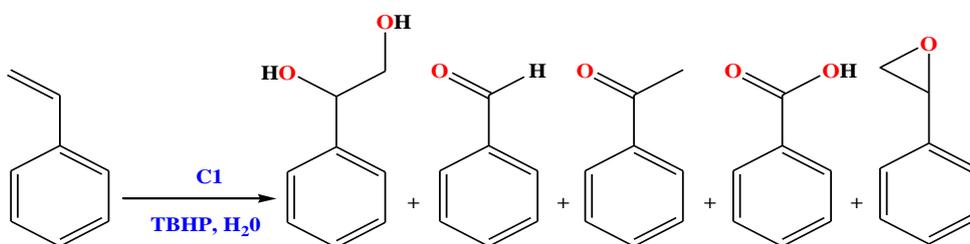


Schéma I.2. Oxydation catalytique du styrène par le complexe C1 [20].

L' α -méthylstyrène a produit de l'acétophénone avec un taux de conversion de **60 %**. L'oxydation du 4-méthylstyrène a donné l'aldéhyde correspondant avec un rendement de **49 %** et **25 %** d'acides 4-méthylbenzoïques, [tableau I.3](#).

Tableau I.3. Oxydation du styrène et de ses dérivés catalysés par le complexe C1.

Alcène	% Conv.	Produits	% Rdt
	60		60
	74		49
			25

d) Groupe Dekar

En 2022, Un nouveau ligand base de Schiff a été synthétisé par Dekar et coll. [21]. Le ligand en présence de l'acétylacétonate de vanadium, Schéma I.3, a produit le complexe VOL, avec un rendement très acceptable. Afin d'évaluer l'activité catalytique dudit complexe, le cyclohexène a été choisi comme substrat modèle.

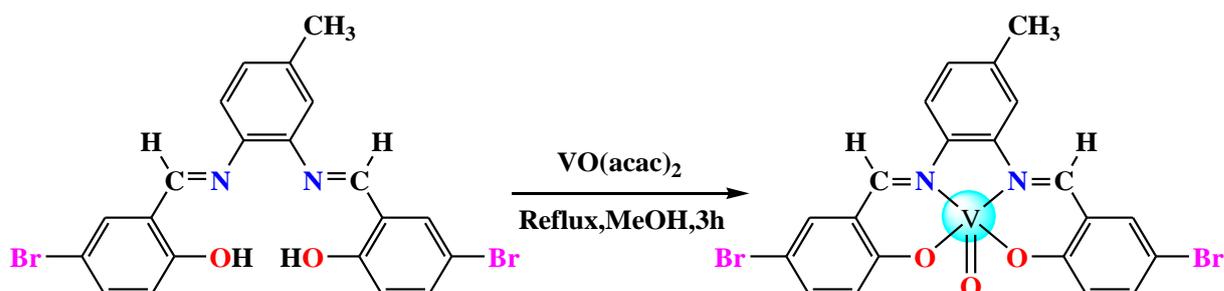


Schéma I.3. Schéma réactionnel et structures proposées pour les composés synthétisés [21].

Les propriétés redox du complexe VOL a été établie par voltamétrie cyclique dans une solution de DMF/LiClO₄. Le complexe exhibe un couple redox quasi-réversible à $E_{1/2} = 568$ mV/ECS, attribuées à l'oxydation du VO(IV) en VO(V), Figure I.6.

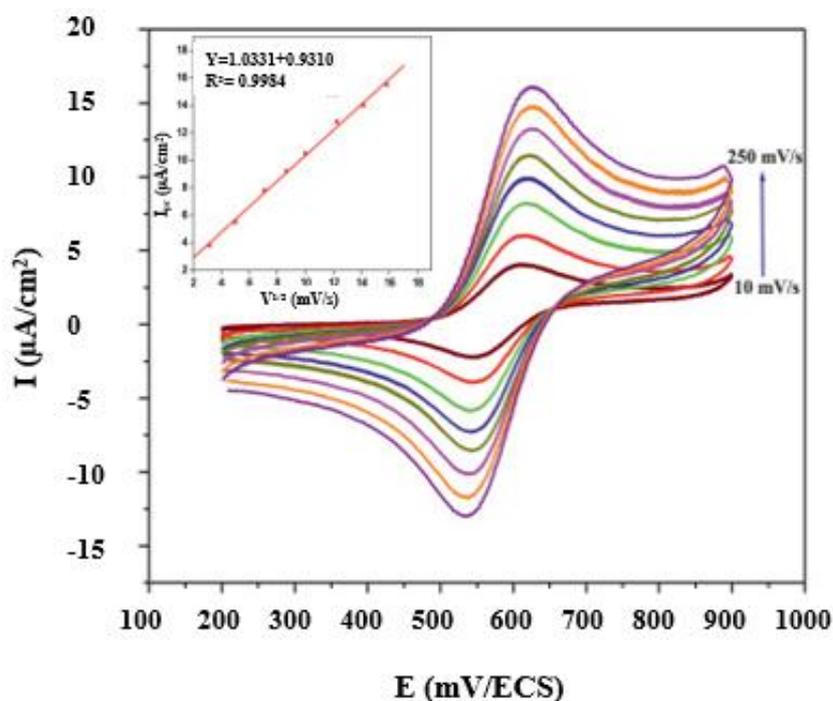


Figure I.6. Voltampérogrammes de VOL (10^{-3} M) dans DMF/ 10^{-1} M LiClO₄, (N₂) à différentes vitesses de balayage. L'encart montre la variation des I_{pc} par rapport à $v^{1/2}$ [21]

Différents paramètres ont été optimisés dans l'époxydation du cyclohexène, **Schéma I.4**, en présence du **VOL** comme catalyseur, tels que, le solvant, l'oxydant, la quantité d'oxydant et la quantité du catalyseur.

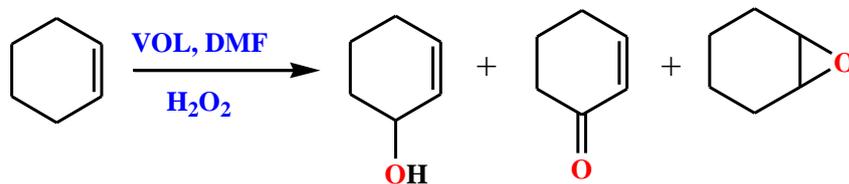


Schéma I.4. Oxydation du cyclohexène par H_2O_2 catalysée par complexe d'oxovanadium

Les performances catalytiques du complexe **VOL** ont été étudiées dans différents paramètres de réaction tels que la température, le solvant, le rapport cyclohexène/oxydant et la quantité de catalyseur.

Les résultats ont montré que le complexe **VOL** était un catalyseur actif et sélectif dans l'oxydation du cyclohexène, avec un taux de conversion de **98%** et une sélectivité de **86%** pour l'oxyde de cyclohexène, obtenue en **5 heures**. Le chloroforme s'est avéré être le solvant le plus approprié pour le système **cyclohexène/oxydant**. La **Figure I.7** montre l'effet du solvant sur la réaction d'oxydation du cyclohexène/ H_2O_2 à raison de **1/3**.

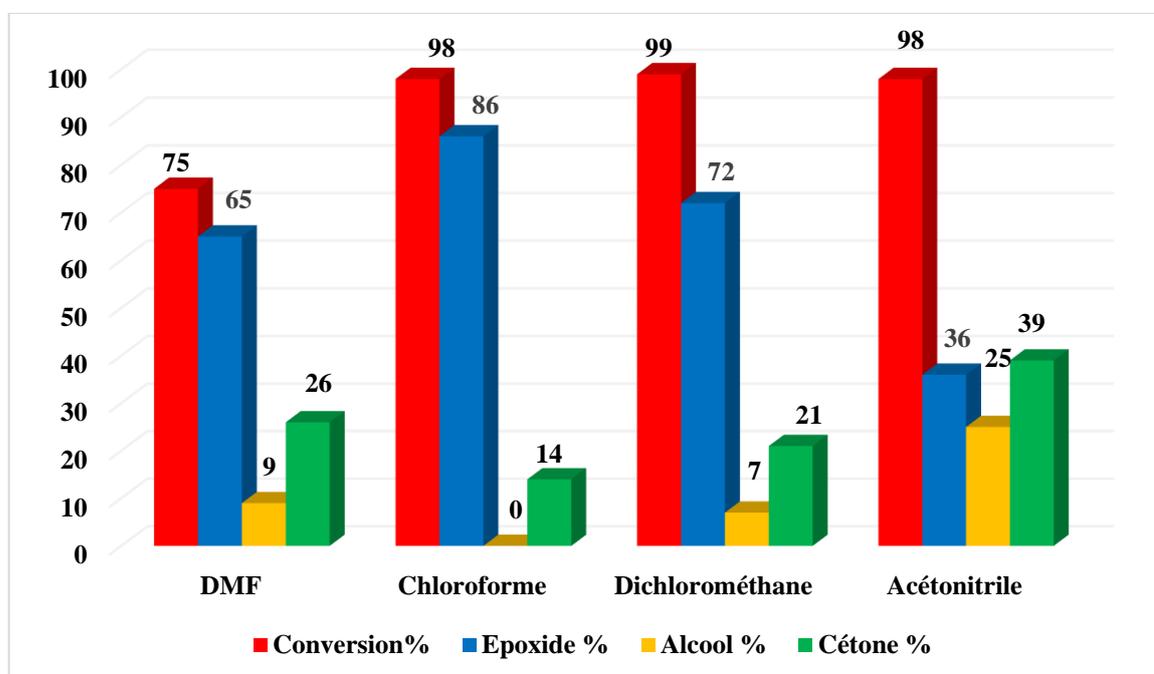


Figure I.7. Effet du solvant sur la réaction d'oxydation du cyclohexène [21].

(4 μmol de **VOL**, 1 mmol de **cyclohexène**, 3 mmol de H_2O_2 , pendant 5 heures à 80 °C).

I.1.3.2. Les catalyseurs à base de cuivre

Les catalyseurs à base de cuivre sont également abordés dans les réactions d'oxydation des substrats organiques [22,23]. Parmi ces complexes de cuivre, ceux dérivés des ligands base de Schiff tétradentates ont reçu une attention considérable.

a) Groupe Abbasi

En 2014, les travaux de **Abbasi et coll.** [22] ont suivi l'activité catalytique d'une série de complexes de cuivre dans l'époxydation du cyclooctène en présence de l'oxydant **TBHP**. Les complexes étudiés sont issues des ligands base de Schiff préparés par condensation de méso-1,2-diphényl-1,2-éthylènediamine avec des dérivés de salicylaldehyde ou du 2-hydroxyacétophénone, **Figure I.8**.

Complexes		R	X	Y	Z
H ₂ L ¹	CuL ¹	H	H	H	H
H ₂ L ²	CuL ²	H	H	H	Br
H ₂ L ³	CuL ³	H	NO ₂	H	Br
H ₂ L ⁴	CuL ⁴	CH ₃	H	H	H
H ₂ L ⁵	Cu ₂ (L ⁵) ₂	H	OCH ₃	H	H

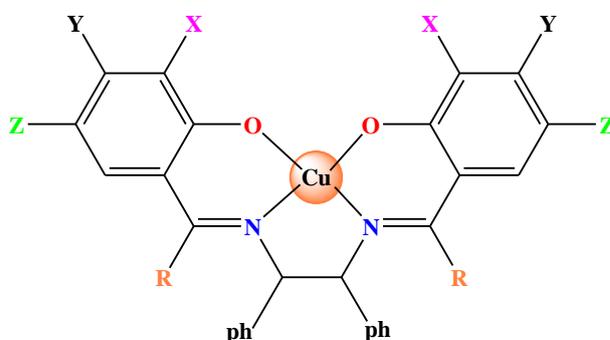


Figure I.8. Structures des complexes de cuivre préparés par **Abbasi** [22].

Parmi les produits synthétisés, deux complexes, **CuL⁴** et **Cu₂(L⁵)₂**, ont été obtenus sous forme de monocristaux, ce qui permet de déterminer leurs structures cristallines par diffraction aux rayons X.

Le comportement redox des complexes de cuivre préparés a été étudié par Voltampérométrie cyclique dans le **DMSO/TOAB** (**TOAB**=Bromure de tétraoctylammonium) sur une électrode de platine. Ces complexes présentent des vagues d'oxydation quasi-réversibles situés entre **-1.18** et **-0.97 V** et attribués au couple **Cu^{II}/Cu^I**. La **Figure I.9**, illustre l'exemple du complexe **CuL⁴**.

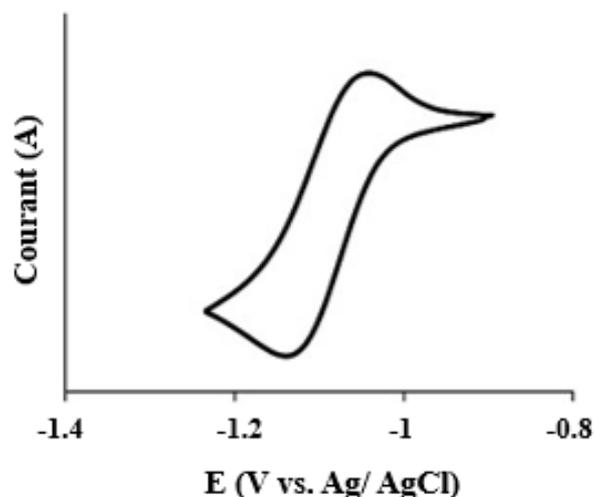


Figure I.9. Voltammogramme cyclique de solutions de $10^{-3}M$ de CuL^4 dans $DMSO/0.1M$ $TOAB$ à 100 mV s^{-1} [22]

L'oxydation du cyclooctène, catalysée par cette série des complexes du cuivre, donne le cycloocténol, la cycloocténone et l'époxyde de cyclooctène comme produit majoritaire, les produits de cette réaction sont illustrés par le **Schéma I.5** suivant :

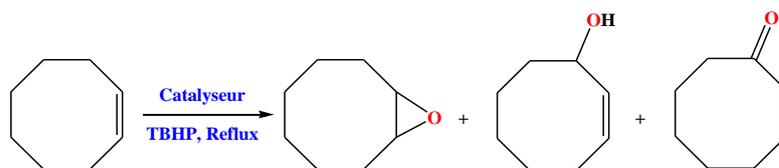
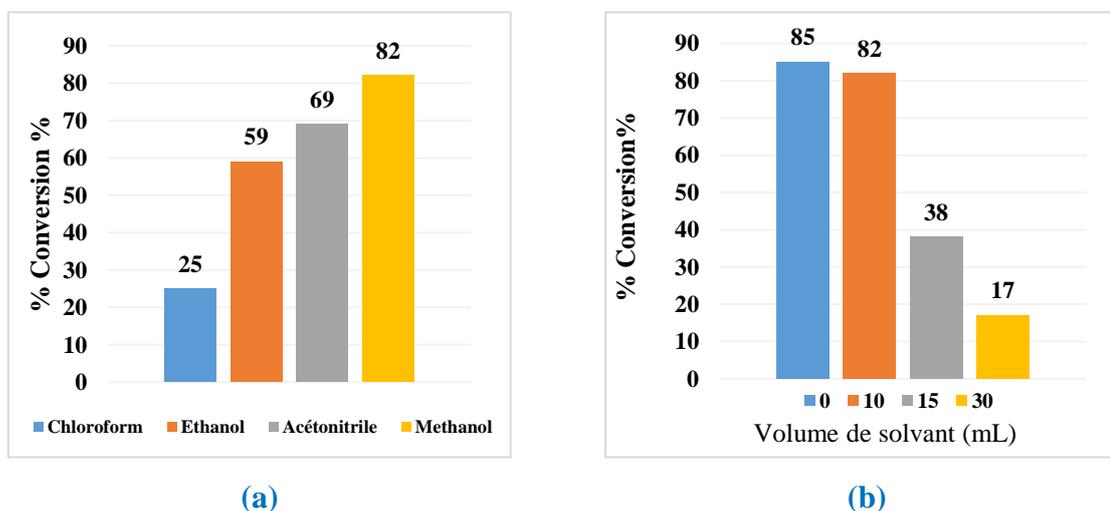


Schéma I.5. Oxydation du cyclooctène par $TBHP$ en présence des catalyseurs CuL^n .

Afin d'optimiser les conditions de la réaction d'oxydation, différents paramètres ont été pris en considération, à savoir la nature et le volume du solvant, la nature et la quantité du catalyseur, le temps de réaction et le rapport substrat/oxydant, **Figure I.10**.



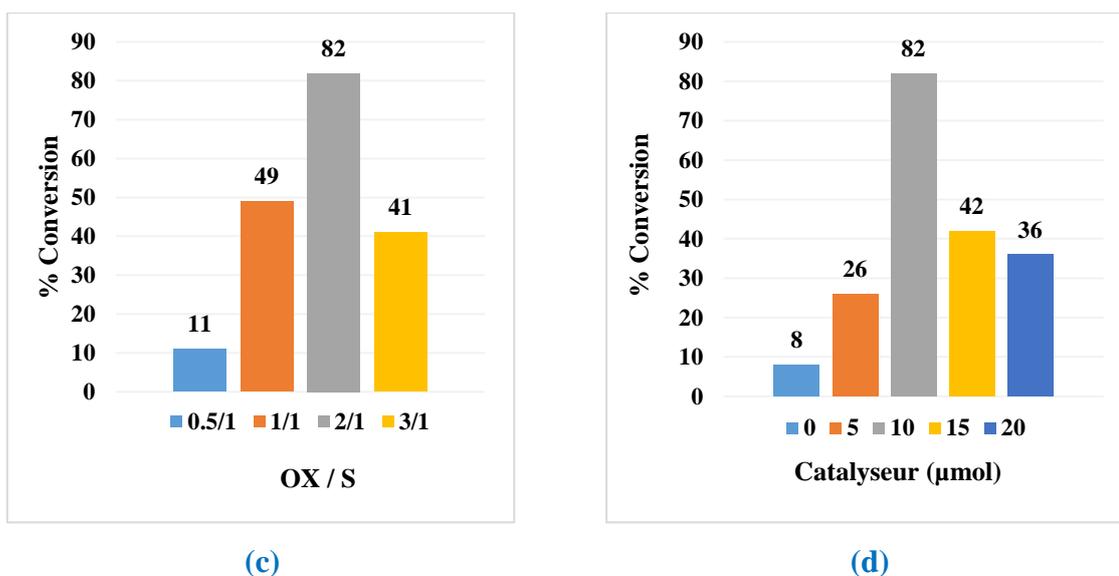


Figure I.10. Résultats de l'optimisation : (a) Nature du solvant, (b) Quantité du solvant, (c) Rapport oxydant/substrat et (d) Concentration de catalyseur [22]

Tous ces complexes présentent des performances catalytiques modérées, alors que le catalyseur CuL^2 montre un potentiel catalytique élevé avec une conversion de 82% et une sélectivité de 56 % vers l'époxyde de cyclooctène. Le Tableau I.4 regroupe les résultats de l'optimisation de la nature du catalyseur pour l'oxydation du cyclooctène.

Tableau I.4. Résultats d'oxydation du cyclooctène avec les catalyseurs CuL^n en présence de TBHP comme oxydant.

Catalyseur	% Conversion	% Sélectivité		TON
		Epoxyde	Autres produits	
CuL^1	34	51	49	510
CuL^2	82	56	44	1215
CuL^3	23	48	52	345
CuL^4	31	48	52	450
$\text{Cu}_2(\text{L}^5)_2$	25	49	51	375

b) Groupe Pratihar

En 2018, deux complexes de cuivre Cu(L) et $[\text{Cu(HL)}]\text{ClO}_4$ issus d'un ligand BS-NS de type NNNO ont été synthétisés et caractérisés par Pratihar et coll. [24]. La procédure de synthèse de ligand et leurs complexes correspondants sont illustrés dans le schéma suivant :

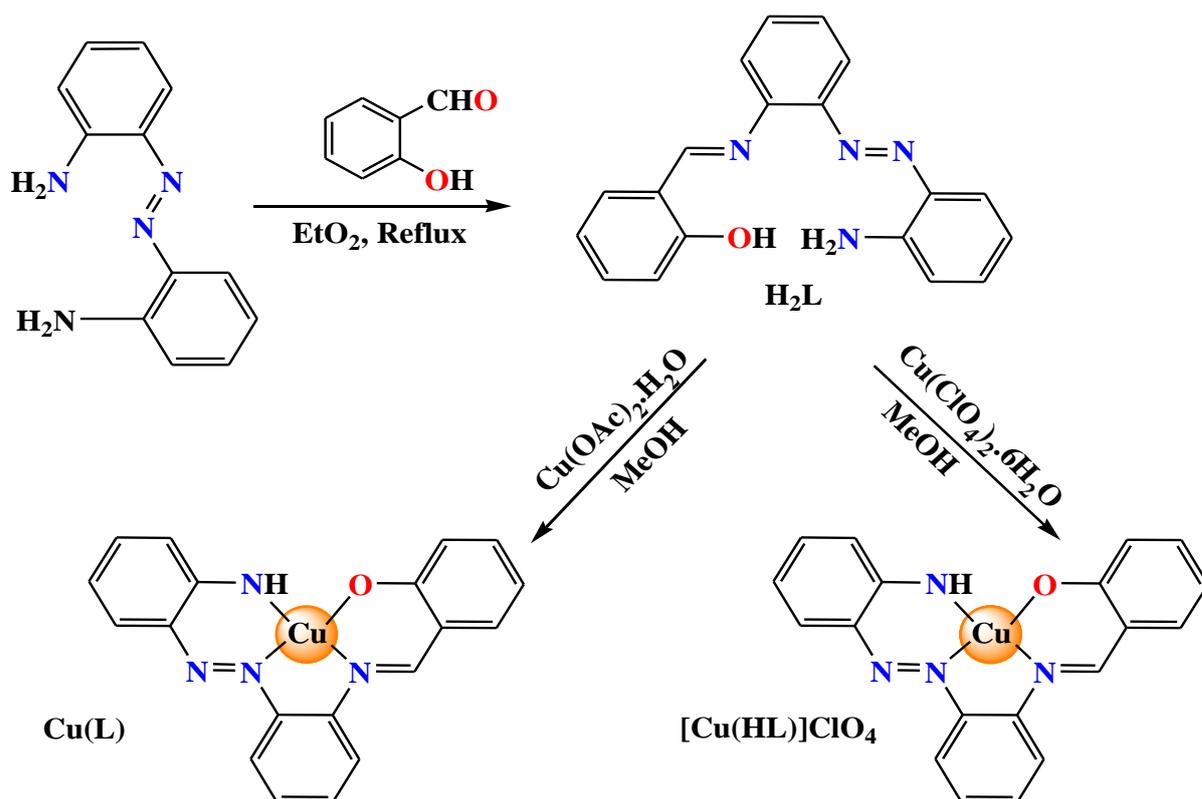


Schéma I.6. Procédure de synthèse des ligands et des complexes de cuivre [24].

Par évaporation lente, dans le mélange dichlorométhane-méthanol/ether-méthanol, des monocristaux ont été obtenus et les raffinements par DRX ont montré que la géométrie est plan-carrée déformé pour les deux complexes de cuivre **Cu(L)** et **[Cu(HL)]ClO₄**

Le comportement électrochimique des complexes ont été suivis par voltamétrie cyclique dans un mélange de solvants dichlorométhane/acétonitrile, contenant **0,1 M** de **TBAP**. A vitesse de balayage **0.1 Vs⁻¹**, sous température ambiante et pression atmosphérique d'azote dans une gamme de potentiel de **0 à 2 V/ECS**.

Les voltampérogrammes cyclique, du **ligand 1** et des complexes **Cu(L)** et **[Cu(HL)]ClO₄**, ont montré une réponse oxydative quasi-réversible presque identique à **1,26**, **0,90** et **0,89 V/ECS**, respectivement. Cette similarité des potentiels d'oxydation entre le ligand et les des deux complexes indique que cette oxydation est due au ligand, ce résultat est confirmé par la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**).

Les voltampérogrammes représentatifs des composés étudié sont représentés sur la **Figure I.11** suivante :

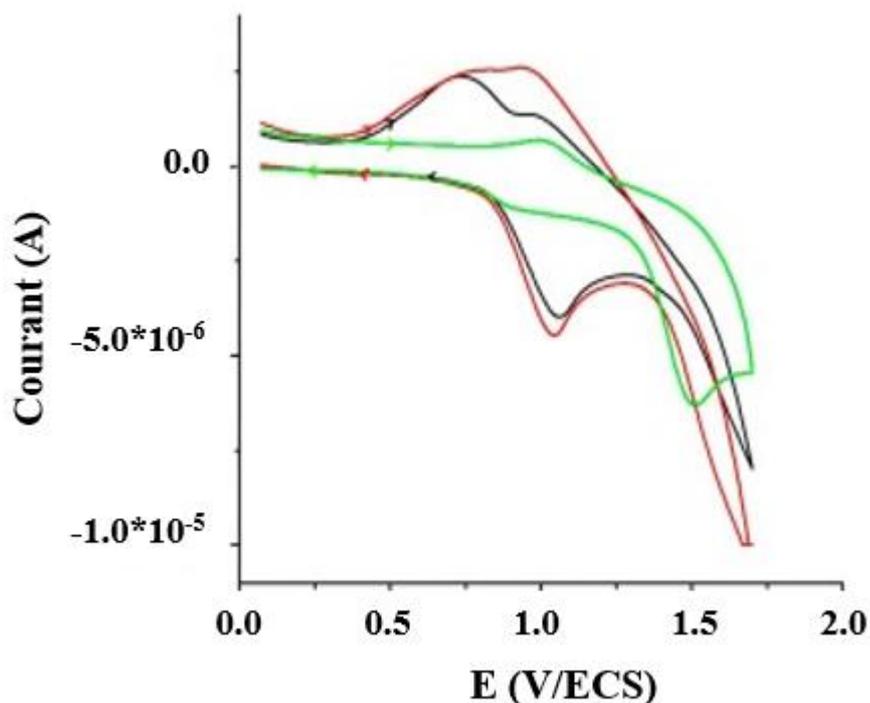


Figure I.11. Voltammogramme cyclique de ligand **I** (Vert), **Cu(L)** (Rouge) et de **[Cu(HL)]ClO₄** (Noir), dans un mélange de solvants dichlorométhane/acétonitrile à 0.1 Vs^{-1} [24].

Ensuite, les performances catalytiques des complexes ont été étudiées dans l'oxydation des **sulfures d'alkyle phényl** avec $0,014 \text{ mmol}$ du catalyseur **Cu(L)** en présence de l'oxydant **H₂O₂**, à $0 \text{ }^\circ\text{C}$ dans un mélange de solvant dichlorométhane/méthanol (8/2). Deux produits d'oxydation ont été obtenus, le **sulfoxyde** et le **sulfone**.

L'oxydation du **sulfure de phénylméthyle**, en tant que substrat standard, par **H₂O₂** aqueux a été réalisée par l'utilisation du catalyseur **Cu(L)**. Afin d'obtenir les conditions de réaction optimales, les auteurs ont procédé à l'étude de l'effet de la quantité de catalyseur **Cu(L)** ($0,005, 0,014, 0,02 \text{ mmol}$) et l'effet de différentes concentrations de **H₂O₂** (2, 4, 6 éqv.g) en les réagissant avec 3 mmol **sulfure de phénylméthyle**.

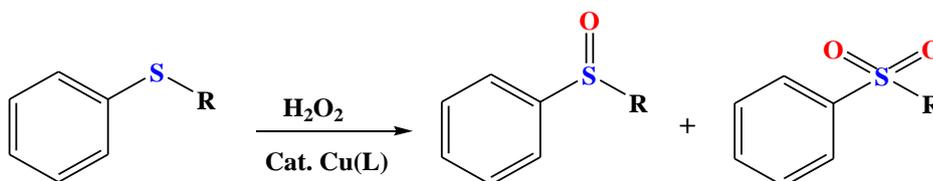


Schéma I.7. Oxydation des sulfures d'alkyle phényl par **H₂O₂** en présence de **Cu(L)** [24].

Les auteurs ont montré que **0,014 mmol** de catalyseur sont suffisantes pour atteindre une conversion de **80%** en **6 heures** de temps de réaction. Les produits ont été isolés après séparation et sont caractérisés par spectroscopie infrarouge (**IR**).

Les résultats des produits d'oxydation sont présentés dans le **Tableau I.5**. Les conversions ont été calculées sur la base des rendements isolés.

Tableau I.5. Oxydation des sulfures catalysée par **Cu(L)** dans **H₂O₂** en 6 h de réactions.

Substrats	Equiv H ₂ O ₂	Temps (h)	% Sélectivité	
			Sulfoxyde	Sulfone
	4	6	40	35
	4	6	36	42
	4	6	38	42
	4	6	32	45

Une autre étude de la performance catalytique a été mise en œuvre par **Pratihari et coll.** dans l'oxydation de quatre alcools benzyliques ayant différents substituants sur le noyau aromatique, sous pression atmosphérique et en l'absence de tout additif autre que le substrat, l'**alcool benzylique**, en présence de **H₂O₂** (aqueux) et le catalyseur **Cu(L)**, **Schéma I.8**.

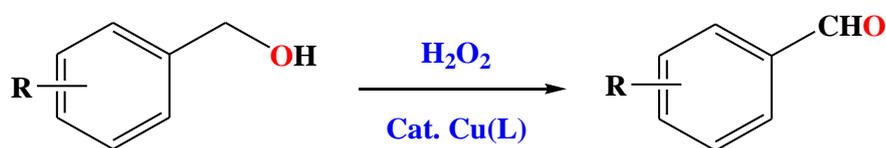
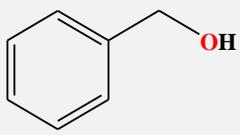
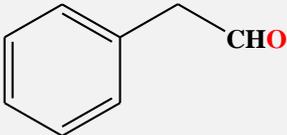
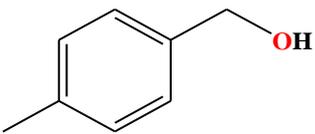
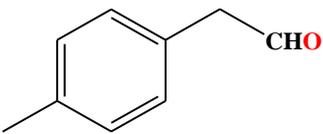
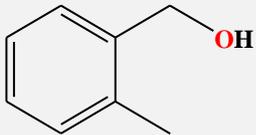
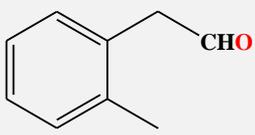
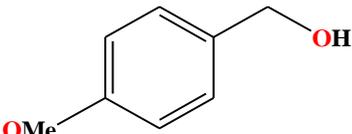
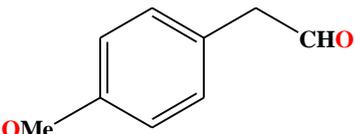


Schéma I.8. Oxydation du l'alcool benzylique par **H₂O₂** en présence **Cu(L)** [24].

Les auteurs ont montré que les rendements en benzaldéhyde étaient presque identiques pour les quantités de catalyseur variant de **0,012** à **0,02 mmol**.

L'influence de la température a été étudiée de **25 °C** à **100 °C**. L'oxydation de l'**alcool benzylique** par **H₂O₂** à température ambiante était très lente avec un rendement de **20 %** et pendant **5 heures**. La conversion du benzaldéhyde a été augmentée au-dessus de **50 °C**. Au-dessus de **90 °C**, les auteurs ont remarqué qu'il n'y a eu aucun changement significatif dans la conversion du benzaldéhyde en raison de la décomposition de **H₂O₂** à haute température. Par conséquent, la température de **75 °C** était choisi comme température optimale, **Tableau I.6**.

Tableau I.6. Oxydation de l'alcool par 5 equiv. **H₂O₂** catalysée par **Cu(L)**, temps de réaction 2 h.

Substrat	Produit	% Sélectivité
		90
		85
		87
		78

I.2. Les Halopéroxydases à Vanadate V-HPO

I.2.1. Introduction

Les organohalogènes sont des motifs très abondants, comprenant des produits naturels, des matériaux organiques, des médicaments et des produits agrochimiques. De nombreux produits naturels halogénés (**HNP**) ont été isolés à partir d'organismes marins [26,27], tels que l'**hinckdentine** (A) [28], l'**halomon** (B) [29], et la **synoxazolidinone** (C) [30], **Figure I.12**.

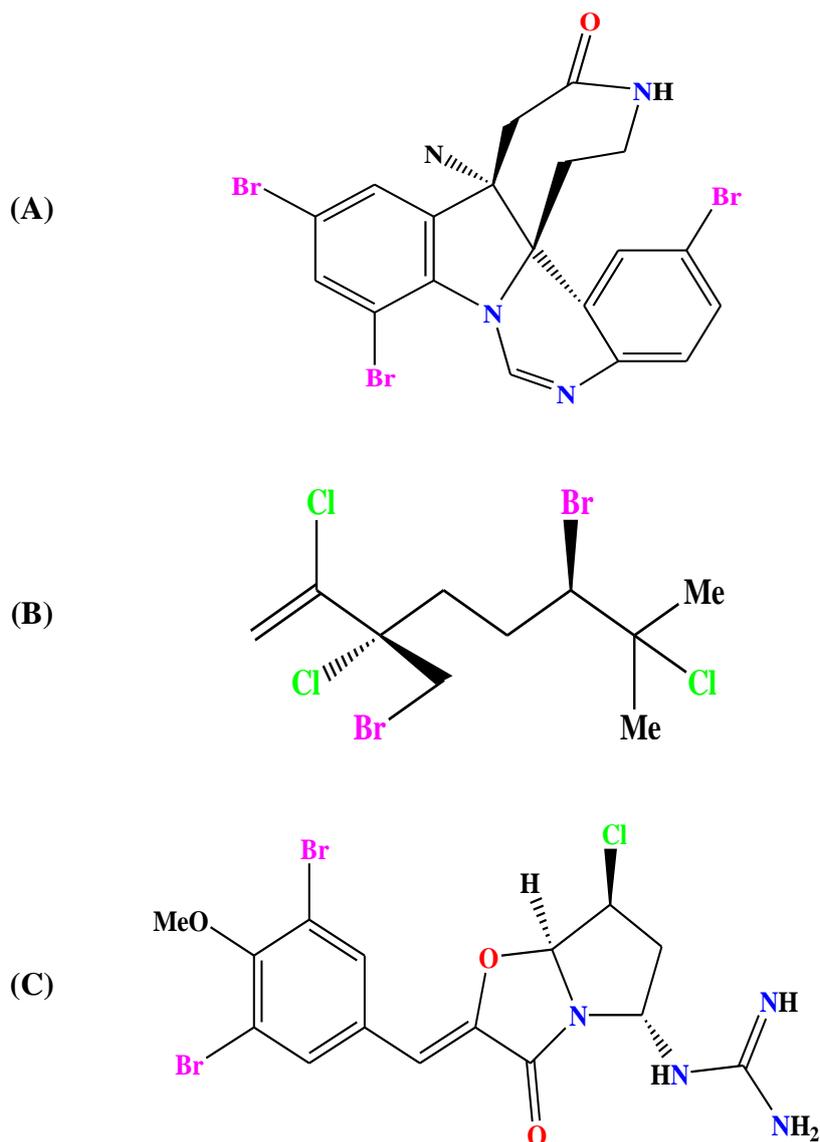


Figure I.12. Exemples de produit naturels halogénés [30]

L'ajout d'halogènes dans les molécules organiques peut améliorer leur lipophilicité et leur stabilité métabolique. Les liaisons halogène peuvent considérablement améliorer la pharmacodynamique d'un médicament [31,32]. Par exemple, le chlorure a été utilisé comme *bioisotère* des groupes méthyle et hydroxyle [33].

Les organohalogènes sont également l'un des réactifs les plus polyvalents en synthèse organique, largement utilisés dans des transformations diverses, tels que les couplages croisés catalysés par les métaux de transition (**les couplages Suzuki, Negishi, Heck...**) et les substitutions nucléophiles.

Des efforts de recherche sont actuellement déployés pour développer des méthodes de synthèse organique plus respectueuses de l'environnement, en utilisant des organohalogènes plus sûrs et plus durables. De telles avancées permettraient de concevoir des processus synthétiques plus efficaces et respectueux de l'environnement tout en élargissant les possibilités de conception de médicaments et de molécules bioactives.

Étant donné les exigences urgentes de production verte dans l'industrie, le développement de méthodes de halogénéation respectueuses de l'environnement est grandement nécessaire [34]. D'un autre côté, l'halogénéation dans la nature se produit dans des conditions douces en présence d'un halogénure, d'un oxydant et d'une halogénase [35,36].

I.2.2. Les halopéroxydases de vanadium (V-HPOs)

De nombreuses halogénases ont été isolées à partir d'organismes marins, notamment les halopéroxydases dépendantes de l'hème (**Heme-HPO**), les halogénases dépendantes de la flavine et de la S-adenosyl-L-méthionine et les halopéroxydases dépendantes du vanadium (**V-HPO**) [37-39].

Les **V-HPOs**, trouvées dans les algues marines, peuvent accélérer l'halogénéation oxydante des complexes aromatiques organiques en présence d'hydroperoxydes organiques, de peroxyde d'hydrogène ou d'oxygène moléculaire [40].

L'oxydation par catalyse au vanadium avec du peroxyde d'hydrogène a suscité un grand intérêt en raison des propriétés fonctionnelles de ce métal en termes de sélectivité et de réactivité [41]. De plus, il confère aux complexes aromatiques des propriétés anticancéreuses et antibactériennes lorsqu'il est introduit avec les halogènes.

La méthode traditionnelle pour l'oxydation des complexes aromatiques avec du brome est une substitution électrophile, cette méthode présente une faible disponibilité du bromure et produit beaucoup de déchets industriels qui polluent sérieusement l'environnement. Par conséquent, la synthèse de catalyseurs substantiels, à grande activité dans les processus d'oxydation non toxiques, est un sujet de recherche clé.

Dans les conditions douces, les halopéroxydases naturelles de vanadium (**V-HPOs**) peuvent jouer ce rôle pour réaliser cet objectif. Malheureusement, les enzymes naturelles en tant que protéines, présentent quelques inconvénients sérieux : la dénaturation facile par les changements environnementaux et une préparation coûteuse. Nous essayons, donc, de trouver des complexes de vanadium stables pour imiter les halopéroxydases naturelles de vanadium.

I.2.2.1. Cycle catalytique des V-HPO

Le mécanisme admis [42] pour les réactions d'oxydation par les V-HPOs est donné par le Schéma I.9 suivant :

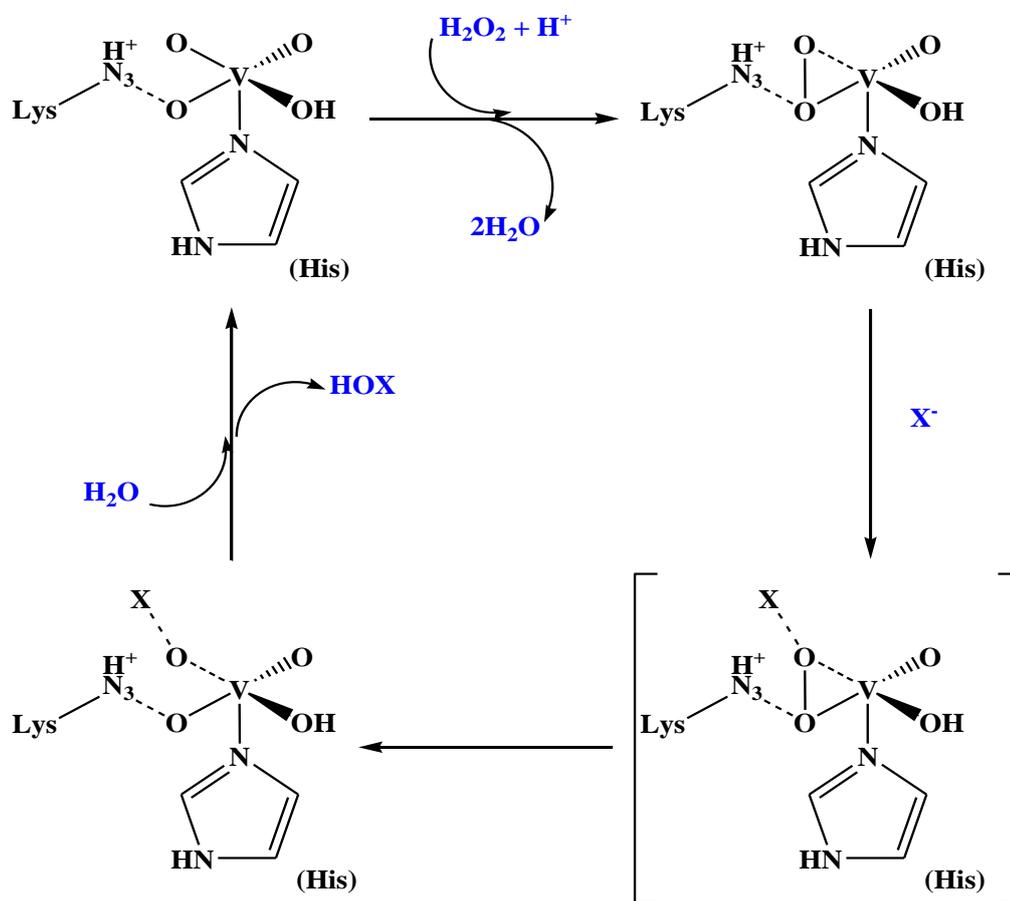


Schéma I.9. Cycle catalytique du V-HPO simplifié, proposé par Zampella et coll. [42]

Pour ce cycle catalytique, nous pouvons observer les points suivants :

- La première étape est la coordination de H_2O_2 pour donner l'intermédiaire peroxovanadium.
- L'halogénure (X^-) attaque axialement la liaison peroxo polarisée par la lysine.
- Libération de XOH après hydrolyse.
- Les acides aminés participant à la coordination du vanadate ne sont pas mentionnés à l'exception de la lysine.

I.2.3. La bromation du rouge de phénol

La réaction de substitution, avec la formation d'acide bromure d'hydrogène, HBr , comme sous-produit, ce HBr généré est neutralisé avant d'être rejeté.

Afin de surmonter ces problèmes, un procédé respectueux de l'environnement peut impliquer l'oxydation d'un anion bromure en utilisant un oxydant approprié tel que le peroxyde d'hydrogène dans une solution presque neutre. Le concept de bromopéroxydase, dépendant du vanadium (**V-BPO**), est inspiré par les enzymes marines.

Depuis plusieurs années, de nombreux complexes d'oxovanadium-modèles des halopéroxydases à vanadates étaient synthétisés et étudiés. Elles sont notamment portées sur la synthèse de catalyseurs à ligands organiques ayant une grande stabilité permettant d'améliorer les performances et l'efficacité catalytique.

La bromation du rouge de phénol est souvent utilisée comme réaction modèle pour ces catalyseurs synthétiques, elle est facile à mettre en œuvre, son suivi par absorption UV-Vis est très aisé.

Le schéma réactionnel proposé de la réaction de bromation du rouge de phénol, passe par la formation de l'intermédiaire " OBr^- ", [$\text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{OBr}^- + \text{H}_2\text{O}$], est présenté dans le **Schéma I.10**. Divers systèmes ont été étudiés pour mimer les réactions de peroxydase [43-45].

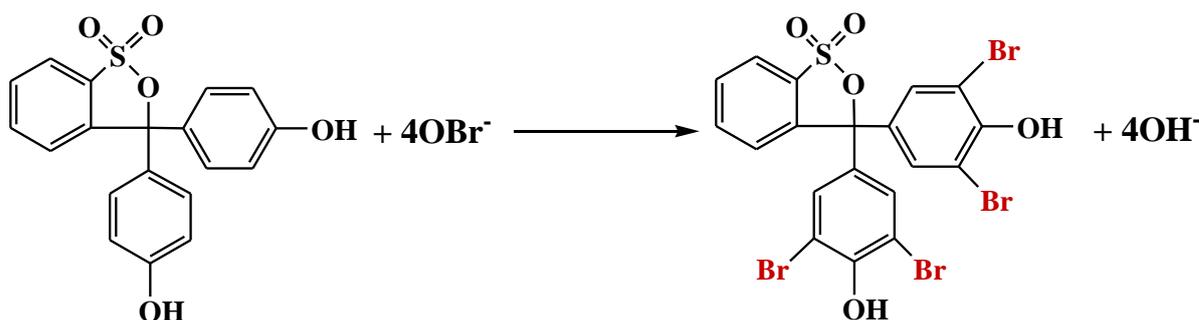


Schéma I.10. Processus réactif de la réaction de bromation oxydative du rouge de phénol

I.2.3.1. Bromation de rouge de phénol par les complexes base de Schiff

A-Bromation catalysé par des complexes d'oxovanadium

a) Groupe de Wang

Récemment, en 2017, deux complexes d'oxovanadium, **VOL¹** et **VOL²**, ont été préparés par **Wang et coll.** [46]. Les structures cristallines des complexes préparés, ont été déterminées par diffraction **DRX**, donnant une géométrie octaédrique. **Figure I.13**.

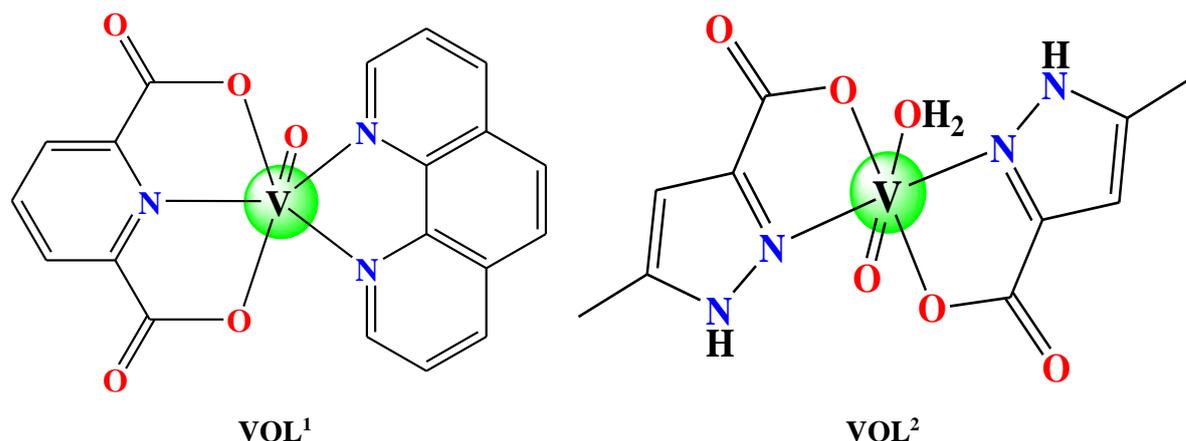


Figure I.13. Représentation des complexes d'oxovanadium préparés par Wang [46].

Ces complexes ont été testés en tant que modèles de **V-BrPO** dans la bromation oxydative du **rouge de phénol** en présence de peroxyde d'hydrogène, **H₂O₂**, comme oxydant.

L'étude par **UV-Vis** montre une diminution de l'absorbance à **443 nm** due à la transformation de **rouge phénol** en **bleu de bromophénol** ce qui donne l'apparition de la bande d'absorption à **592 nm**. La **Figure I.14** illustre l'activité catalytique le complexe **VOL¹**.

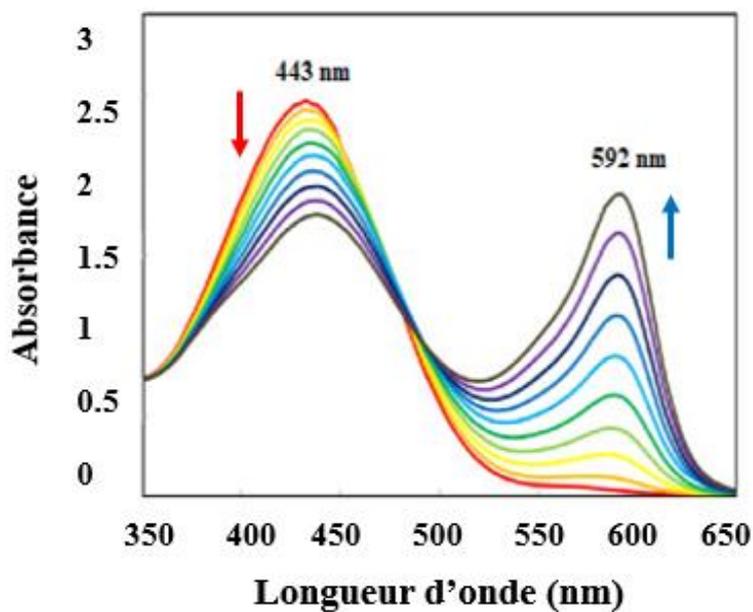


Figure I.14. Bromation oxydative du rouge de phénol catalysée par le complexe **VOL¹**.

Un changement de spectre à 10 min d'intervalles [46]

Les auteurs ont démontré que ces complexes catalysent avec succès l'oxydation du substrat organique, **rouge de phénol**, en présence de **H₂O₂** et du **KBr**, montrant ainsi une activité catalytique de bromation. De plus, le système réactionnel a été considéré comme un modèle efficace pour la détermination du peroxyde d'hydrogène [46].

Les constantes de vitesse de réaction (**k**) pour les complexes **1-2** ont été déterminés, elles valent respectivement $2,13 \times 10^2$ et $2,64 \times 10^2$ (mol/L)² s⁻¹.

b) Groupe de Haimanti

En 2018, Haimanti et coll.[47] ont réalisé une avancée significative en développant un nouveau complexe d'oxidodiperoxovanadium(V), avec un ligand de 1,10-phénanthroline. Comme précédemment, Ce complexe est conçu pour catalyser la bromation oxydative du rouge de phénol/H₂O₂. **Figure I.15**.

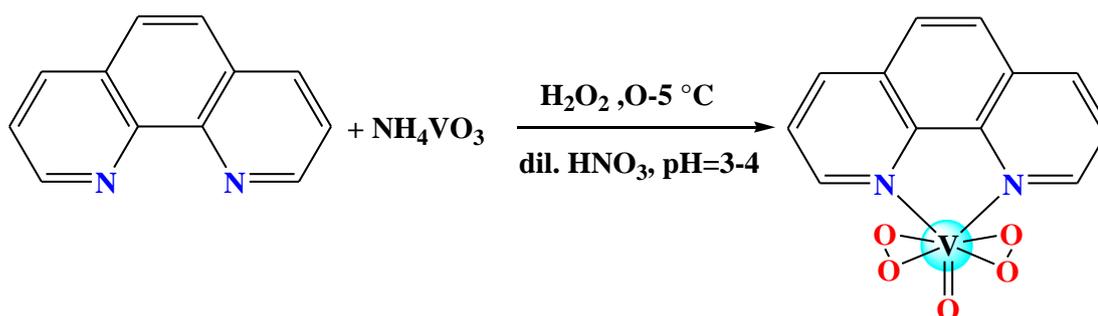


Figure I.15. Réaction et conditions de synthèse du complexe d'oxovanadium [47]

La bromation oxydative du **rouge de phénol** est suivie à 30 °C dans un mélange DMF/H₂O en présence du H₂O₂ / KBr.

Le **bleu de bromophénol** est le produit majoritaire de cette réaction, les auteurs ont suivi l'effet de la concentration de H₂O₂ sur l'activité catalytique. Ces observations sont confirmées par les données expérimentales de la **Figure I.16**.

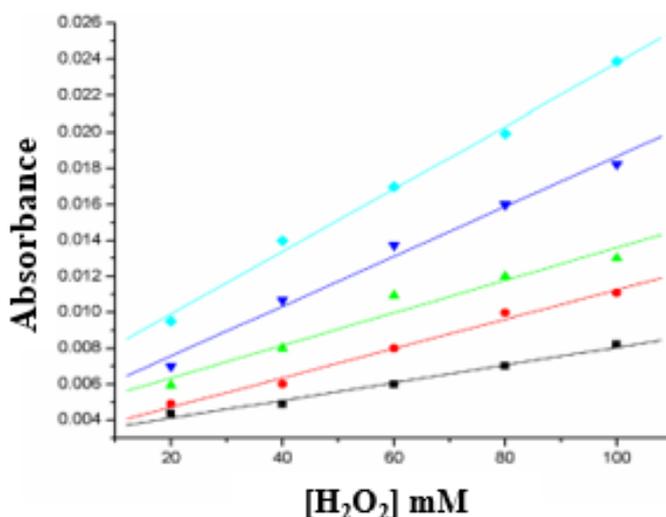


Figure I.16. Bromation oxydative du rouge de phénol, catalysée par le complexe d'oxovanadium, en fonction de H₂O₂ à 10 min d'intervalle [47].

La cinétique de bromation oxydative, également modèle actif des halopéroxydases de vanadium (V-HPOs), fournit une constante de vitesse de $0.238 \times 10^3 \text{ (ML}^{-1}\text{)}^{-2}\text{s}^{-1}$.

c) Groupe de Bottini

En 2022, Rubia C.R. Bottini et coll. [48], ont synthétisé un complexe dinucléaire d'oxovanadium, $(\text{VO})_2\text{L}$. La structure ORTEP du complexe est illustrée ci-dessous :

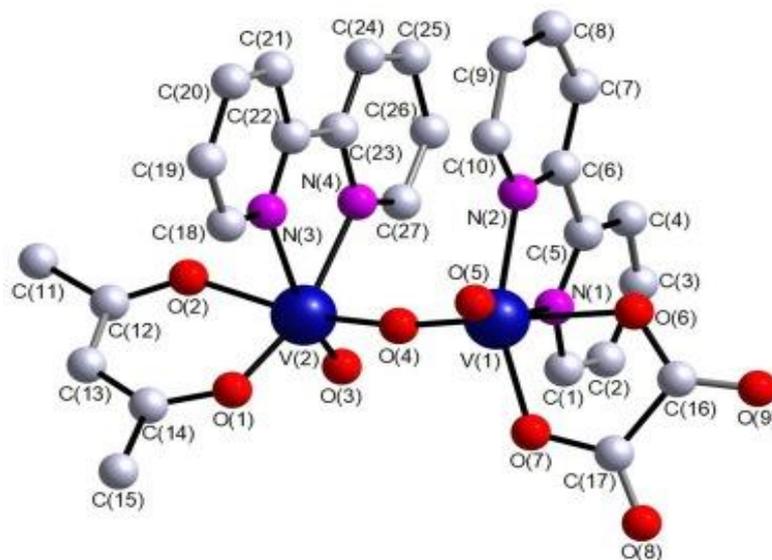


Figure I.17. Représentation ORTEP de la structure du complexe dinucléaire $(\text{VO})_2\text{L}$ [48]

Les résultats expérimentaux de catalyse de la réaction de bromation du **rouge de phénol** en **bleu de bromophénol**, en présence de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{KBR}$, sont mentionnés dans la **Figure I.18**.

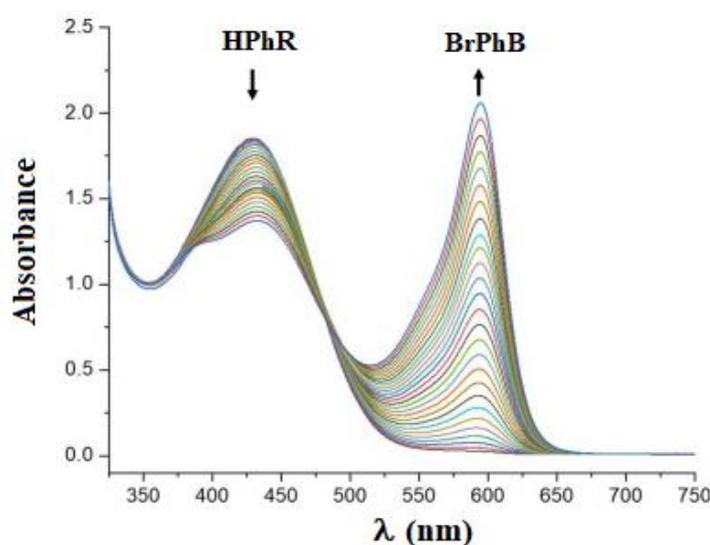


Figure I.18. Spectres UV/Vis de la bromation oxydative du rouge de phénol catalysée par le complexe $10^{-4} \text{ mmol L}^{-1}$ de $(\text{VO})_2\text{L}$ dans $\text{DMF}/\text{H}_2\text{O}$ (1/4, v/v) à 5 mn d'intervalle pendant 2 heures [48]

Les études cinétiques réalisées en milieu **DMF/H₂O** ont révélé une cinétique du première ordre par rapport au vanadium, avec une constante de vitesse de réaction de **703 mol⁻²L²s⁻¹**,

Figure I.19.

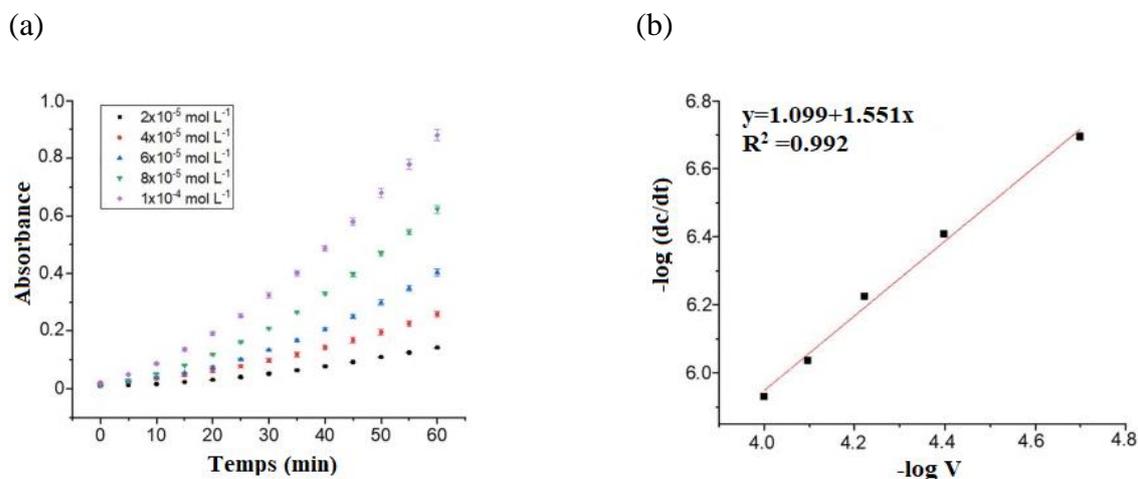


Figure I.19. (a) $Abs = f(t)$ pour différentes concentrations du catalyseur de vanadium.

$$[(VO)_2L] = 2.0 \times 10^{-5}, 4.0 \times 10^{-5}, 6.0 \times 10^{-5}, 8.0 \times 10^{-5} \text{ et } 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ [48]}$$

($pH = 5.8$, $[KBr] = 0.40 \text{ mol L}^{-1}$, $[H_2O_2] = 1.0 \text{ mol L}^{-1}$, $[rouge \text{ de phénol}] = 0.10 \text{ mmol L}^{-1}$,

(b) $-\log(dc/dt) = f(-\log[V])$ prise par rapport à la concentrations vanadium.

Des activités catalytiques élevées et une meilleure performance catalytique ont été enregistrées dans ces travaux notamment dans le **DMF/H₂O** par rapport au **DMSO/H₂O**, comme le montre la **Figure I.20** suivante.

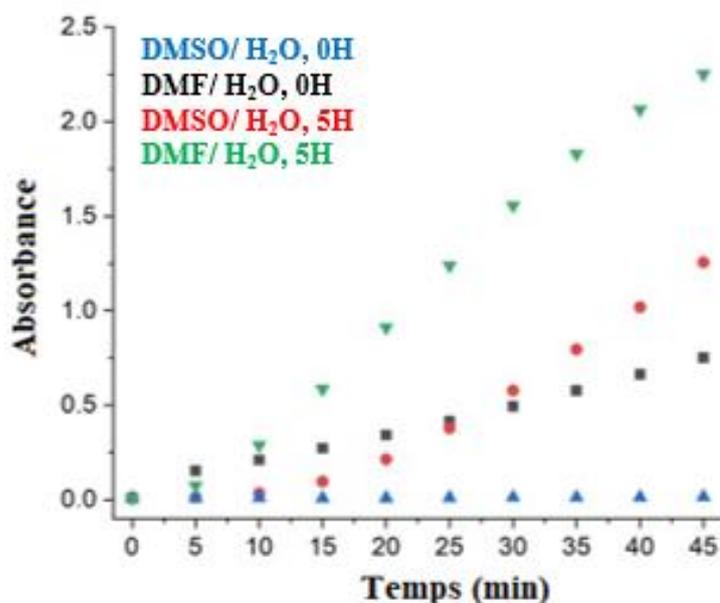


Figure I.20. Effet des solvants aqua-organiques **DMF/H₂O** et **DMSO/H₂O** sur la bromation oxydative avec des temps de réactions 45 mn, au début et après 5h de réaction [48]

B-Bromation catalysé par des complexes de cuivre

a) Groupe de Feng

Il y a peu d'études sur les complexes de cuivre base de Schiff tétradentates, en tant que catalyseurs pour la bromation oxydante. On peut citer la série de complexes de cuivre préparés par Feng et coll. [49]. La structure de ces complexes est présentée dans la Figure I.21 suivante :

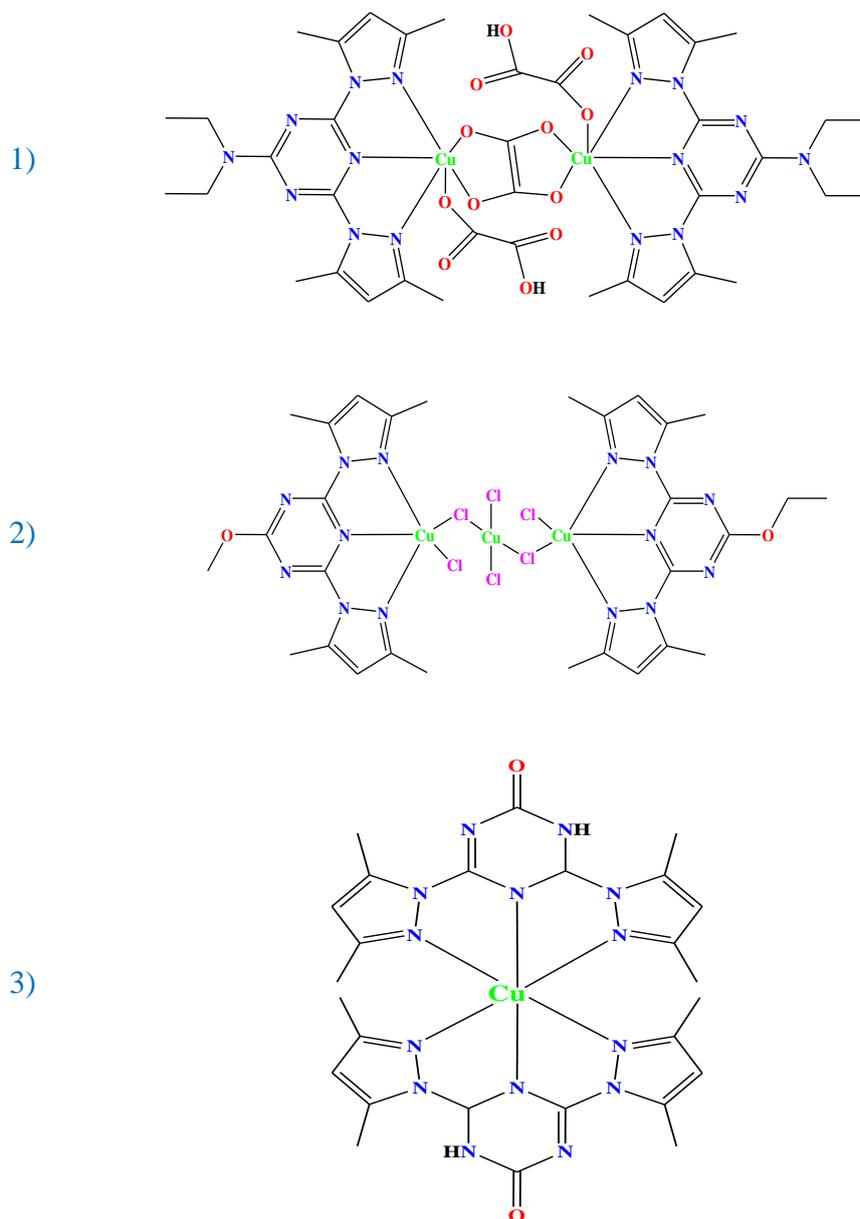


Figure I.21. Structure des complexes de cuivre préparé par Feng [49]

Les complexes synthétisés sont utilisés comme catalyseurs dans la bromation oxydative du rouge de phénol avec H_2O_2 comme oxydant dans un mélange 25 mL d'un solvant aqua-organique, DMF/ H_2O , à 30 °C pendant 2 heures.

Les produits de la réaction ont été identifiés par **UV-Visible**. Dans ces conditions, la bromation oxydative du rouge de phénol produit le **bleu de bromophénol**, **Figure I.22**.

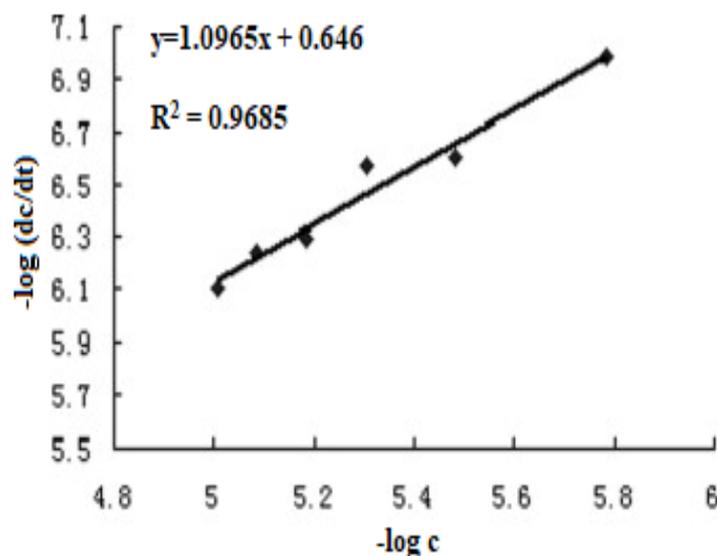


Figure I.22. Tracé de la droite $(dc/dt) = -\log c$ pour le complexe 2 dans DMF/H_2O à $30\text{ }^\circ C$ [49].

Le **Tableau I.7** résume les données cinétiques du complexe 1, 2 et 3. On remarque bien que l'ordre des activités catalytiques des trois complexes est proche de l'unité. Les constantes de vitesse suivent la séquence $2 > 1 > 3$. Les auteurs ont observé que le complexe 2 a montré une vitesse de réaction de $k = 5.64 \times 10^3 \text{ (mol/L)}^{-2}\text{s}^{-1}$, donnant le meilleur catalyseur pour la bromation oxydative du rouge de phénol.

Comme nous pouvons le constater, les ligands sont similaires dans la structure des trois complexes, seulement ils présentent différentes coordinations conduisant à différentes espèces intermédiaires, ce qui influence l'activité catalytique. Les complexes 1 et 3 sont difficile de former une espèce intermédiaire de transition pour jouer un rôle catalytique à cause de l'encombrement stérique autour du métal, ce qui n'est pas le cas du complexe 2. L'activité catalytique des complexes peut être étroitement liée à leur caractérisation structurale.

Tableau I.7. Données cinétiques pour les complexes 1, 2 et 3 dans $DMF-H_2O$ à $30\text{ }^\circ C$.

Complexe	Pente	b	k (mole L ⁻¹) ⁻² s ⁻¹
1	1.08	1.20	1.56×10^3
2	1.09	0.646	5.64×10^3
3	1.08	1.31	1.20×10^3

b) Groupe de Wang

En 2015, Deux complexes de cuivre CuL^1 et CuL^2 soutenus par des ligands N-hétérocycliques et de l'acide 2,6-pyridinedicarboxylique sont synthétisés par le groupe de Ji-Xiao Wang [50], Figure I.23 ci-dessous.

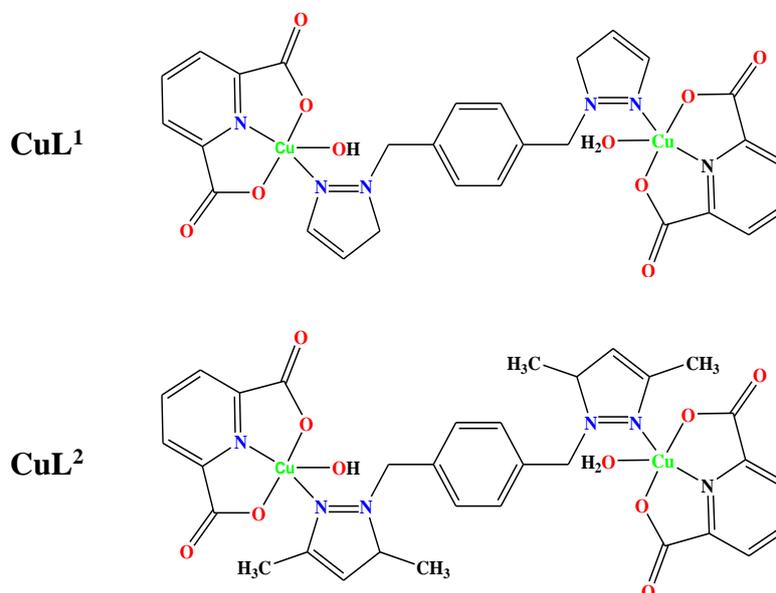
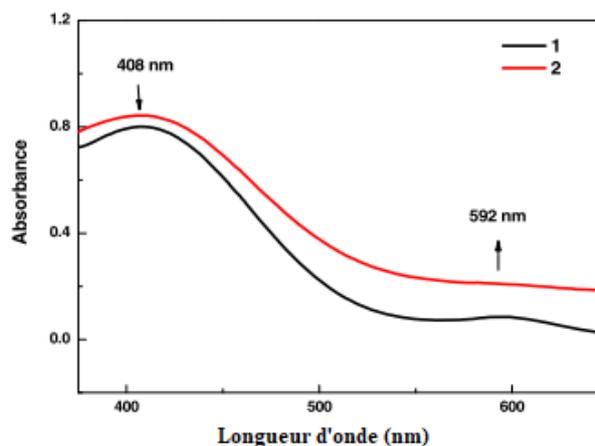


Figure I.23. Représentation des structures de complexes de cuivre CuL^1 et CuL^2 [50]

L'analyse aux rayons X des monocristaux CuL^1 et CuL^2 révèle que les ions de cuivre sont coordonnés à cinq atomes, notamment N et O. Les molécules des complexes forment différentes structures supramoléculaires via des liaisons hydrogène intermoléculaires. Les auteurs montrent que la température de réaction et la quantité de matière jouent un rôle crucial dans la synthèse des composés.

Afin d'évaluer l'activité catalytique des complexes de cuivre, CuL^1 et CuL^2 sur le rouge de phénol. Le bleu de bromophénol reste le produit principal de la bromation, Figure I.24.

Figure I.24. Spectre UV-Vis de la conversion de rouge de phénol sous les catalyseurs CuL^1 et CuL^2 [50]



Afin d'acquérir des conditions de réaction appropriées pour une transformation maximale du rouge de phénol, les catalyseurs ont été étudiés en détail sous $\text{H}_2\text{O}_2/\text{KBr}$ dans une solution tampon en phosphate.

Les résultats montrent que le complexe CuL^2 donne la conversion la plus élevée. Cela est dû au fait que la formation de l'espèce radicalaire de cuivre $[\text{L}'\text{—Cu—O—O}^\bullet]$ peut être influencée par la densité électronique des ligands et la longueur de liaison $\text{Cu-N}_{\text{pyrazole}}$.

Les données de l'étude cinétique de la réaction de bromation pour les complexes **1** et **2**, sont regroupées dans le **Tableau I.8** suivant :

Tableau I.8. Données cinétiques pour les complexes dans $\text{DMF}/\text{H}_2\text{O}$ à 30°C .

Complexe	X	b	k (mole L ⁻¹) ⁻² s ⁻¹
1	1.0898	-1.3373	1.15×10^3
2	1.0843	-1.0025	2.49×10^3

Le cycle catalytique proposé par les auteurs pour cette réaction de bromation est présenté dans le schéma ci-après :

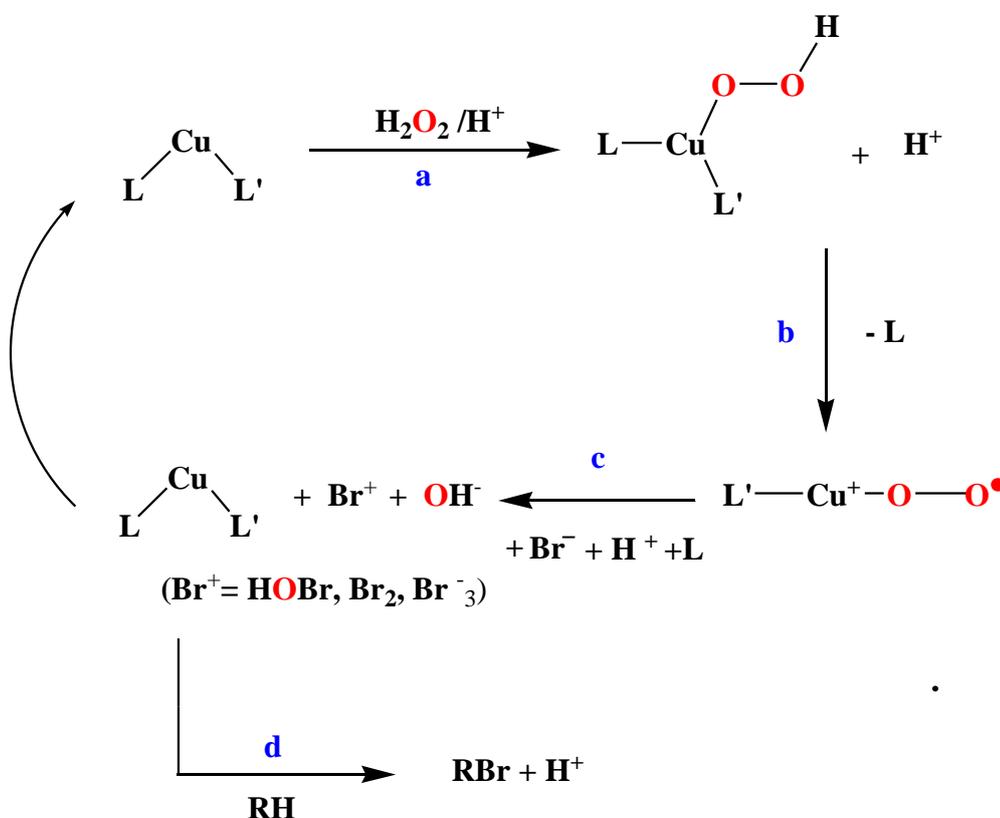


Schéma I.11. Le mécanisme réactionnel de la bromation catalytique avec les complexes **1** et **2** [50].

Le mécanisme réactionnel de la bromation catalytique peut être résumé en quatre étapes:

- a- Formation de l'espèce intermédiaire $[LL'CuO_2H]$ en présence de H_2O_2 .
- b- Transformation de l'espèce intermédiaire en radicale $[L'-Cu-O-O^\bullet]$.
- c- Oxydation rapide de Br^- par $[L'-Cu-O-O^\bullet]$ et formation simultanée de Br^+ et $CuLL'$.
- d- Accomplissement de la réaction finale de bromation donnant le bleu de bromophénol dans notre cas.

1.3. Conclusion

Les complexes de Schiff jouent un rôle crucial dans diverses réactions de catalyse, qu'elles soient homogènes ou hétérogènes. L'efficacité de ces complexes varie en fonction du choix des ligands, des sites de coordination et des ions métalliques impliqués.

Cependant, pour exploiter pleinement les applications des composés base de Schiff, il est essentiel de mener des études approfondies. De plus, la préparation de complexes avec des ligands salen non symétriques ouvrirait de nouvelles possibilités pour une exploration plus poussée.

Dans le domaine de l'oxydation des substrats organiques, notamment celle des oléfines, les complexes d'oxovanadium et de cuivre se sont révélés être des catalyseurs efficaces et sélectifs. Leur capacité à activer l'oxygène moléculaire et à faciliter les réactions d'oxydation en fait des candidats prometteurs pour des applications pratiques.

Ce chapitre met en évidence l'importance et l'intérêt des ligands base de Schiff, en mettant particulièrement l'accent sur les complexes d'oxovanadium et de cuivre en catalyse homogène, notamment dans les réactions d'oxydation des oléfines. De plus, leur efficacité en tant que catalyseurs dans les réactions de bromation du rouge de phénol est soulignée, démontrant ainsi leur diversité d'applications et leur importance en chimie catalytique.

Références

- [1] Z. Niu, P. Lei, Y. Wang, J. Wang, J. Yang, and J. Zhang, "Small molecule LpxC inhibitors against gram-negative bacteria: Advances and future perspectives," *Eur. J. Med. Chem.*, vol. 253, no. February, p. 115326, 2023, doi: [10.1016/j.ejmech.2023.115326](https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2023.115326).
- [2] D. J. DiPrimio and P. L. Holland, "Repurposing metalloproteins as mimics of natural metalloenzymes for small-molecule activation," *J. Inorg. Biochem.*, vol. 219, no. December 2020, p. 111430, 2021, doi: [10.1016/j.jinorgbio.2021.111430](https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2021.111430).
- [3] D. Jeong, J. Selverstone Valentine, and J. Cho, "Bio-inspired mononuclear nonheme metal peroxo complexes: Synthesis, structures and mechanistic studies toward understanding enzymatic reactions," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 480, p. 215021, 2023, doi: [10.1016/j.ccr.2023.215021](https://doi.org/10.1016/j.ccr.2023.215021).
- [4] S. Abedanzadeh, B. Karimi, Z. Moosavi-movahedi, and O. Pourshiani, "Microporous and Mesoporous Materials Artificial metalloenzyme with peroxidase-like activity based on periodic mesoporous organosilica with ionic-liquid framework," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 348, no. September 2022, p. 112384, 2023, doi: [10.1016/j.micromeso.2022.112384](https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.112384).
- [5] M. Hoarau, C. Hureau, E. Gras, and P. Faller, "Coordination complexes and biomolecules : A wise wedding for catalysis upgrade," vol. 308, pp. 445–459, 2016.
- [6] K. Wieszczycka and K. Staszak, "Artificial metalloenzymes as catalysts in non-natural compounds synthesis," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 351, pp. 160–171, 2017, doi: [10.1016/j.ccr.2017.06.012](https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.06.012).
- [7] M. E. Wilson and G. M. Whitesides, "Conversion of a Protein to a Homogeneous Asymmetric Hydrogenation Catalyst by Site-Specific Modification with a Diphosphinerhodium(I) Moiety," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 100, no. 1, pp. 306–307, 1978, doi: [10.1021/ja00469a064](https://doi.org/10.1021/ja00469a064).
- [8] X. Zhan *et al.*, "Polyphenol-mediated biomimetic mineralization of sacrificial metal-organic framework nanoparticles for wound healing," *Cell Reports Phys. Sci.*, vol. 3, no. 11, p. 101103, 2022, doi: [10.1016/j.xcrp.2022.101103](https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2022.101103).
- [9] Z. L. Magnuson and R. W. Larsen, "Peroxidase-like biomimetic epoxidation and subsequent alcoholysis of olefins by Fe(III)tetrakis(4-sulphonatophenyl) porphyrin (Fe4SP) encapsulated in the metal-organic framework HKUST-1," *Inorganica Chim. Acta*, vol. 552, no. January, p. 121483, 2023, doi: [10.1016/j.ica.2023.121483](https://doi.org/10.1016/j.ica.2023.121483).
- [10] L. Yu, F. Z. Li, J. Y. Wu, J. Q. Xie, and S. Li, "Development of the aza-crown ether metal complexes as artificial hydrolase," *J. Inorg. Biochem.*, vol. 154, pp. 89–102, 2016, doi: [10.1016/j.jinorgbio.2015.09.011](https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2015.09.011).
- [11] J. C. Lewis, "Artificial metalloenzymes and metalloprotein catalysts for organic synthesis," *ACS Catal.*, vol. 3, no. 12, pp. 2954–2975, 2013, doi: [10.1021/cs400806a](https://doi.org/10.1021/cs400806a).
- [12] S. Bendia, W. Benabid, R. Bourzami, and K. Ouari, "Spectroscopic characterization of a mononuclear oxovanadium (IV) Schiff base complex. Oxidation catalysis applications and antibacterial activities," *J. Mol. Struct.*, vol. 1281, 2023, doi: [10.1016/j.molstruc.2023.135131](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.135131).
- [13] S. Bendia, R. Bourzami, J. Weiss, and K. Ouari, "Structural investigation of the catalytic activity of Fe(III) and Mn(III) Schiff base complexes," *Polyhedron*, vol. 202, p. 115206, 2021, doi: [10.1016/j.poly.2021.115206](https://doi.org/10.1016/j.poly.2021.115206).
- [14] W. Wang, J. Daran, R. Poli, and D. Agustin, "Journal of Molecular Catalysis A : Chemical OH-substituted tridentate ONO Schiff base ligands and related molybdenum (VI) complexes for solvent-free (ep) oxidation catalysis with TBHP as oxidant," *Journal Mol. Catal. A, Chem.*, vol. 416, pp. 117–126, 2016, doi: [10.1016/j.molcata.2016.02.021](https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.02.021).
- [15] X. Liu, C. Manzur, N. Novoa, S. Celedón, D. Carrillo, and J. R. Hamon, "Multidentate unsymmetrically-substituted Schiff bases and their metal complexes: Synthesis, functional

- materials properties, and applications to catalysis,” *Coord. Chem. Rev.*, vol. 357, pp. 144–172, 2018, doi: [10.1016/j.ccr.2017.11.030](https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.11.030).
- [16] C. Adhikary *et al.*, “Catalytic efficacy of Schiff-base copper(II) complexes: Synthesis, X-ray structure and olefin oxidation,” *Polyhedron*, vol. 27, no. 6, pp. 1556–1562, 2008, doi: [10.1016/j.poly.2008.01.030](https://doi.org/10.1016/j.poly.2008.01.030).
- [17] A. A. Nejo, G. A. Kolawole, A. R. Opoku, C. Muller, and J. Wolowska, “Synthesis, characterization, and insulin-enhancing studies of unsymmetrical tetradentate Schiff-base complexes of oxovanadium(IV),” *J. Coord. Chem.*, vol. 62, no. 21, pp. 3411–3424, 2009, doi: [10.1080/00958970903104327](https://doi.org/10.1080/00958970903104327).
- [18] V. Tahmasebi, G. Grivani, and G. Bruno, “Synthesis, characterization, crystal structure determination and catalytic activity in epoxidation reaction of two new oxidovanadium(IV) Schiff base complexes,” *J. Mol. Struct.*, vol. 1123, pp. 367–374, 2016, doi: [10.1016/j.molstruc.2016.06.038](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.06.038).
- [19] M. Sedighipoor, A. H. Kianfar, W. A. K. Mahmood, and M. H. Azarian, “Epoxidation of alkenes by an oxidovanadium(IV) tetradentate Schiff base complex as an efficient catalyst with tert-butyl hydroperoxide,” *Inorganica Chim. Acta*, vol. 457, pp. 116–121, 2017, doi: [10.1016/j.ica.2016.12.018](https://doi.org/10.1016/j.ica.2016.12.018).
- [20] A. Hasnaoui *et al.*, “Di-nuclear water-soluble oxovanadium (V) Schiff base complexes: Electrochemical properties and catalytic oxidation,” *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 119, no. July, p. 108134, 2020, doi: [10.1016/j.inoche.2020.108134](https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.108134).
- [21] S. Dekar, M. Merzougui, J. Weiss, and K. Ouari, “Structural investigations and catalytic performances of a new oxovanadium complex derived from 1,2-bis((E)-5-bromo-2-hydroxybenzylideneamino)-4-methylbenzene,” *J. Mol. Struct.*, vol. 1261, p. 132888, 2022, doi: [10.1016/j.molstruc.2022.132888](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.132888).
- [22] Z. Abbasi, M. Behzad, A. Ghaffari, H. Amiri, and G. Bruno, “Inorganica Chimica Acta Mononuclear and dinuclear salen type copper (II) Schiff base complexes: Synthesis , characterization , crystal structures and catalytic epoxidation of cyclooctene x y z,” *Inorganica Chim. Acta*, vol. 414, pp. 78–84, 2014, doi: [10.1016/j.ica.2014.01.047](https://doi.org/10.1016/j.ica.2014.01.047).
- [23] T. Maharana, N. Nath, H. Chandra, S. Mantri, A. Routaray, and A. Kumar, “Polymer-supported first-row transition metal schiff base complexes : Efficient catalysts for epoxidation of alkenes,” *React. Funct. Polym.*, vol. 171, no. December 2021, p. 105142, 2022, doi: [10.1016/j.reactfunctpolym.2021.105142](https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2021.105142).
- [24] J. Lal, P. Mandal, P. Brandão, D. Mal, and V. Felix, “Inorganica Chimica Acta Synthesis , characterization , spectral and catalytic activity of tetradentate (NNNO) azo-imine Schiff base copper (II) complexes,” *Inorganica Chim. Acta*, vol. 479, pp. 221–228, 2018, doi: [10.1016/j.ica.2018.04.042](https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.04.042).
- [25] S. Priyarega, J. Haribabu, and R. Karvembu, “Inorganica Chimica Acta Development of thiosemicarbazone-based transition metal complexes as homogeneous catalysts for various organic transformations,” *Inorganica Chim. Acta*, vol. 532, no. December 2021, p. 120742, 2022, doi: [10.1016/j.ica.2021.120742](https://doi.org/10.1016/j.ica.2021.120742).
- [26] T. Tran-lam, T. Cam, P. Thi, A. T. Phung, M. Quang, and Y. Hai, “Occurrence , distribution , and risk assessment of halogenated organic pollutants (HOPs) in marine fish muscle : The case study of Vietnam,” *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 192, no. April, p. 114986, 2023, doi: [10.1016/j.marpolbul.2023.114986](https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2023.114986).
- [27] E. Anuoluwapo, O. Abiodun, S. Damilare, K. Kelvin, and S. Abiola, “Journal of Water Process Engineering Latest insights on technologies for halides and halogenated compounds extraction / abatement from water and wastewater : Challenges and future perspectives,” *J. Water Process Eng.*, vol. 53, no. April, p. 103724, 2023, doi: [10.1016/j.jwpe.2023.103724](https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.103724).
- [28] K. Pickerc, W. C. Taylorc, and N. Thirasasanad, “(Received in UK 12 August 1987),” no. 45,

- pp. 5561–5562, 2006.
- [29] “evidence for the biogenesis of halogenated myrcenes from the red alga *chondrococcus hornemanni*,” no. 8, pp. 1111–1114, 1975.
- [30] M. Tadesse *et al.*, “Synoxazolidinone C ; a bicyclic member of the synoxazolidinone family with antibacterial and anticancer activities,” *Tetrahedron Lett.*, vol. 52, no. 15, pp. 1804–1806, 2011, doi: [10.1016/j.tetlet.2011.02.027](https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2011.02.027).
- [31] Y. Lu *et al.*, “Halogen Bonding s A Novel Interaction for Rational Drug Design ?,” pp. 2854–2862, 2009.
- [32] R. Wilcken, M. O. Zimmermann, A. Lange, A. C. Joerger, and F. M. Boeckler, “Principles and Applications of Halogen Bonding in Medicinal Chemistry and Chemical Biology,” 2012. doi.org/10.1021/jm3012068 |
- [33] S. Krautwald, C. Nilewski, M. Mori, K. Shiomi, O. Satoshi, and E. M. Carreira, “Biological Inhibitors Bioisosteric Exchange of C sp³ -Chloro and Methyl Substituents : Synthesis and Initial Biological Studies of Atpenin A5 Analogues,” pp. 4049–4053, 2016, doi: [10.1002/anie.201511672](https://doi.org/10.1002/anie.201511672).
- [34] M. Zupan and J. Iskra, “Sustainable Chemistry Oxidative Halogenation with ‘ Green ’ Oxidants : Oxygen and Hydrogen Peroxide Angewandte,” pp. 8424–8450, 2009, doi: [10.1002/anie.200901223](https://doi.org/10.1002/anie.200901223).
- [35] J. L. R. Anderson, S. K. Chapman, and S. Chapman, “Molecular mechanisms of enzyme-catalysed halogenation,” pp. 350–357, 2006, doi: [10.1039/b607813c](https://doi.org/10.1039/b607813c).
- [36] C. T. Walsh and D. Galonic, “What ’ s new in enzymatic halogenations,” doi: [10.1016/j.cbpa.2007.08.002](https://doi.org/10.1016/j.cbpa.2007.08.002).
- [37] A. Butler and J. V Walker, “Marine Haloperoxidases,” no. 2, pp. 1937–1944, 1998.
- [38] H. Ludewig *et al.*, “ScienceDirect Halogenases : structures and functions,” *Curr. Opin. Struct. Biol.*, vol. 65, pp. 51–60, 2020, doi: [10.1016/j.sbi.2020.05.012](https://doi.org/10.1016/j.sbi.2020.05.012).
- [39] D. S. Gkotsi, J. Dhaliwal, M. M. W. Mclachlan, K. R. Mulholand, and R. J. M. Goss, “ScienceDirect Halogenases : powerful tools for biocatalysis (mechanisms applications and scope),” *Curr. Opin. Chem. Biol.*, vol. 43, pp. 119–126, 2018, doi: [10.1016/j.cbpa.2018.01.002](https://doi.org/10.1016/j.cbpa.2018.01.002).
- [40] H. Vaillancourt, E. Yeh, D. A. Vosburg, S. Garneau-tsodikova, and C. T. Walsh, “Nature ’ s Inventory of Halogenation Catalysts : Oxidative Strategies Predominate,” no. Figure 3, pp. 3364–3378, 2006. doi: [10.1021/cr050313i](https://doi.org/10.1021/cr050313i)
- [41] V. Agarwal, Z. D. Miles, J. M. Winter, A. S. Eusta, A. A. El Gamal, and B. S. Moore, “Enzymatic Halogenation and Dehalogenation Reactions : Pervasive and Mechanistically Diverse,” 2017, doi: [10.1021/acs.chemrev.6b00571](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00571).
- [42] G. Zampella, P. Fantucci, V. L. Pecoraro, L. De Gioia, V. Uni, and A. Arbor, “Reactivity of Peroxo Forms of the Vanadium Haloperoxidase Cofactor . A DFT Investigation,” no. 4, pp. 953–960, 2005. doi: [10.1021/ja046016x](https://doi.org/10.1021/ja046016x)
- [43] C. Chen *et al.*, “Synthesis, structure, and catalytic bromination of supramolecular oxovanadium complexes containing oxalate,” *J. Coord. Chem.*, vol. 66, no. 4, pp. 671–688, 2013, doi: [10.1080/00958972.2013.765561](https://doi.org/10.1080/00958972.2013.765561).
- [44] R. Zhang *et al.*, “Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy Synthesis , structures and properties of the catalytic bromination reaction of a series of novel scorperate oxidovanadium complexes with the potential detection of hydrogen peroxide in w,” *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 115, pp. 476–482, 2013, doi: [10.1016/j.saa.2013.06.081](https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.06.081).
- [45] P. Hazarika, D. Kalita, S. Sarmah, R. Borah, and N. S. Islam, “New oxo-bridged dinuclear peroxotungsten (VI) complexes : Synthesis , stability and activity in bromoperoxidation,” vol.

- 25, pp. 3501–3508, 2006, doi: [10.1016/j.poly.2006.06.040](https://doi.org/10.1016/j.poly.2006.06.040).
- [46] Y. Wang, X. Lin, F. Bai, and L. Sun, “Novel vanadium complexes with rigid carboxylate ligands : Synthesis , structure and catalytic bromine dynamics of phenol red,” *J. Mol. Struct.*, vol. 1149, pp. 379–386, 2017, doi: [10.1016/j.molstruc.2017.07.015](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.07.015).
- [47] H. Adhikari and K. K. Mukherjea, “Mononuclear oxidodiperoxido vanadium (V) complex : synthesis , structure , VHPO mimicking oxidative bromination , and potential detection of hydrogen peroxide,” *J. Coord. Chem.*, vol. 8972, no. V, pp. 1–14, 2018, doi: [10.1080/00958972.2018.1439936](https://doi.org/10.1080/00958972.2018.1439936).
- [48] R. C. R. Bottini *et al.*, “Inorganica Chimica Acta An unsymmetrical mixed-valence oxidovanadium (IV / V) binuclear complex : Synthesis , characterization , DFT studies , and bromoperoxidase activity,” vol. 537, no. March, 2022. doi: [org/10.1016/j.ica.2022.120947](https://doi.org/10.1016/j.ica.2022.120947).
- [49] X. Dong, R. Zhang, X. Yu, X. Xi, J. Xiao, and Y. Heng, “Mimicing bromoperoxidase for copper complexes : Synthesis , structures and properties of Cu (II)– triazine pyrazolyl complex,” *Polyhedron*, vol. 90, no. 3, pp. 69–76, 2015, doi: [10.1016/j.poly.2015.01.038](https://doi.org/10.1016/j.poly.2015.01.038).
- [50] P. Taylor *et al.*, “Synthesis , structures and catalytic studies of new copper (II) complexes with arene-linked pyrazolyl methane ligands,” no. April, pp. 37–41, 2015, doi: [10.1080/00958972.2015.1028927](https://doi.org/10.1080/00958972.2015.1028927).

II. Identification Structurale des Ligands et des Complexes Non Symétriques

Dans ce chapitre, nous nous concentrerons sur la préparation de nouveaux ligands en utilisant la réaction de condensation d'une diamine primaire avec le naphthaldéhyde d'un côté et le bromosalicylaldéhyde de l'autre. Ces ligands non symétriques obtenus, connus sous le nom de bases de Schiff, présentent un potentiel considérable pour former des chélates en présence de métaux de transition. Leur attrait réside dans leur capacité à être modulés par diverses fonctions chimiques et groupements donneurs, en fonction des applications désirées.

La caractérisation et l'identification de toutes les structures non symétriques H_2L^{Bz} et H_2L^T préparées, en vue d'accéder aux complexes des métaux de transition correspondants, ont été réalisées au moyen de techniques spectroscopiques classiques telles que : la spectroscopie infra-rouge (**FT-IR**), ultraviolette et visible (**UV-Vis**), résonance magnétique nucléaire (**RMN**), la spectrométrie de masse (**SM**) et la diffraction par rayons X (**DRX**) sur monocristaux. La pureté des produits de synthèse était au préalable contrôlée par chromatographie sur couche mince (**CCM**).

II.1. Réactifs et solvants

Les solvants et les réactifs chimiques ont été utilisés sans purification préalable, ils proviennent de Sigma-Aldrich, à savoir :

- l'o-phénylènediamine. (**99,5 %**),
- le 2-hydroxy-1-naphthaldéhyde (**qualité technique**),
- le 5-bromosalicylaldéhyde (**98 %**),
- le 3,4-diaminotoluène (**98 %**).
- Les sels métalliques : acétyl-acétonate d'oxovanadium **VO(acac)₂**, acétate de cuivre **Cu(OAc)₂**,
- Le méthanol, le dichlorométhane, la diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde et l'éther diéthylique.

II.2. Techniques et appareillages utilisés

Différentes méthodes physico-chimiques ont été utilisées afin de caractériser les structures des ligands base de Schiff, ainsi que leurs complexes métalliques chélatés. Il faut noter que les réactions ont été effectuées sous atmosphère d'azote sec (**N₂**) à l'aide de la procédure conventionnelle. Une brève présentation de ces méthodes est fournie ci-dessous.

II.2.1. Chromatographie sur couche mince

La chromatographie sur couche mince **CCM** se fonde principalement sur les phénomènes d'affinité chimique du soluté sur la phase stationnaire. La phase mobile est un solvant, ou un

mélange de solvants, qui progresse en entraînant le soluté le long de la phase stationnaire, gel de silice, Merck **60 F254**, **0.2mm** d'épaisseur, fixée sur un support d'aluminium.

Les taches ont été révélées par lampe **UV** ($\lambda = 254 \text{ nm}$). Un rapport frontal (**Rf**) de la migration est défini par : $Rf = d_{\text{sub}} / d_{\text{éluant}}$

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

II.2.2. Température de fusion

Le dispositif de mesure "**banc Köfler**" ou table chauffante **Kofler BanK 7779** dont la plage de température s'étend de **40** à **250°C**, est conçu pour évaluer le point de fusion des composés synthétisés.

II.2.3. Analyse conductimétrique

Les mesures conductimétriques ont été réalisées à l'aide d'un conductimètre : **MeterLab CDM-210** à la température ambiante. La concentration des échantillons dissous dans le **DMF** a été fixée à **10^{-3} mol/L** . La conversion 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 effectuée en utilisant la formule suivante

$$\Lambda_M = \sigma / C_M$$

Ici, C_M représente la concentration molaire exprimée en **mol/cm^3** . Par conséquent, la relation précédente peut être simplifiée comme suit:

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

II.2.4. Spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouges **IR** ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre **Shimadzu FTIR IRAffinity-1**, dans la plage de fréquence **$4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$** , en utilisant des pastilles de **KBr**. Les fréquences d'absorptions sont exprimées en unité de nombre d'onde (**cm^{-1}**).

II.2.5. Spectroscopie d'absorption UV-Vis

Les spectres électroniques des divers composés synthétisés ont été tracés à l'aide d'un spectrophotomètre **Shimadzu UV-1800**. Les mesures ont été effectuées sur des solutions ayant une concentration de **10^{-4} M** à température ambiante. Ces solutions ont été placées dans une **cellule en quartz** d'une épaisseur de **1 cm**, et les données ont été recueillies dans la plage de longueurs d'onde allant de **200** à **800 nm**.

II.2.6. Résonance magnétique nucléaire

Les spectres **RMN-¹H** des ligands ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Bruker Avance **500 MHz, Strasbourg, France**. Le solvant deutéré le mieux adapté pour nos ligands est le **DMSO-d₆** en raison de sa solubilité et sa stabilité. De plus, les signaux du résidu du solvant non deutéré apparaissent loin de ceux de l'échantillon, permettant ainsi de les différencier. Les déplacements chimiques sont exprimés en parties par million, **ppm**, par rapport à la référence interne le tétraméthylsilane, **TMS**.

II.2.7. Spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse est une méthode analytique qui permet la détection et l'identification de molécules en mesurant la masse de leurs fragments et pics moléculaires. Cette approche permet ainsi de caractériser la structure chimique des molécules.

Nos complexes ont été soumis à la spectrométrie de masse en mode **MALDI-TOF, Matrix Assisted Laser Desorption/Ionisation – Time Of Flight**, sur un spectromètre de masse **MALDI-TOF-TOF 5800 ABSciex** équipé d'un laser à azote (**337 nm**), **Milan, Italie**. Une quantité de **0,5 µL** de chaque échantillon a été mélangé sur la plaque cible de l'instrument avec une solution de matrice **0,5 µL** préalablement préparée, en dissolvant **10 mg d'acide 2,5-dihydroxybenzoïque** dans **1 mL** de solution aqueuse acétonitrile à **50 % v/v**, contenant **0,1 % v/v d'acide formique**.

L'instrument fonctionnait avec une tension d'accélération de **20 kV**, une tension de grille équivalente à **95 %** de la tension d'accélération, un guide-fil à **0,05 %** et un temps d'extraction des ions retardé de **175 ns**. Les spectres de masse ont été acquis en mode ion positif linéaire en utilisant une plage de **m/z** entre **100 à 2000 Th**. Les résultats ont été traités à l'aide du logiciel **mMass**.

II.2.8. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode spécifique à l'identification des cristaux, elle s'appuie sur les propriétés d'interférence des rayons X dans la matière organisée (cristalline). Ces interactions permettent de déterminer les paramètres cristallins des cristaux, ainsi que leur identification.

Une telle étude fine à l'échelle atomique permet de faire une image plus précise de la structure de la matière et sert comme base à plusieurs méthodes de détermination de structures moléculaires, qui nécessitent deux grandes étapes :

- La première concerne la collection et le traitement des données cristallographiques.

- La deuxième est relative à la résolution et à l'affinement de la structure.

Des monocristaux de CuL^{T} ont été cultivés dans une solution concentrée de **DMSO** à température ambiante. Les données de diffraction ont été collectées à **120 K** sur un diffractomètre à rayons X **CCD Bruker APEX-II, Strasbourg**, avec une radiation **Mo-K α** monochromatée au graphite ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$).

La structure moléculaire a été résolue par des méthodes directes et affinée, par des moindres carrés de matrice complète sur F^2 en utilisant le logiciel **SHELXT-2014/5 [1,2]**.

Le raffinement cellulaire et la réduction des données ont été effectués avec **SAINT**, et la correction de l'absorption à plusieurs balayages a été réalisée en utilisant **SADABS** dans **APEX2 [3]**. L'analyse cristallographique a été faite sur un monocristal de dimensions **0.22 × 0.18 × 0.14 mm**

II.3. 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, on a utilisé deux aldéhydes différentes, le **5-Bromo salicylaldéhyde** et le **2-hydroxy-1-naphtaldéhyde**. Les amines employées sont la **diamino-benzène** et l'**o-phénylènediamine**.

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

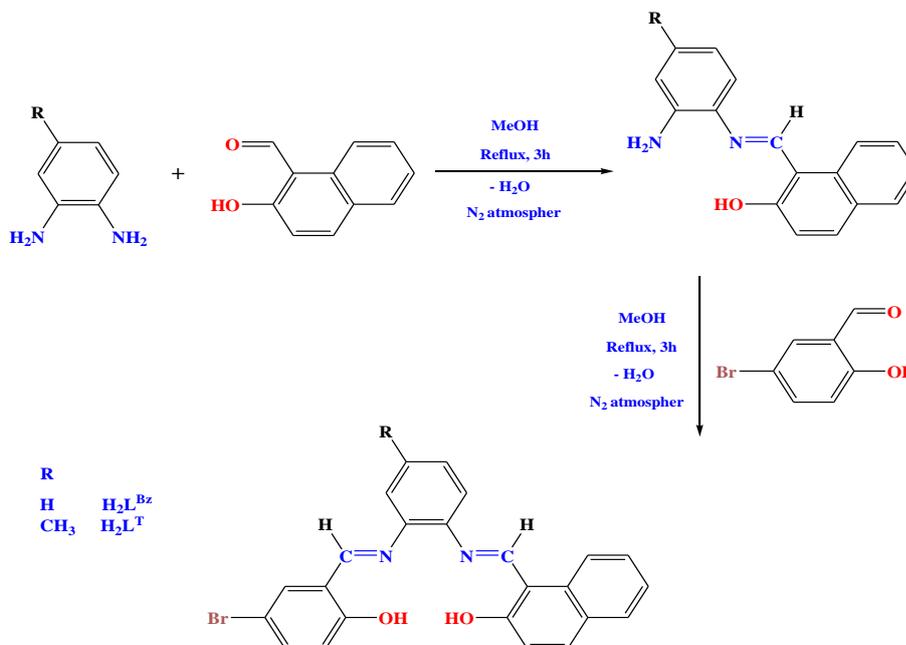


Schéma II.1. Voie de synthèse des ligands de base de Schiff $\text{H}_2\text{L}^{\text{R}}$.

II.3.1. Mode opératoire

Les deux ligands, bases de Schiff, utilisés dans ce travail, à savoir le N, N'-bis(salicylaldéhyde)-2,3-diaminophénol, (H_2L^{Bz}) et le N, N'-bis(5-bromo-salicylaldéhyde)-diaminotoluène, (H_2L^T), ont été synthétisés selon la méthode décrite dans la référence [4].

0,5 mmol (0,054 g) d'o-phénylènediamine (0,5 mmol (0.061 g) ou de diaminotoluène) sont ajoutés à 0,5 mmol (0,086 g) de 2-hydroxy-1-naphtaldéhyde, préalablement dissous dans 10 mL de méthanol absolu, 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 pendant 3 heures. Ensuite, une solution de 0,5 mmole (0,1 g) de 5-bromosalicylaldéhyde est ajoutée goutte à goutte au précipité obtenu avec agitation continue pendant 3 heures.

Au bout de 6 heures, un précipité jaune, dans le cas de H_2L^{Bz} , et orange, dans le cas de H_2L^T , sont observés. 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.

Le tableau suivant, Tableau II.1, résume les principales caractéristiques physico-chimiques des deux ligands préparés. Leurs structures ont été élucidées par différentes méthodes d'analyses dont, la spectroscopie IR, la spectrophotométrie UV-Vis, et la RMN du proton.

Tableau II. 1. Caractéristiques physico-chimiques des ligands base de Schiff (H_2L^{Bz} , H_2L^T).

Ligand	Formule brute	Couleur	ρ (%)	* R_f (%)	T_f (°C)	Λ ($\Omega^1\text{cm}^2\text{mole}^{-1}$)
H_2L^{Bz}	$C_{24}H_{17}BrN_2O_2$	Jaune	76	50	227	3.77
H_2L^T	$C_{25}H_{19}BrN_2O_2$	Orange	55	54	211	2.88

- * R_f Rapport frontal par rapport à l'éluant $CH_2Cl_2/MeOH$: 9.5/0.5, v/v

II.4. Synthèse des complexes de métaux de transition bases de Schiff

Les ligands synthétisés précédemment (Schéma II.1.) sont employés pour former les complexes de métaux de transition. La complexation est réalisée sous atmosphère d'azote (N_2) avec les sels métalliques dans le méthanol. Le schéma II.2 réactionnel principal de la préparation des complexes est illustré par la réaction suivante :

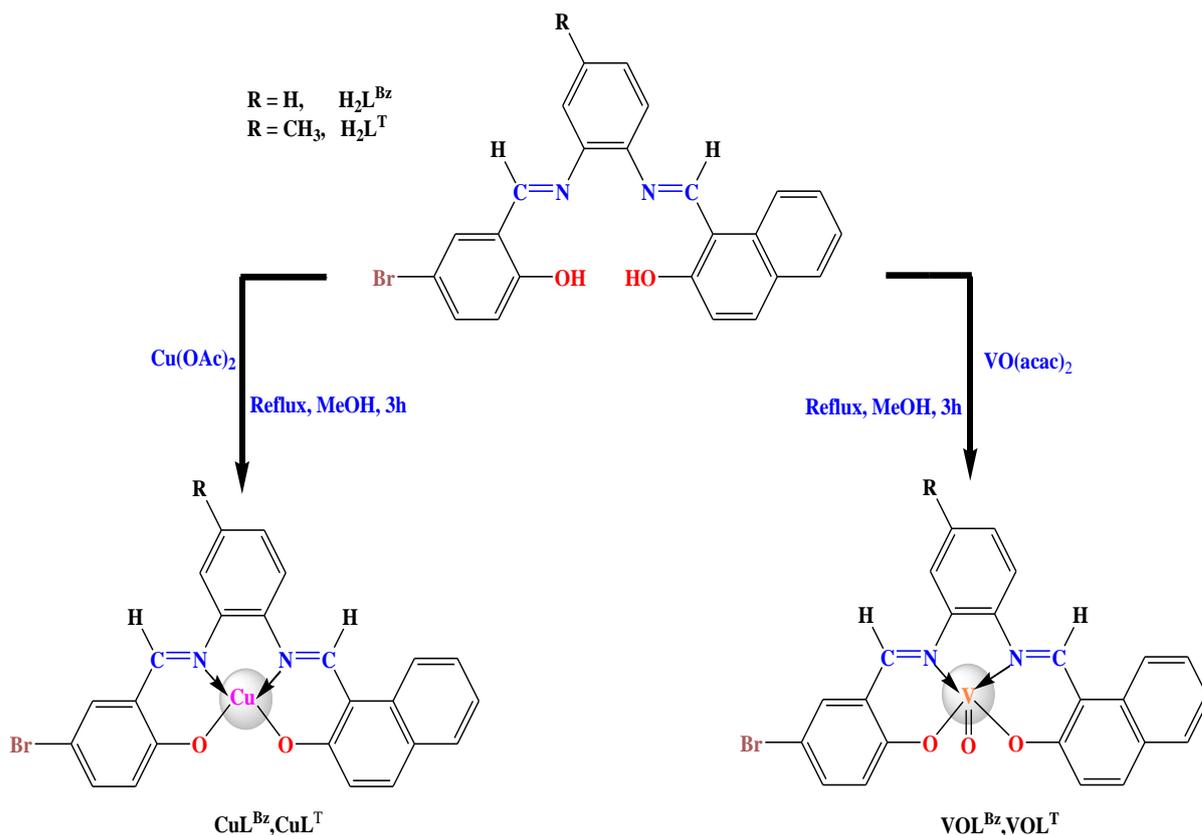


Schéma II.2. Voie de synthèse des complexes de cuivre et d'oxovanadium.

Les complexes de base de Schiff d'oxovanadium et de cuivre ont été préparés selon la méthode décrite dans la littérature [4]. **0,5 mmole** de sel métallique, (**0,132 g**) de l'acétyl acétonate d'oxovanadium $VO(acac)_2$ ou (**0,091 g**) d'acétate de cuivre (II) $Cu(OAc)_2$ ont été dissous dans **5 mL** de méthanol et introduits goutte à goutte dans **0,5 mmole** des ligands de base de Schiff non symétriques correspondants, H_2L^R , dissous dans du méthanol. Le mélange est porté au reflux pendant **3 heures** sous agitation et sous atmosphère d'azote.

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/Ethanol** ou **DMSO/CH₂Cl₂**. Leur pureté est contrôlée par **CCM** (gel de silice) avec, comme éluant, le mélange binaire **CH₂Cl₂/MeOH (9.5/0.5, v/v)**.

Le séchage des complexes est effectué sous vide pendant une nuit. Les points de fusion des complexes tétradentates non symétriques sont supérieurs à **260 °C**. L'ensemble de ces caractéristiques physico-chimiques des complexes de métaux de transition sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau II.2. Caractéristiques physico-chimiques des complexes d'oxovanadium et de cuivre.

Composés	Formule brute	Couleur	ρ (%)	R_f (%)	T_f (°C)	Λ ($\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mole}^{-1}$)
VOL^{Bz}	$\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{BrN}_2\text{O}_3\text{V}$	Vert	67	48	> 260	2.56
CuL^{Bz}	$\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{BrN}_2\text{O}_2\text{Cu}$	Marron	58	51	> 260	3.37
VOL^T	$\text{C}_{25}\text{H}_{17}\text{BrN}_2\text{O}_3\text{V}$	Marron	58	52	> 260	6.06
CuL^T	$\text{C}_{25}\text{H}_{17}\text{BrN}_2\text{O}_2\text{Cu}$	Marron	47	57	> 260	3.86

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

Les rendements des synthèses des ligands et des complexes correspondants sont remarquables, ils sont de l'ordre de **60%**. 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 des complexes.

II.5. Caractérisations spectrales et identification des structures

Après avoir effectué la synthèse, la purification et le séchage des ligands et des complexes d'**oxovanadium (IV)** et de **cuivre (II)** correspondants, nous avons entrepris l'élucidation de leurs structures en utilisant différentes techniques spectroscopiques. Plus précisément, nous avons utilisé l'infrarouge à transformée de Fourier (**FT-IR**), l'Ultraviolet Visible (**UV-Vis**), et par spectroscopie de masse (**SM**). La technique de la **RMN¹H** a été mis en œuvre afin de confirmer les ligands proposés.

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

II.5.1. Conductivité molaire

Les résultats des conductivités molaires pour les solutions des ligands et des complexes, pour une concentration de **10⁻³M** dans le diméthylformamide (**DMF**), ont été déjà portés dans les **Tableaux II.1** et **II.2** respectivement.

Les valeurs des conductivités molaires pour ces solutions récemment préparées varient entre **2.88** et **6.06 $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mole}^{-1}$** . Ces valeurs sont relativement faibles, ce qui indique que les solutions des bases de Schiff et de leurs complexes correspondants ne sont pas des électrolytes **[5,6]**. En conséquence, les solutions sont relativement neutres et les complexes se maintiennent stable en solution.

La littérature a montré qu'une conductivité est significative pour une structure quelconque en solution liquide si sa valeur serait supérieure à $75 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mole}^{-1}$ [7].

II.5.2. Spectroscopie infrarouge

Afin d'explorer les liaisons entre les atomes donneurs de ligand et l'ion métallique dans leurs chélates, nous avons analysé les deux ligands $\text{H}_2\text{L}^{\text{Bz}}$ et $\text{H}_2\text{L}^{\text{T}}$ ainsi leurs complexes d'oxovanadium et de cuivre correspondants par spectroscopie infrarouge. Les fréquences IR caractéristiques des produits mentionnés sont présentées dans les figures ci-après. Les principales bandes de vibration des différents chromophores au sein des structures sont présentées dans le [tableau.II.3](#).

Tableau II.3. Principales bandes de vibration en IR ($\nu \text{ cm}^{-1}$) des ligands $\text{H}_2\text{L}^{\text{R}}$ et complexes ML^{R}

Composés	Infrarouge ν (cm^{-1})					
	ν O—H	ν C=N	ν C=C	ν C—O	M—N	M—O
$\text{H}_2\text{L}^{\text{Bz}}$	3430	1619	1585-1472	1179	-	-
VOL^{Bz}	3448	1600	1575-1450	1191	541	500
CuL^{Bz}	3401	1608	1578-1458	1189	497	544
$\text{H}_2\text{L}^{\text{T}}$	3458	1623	1560-1475	1182	-	-
VOL^{T}	3421	1614	1596-1450	1195	566	504
CuL^{T}	3440	1617	1576-1458	1191	561	482

Les spectres infrarouges des ligands $\text{H}_2\text{L}^{\text{Bz}}$ et $\text{H}_2\text{L}^{\text{T}}$ présentent de larges bandes à **3430** et **3458 cm^{-1}** , respectivement, ces bandes sont attribuées aux groupements hydroxyles O—H [4-8]. 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 groupes azométhine C=N sont caractérisées par des bandes aiguës et intenses, situées à **1616** et **1623 cm^{-1}** pour $\text{H}_2\text{L}^{\text{Bz}}$ et $\text{H}_2\text{L}^{\text{T}}$, respectivement.

Dans le cas des complexes métalliques, on observe un déplacement hypsochromique, entre **1604** et **1611 cm^{-1}** , des bandes de vibration d'élongation des liaisons azométhine C=N, ce qui indique la participation de l'azote de l'azométhine dans la coordination [4]. Outre ces deux absorptions, les vibrations d'élongation correspondant aux groupements C=C aromatiques, sont caractérisées par des bandes relativement intenses et aiguës entre **1580** et **1460 cm^{-1}** [4-8].

De plus, la coordination des ligands est confirmée par les bandes observées autour de 1190 cm^{-1} , qui se déplacent vers des nombres d'onde plus élevés dans les complexes, confirmant la participation des atomes d'oxygène phénolique dans la coordination[9].

Dans les complexes d'oxovanadium, la bande forte apparaissant autour de 982 cm^{-1} est liée à la vibration d'élongation de la liaison $\text{V}=\text{O}$, tandis que celles dans les régions 541 à 566 et 500 à 504 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux vibrations $\text{V}-\text{N}$ et $\text{V}-\text{O}$ [6, 50].

Dans le cas des complexes de cuivre, les vibrations $\text{Cu}-\text{O}$ et $\text{Cu}-\text{N}$ sont respectivement observées entre 482 – 544 cm^{-1} et entre 497 – 561 cm^{-1} , indique la liaison à la fois de l'oxygène et de l'azote à l'ion central de métal [10,11].

Les pics d'absorption observés entre 3000 et 2800 cm^{-1} sont dus aux vibrations d'élongation symétrique et asymétrique du groupe méthyle du pont toluène [10]. La bande observée à 626 cm^{-1} est attribuée à la vibration $\text{C}-\text{Br}$ [12].

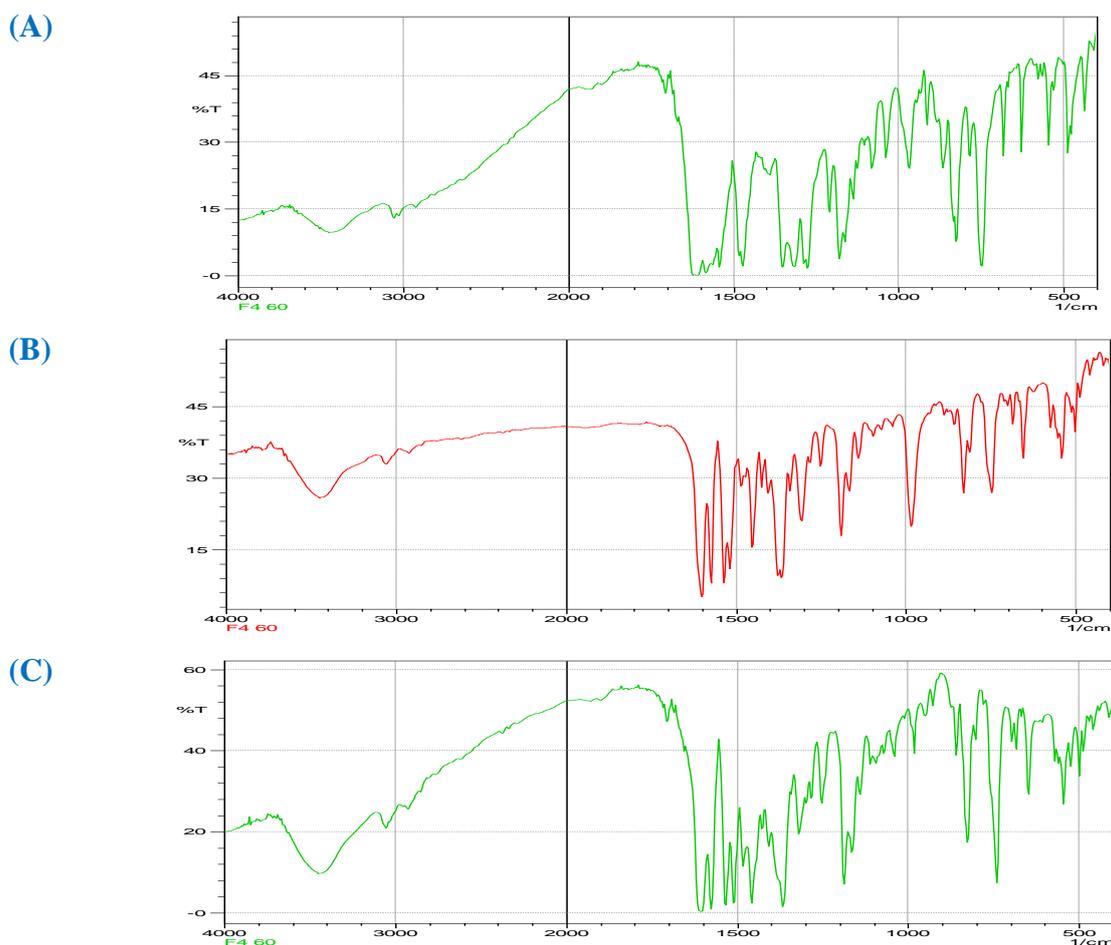


Figure II.1. Spectres IR dans KBr du ligand $\text{H}_2\text{L}^{\text{Bz}}$ (A) et des complexes de VOL^{Bz} (B) et de CuL^{Bz} (C) correspondants

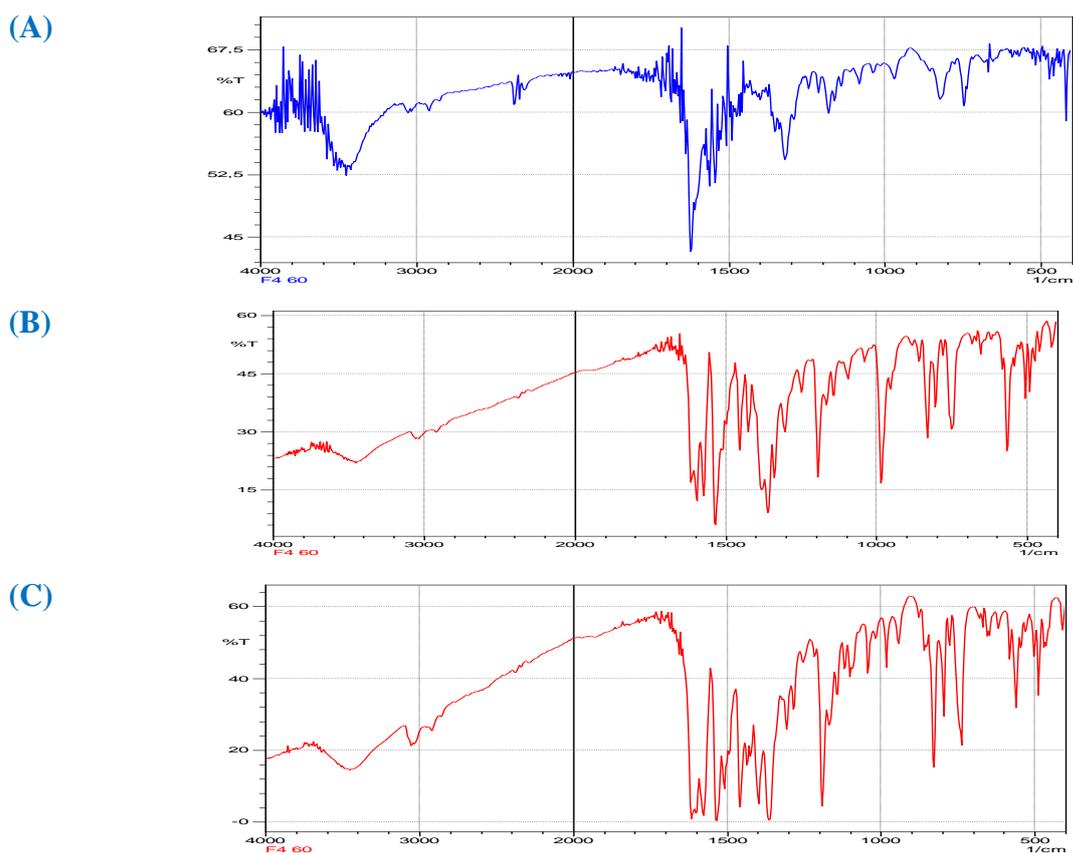


Figure II.2. Spectres IR dans *KBr* du ligand H_2L^T (A) et des complexes de VOL^T (B) et de CuL^T (C) correspondants

II.5.3. Analyse par absorption UV-Vis

Les spectres électroniques des ligands et des complexes correspondants ont été réalisés dans le solvant **DMF**, à température ambiante, entre **200** et **800 nm**. Les spectres électroniques des différents composés préparés sont représentés dans les figures II.3 et II.4. Les bandes d'absorption sont résumées dans le tableau II.4 ci-après.

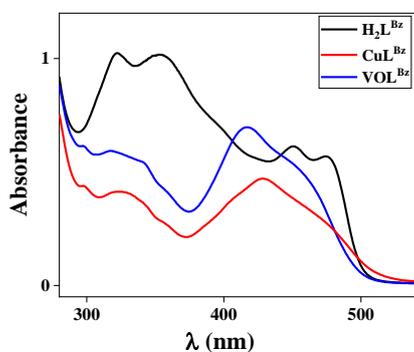


Figure II.3. Spectres UV-Vis de H_2L^{Bz} et des complexes ML^{Bz} dans le DMF

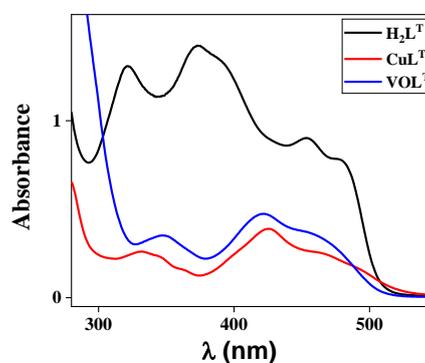


Figure II.4. Spectres UV-Vis de H_2L^T et des complexes ML^T dans le DMF

Les données spectrales d'absorption électronique de $\text{H}_2\text{L}^{\text{R}}$ sont très similaires à cause de leurs structures proches. Les bandes d'absorption situées entre **300** et **380 nm** sont attribuées aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ des noyaux aromatiques [13]. La bande d'absorption à **452 nm** correspond aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ des chromophores d'azométhine ($\text{CH}=\text{N}$). Les bandes apparaissant dans l'intervalle de visible entre **470** et **485 nm** sont dues aux transitions $\text{n} \rightarrow \pi^*$ des groupes azométhine [14].

Les spectres électroniques des complexes de cuivre affichent trois bandes d'absorption. Celles de plus haute énergie, observées à **320** et **428 nm**, sont attribuées aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ et $\text{n} \rightarrow \pi^*$ du ligand, comme mentionné précédemment [13]. Les absorptions des complexes de cuivre à des longueurs d'onde de **478 nm** pour CuL^{Bz} et **466 nm** pour CuL^{T} , avec des intensités moins élevées, sont attribuées aux transferts de charge intra-ligand (ILCT) [15].

De manière similaire, dans les complexes d'oxovanadium, le transfert de charge intra-ligand (ILCT) a lieu à des longueurs d'onde de **415 nm** pour VOL^{Bz} et **421 nm** pour VOL^{T} [11].

Tableau II.4. Résultats des analyses UV-Vis des ligands $\text{H}_2\text{L}^{\text{R}}$ et complexes ML^{Bz} et ML^{T} .

Composés	UV/Vis, λ_{max} (nm) [ϵ] ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)
$\text{H}_2\text{L}^{\text{Bz}}$	323 [40800], 354 [41400], 451 [24400], 474 [22800]
VOL^{Bz}	317 [51150], 415 [59000]
CuL^{Bz}	320[20750], 428[23650], 478[12750]
$\text{H}_2\text{L}^{\text{T}}$	322[26160], 373[28500], 451[18040], 481[15560]
VOL^{T}	274[73795], 348[18886], 421[26090]
CuL^{T}	331[12220], 425[17940], 466[11460]

II.5.5. Spectrométrie de masse SM

Les spectres de masse des complexes sont mis en évidence par **SM-MALDI-TOF** en utilisant le **DMSO** comme solvant. Les pics des ions moléculaires protonés de VOL^{Bz} , CuL^{Bz} , VOL^{T} et CuL^{T} sont observés respectivement à $m/z = 511,20$, $507,95$, $525,3$ et $521,8$, correspondants au pic parent protonée $[\text{MH}]^+$. Nous pouvons donc dire que les résultats émanant des spectres de masse sont en parfait accord avec les masses moléculaires des composés synthétisés. Les spectres de masse **MALDI-TOF** des complexes sont présentés dans les figure ci-après.

Les signaux inférieurs aux ions précurseurs moléculaires pourraient être dus à la perte de deux groupes hydroxyle à **477** et à **479**, ainsi qu'à la perte de cuivre à **445** et à **447**, **Figure II.5**.

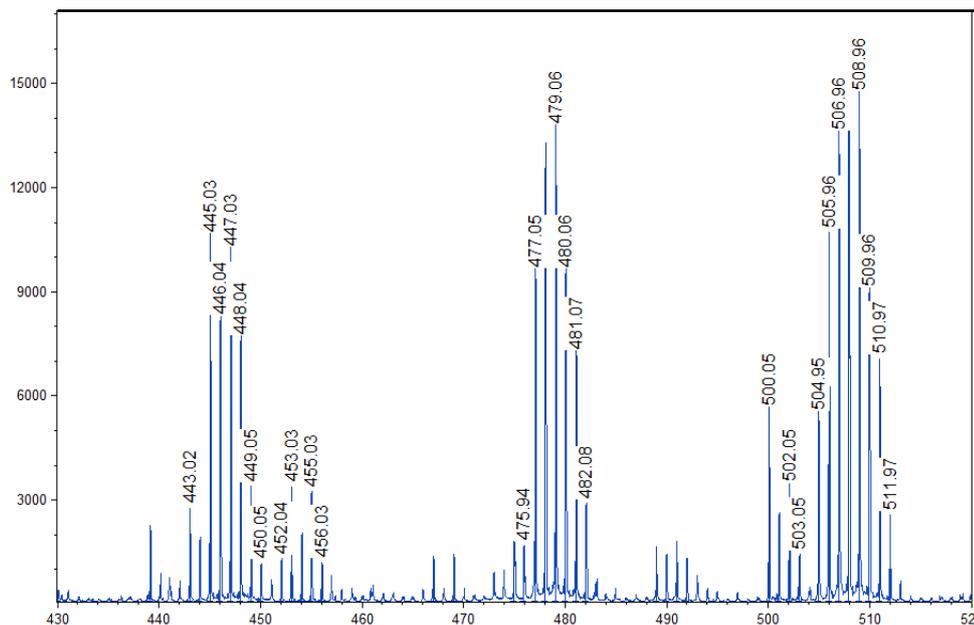


Figure II.5. Spectre de masse MALDI-TOF du complexe CuL^{Bz} .

Bien que le spectre de MS ne doive pas révéler les ions de fragments, la détection de ces produits de fragments est due à l'utilisation d'une haute énergie laser pour l'ionisation des molécules. Les ions de fragments conservent toujours les isotopes relativement abondants du brome pour confirmer l'identification des produits bromés [11-15].

Un profil similaire de spectre MALDI est observé pour les analogues méthylés avec des fragments à **460,1** et **462,1** pour la perte de cuivre, et à **491,1** et **493,1** pour la perte de deux groupes hydroxyle, **Figure II.6**.

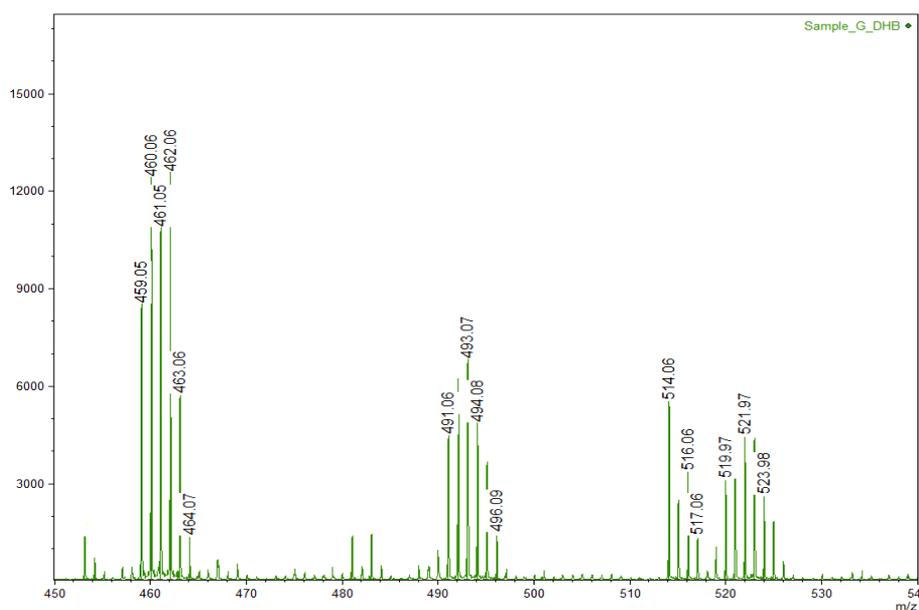


Figure II.6. Spectre de masse MALDI-TOF du complexe CuL^{T} .

Une interprétation similaire peut être déduite des spectres MALDI de VOL^{Bz} , $[\text{MH}]^+ = 511,20$, et VOL^{T} , $[\text{MH}]^+ = 525,3$, présentés dans la [figure II.7](#) et [II.8](#), où les signaux de masse sont décalés d'un $\Delta m/z$ de 14 attribué au groupe méthyle.

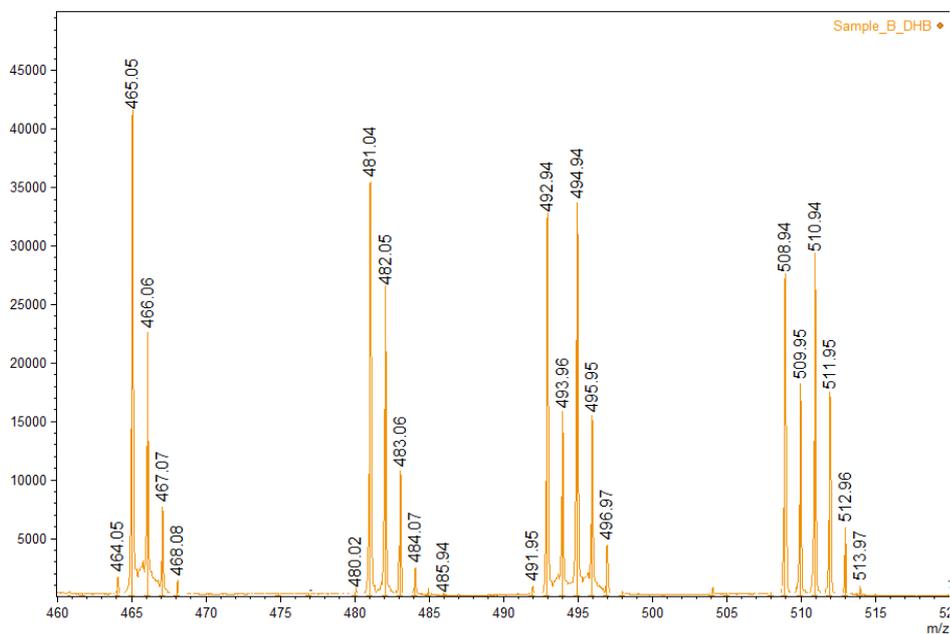


Figure II.7. Spectre de masse MALDI-TOF du complexe VOL^{Bz} .

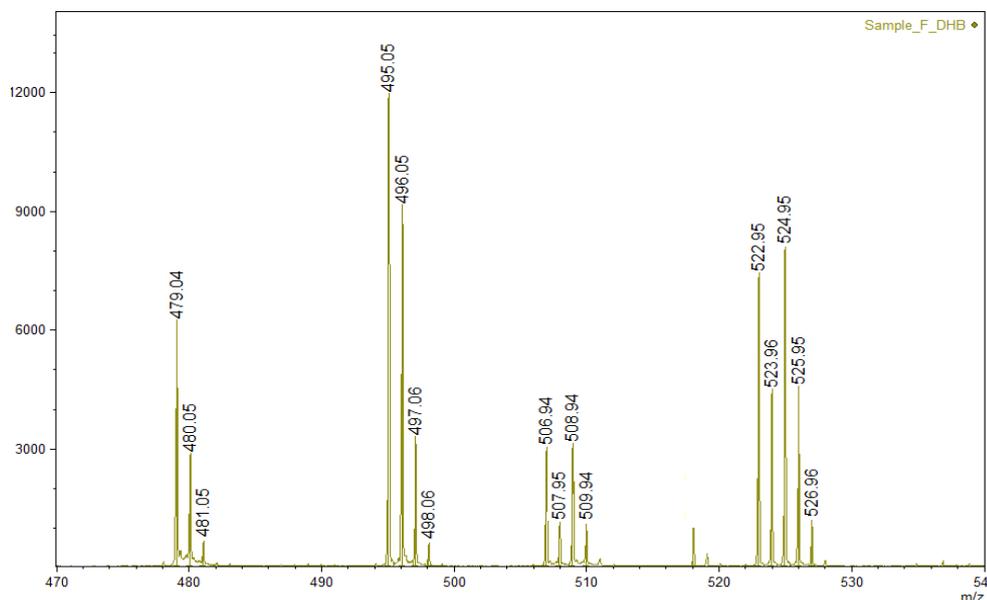
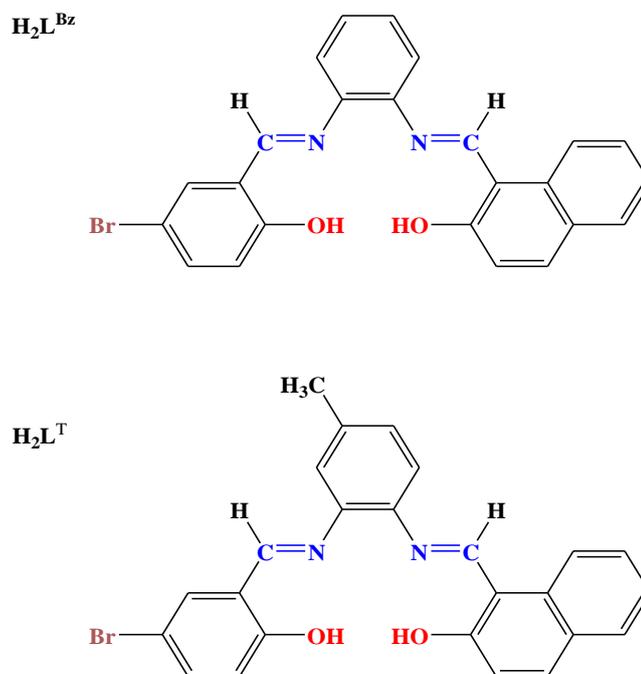


Figure II.8. Spectre de masse MALDI-TOF du complexe VOL^{T} .

Les signaux de masse à $494,9/492,9$ m/z et $508,9/506,9$ m/z sont attribuables à la perte d'oxygène lié au vanadium pour VOL^{Bz} et VOL^{T} , respectivement. D'autres pics à $481,0$ m/z et 465 m/z pour VOL^{Bz} , et à 495 m/z et 479 m/z pour VOL^{T} , sont dus à la perte d'un et deux groupes hydroxyle, respectivement.

II.5.6. Analyse par RMN-¹H

Pour confirmer la structure des composés synthétisés, des analyses structurales des ligands ont été menés par résonance magnétique nucléaire du proton sur un spectromètre Bruker 500 MHz dans le DMSO-d₆. Les structures globales des ligands synthétisés sont données ci-après :



Les spectres RMN-¹H pour les deux ligands sont représentés dans les figures II.9 et II.10.

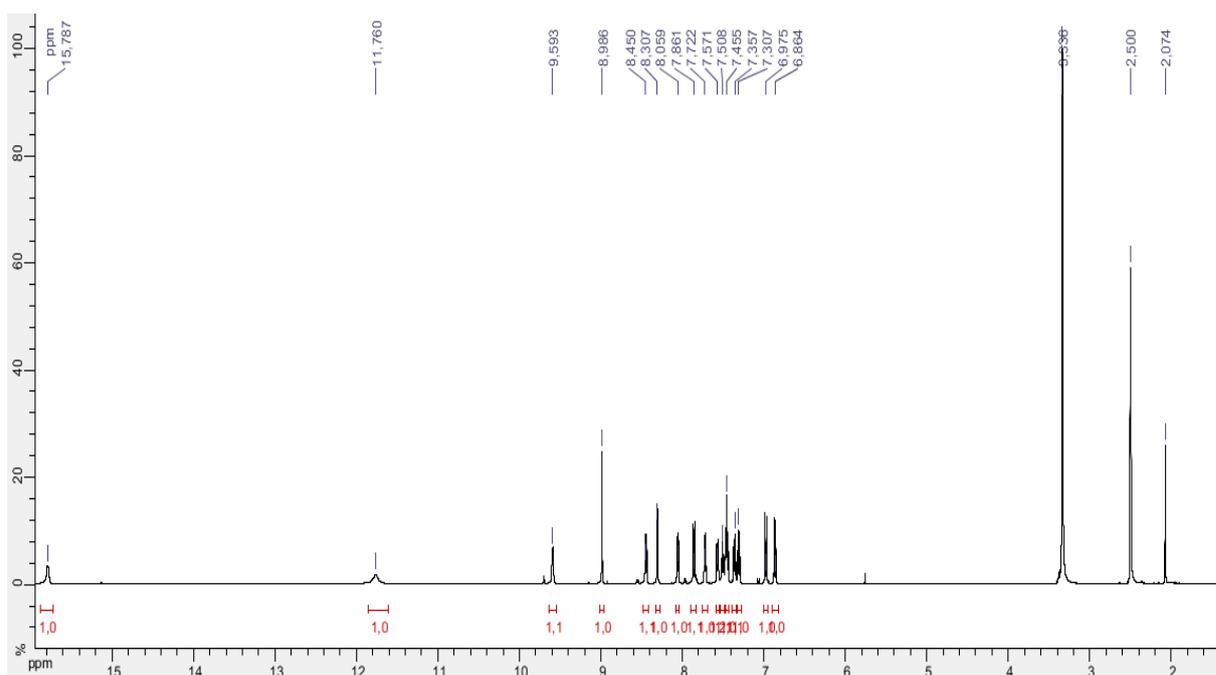


Figure II.9. Spectre RMN¹H dans le DMSO-d₆ (500 MHz) de H₂L^{Bz}.

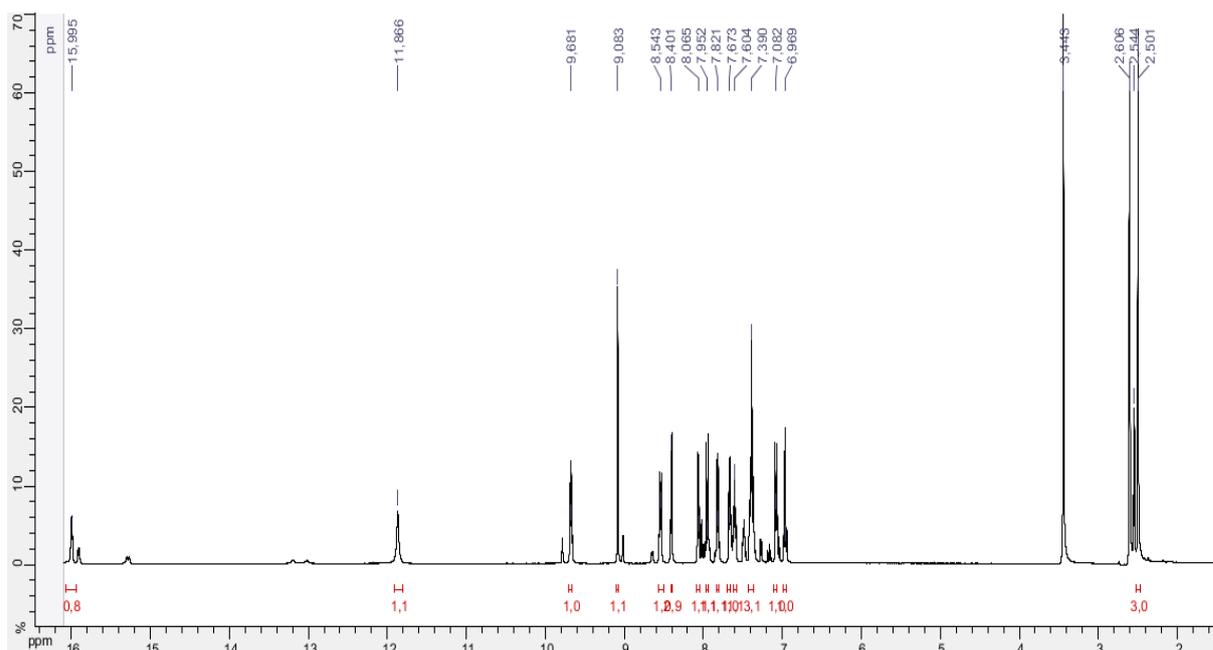


Figure II.10. Spectre RMN^1H dans le $DMSO-d_6$ (500 MHz) de H_2L^T .

A première vue, nous observons une coïncidence parfaite avec le nombre de protons des structures ce qui signifie une grande pureté des ligands.

Les protons des groupements hydroxyle phénoliques sont observés à **15,79** et **11,76 ppm** (H_2L^{Bz}) et à **11,87 ppm** (H_2L^T), ces valeurs sont déplacées vers les champs magnétiques élevés en raison de la liaison hydrogène intramoléculaire [8,9]. Le deuxième proton hydroxyle de H_2L^T apparaît sous la forme d'un petit pic aplati à **15,99 ppm**, cela est dû à l'échange avec l'eau présente dans le solvant $DMSO-d_6$ [14]. Il faut mentionner que le signal du solvant protoné résiduel n'est pas mélangé à ceux des protons aromatiques, il apparaît vers **2.50 ppm** celui de l'eau est présent à **3.33 ppm**.

Les signaux des protons azométhines pour les deux ligands H_2L^{Bz} et H_2L^T apparaissent sous forme des singulet à **9,59** et **8,99 ppm** et à **9,68** et **9,08 ppm**, respectivement [8,9]. Le groupe méthyle dans le ligand H_2L^T résonne à **2,60 ppm** [27, 48].

Tous les protons aromatiques des ligands résonnent sous forme d'un massif complexe entre **6,8** et **8,5 ppm** [4], [8]. Les courbes intégrales sont quasiment en accord avec le nombre de protons dans chaque structure, ce qui confirme bien entendu les structures proposées des ligands synthésés.

II.5.7. Etude structurale de complexe de cuivre CuL^T

Au cours de ce travail, nous avons tenté de cristalliser nos structures dans différents mélanges de solvants et anti solvants. Des monocristaux de complexe CuL^T sont formés par

évaporation lente de **DMSO** à température ambiante. La **Figure II.11** suivante, décrit la structure du complexe **CuL^T** en mode **ORTEP** (Oak Ridge Thermal Ellipsoid-Plot), où les ellipsoïdes d'agitation thermique sont représentés à **50%** de probabilité.

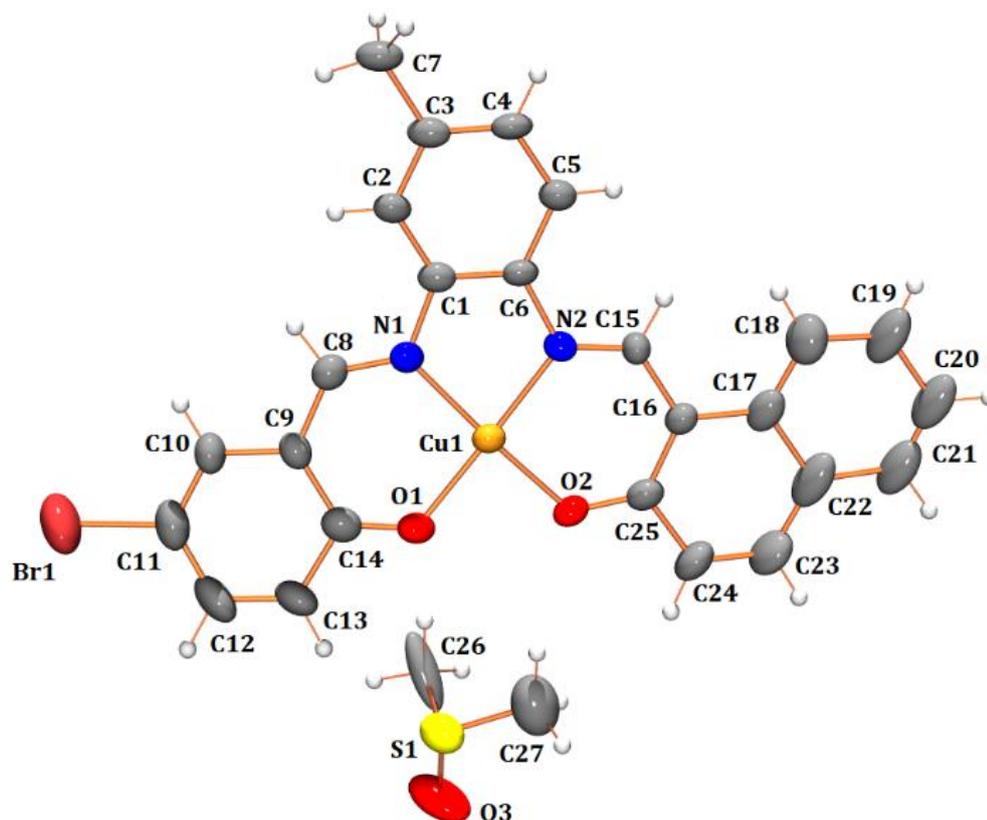


Figure II.11. Représentation **ORTEP** de la structure monocristalline du complexe **CuL^T.DMSO**.

II.5.7.1. Description de la structure

Le complexe **CuL^T** a été cristallisé au bout d'une semaine dans un tube en verre par évaporation lente de **DMSO** à température ambiante. La structure cristallise dans un système **monoclinique** ($\alpha = \gamma = 90^\circ$) avec un groupe d'espace **Cc**, l'unité asymétrique étant composée d'une molécule d'un complexe de cuivre base de Schiff tétradentate et d'une molécule de diméthylsulfoxyde (**DMSO**) qui occupent un volume de **2431.83 Å³ /maille**,

La diffraction des rayons X sur le monocristal révèle que le complexe **CuL^T** répond à la formule moléculaire **C₂₇H₂₃BrCuN₂O₃S**. Le **tableau II.5** présente les principaux paramètres cristallins de la structure.

Tableau II.5 Données Cristallographiques du complexe **CuL^T. DMSO**

Composé	CuL ^T . DMSO
Formule Moléculaire	C ₂₇ H ₂₃ BrCuN ₂ O ₃ S
Masse Moléculaire	598.98
Température (K)	120
Radiation	Mo K α
Système Cristallin	Monoclinic
Groupe d'espace	Cc
a/Å	16.5097(7)
b/ Å	17.7860(7)
c/ Å	9.0490(3)
alpha°	90.00
Beta°	113.766(1)
gamma°	90.00
V/Å ³	2431.83(16)
Z	4
Dcalc (g m ⁻³)	1.636
Dimension du cristal (mm ³)	0.22 × 0.18 × 0.14
F(000)	1212.0
Reflections	6494[3253]
Range/indices (h, k, l)	22, 24, 12
Teta _{limit}	29.039
Data completeness	1.93/0.97
No. of reflections	6268
No. of parameters	312
No. of measured, independent and observed [I > 2 σ (I)] reflections	33406, 6268, 5804
R _{int}	0.043
R[F ² > 2 σ (F ²)], wR(F ²), S	0.050, 0.146, 1.04

$$w = 1 / [\sigma^2 (F_o^2) + (0.0977P)^2 + 3.3251P] \text{ where } P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$$

$$R_1 = \sum ||F_o| - |F_c| | / \sum F_o, wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$$

II.5.7.2. Liaisons et angles

L'unité asymétrique de CuL^{T} est illustrée dans la **figure II.12** ci-après.

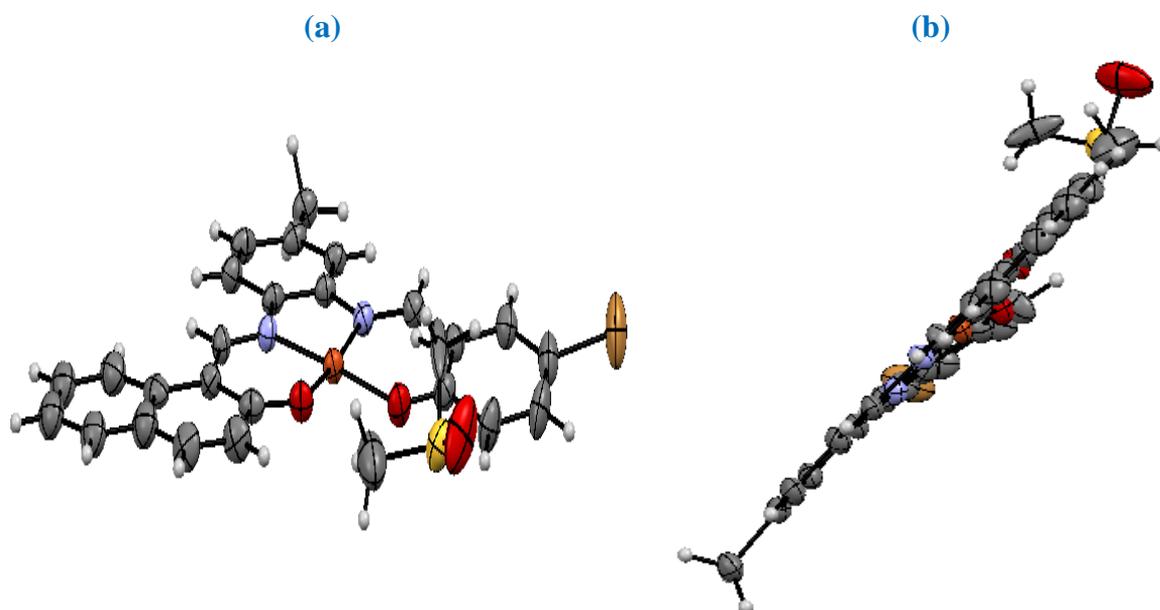


Figure II.12. Représentation de la molécule CuL^{T} . DMSO, (a) vue plane, (b) vue en diagonale.

Dans la **figure II.12 (a)** le cuivre est coordonné à un ligand de base de Schiff donnant un complexe neutre adoptant une géométrie de coordination CuN_2O_2 carrée. De plus, la **figure II.12 (b)** montre que les atomes N2, N3, O1 et O2 sont coplanaires et définissent un plan basal, donnant un ligand de base de Schiff asymétrique tétracoordiné.

La géométrie de tout centre métallique tétracoordiné peut être défini par l'**indice d'Addison** (τ') :

$$\tau'_4 = \frac{(\beta - \alpha)}{360^\circ - \theta} + \frac{180^\circ - \beta}{180^\circ - \theta}$$

où α et β sont les deux plus grands angles de valence de la sphère de coordination. Cet indice pour une structure carrée plane idéale est égal à zéro et pour une structure tétraédrique idéale est égal à un [16].

Dans la structure solide de CuL^{T} , τ'_4 est égal à **0,07**, ce qui exprime une géométrie carrée plane **proche de l'idéale**. Les distances **Cu-O1** et **Cu-O2** sont de **1,907(5)** et **1,905(4) Å** et les distances **Cu-N1** et **Cu-N2** sont de **1,943(5)** et **1,935(5) Å**, respectivement, comme le montre le **Tableau II.6** ci-après.

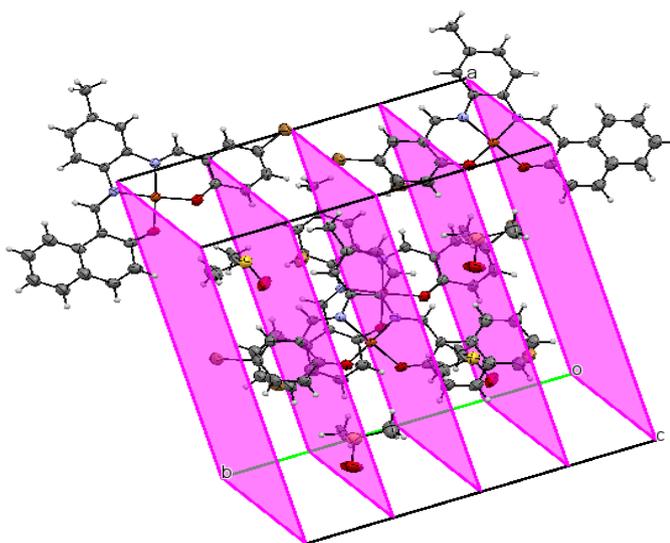
Tableau II.6. Longueurs des liaisons et angles du complexe CuL^T .

Distances (Å)		Angles (°)	
Cu–N1	1.950	N1–Cu–N2	84
Cu–N2	1.936	O1–Cu–O2	89
Cu–O1	1.920	N1–Cu–O1	94
Cu–O2	1.911	N2–Cu–O2	93
Cu–C1	2.838	C1–Cu–C6	29
Cu–C2	2.800	N1–N2–O1–O2	-6

Les angles entre les atomes cis au centre de cuivre varient entre $88,92(19)^\circ$ pour **O1-Cu-O2** et $83,8(2)^\circ$ pour **N1-Cu-N2**. Les deux angles *trans* sont de $175,7(2)^\circ$ pour **N2-Cu-O1** et $174,8(2)^\circ$ pour **N1-Cu-O2**, **Tableau II.6**. Ces longueurs de liaison et angles concordent bien avec les complexes similaires précédemment rapportés [17,18]. L'angle dièdre entre les plans de la bague chélate à six membres est de $6,49^\circ$, indiquant un arrangement carré planaire [18], l'angle entre les anneaux naphaldéhyde et salicyaldéhyde est de $11,63^\circ$. C'est également une autre indication d'une géométrie carrée planaire presque idéale autour du centre métallique.

II.5.7.3. La maille

La maille contient quatre molécules du complexe qui occupent un volume de $2431.83(16) \text{ \AA}^3/\text{maille}$, 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 II.13** ci-après. Les paramètres de la maille sont donnés dans le **tableau II.5**.

**Figure II.13.** Éléments de symétrie dans la maille du complexe CuL^T .

II.5.7.4. Le réseau

La **Figure II.14** montre des représentations du réseau cristallin du complexe selon les trois principaux plans **a**, **b** et **c**. La **Figure II.14 (a)** représente une projection en perspective du réseau du complexe CuL^T , les atomes sont ordonnés de manière à former des lignes parallèles pour chaque groupe d'atomes identiques. Le réseau cristallin de ce complexe de cuivre nous montre que le système cristallin est formé d'empilement de lignes parallèles. Les liaisons hydrogènes assurent la cohésion du réseau cristallin.

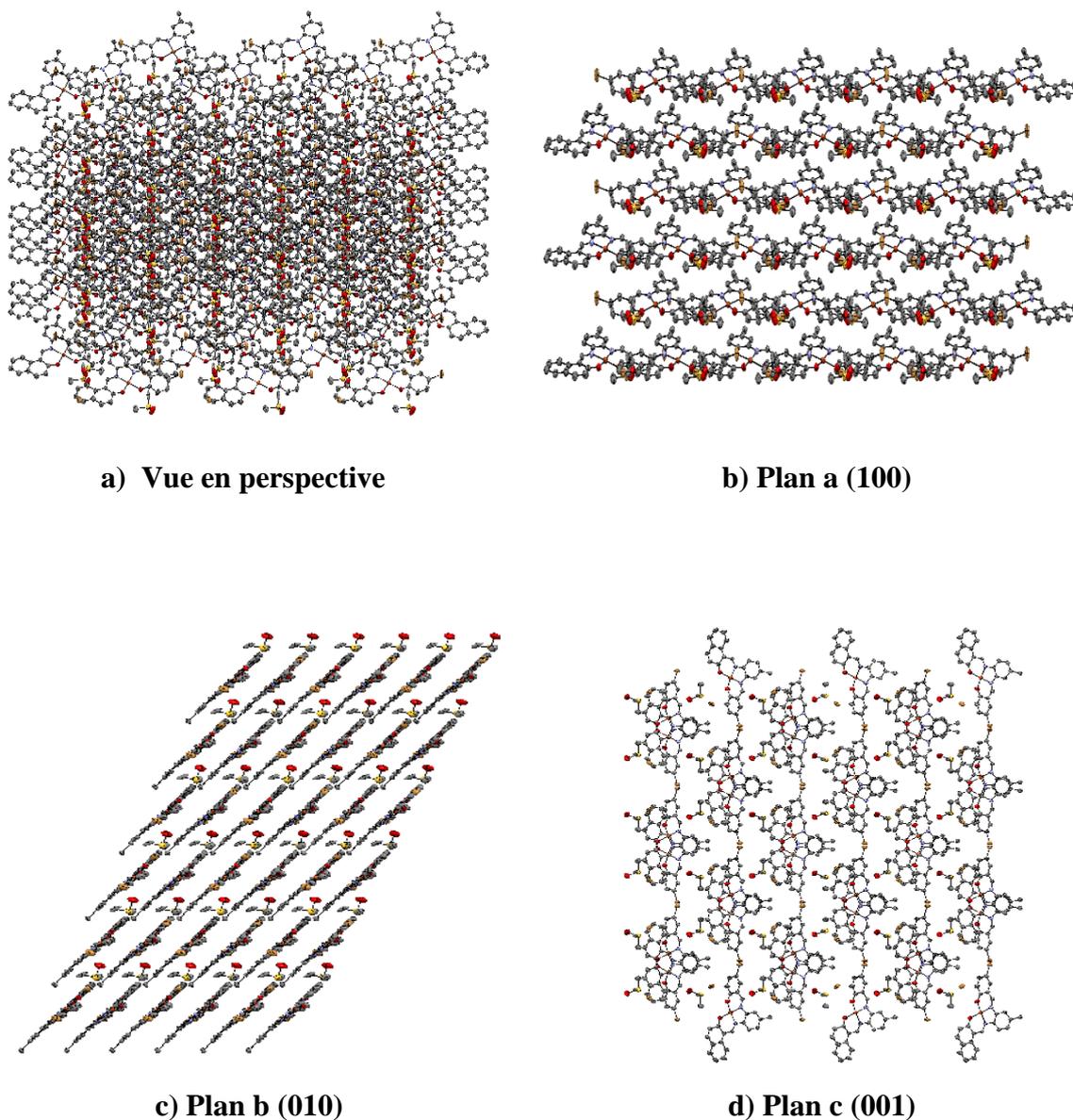


Figure II.14 Représentation du réseau cristallin du complexe CuL^T

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 cuivre est à relever. Les molécules adjacentes adoptent dans le cas du plan c une forme en zigzag alternée, comme il est illustré dans la **Figure II.14**.

II.6. Conclusion

L'objectif de cette partie du travail était de synthétiser des nouveaux ligands, base de Schiff, tétradentates non symétriques, et leurs complexes d'oxovanadium et de cuivre. Les rendements des produits de synthèse sont satisfaisants et la pureté est superbe.

Les structures des composés préparés ont été identifiées grâce à l'utilisation de diverses méthodes d'analyse spectroscopique, notamment les spectroscopies **infrarouge (IR)** et **UV-visible**, la **SM**, la **¹H RMN**. L'ensemble des complexes sont mononucléaires, de type **ML**. L'interprétation des divers spectres des ligands et des complexes est en accord avec les structures proposées.

Un seul produit, le complexe mononucléaire **CuL^T**, a été obtenu sous forme de monocristal et a fait l'objet d'une étude structurale approfondie par **DRX**. Cette analyse a apporté une confirmation solide à la structure du composé proposée.

Références

- [1] G. M. Sheldrick, "SHELXT - Integrated space-group and crystal-structure determination," *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.*, vol. 71, no. 1, pp. 3–8, 2015, doi: [10.1107/S2053273314026370](https://doi.org/10.1107/S2053273314026370).
- [2] G. M. Sheldrick, "Crystal structure refinement with SHELXL," *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.*, vol. 71, no. Md, pp. 3–8, 2015, doi: [10.1107/S2053229614024218](https://doi.org/10.1107/S2053229614024218).
- [3] D. Rosiak, A. Okuniewski, and J. Chojnacki, "Novel complexes possessing Hg–(Cl, Br, I)⋯O[dbnd]C halogen bonding and unusual Hg₂S₂(Br/I)₄ kernel. The usefulness of τ₄' structural parameter," *Polyhedron*, vol. 146, pp. 35–41, 2018, doi: [10.1016/j.poly.2018.02.016](https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.02.016).
- [4] M. Sedighipoor, A. H. Kianfar, W. A. K. Mahmood, and M. H. Azarian, *Epoxidation of alkenes by an oxidovanadium(IV) tetradentate Schiff base complex as an efficient catalyst with tert-butyl hydroperoxide*, vol. 457, no. Iv. 2017.
- [5] B. T. Thaker and R. S. Barvalia, "Microwave assisted synthesis and characterization of unsymmetrical tetradentate Schiff base complexes of VO(IV) and MoO(V)," *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 84, no. 1, pp. 51–61, 2011, doi: [10.1016/j.saa.2011.08.055](https://doi.org/10.1016/j.saa.2011.08.055).
- [6] N. Raman and N. Pravin, "Lasing the DNA fragments through β-diketimine framed Knoevenagel condensed Cu(II) and Zn(II) complexes - An in vitro and in vivo approach," *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 118, pp. 867–882, 2014, doi: [10.1016/j.saa.2013.09.109](https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.09.109).
- [7] A. A. Osowole, "Syntheses and characterization of some tetradentate Schiff-base complexes and their heteroleptic analogues," *E-Journal Chem.*, vol. 5, no. 1, pp. 130–135, 2008, doi: [10.1155/2008/654054](https://doi.org/10.1155/2008/654054).
- [8] M. Sedighipoor, A. H. Kianfar, M. R. Sabzalian, and F. Abyar, *Synthesis and characterization of new unsymmetrical Schiff base Zn (II) and Co (II) complexes and study of their interactions with bovin serum albumin and DNA by spectroscopic techniques*, vol. 198, no. Ii. Elsevier B.V, 2018.
- [9] A. A. Nejo, G. A. Kolawole, A. R. Opoku, C. Muller, and J. Wolowska, "Synthesis, characterization, and insulin-enhancing studies of unsymmetrical tetradentate Schiff-base complexes of oxovanadium(IV)," *J. Coord. Chem.*, vol. 62, no. 21, pp. 3411–3424, 2009, doi: [10.1080/00958970903104327](https://doi.org/10.1080/00958970903104327).
- [10] D. Çakmak, S. Çakran, S. Yalçinkaya, and C. Demetgül, "Synthesis of salen-type Schiff base metal complexes, electropolymerization on graphite electrode surface and investigation of electrocatalytic effects," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 808, pp. 65–74, 2018, doi: [10.1016/j.jelechem.2017.11.058](https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.11.058).
- [11] W. Benabid, K. Ouari, S. Bendia, R. Bourzami, and M. Ait Ali, "Crystal structure, spectroscopic studies, DFT calculations, cyclic voltammetry and biological activity of a copper (II) Schiff base complex," *J. Mol. Struct.*, vol. 1203, no. Ii, 2020, doi: [10.1016/j.molstruc.2019.127313](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.127313).
- [12] A. Nuri, E. Guler, F. Sevgi, and B. Ozkalp, "Synthesis , spectroscopic characterization and antimicrobial studies of Co (II), Ni (II), Cu (II) and Zn (II) complexes with Schiff bases derived from 5-bromo-salicylaldehyde," *J. Mol. Struct.*, vol. 1048, pp. 476–481, 2013, doi: [10.1016/j.molstruc.2013.06.017](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2013.06.017).
- [13] A. M. Ajlouni, Z. A. Taha, W. Al Momani, A. K. Hijazi, and M. Ebqa' Ai, "Synthesis, characterization, biological activities, and luminescent properties of lanthanide complexes with N,N'-bis(2-hydroxy-1- naphthylidene)-1,6-hexadiimine," *Inorganica Chim. Acta*, vol. 388, pp. 120–126, 2012, doi: [10.1016/j.ica.2012.03.029](https://doi.org/10.1016/j.ica.2012.03.029).
- [14] Z. A. Taha, A. M. Ajlouni, W. Al Momani, and A. A. Al-Ghzawi, "Syntheses, characterization, biological activities and photophysical properties of lanthanides complexes with a tetradentate Schiff base ligand," *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 81, no. 1, pp. 570–

577, 2011, doi: [10.1016/j.saa.2011.06.052](https://doi.org/10.1016/j.saa.2011.06.052).

- [15] S. Dekar, M. Merzougui, J. Weiss, and K. Ouari, “Structural investigations and catalytic performances of a new oxovanadium complex derived from 1,2-bis((E)-5-bromo-2-hydroxybenzylideneamino)-4-methylbenzene,” *J. Mol. Struct.*, vol. 1261, p. 132888, 2022, doi: [10.1016/j.molstruc.2022.132888](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.132888).
- [16] D. Rosiak, A. Okuniewski, and J. Chojnacki, “Novel complexes possessing Hg–(Cl, Br, I)⋯O[dbnd]C halogen bonding and unusual Hg₂S₂(Br/I)₄ kernel. The usefulness of τ₄ structural parameter,” *Polyhedron*, vol. 146, pp. 35–41, 2018, doi: [10.1016/j.poly.2018.02.016](https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.02.016).
- [17] Z. Tohidyan, I. Sheikhshoaie, M. Khaleghi, and J. T. Mague, “A novel copper (II) complex containing a tetradentate Schiff base: Synthesis, spectroscopy, crystal structure, DFT study, biological activity and preparation of its nano-sized metal oxide,” *J. Mol. Struct.*, vol. 1134, no. li, pp. 706–714, 2017, doi: [10.1016/j.molstruc.2017.01.026](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.01.026).
- [18] T. Hosseinzadeh Sanatkar, A. Khorshidi, E. Souhoul, and J. Janczak, “Synthesis, crystal structure, and characterization of two Cu(II) and Ni(II) complexes of a tetradentate N₂O₂ Schiff base ligand and their application in fabrication of a hydrazine electrochemical sensor,” *Inorganica Chim. Acta*, vol. 506, no. January, p. 119537, 2020, doi: [10.1016/j.ica.2020.119537](https://doi.org/10.1016/j.ica.2020.119537).

III. Comportement Électrochimique des Complexes Base de Schiff

III.1. Introduction

L'électrochimie décrit les relations mutuelles de la chimie et de l'électricité ou, mieux, des phénomènes couplés à des échanges d'énergie électrique. Ainsi, la presque totalité de la chimie, du fait de l'importance de la distribution et de la variation des charges électriques dans la matière, peut relever peu ou prou de l'électrochimie.

Prise au sens le plus large, cette science ne peut apparaître comme une discipline spécialisée. Elle est de plus en plus de nature interdisciplinaire et comprend les transferts d'électrons à travers les membranes en chimie et en biologie, la formation et le comportement des matériaux, le stockage de l'énergie, les sciences de l'ingénieur, la synthèse, etc. En d'autres mots, la connaissance de l'électrochimie sera nécessaire à la compréhension des phénomènes à l'intérieur de phases le plus souvent à conduction ionique et des interphases qui leur sont associées [1].

Nous venons de décrire au chapitre précédent la préparation des complexes d'oxovanadium, VOL^{R} , et de cuivre, CuL^{R} , sélectionnés dans ce travail, ainsi que les propriétés structurales que les études par différentes techniques spectroscopiques ont permis d'établir. Nous allons dans ce chapitre, nous présentons l'étude électrochimique que nous avons mené sur VOL^{R} et CuL^{R} en milieu organique, le **DMF**.

La voltamétrie cyclique sur électrode en carbone vitreux a été la technique électrochimique choisie pour cette étude. C'est la méthode adoptée dans la mesure où elle permet d'observer à la fois les propriétés redox des complexes de métaux de transition et en déduire les paramètres cinétiques principaux.

La voltamétrie cyclique est une méthode transitoire dans laquelle on applique à l'électrode de travail un potentiel décrit par une fonction triangulaire et symétrique du temps. Cette méthode permet notamment d'apprécier le degré de réversibilité des systèmes redox étudiés, de déterminer dans certains cas le mécanisme à l'électrode, notamment lorsque des réactions chimiques sont associées au transfert d'électrons [2].

La **figure III.1** suivante montre les différentes grandeurs expérimentales mesurées par cette méthode.

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

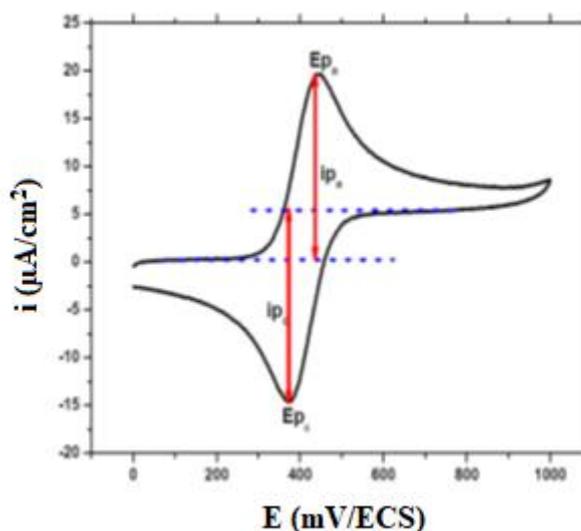


Figure III.1. Allure générale d'un voltampérogramme cyclique typique pour un système redox réversible [2]

III.2. Instrumentation et conditions expérimentales

III.2.1. Dispositifs expérimentaux

Les courbes intensité-potential ont été enregistrées à l'aide d'un potentiostat de type **Voltalab PGZ 301**, piloté par un micro-ordinateur et qui est constitué un logiciel **VoltaMaster 4 software**. Ce dispositif a été employé en utilisant un montage à trois électrodes, comprenant les éléments suivants :

- La cellule électrochimique en verre, munie d'un couvercle à quatre orifices pour l'introduction des trois électrodes et du tube de dégazage.
- **Électrode de travail (ET)** est une électrode de carbone vitreux (CV) de 3 mm de diamètre. Avant chaque utilisation, il est nécessaire que l'électrodes soit lavé avant chaque enregistrement avec l'eau distillée puis avec l'acétone et nettoyée par un papier abrasif.
- **Électrode auxiliaire (EA)** est constituée d'un fil de platine en spiral pour avoir une grande surface.
- **Électrode de référence (ER)**, est une électrode au calomel en solution aqueuse saturée en chlorure de potassium, ECS.

III.2.2. Conditions opératoires générales

Les études électrochimiques sont réalisées sous atmosphère inerte. La solution à étudier est dégazée par l'azote pendant au moins **15 mn**. Tout au long de l'expérience, un léger courant

d'azote est maintenu à la surface de la solution pour prévenir toute entrée d'air. Toutes les expériences sont menées à température ambiante.

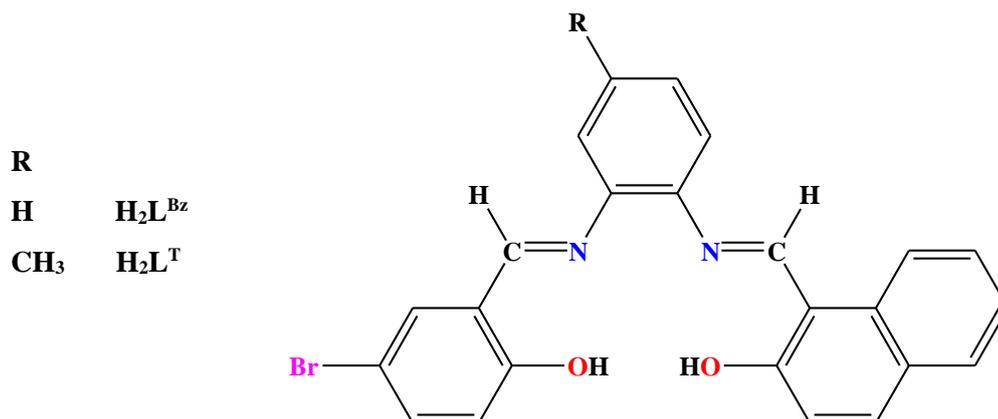
Les solutions d'études étaient préparées en dissolvant les composés synthétisés dans un volume de **5 ml** de diméthyl-formamide, **DMF**, la concentration en espèce électroactive était toujours de **10^{-3} M**. Le choix du **DMF** pour mener l'étude électrochimique de nos composés découle de leur forte solubilité dans ce solvant.

Le perchlorate de lithium, **LiClO₄**, a été choisi comme sel de conductibilité dans ce travail à une concentration de **10^{-1} M**. La pureté du milieu de travail est vérifiée par le domaine d'électroactivité.

Les vitesses de balayage utilisées pour les tracés des Voltampérogrammes cycliques étaient comprises entre **25** et **200 mV/s**.

III.3. Comportement électrochimique des ligands

La structure chimique ci-dessous représente les deux ligands tétradentates **H₂L^{Bz}** et **H₂L^T**



Les voltammogrammes cycliques des ligands, ont été enregistrés dans un intervalle de potentiel entre **+1600** à **-2200 mV/ECS**, avec une vitesse de balayage **100 mV/s** sous atmosphère d'azote. La **figure III.2** ci-dessous montre les voltammogrammes obtenus pour les deux ligands tétradentates **H₂L^{Bz}** et **H₂L^T** dans le **DMF**. Il est à mentionner que l'électrolyte support **LiClO₄** dans le **DMF** ne montre aucune activité redox dans le domaine de potentiel étudié.

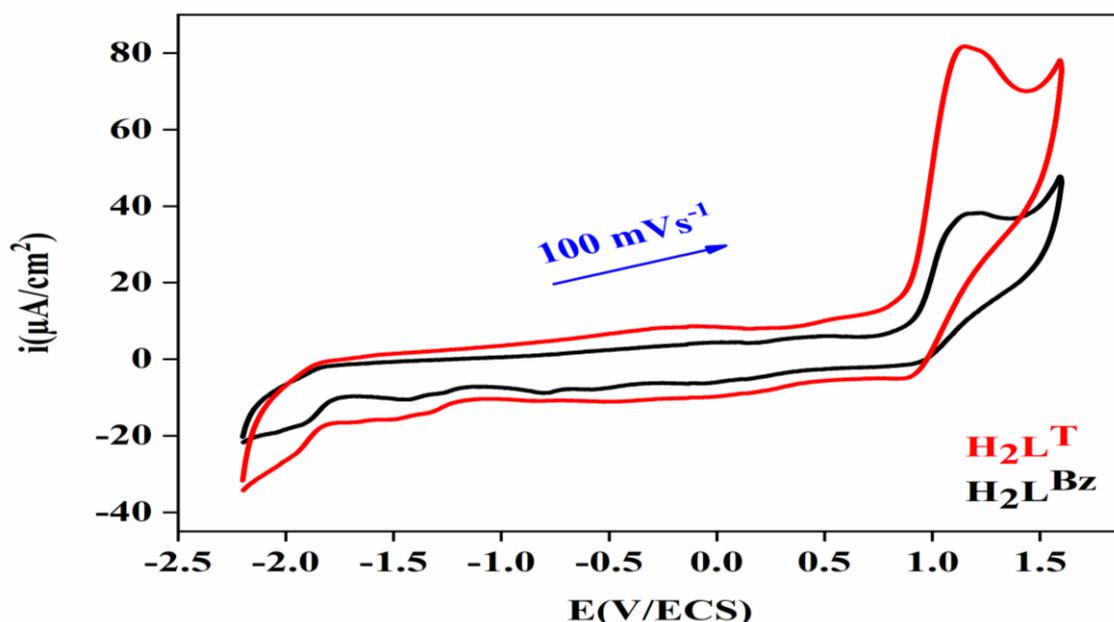


Figure III.2. Voltammogramme de $\text{H}_2\text{L}^{\text{Bz}}$ et $\text{H}_2\text{L}^{\text{T}}$ (10^{-3}M) en milieu $\text{DMF}+\text{LiClO}_4$ (10^{-1}M), sous atmosphère d'azote. Vitesse de balayage 100 mV/s .

Lors du balayage aller, on observe des pic d'oxydation localisé à $E_{\text{pa}} = +1175, +1151\text{ mV/ECS}$ pour les ligands $\text{H}_2\text{L}^{\text{Bz}}$ et $\text{H}_2\text{L}^{\text{T}}$, respectivement. Ces vagues sont irréversibles et sont habituellement attribuées à l'oxydation du groupement phénolique [3]. On peut dire qu'au cours du balayage aller, qu'il n'y a pas une différence bien observée dans les valeurs des potentiels anodiques entre les deux ligands.

Quant aux pics de réduction observés au balayage retour, on note pour les ligands $\text{H}_2\text{L}^{\text{Bz}}$ et $\text{H}_2\text{L}^{\text{T}}$ un seul pic situé à $E_{\text{pc}} = -1453$ et -1487 mV/ECS respectivement, ces vagues cathodiques sont attribuées à la réduction des groupements azométhine [4].

III.4. Comportement électrochimique des complexes bases de Schiff

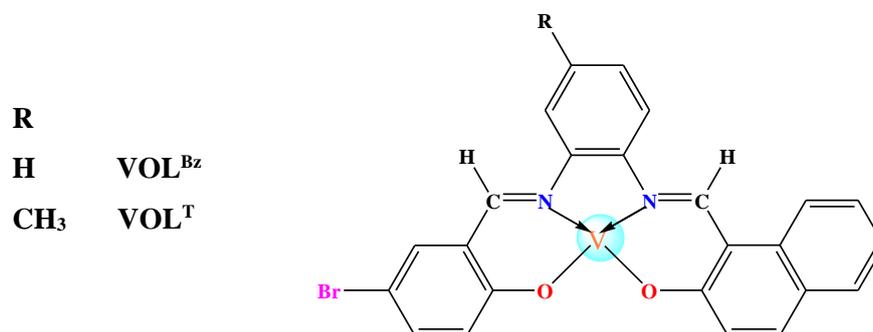
Nous avons examiné le comportement électrochimique, par voltampérométrie cyclique, des complexes tétradentates, à base d'oxovanadium et de cuivre, synthétisés à partir des deux ligands $\text{H}_2\text{L}^{\text{Bz}}$ et $\text{H}_2\text{L}^{\text{T}}$ afin de déterminer les propriétés redox de l'ion métallique.

- Complexes d'oxovanadium (VOL^{R}): VOL^{Bz} et VOL^{T} ,
- Complexes de cuivre (CuL^{R}): CuL^{Bz} et CuL^{T} .

Nous rappelons que toutes ces études ont été réalisées dans les mêmes conditions expérimentales précédemment cités, et en présence d'une solution de 10^{-3} M préparée à partir de complexe.

III.4.1. Complexes Oxovanadium base de Schiff VOL^{Bz}.

La structure chimique suivante représente les deux complexes VOL^{Bz} et VOL^T



Les voltamogrammes cycliques des solutions constituées à partir de la dissolution des complexes d'oxovanadium en milieu DMF/ LiClO₄, sous atmosphère d'azote, sont représentés sur la **figure III.3**. Ils ont enregistré entre **-2000** et **+1600 mV/ECS** avec une vitesse de balayage de **100 mV/s**.

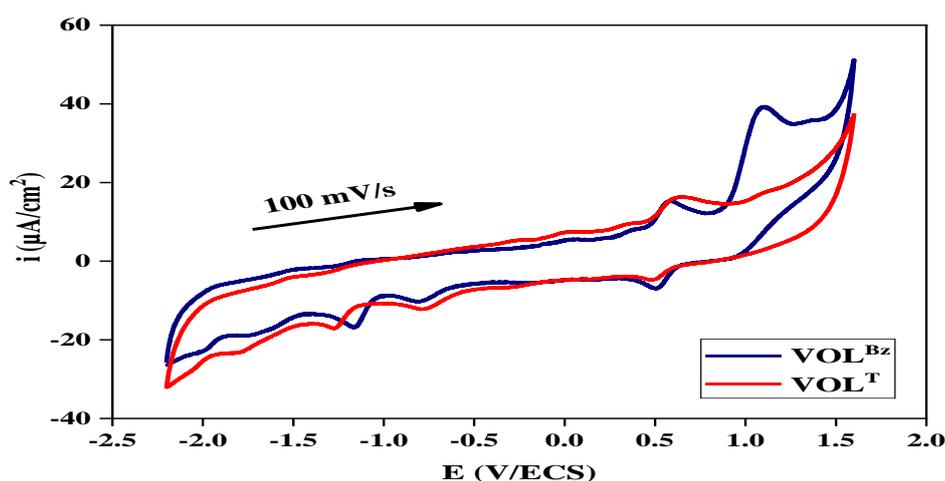


Figure III.3. Voltamogramme de VOL^{Bz} et de VOL^T ($10^{-3}M$) dans le DMF/LiClO₄ ($10^{-1}M$) sous atmosphère d'azote. Vitesse de balayage 100 mV/s.

Le voltamogramme obtenu présente l'apparition de trois pics anodiques et quatre pics cathodiques.

Du côté anodique lors du balayage aller :

VOL^{Bz} :	E^{Bz}_{pa1} = +1122	E^{Bz}_{pa2} = +606	E^{Bz}_{pa3} = 1364 mV/ECS
VOL^T :	E^T_{pa1} = +1128	E^T_{pa2} = + 584	E^T_{pa3} = -1447 mV/ECS.

Du côté cathodique lors du balayage retour :

VOL^{Bz} :	E^{Bz}_{pc1} = +989	E^{Bz}_{pc2} = + 501	E^{Bz}_{pc3} = -1167	E^{Bz}_{pc4} = -1725 mV/ECS
VOL^T :	E^T_{pc1} = +902	E^T_{pc2} = + 491	E^T_{pc3} = -1263	E^T_{pc4} = -1780 mV/ECS,

La présence de deux pics de réduction irréversibles pour chaque complexes (E_{pc3}^{Bz} , E_{pc3}^T) et (E_{pc4}^{Bz} , E_{pc4}^T) sont attribués à la réduction du VO(IV) au VO(III) pour la première vague, et à la réduction des groupements azométhines pour la deuxième vague [3-5]. Les pics d'oxydations de l'entité ligand des deux complexes sont observés aux premières vagues irréversibles (E_{pa1}^{Bz} et E_{pa1}^T) [6]. Les complexes VO(IV)L^{Bz} et VO(IV)L^T présentent des couples d'oxydation **quasi-réversibles** à des potentiels de demi-vague $E_{1/2}$ de 555 et 630 mV/ECS, respectivement, ce comportement est dû au passage de VO(IV) en VO(V) [7]

La figure ci-après représente le couple redox VO(V)/VO(IV) des deux complexes VO(IV)L^{Bz} et VO(IV)L^T cerné à un potentiel varie entre +200 et + 900 mV/ECS avec une vitesse de balayage de 100 mV/s.

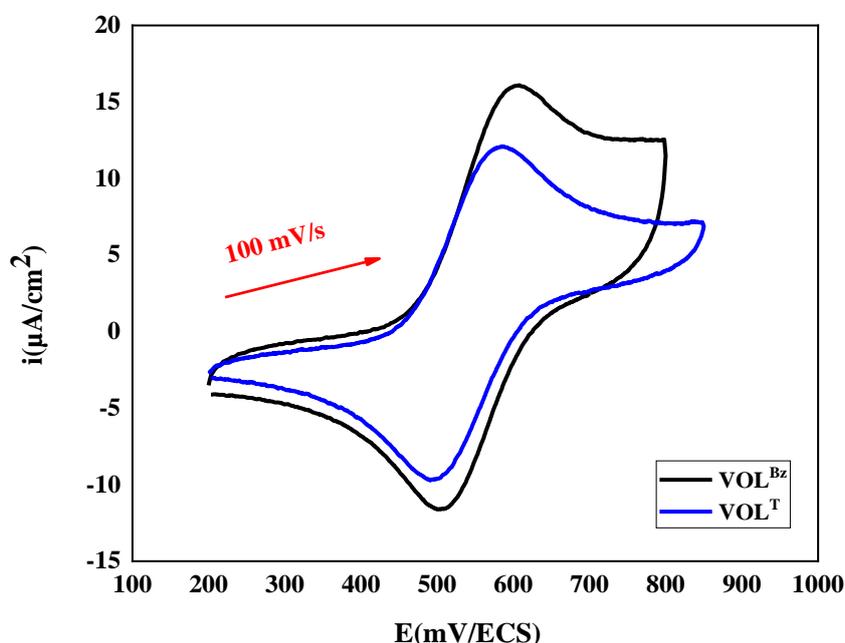


Figure III.4. Voltamogramme de VO(IV)L^{Bz} et de VO(IV)L^T ($10^{-3}M$) dans le DMF/LiCLO₄ ($10^{-1}M$) sous atmosphère d'azote pour un potentiel allant de 200 à 900 mV et $V=100$ mV/s.

Une différence de potentiel $\Delta E_{pc} = E_{pc2}^T - E_{pc2}^{Bz}$ égale à 10 mV/ECS est observée. D'où un déplacement positif des valeurs de potentiel dans le cas de VOL^T par rapport au VOL^{Bz}, s'explique, peut-être, par l'effet électronique du de la molécule de méthyle sur le ligand de base de Schiff.

III.4.1.1. Etude cinétique des deux complexes d'oxovanadium VOL^R

Après avoir investi le système redox du centre métallique VO(IV)/VO(V) des deux complexes VOL^{Bz} et VOL^T, nous avons observé l'évolution des potentiels et des rapports des courants anodiques et cathodiques en fonction des vitesses de balayage de 25 à 200 mV/s.

III.4.1.1.(A) Effet de la vitesse de balayage sur les intensités de courant

Les voltamogrammes cycliques des sites actifs des deux complexes sont donnés dans la figure III.5 ci-apès :

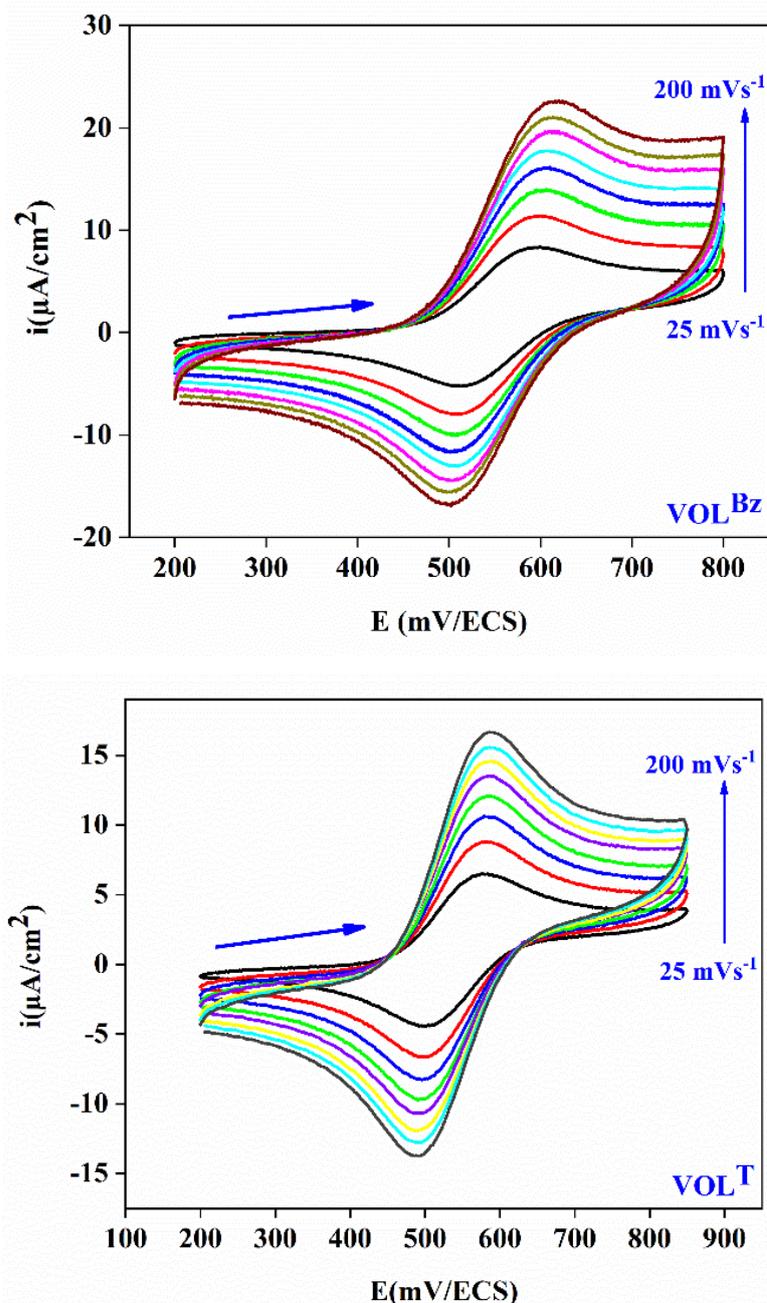


Figure III.5. Voltamogramme de VOL^{Bz} et de VOL^T ($10^{-3}M$) dans le DMF/LiClO₄ ($10^{-1}M$) sous atmosphère d'azote à différentes vitesses de balayage (25 à 200 mV/s).

Les courants cathodiques i_{pc} évoluent de façon linéaire en fonction des racines carrés des vitesses de balayage, **figure III.6**, ce qui indique que les deux systèmes redox sont contrôlés par diffusion. De plus, le rapport entre les courants inverses et directs (i_{pc}/i_{pa}) pour les deux complexes étudiés est différent à l'unité, ce qui est compatible avec un système **quasi-réversibilité** des ondes redox, ce qui peut être dû à une résistance de solution non compensée, **tableau III.3**.

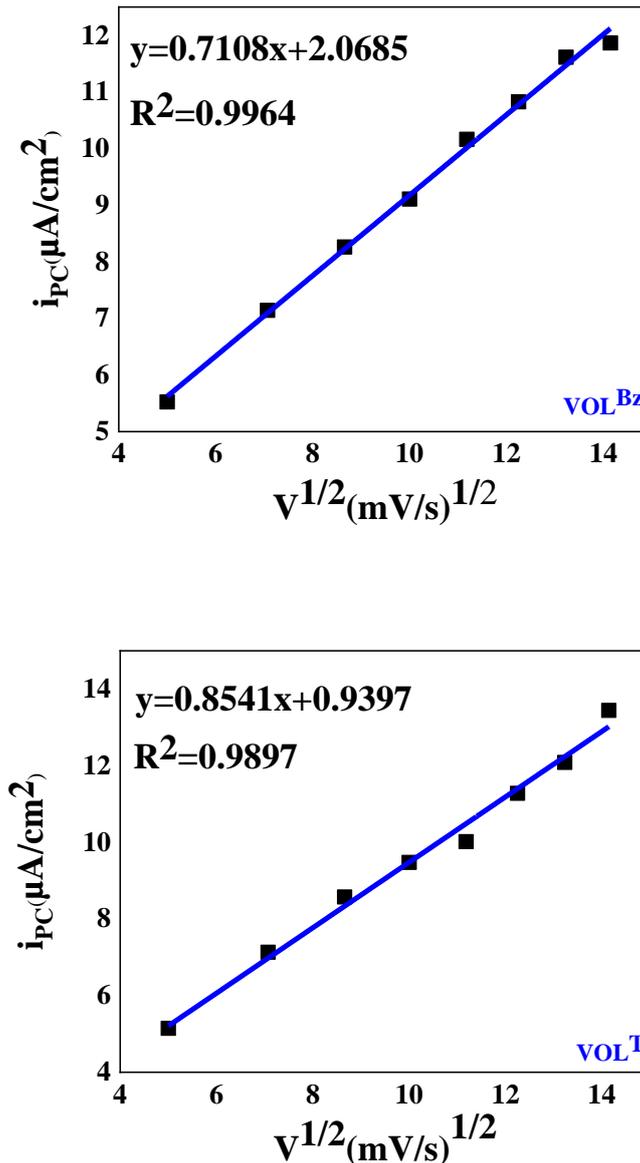


Figure III.6. Evolution des courants cathodiques I_{pc} des complexes VOL^{Bz} et VOL^T en fonction des vitesses de balayage $V^{1/2}$.

La différence entre les voltammogrammes des complexes VOL^{Bz} et VOL^T est surtout observé au niveau de la valeur de potentiel, en fonction de la vitesse de balayage, pour le domaine allant de **+200 à +900 mV/ECS**, comme le rappelle le tableau ci-dessous.

Tableau III.1. Données électrochimiques des complexes de VOL^R dans le DMF à différentes vitesses de balayage.

Complexe	v (mVs ⁻¹)	E _{pa} (mV)	E _{pc} (mV)	E _{1/2} (mV)	ΔE _p (mV)	i _{pc} /i _{pa}
VOL^{Bz}	25	599	513	556	86	0.74
	50	601	505	553	96	0.70
	75	606	509	558	96	0.68
	100	606	501	555	109	0.64
	150	614	501	557	112	0.61
	200	620	502	561	118	0.60
VOL^T	25	575	500	613	75	0.90
	50	579	498	619	80	0.88
	75	582	495	626	87	0.85
	100	584	491	630	92	0.82
	150	589	488	639	100	0.85
	200	587	488	637	99	0.83

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

L'évolution des potentiels en fonction de la variation de la vitesse de balayage de 25 à 200 mV/s est illustrée dans le figure ci-dessous par les courbes E_{pa} , $E_{1/2}$, $\Delta E_p = f(\log V)$.

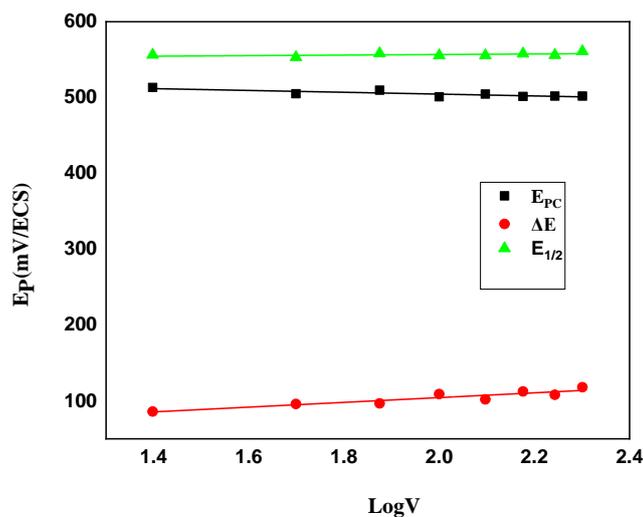


Figure III.7. Evolution des potentiels $E_{1/2}$, E_{pc} et ΔE_p , du complexe VOL^{Bz} en fonction des vitesses de balayages

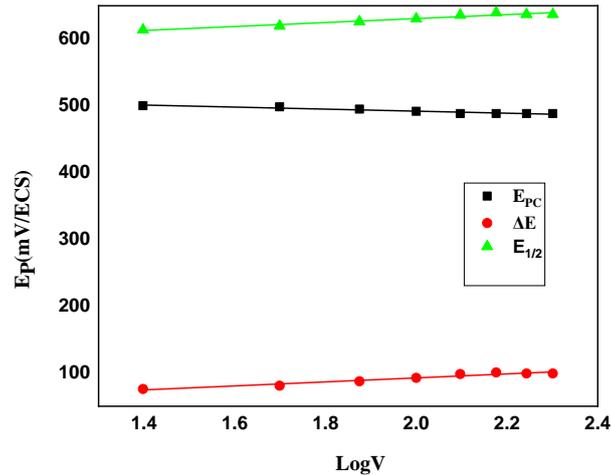


Figure III.8. Evolution des potentiels $E_{1/2}$, E_{p_c} et ΔE_p du complexe VOL^T en fonction des vitesses de balayages

Les potentiels de pic anodique (E_{pa}) et de pic cathodique (E_{pc}) sont légèrement dépendants de la vitesse de balayage. Cependant, en augmentant la vitesse de balayage de **25** à **200 mV/s**, les valeurs d' E_{pa} et E_{pc} se déplacent respectivement vers des valeurs plus positives et plus négatives, comme indiqué dans le **tableau III.1**. La séparation entre les potentiels de pic anodique et cathodique ($\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$) se situe dans la plage de **86** à **118 mV** pour VOL^{Bz} et de **75** à **100 mV** pour VOL^T . Cependant, ces valeurs sont supérieures aux valeurs attendues pour les systèmes réversibles, révélant ainsi la **quasi-réversibilité** des processus redox **[4,5]**.

III.4.1.1. (C) Voltampérométrie hydrodynamique

Suite aux résultats obtenus avec voltampérométrie cyclique, nous sommes tournés vers l'étude du comportement électrochimique des complexes d'oxovanadium, VOL^R , par la voltampérométrie hydrodynamique. Rappelons ici que la voltampérométrie hydrodynamique est une technique électrochimique qui fait partie de la famille des techniques de voltamétrie, et également connue sous le nom 'd'électrode à disque tournant (EDT)', est un outil bien connu et souvent utilisé pour les investigations sur les mécanismes de réaction électrochimique.

La première EDT a été développée par **Frumkin** et **Nekrasov** en **1959**, leur principe est basé sur la convection de la solution, forcée et contrôlée, grâce à l'utilisation d'une électrode à disque rotatif, **figure III.9**. L'électrode à disque tournant (EDT) est un système pour lequel la description des conditions hydrodynamiques admet des solutions analytiques en régime stationnaire **[8]**.

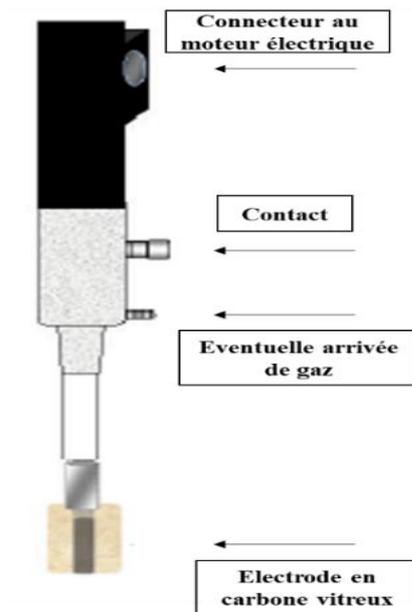


Figure III.9. Image d'une électrode à disque tournant

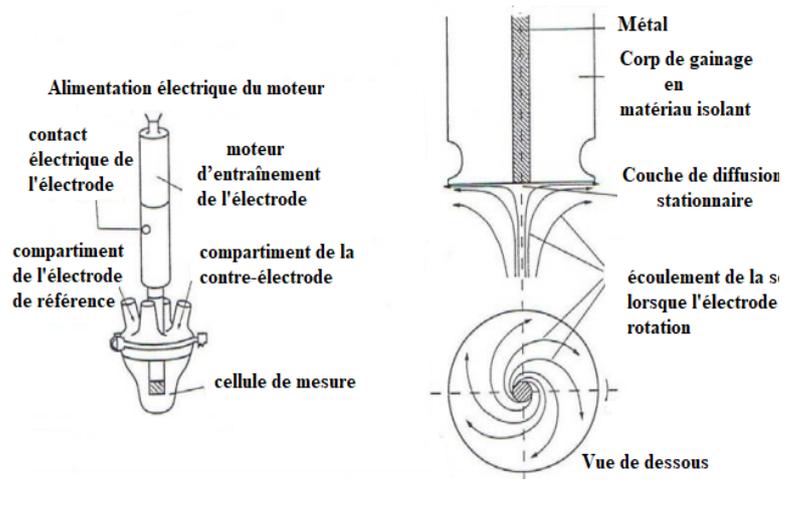


Figure III.10. Schéma de principe et de fonctionnement d'une électrode à disque tournant.

L'électrode est constituée d'un disque et d'un anneau concentriques conducteurs, de nature variée : platine, or, argent, cuivre, carbone vitreux etc., séparés par un anneau isolant en téflon ou polyéthylène, **figure III.9**. La partie mobile de l'électrode est reliée à un moteur assurant la rotation, Ω (**tour /min**), à vitesse constante du disque et de l'anneau, $\omega = 2\pi f$ (**rad/s**), où f représente le nombre de tours/mn.

La **figure III.10** représente les trajectoires de flux de la solution près de l'électrode à disque tournant, induisant un régime de convection. Le liquide au voisinage de l'électrode est expulsé du centre vers la périphérie, créant une succion de flux perpendiculaire à la surface de l'électrode, orientée 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 **[8]**.

À l'interface, le transport de matière est donc contrôlé à la fois par la diffusion et par la convection. En régime stationnaire, le courant est limité par le transport de masse et évalué selon l'équation connue sous le nom **courant de Levich**. L'équation s'exprime par la relation suivante :

$$I_{\text{lim}} = 0.62 n F A D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} C_0 \quad (\text{III.1})$$

L'expression de l'épaisseur de la couche de diffusion, δ (**cm**), est donnée par l'équation de **Levich [6] (III.2)** suivante :

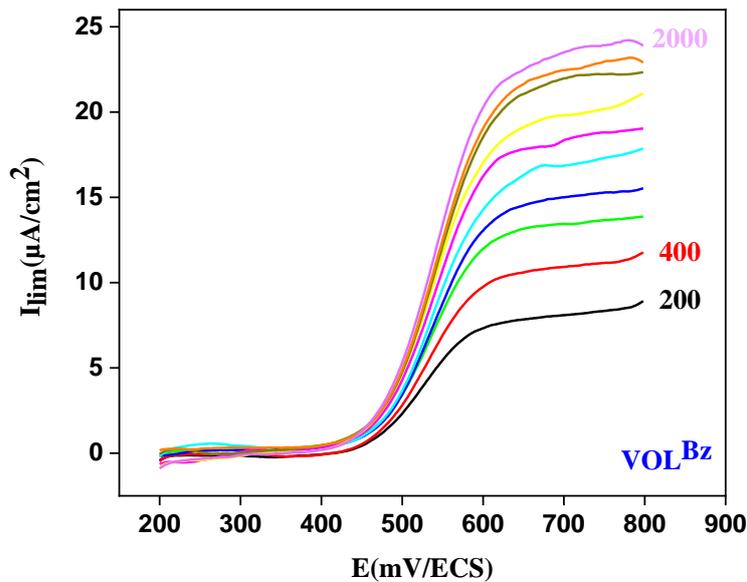
$$\delta = 1.62 D^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2} \quad (\text{III.2})$$

Où :

- I_{lim} : courant limite de **Levich** en **A**,
- n : le nombre d'électrons échangés,
- F : le faraday,
- A : surface active de l'électrode en **cm²**,
- D : le coefficient de diffusion en **cm² s⁻¹**,
- ω : $2\pi f$ représente la vitesse de rotation en **rad/s**,
- C_0 : la concentration initiale de l'espèce électroactive en solution (**mol/cm³**),
- ν : est le coefficient de viscosité cinématique du milieu en **cm²/s**.
 - Pour le **DMF** : $\nu = 8,51 \cdot 10^{-7}$ **cm²/s**.

III.4.1.1.(C).1. Effet de la vitesse de rotation sur le courant limite

La **figure III.11** représente la variation des courants limites obtenus en fonction de potentiel à différentes vitesses de rotation (ω) de **200 à 2000 (tours/mn)** dans un domaine de potentiel variant entre **200 et 800 mV/ECS**, en régime hydrodynamique sur l'électrode à disque tournant de carbone vitreux. La vitesse de balayage est fixée à **20 mV/s**. Il faut mentionner que cette étude a été décrite en milieu **DMF/LiClO₄ (10⁻¹M)** avec une concentration de **10⁻³M** pour **VOL^R** sous atmosphère d'azote.



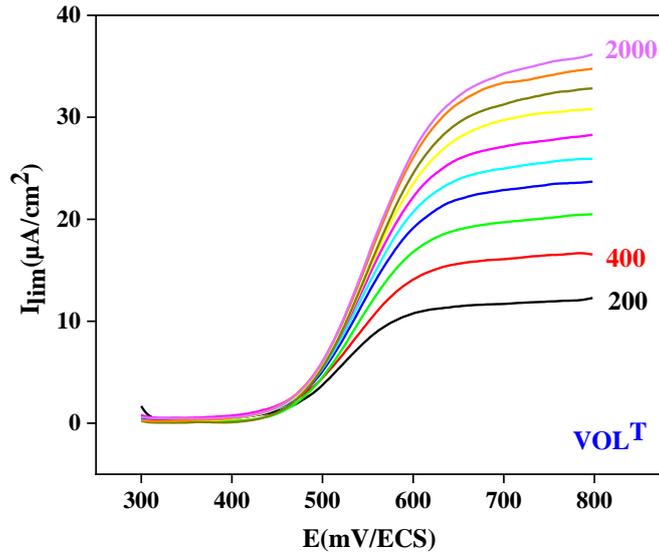


Figure III.11. Evolution des courants I_{lim} pour les complexes VOL^{Bz} et VOL^T en fonction de potentiel à différentes vitesses de rotation de 200 à 2000 tours/mn.

Les coordonnées des points expérimentaux sont indiquées dans le tableau ci-dessous :

Tableau III.2. Variation de I_{lim} en fonction de $\omega^{1/2}$.

Vitesse (tours/min)	$\omega = 2\pi f$ (rad/s)	$\omega^{1/2}$ (rad/s) ^{1/2}	I_{lim} ($\mu A/cm^2$)	
			VOL^{Bz}	VOL^T
200	20.93	4.58	8.91	11.97
400	41.87	6.47	11.06	16.51
600	62.80	7.92	13.67	20.19
800	83.73	9.15	15.24	23.44
1000	104.67	10.23	17.29	25.61
1200	125.60	11.21	18.87	27.78
1400	146.53	12.11	20.25	30.38
2600	272.13	12.94	22.10	32.55
2800	293.07	13.73	22.99	33.95
2000	209.33	14.47	23.93	35.46

Les droites de **Levich** ; courants limites de diffusion en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode tournante ($\omega^{1/2}$), sont représentées dans la **figure III.12**.

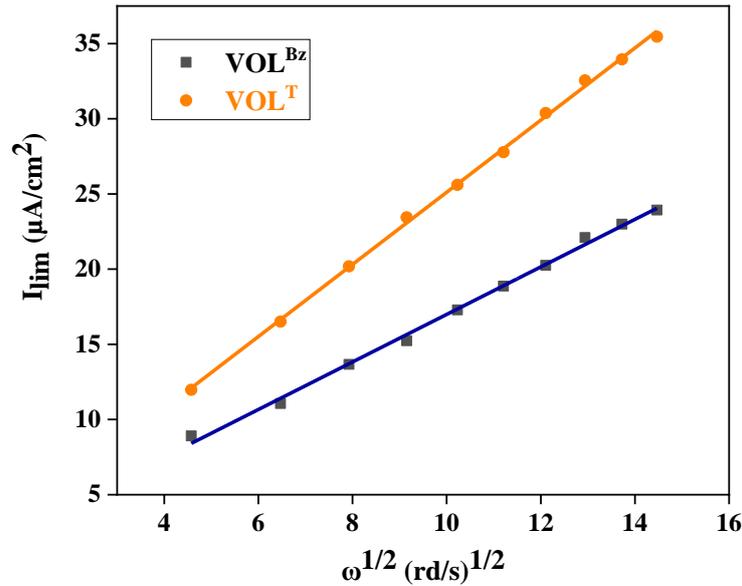


Figure III.12. Variation des courants limites en fonction de la vitesse de rotation pour les complexes VOL^{Bz} et VOL^{T} .

La variation linéaire de $I_{lim} = f(\omega)^{1/2}$, 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 [22,23], donc le critère de **Levich** est vérifié.

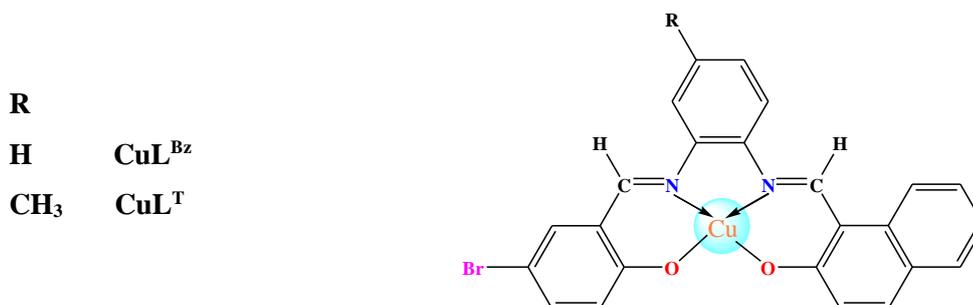
Les valeurs des coefficients de diffusion **D** et des épaisseurs des couches de diffusion δ sont indiquées dans le **tableau III.3**.

Tableau III.3. Coefficients de diffusion **D** et épaisseurs des couches de diffusion δ des complexes d'oxovanadium, VOL^{R} , sous azote.

Complexes	VOL^{Bz}	VOL^{T}
D_{N_2} (cm^2/s)	$2.58 \cdot 10^{-6}$	$1.69 \cdot 10^{-6}$
δ_{N_2} (nm)	676.5	577.2

III.4.2. Etude cinétique des deux complexes de cuivre CuL^{R}

La structure des deux complexes CuL^{Bz} et CuL^{T} se présente comme suit :



Les propriétés électrochimiques des deux complexes de cuivre, **CuL^{Bz}** et **CuL^T** ont été étudiées dans le domaine de balayage allant de **+1600** à **-2200 mV/ECS** avec une vitesse de balayage de **100 mV/s** sous atmosphère d'azote **figure III.13**.

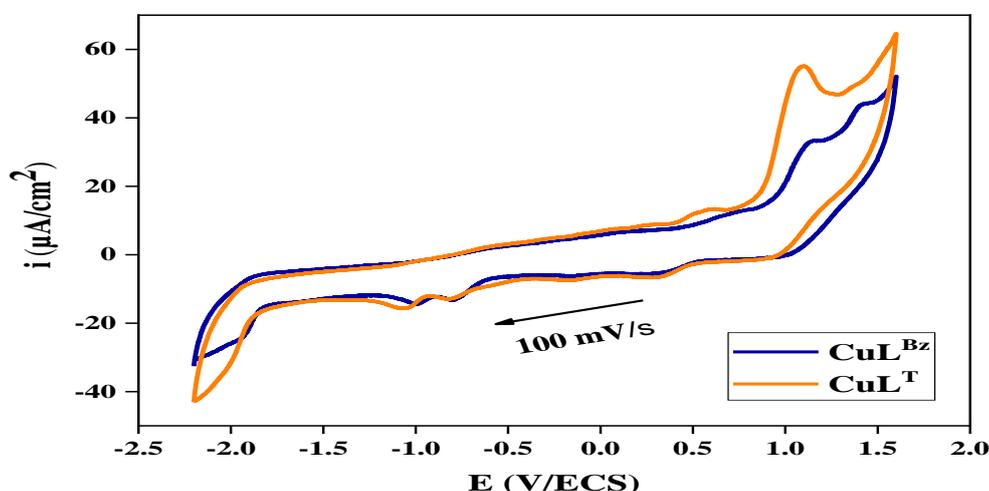


Figure III.13. Voltamogramme de **CuL^{Bz}** et **CuL^T** ($10^{-3}M$) dans le **DMF/LiCLO₄** ($10^{-1}M$) sous atmosphère d'azote. Vitesse de balayage **100 mV/s**.

Lors du balayage aller, il apparait cinq pics d'oxydation à :

$$\mathbf{CuL^{Bz}} : \quad E_{pa1}^{Bz} = +1417 \quad E_{pa2}^{Bz} = +1137 \quad E_{pa3}^{Bz} = +638 \quad E_{pa4}^{Bz} = -896$$

$E_{pa5}^{Bz} = -1717$ mV/ECS. Les deux premiers pics et le dernier sont attribués à l'oxydation de l'entité ligand, tandis que le troisième et le quatrième pic sont dus à l'oxydation de **Cu(II)** au **Cu(III)** [9], et à l'oxydation de **Cu(I)** au **Cu(II)** respectivement [10].

Pour le balayage retour, on observe trois pics de réduction :

$$E_{pc1}^{Bz} = +299 \quad E_{pc2}^{Bz} = -1010 \quad E_{pc3}^{Bz} = -1935 \text{ mV/ECS.}$$

Le voltamogramme cyclique du complexe **CuL^T**, **figure III.13**, présente deux processus quasi réversibles à $+310$ et à -899 mV / ECS. Le premier processus est attribué à l'oxydation du système **Cu(II)/ Cu(III)** ($E_{pa} = 561$ et $E_{pc} = 280$ mV) [11,12], le second est attribué à la réduction du système **Cu(II)/Cu(I)** ($E_{pa} = -920$ et $E_{pc} = -1117$ mV/ECS) [12,13].

D'autre part, deux pics d'oxydation observés respectivement à $E_{pa1} = + 1110$ et $E_{pa2} = + 1390$ mV / SCE, sont attribués à l'oxydation du ligand, le pic de réduction rapporté à $E_{pc} = - 1740$ mV/ECS est dû à la réduction du groupe azométhine [14].

III.4.2.1. Etude cinétique des deux complexes de cuivre CuL^{Bz} et CuL^T

Pour voir l'effet de la vitesse de balayage sur les intensités de courant et sur les potentiels des pics, nous avons cerné le système rédox du centre métallique **Cu(II)** des deux composés CuL^{Bz} et CuL^T à $E_{1/2} (CuL^{Bz}) = -963$ mV/ECS et $E_{1/2} (CuL^T) = -1018$ mV/ECS respectivement.

III.4.2.1.(A). Effet de la vitesse de balayage sur les intensités de courant

Dans le cas des complexes CuL^{Bz} et CuL^T , les études électrochimiques sont illustrées dans la [figure III.14](#).

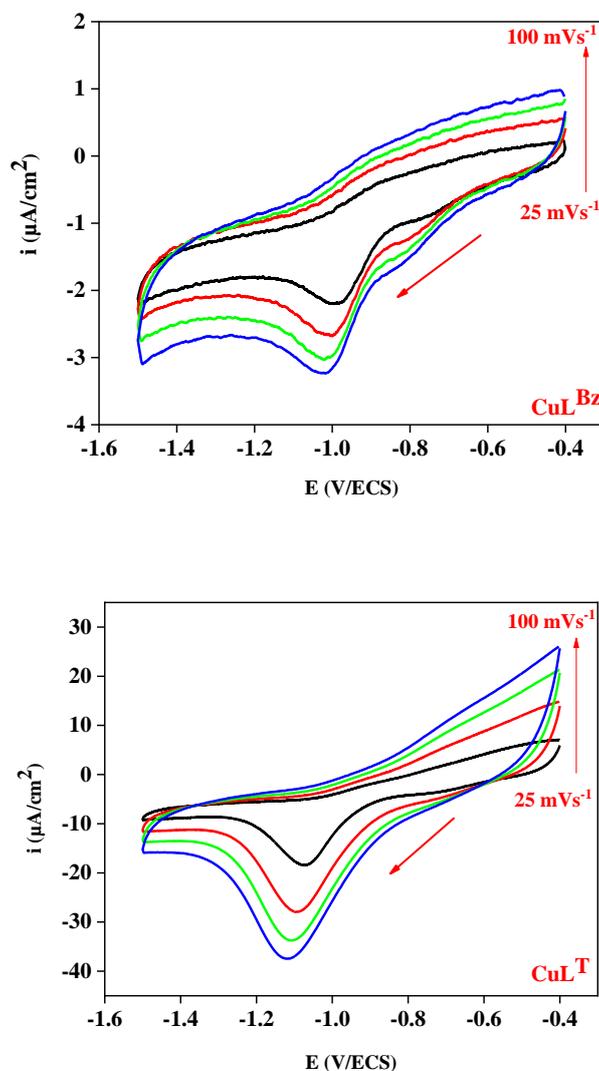


Figure III.14. Voltammogramme de CuL^{Bz} et CuL^T ($10^{-3}M$) dans le DMF/ $LiClO_4(10^{-1}M)$ sous atmosphère d'azote à différentes vitesses de balayage : 25, 50, 75 et 100 mV/s

Nous avons observé que le courant anodique I_{pa} augmente avec l'augmentation de la vitesse de balayage dans le domaine de potentiel compris entre -400 et -1500 mV/ECS, comme le montre le [tableau III.4](#), et que le courant de pic anodique évolue de façon linéaire en fonction de la racine carré de vitesses de balayage, $I_{pa} = f(v^{1/2})$, ([figure III.15](#)). Ce qui indique que les processus électrochimiques au niveau de l'électrode CV sont principalement contrôlés par diffusion [13].

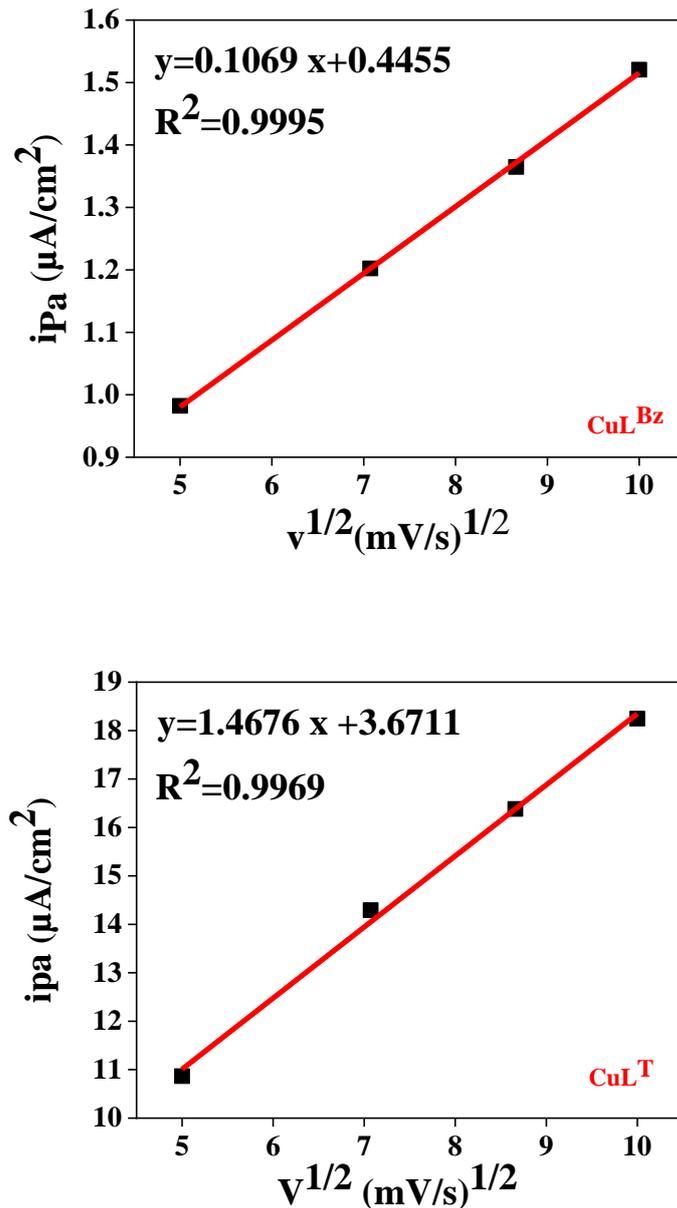


Figure III.15. Evolution des courants cathodiques I_{pc} des complexes CuL^{Bz} et CuL^T en fonction des vitesses de balayage $V^{1/2}$.

Les résultats de la mesure de voltampérométrie cyclique sont regroupés dans le [tableau III.4](#).

Tableau III.4. Caractéristiques électrochimiques des complexes CuL^R à différentes vitesses de balayage sous atmosphère d'azote.

Complexes	v (mVs^{-1})	$-E_{pa}$ (mV)	$-E_{pc}$ (mV)	$-E_{1/2}$ (mV)	ΔE_p (mV)	I_{pa}/I_{pc}
CuL^{Bz}	25	874	990	932	116	0.50
	50	869	1002	936	133	0.64
	75	879	1013	946	134	0.71
	100	891	1034	963	143	0.81
CuL^T	25	905	1073	989	168	0.54
	50	900	1085	992	185	0.68
	75	908	1096	1002	188	0.75
	100	920	1117	1018	197	0.84

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

On note que la différence des potentiels de pic à pic $|\Delta E|$, approximativement est située dans la plage de **116 à 197 mV/ECS**, ainsi que les valeurs d' $E_{1/2}$ égaux a **-963 et -1018 mV/SCE** pour CuL^{Bz} et CuL^T , respectivement, **Tableau III.4**, exprimant une oxydation électrochimique de **Cu(I)**, est dû à un comportement **quasi réversible** du couple **CuII/CuI**. Cette valeur diminuant au fur et à mesure que la vitesse de balayage diminue.

La **figure III.16** suivante montre l'évolution des potentiels E_{pa} , ΔE_p des deux complexes CuL^{Bz} et CuL^T en fonction de la vitesse de balayage ($\log V$).

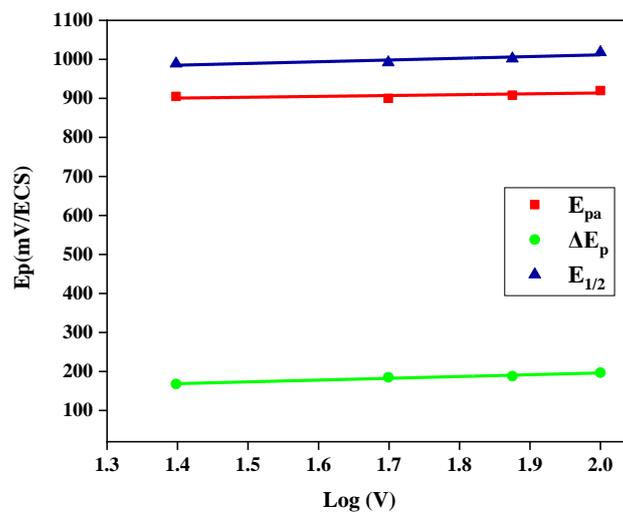


Figure III.16. Evolution des potentiels $E_{1/2}$, E_{pc} et ΔE_p , du complexe CuL^T en fonction des vitesses de balayages.

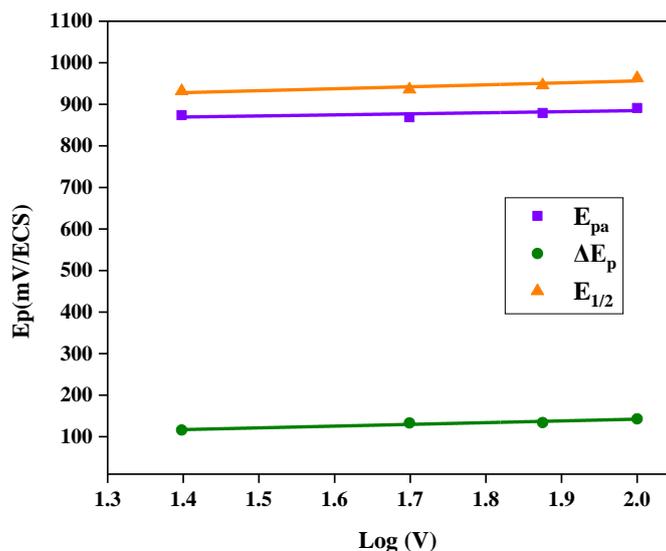


Figure III.17. Evolution des potentiels $E_{1/2}$, E_{pc} et ΔE_p , du complexe CuL^{Bz} en fonction des vitesses de balayages.

III.6. Conclusion

Nous venons de présenter le comportement électrochimique des complexes d'oxovanadium et de cuivre, en utilisant la voltampérométrie cyclique. Cette approche expérimentale a fourni des informations importantes quant à la disponibilité et la réactivité du vanadium et du cuivre dans ces complexes.

En effet, l'analyse des courbes **intensité-potentiel** a permis de mettre en évidence les plateaux diffusionnels anodiques, correspondant aux processus d'oxydation.

L'étude menée en variant les vitesses de balayage a révélé que les paramètres électrochimiques tels qu' E_{pa} , E_{pc} et ΔE_p sont presque stables et ne sont pas affectés par les variations de vitesse de balayage.

Les rapports entre les courants anodiques et cathodiques diffèrent de l'unité dans les complexes, ce qui indique un comportement **quasi-réversible** des différentes vagues rédox.

Dans le cas des complexes d'oxovanadium, les coefficients de diffusion sont déterminés sur électrode à disque tournant (**EDT**) en présence de N_2 leurs valeurs sont de l'ordre de 10^{-6} conformément à la littérature. Les épaisseurs de couches de diffusion sont également calculées.

Références

- [1] B. Reviews, "d'EquiZibres Electrochiwsiqz4es," vol. 7, pp. 492–493, 1964.
- [2] N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart, and J. L. Dempsey, "A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry," *J. Chem. Educ.*, vol. 95, no. 2, pp. 197–206, 2018, doi: [10.1021/acs.jchemed.7b00361](https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00361).
- [3] M. Merzougui, K. Ouari, and J. Weiss, "Ultrasound assisted synthesis, characterization and electrochemical study of a tetradentate oxovanadium diazomethine complex," *J. Mol. Struct.*, vol. 1120, pp. 239–244, 2016, doi: [10.1016/j.molstruc.2016.05.046](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.05.046).
- [4] S. Bendia, W. Benabid, R. Bourzami, and K. Ouari, "Spectroscopic characterization of a mononuclear oxovanadium (IV) Schiff base complex. Oxidation catalysis applications and antibacterial activities," *J. Mol. Struct.*, vol. 1281, 2023, doi: [10.1016/j.molstruc.2023.135131](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.135131).
- [5] S. Dekar, M. Merzougui, J. Weiss, and K. Ouari, "Structural investigations and catalytic performances of a new oxovanadium complex derived from 1,2-bis((E)-5-bromo-2-hydroxybenzylideneamino)-4-methylbenzene," *J. Mol. Struct.*, vol. 1261, p. 132888, Aug. 2022, doi: [10.1016/J.MOLSTRUC.2022.132888](https://doi.org/10.1016/J.MOLSTRUC.2022.132888).
- [6] K. Ouari, S. Bendia, J. Weiss, and C. Bailly, "Spectroscopic, crystal structural and electrochemical studies of zinc(II)-Schiff base complex obtained from 2,3-diaminobenzene and 2-hydroxy naphthaldehyde," *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 135, pp. 624–631, 2015, doi: [10.1016/j.saa.2014.07.034](https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.07.034).
- [7] E. Akila, M. Usharani, S. Ramachandran, P. Jayaseelan, G. Velraj, and R. Rajavel, "Tetradentate-arm Schiff base derived from the condensation reaction of 3,3'-dihydroxybenzidine, glyoxal/diacetyl and 2-aminophenol: Designing, structural elucidation and properties of their binuclear metal(II) complexes," *Arab. J. Chem.*, vol. 10, pp. S2950–S2960, 2017, doi: [10.1016/j.arabjc.2013.11.031](https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.11.031).
- [8] J. L. Town, F. MacLaren, and H. D. Dewald, "Rotating disk voltammetry experiment," *J. Chem. Educ.*, vol. 68, no. 4, pp. 352–354, 1991, doi: [10.1021/ed068p352](https://doi.org/10.1021/ed068p352).
- [9] A. Ghames *et al.*, "Structural and electrochemical studies of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) complexes with a new symmetrical N2O2 Schiff base: Crystal structure of the ligand 1,2-di[4-(2-imino 4-oxo pentane)phenyl]ethane," *Polyhedron*, vol. 25, no. 16, pp. 3201–3208, 2006, doi: [10.1016/j.poly.2006.05.019](https://doi.org/10.1016/j.poly.2006.05.019).
- [10] M. H. Habibi, R. Mokhtari, M. Mikhak, M. Amirnasr, and A. Amiri, "Synthesis, spectral and electrochemical studies of Cu(II) and Ni(II) complexes with new N2O2 ligands: A new precursor capable of depositing copper nanoparticles using thermal reduction," *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 79, no. 5, pp. 1524–1527, 2011, doi: [10.1016/j.saa.2011.05.010](https://doi.org/10.1016/j.saa.2011.05.010).
- [11] A. Palanimurugan and A. Kulandaisamy, "DNA, in vitro antimicrobial/anticancer activities and biocidal based statistical analysis of Schiff base metal complexes derived from salicylaldehyde-4-imino-2,3-dimethyl-1-phenyl-3-pyrazolin-5-one and 2-aminothiazole," *J. Organomet. Chem.*, vol. 861, pp. 263–274, 2018, doi: [10.1016/j.jorgchem.2018.02.051](https://doi.org/10.1016/j.jorgchem.2018.02.051).
- [12] Z. Abbasi, M. Behzad, A. Ghaffari, H. A. Rudbari, and G. Bruno, "Mononuclear and dinuclear salen type copper(II) Schiff base complexes: Synthesis, characterization, crystal structures and catalytic epoxidation of cyclooctene," *Inorganica Chim. Acta*, vol. 414, pp. 78–84, 2014, doi: [10.1016/j.ica.2014.01.047](https://doi.org/10.1016/j.ica.2014.01.047).
- [13] W. Benabid, K. Ouari, S. Bendia, R. Bourzami, and M. Ait Ali, "Crystal structure, spectroscopic studies, DFT calculations, cyclic voltammetry and biological activity of a copper (II) Schiff base complex," *J. Mol. Struct.*, vol. 1203, p. 127313, 2020, doi: [10.1016/j.molstruc.2019.127313](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.127313).
- [14] M. Sarigul, S. Erkan Kariper, P. Deveci, H. Atabey, D. Karakas, and M. Kurtoglu, "Multi-properties of a new azo-Schiff base and its binuclear copper(II) chelate: Preparation, spectral characterization, electrochemical, potentiometric and modeling studies," *J. Mol. Struct.*, vol. 1149, pp. 520–529, 2017, doi: [10.1016/j.molstruc.2017.08.016](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.08.016).

IV. Étude Structurale par Calcul Théorique

IV.1. Introduction

La théorie de la densité fonctionnelle (**DFT**) est largement utilisée en chimie quantique, offrant un cadre théorique solide pour comprendre et prédire les propriétés des matériaux. Elle englobe à la fois le développement formel de la théorie et une vaste gamme d'applications chimiques.

La **DFT** est appliquée dans divers domaines de la chimie, offrant un "*laboratoire virtuel pour chimie de coordination*" numérique capable de calculer des propriétés parfois difficiles ou impossibles à mesurer expérimentalement.

Les applications de la **DFT** sont en constante expansion et incluent des domaines tels que la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire, l'optique linéaire et non linéaire, la chimie de coordination, la conversion de l'énergie solaire, la conception de médicaments, ainsi que de nombreux autres problèmes scientifiques et technologiques.

Les systèmes macroscopiques basés sur des molécules **π -électroniques** présentent des caractéristiques attrayantes pour l'optique non linéaire (**ONL**) et offrent une meilleure réponse **ONL**.

La conception de composés organiques optimisés pour les effets non linéaires repose sur l'utilisation d'unités moléculaires contenant des fragments d'électrons **π** hautement délocalisés, ainsi que de groupes donneurs et accepteurs d'électrons positionnés de manière opposée pour favoriser la conjugaison. La **DFT** permet d'étudier et de prédire le comportement non linéaire de ces systèmes.

Dans le cadre de cette étude, nous nous concentrerons sur les sujets suivants : **(i)** l'énergie de l'état fondamental d'un solide cristallin (**CuL^T**), **(ii)** les propriétés des transitions électroniques des complexes métalliques d'oxovanadium et de cuivre, **(iii)** les propriétés de transfert de charge (**q^{CT} , $\Delta\mu_{0\rightarrow n}$, Sr, D, H et les indices t**), la première et la deuxième hyperpolarisabilité, ainsi que les rapports de dépolarisation dans les régimes statique et dynamique des composés étudiés.

IV.2. Choix des méthodes de calculs

Les calculs de théorie fonctionnelle de la densité (**DFT**) ont été effectués avec le programme **Gaussian 09** développé par **Frisch et al. [1]**. Les calculs quantiques ont été réalisés à partir de la cristallographie aux rayons X du complexe **CuL^T**.

Les géométries des composés **H₂L^R**, **VOL^R** et **CuL^R** ont été optimisées par la fonctionnelle **B3LYP** (la fonctionnelle d'échange hybride à trois paramètres de Becke couplée

à la fonctionnelle de corrélation non locale de **Lee-Yang-Parr**) [2,3]. L'ensemble de bases **6-311G **** a été utilisé pour les atomes, tandis que les ensembles de bases **SDD** avec les potentiels de cœur effectifs de **Stuttgart-Dresden** ont été conservés pour les atomes de **V**, **Cu** et **Br**. Les effets relativistes scalaires sont traités en utilisant des **ECP (Effective Core Potentials)**.

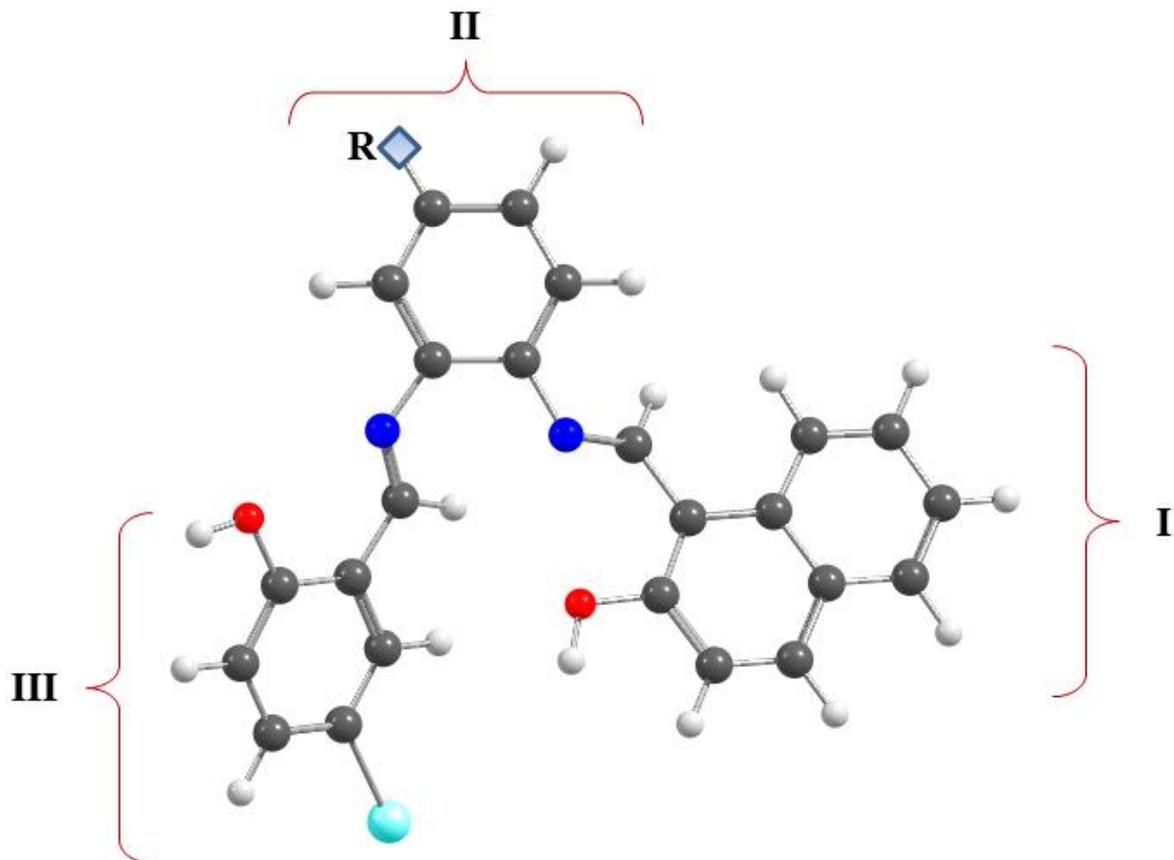


Schéma IV.1. Géométrie optimisée du ligand (R= H ou CH₃)

Aucune contrainte de symétrie n'a été appliquée et les minima locaux confirmés sur la surface d'énergie potentielle par des fréquences harmoniques des états fondamentaux, ont été obtenus réellement au même niveau de théorie.

La stabilité et la réactivité des composés ont été élaborées avec divers paramètres de réactivité globale calculés en utilisant le potentiel d'ionisation (**IP**) et l'affinité électronique (**EA**) [4,5]. Les résultats de ces paramètres, y compris le potentiel chimique électronique (**μ**), la dureté chimique (**η**) et l'électronégativité (**χ**) sont évalués par les équations suivants [4]:

$$\eta = \text{IP} - \text{EA} \quad (1)$$

$$\mu = 1/2 (\text{IP} + \text{EA}) = -\chi \quad (2)$$

La dureté chimique (η) exprime la stabilité d'un composé en termes de résistance au transfert d'électrons et le potentiel chimique (μ) caractérise la tendance à l'échappement des électrons du système d'équilibre.

Les potentiels d'ionisation (**IP**) et les affinités électroniques (**EA**) ont été évalués comme la différence d'énergie entre les composés neutres (E_N) et les composés chargés ($E_{(N+1)}$ et $E_{(N-1)}$) selon:

$$\mathbf{IP} = E_{(N-1)} - E_N \quad (3)$$

$$\mathbf{EA} = E_N - E_{(N+1)} \quad (4)$$

L'indice global d'électrophilie (ω), introduit par **Parr et coll.** [6], mesure la capacité des composés à accepter des électrons de l'environnement, définie par :

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (5)$$

La réponse optique non linéaire (**ONL**) ainsi que les spectres d'absorption des composés étudiés ont été calculés avec les méthodes **DFT** et **TD-DFT**.

La polarisabilité moyenne (α) et son anisotropie ($\Delta\alpha$) sont définies par les relations suivantes [7]:

$$\alpha = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (6)$$

$$\Delta\alpha = \left[\frac{1}{2} \left\{ (\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 + 6(\alpha_{xy}^2 + \alpha_{xz}^2 + \alpha_{yz}^2) \right\} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

La première hyperpolarisabilité moyenne a été calculée à l'aide de la formule suivante [7,8]

$$\langle \beta \rangle = \sqrt{\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2} \quad (8)$$

Où les composantes β_x , β_y et β_z sont définies comme suit :

$$\beta_i = \beta_{iii} + \frac{1}{3} \sum_{j \neq i}^{x,y,z} (\beta_{ijj} + \beta_{jij} + \beta_{jji}) \quad (9)$$

Les composantes des deuxième hyperpolarisabilités sont données par [9-11]:

$$\gamma_i = \frac{1}{15} \sum_{j,k} (\gamma_{jjkk} + \gamma_{jkkj} + \gamma_{jkkj}), \quad i, j = \{x, y, z\} \quad (10)$$

La moyenne de γ est mesurée comme suit:

$$\langle \gamma \rangle = \frac{1}{5} [\gamma_{xxxx} + \gamma_{yyyy} + \gamma_{zzzz} + 2[\gamma_{xxyy} + \gamma_{yyzz} + \gamma_{xxzz}]] \quad (11)$$

La technique de diffusion hyper-Rayleigh (**HRS**) implique la détection de la génération de seconde harmonique en diffusion incohérente à la fréquence 2ω d'un laser d'incidence à la fréquence ω . En **HRS**, nous pouvons évaluer la première hyperpolarisabilité β_{HRS} et ses rapports de désexcitation **DR**, à partir la relation [8,12]:

$$\beta_{\text{HRS}}(-2\omega; \omega, \omega) = \sqrt{\{\langle \beta_{\text{ZZZ}}^2 \rangle + \langle \beta_{\text{XZZ}}^2 \rangle\}} \quad (12)$$

Où $\langle \beta_{\text{ZZZ}}^2 \rangle$ et $\langle \beta_{\text{XZZ}}^2 \rangle$ sont des moyennes d'orientation du tenseur β sans supposer les conditions de **Kleinman** [13].

Les rapports de désexcitation (**DR**) fournissent des informations sur la forme géométrique du chromophore, la partie du composé responsable de la réponse **ONL** (pour un système idéal donneur/accepteur unidimensionnel, **DR** = 5, pour une molécule octupolaire, **DR** = 1,5).

$$\text{DR} = \frac{\langle \beta_{\text{ZZZ}}^2 \rangle}{\langle \beta_{\text{XZZ}}^2 \rangle} \quad (13)$$

Pour comprendre l'origine **ONL** et la nature de l'absorption électronique, les cartes de différence de la densité électronique (**EDDMs**) correspondant aux états excités cruciaux peuvent être évaluées comme suit : $\Delta\rho(\mathbf{r}) = \rho_{\text{ex}}(\mathbf{r}) - \rho_{\text{GS}}(\mathbf{r})$

$\rho_{\text{ex}}(\mathbf{r})$ et $\rho_{\text{GS}}(\mathbf{r})$ étant définis comme les densités électroniques associées aux états excités et fondamentaux, respectivement.

D'autre part, la distribution de recouvrement entre le trou et l'électron peut être exprimée comme suit:

$$\mathbf{S}_r(\mathbf{r}) = \sqrt{\rho^{\text{hole}}(\mathbf{r})\rho^{\text{ele}}(\mathbf{r})} \quad (14)$$

Pour caractériser l'étendue de recouvrement du trou et de l'électron, l'indice **Sr** est défini comme suit :

$$\mathbf{S}_r(\text{index}) = \int \mathbf{S}_r(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \equiv \int \sqrt{\rho^{\text{hole}}(\mathbf{r})\rho^{\text{ele}}(\mathbf{r})} d\mathbf{r} \quad (15)$$

La magnitude totale de la longueur de transfert de charge (**CT**) est appelée indice **D** et peut être calculée comme suit:

$$\text{Indice } \mathbf{D} = \left[(\mathbf{D}_x)^2 + (\mathbf{D}_y)^2 + (\mathbf{D}_z)^2 \right]^{1/2} \quad (16)$$

La direction de transfert de charge (**H_{CT}**) peut être calculée comme suit:

$$\mathbf{H}_{\text{CT}} = |\mathbf{H} \cdot \mathbf{u}_{\text{CT}}| \quad (17)$$

\mathbf{u}_{CT} est le vecteur unitaire dans la direction du transfert de charge et l'indice \mathbf{H} représente la largeur de la distribution moyenne des trous et des électrons.

L'indice \mathbf{t} est utilisé pour mesurer le degré de séparation entre le trou et l'électron dans la direction du transfert de charge :

$$\text{Indice } \mathbf{t} = \text{Indice } \mathbf{D} - \mathbf{H}_{CT} \quad (18)$$

Les indices de transfert de charge (distance de transfert de charge (d^{CT}), charge transférée (q^{CT}) et variation du moment dipolaire entre l'état fondamental et les états excités ($\Delta\mu_{0 \rightarrow n} = q^{CT} \times d^{CT}$) ont été déterminés en utilisant la procédure de **Bahers et coll.** [14].

IV.3. Optimisation de la géométrie des ligands et des complexes par DFT

Figure IV.1, illustre la géométrie optimisée des ligands libres et des complexes correspondants.

Dans les complexes de cuivre, le centre **Cu(II)** présente une coordination plan carrée entouré par le ligand $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^T$ ou $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^{Bz}$. Alors que le centre de vanadium présente des géométries pyramidales carrées.

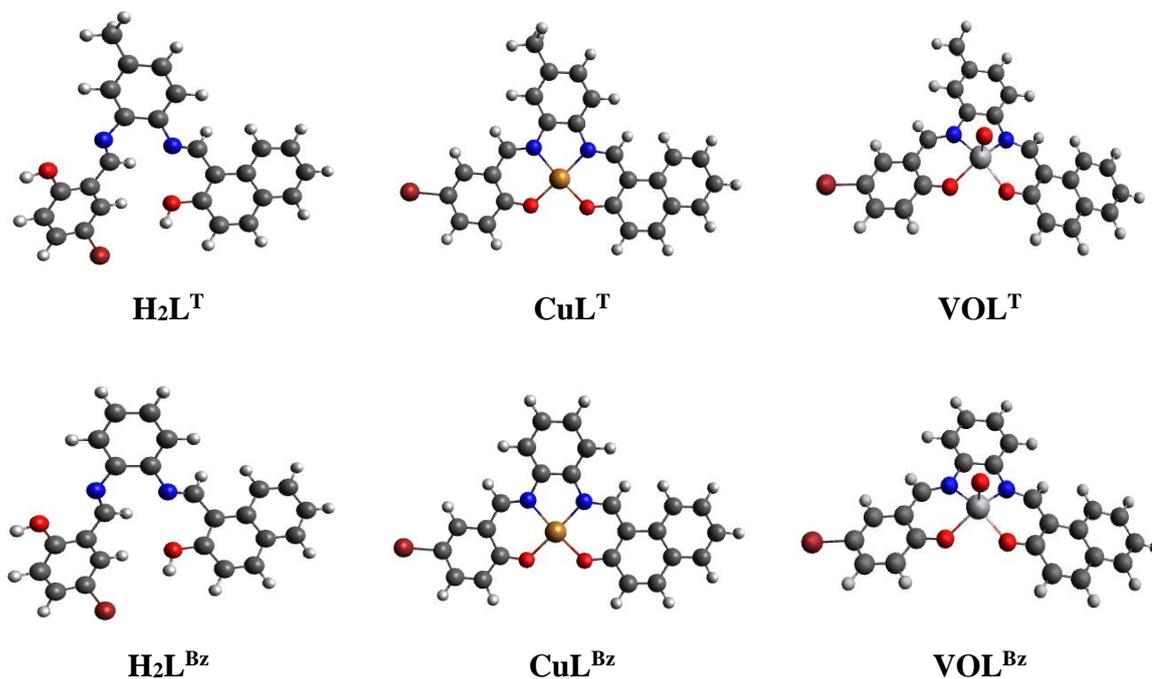


Figure IV.1. Géométrie optimisée des composés étudiés.

La géométrie calculée de \mathbf{CuL}^T montre que les longueurs de liaison et les angles de liaison sont en excellent accord avec les données expérimentales, **Tableau IV.1**.

Tableau IV.1. Distances de liaison (Å) et angles (°) sélectionnés du complexe CuL^T .

Distances (Å)	Exp.	Theo.	angles (°)	Exp.	Theo.
Cu-N1	1.950	1.976	N1-Cu-N2	84	84
Cu-N2	1.936	1.960	O1-Cu-O2	89	91
Cu-O1	1.920	1.922	N1-Cu-O1	94	93
Cu-O2	1.911	1.922	N2-Cu-O2	93	92
Cu-C1	3.278	3.301	C1-Cu-C2	178	173
Cu-C2	3.299	3.333	N1-N2-O1-O2	-6	2

Superposition atome par atome des structures calculées (**en bleu**) et la structure aux rayons X (**en rouge**) pour le complexe CuL^T est illustrée dans la **figure IV.2**, et la valeur de l'erreur quadratique moyenne (**Root Mean Square Errors**) est d'environ **0,333 Å**.

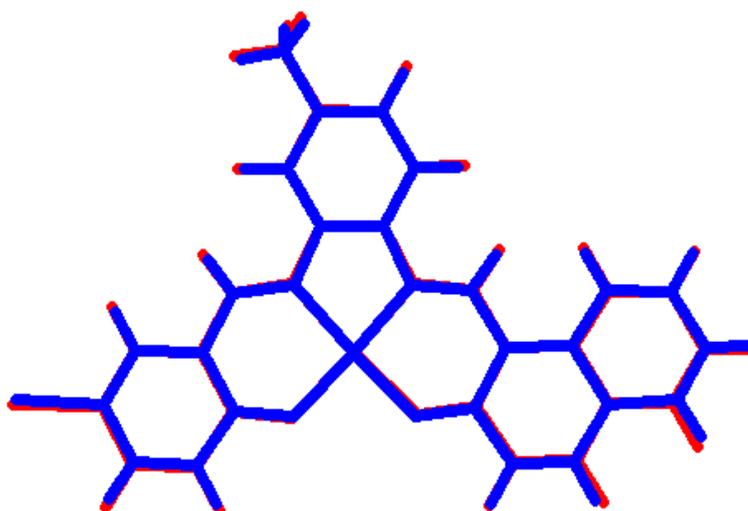


Figure IV.2. Superposition atome par atome de la géométrie cristallographique (**en rouge**) sur la structure optimisée (**en bleu**) pour le complexe CuL^T .

IV.4. Indices de réactivité

Les indices de réactivité calculés, potentiel chimique (μ), dureté globale (η) et électrophilicité (ω), sont rapportés dans le **tableau IV.2**. À partir du calcul **DFT**, nous pouvons observer que la présence du groupe CH_3 joue un rôle mineur dans la stabilité et la réactivité des composés étudiés.

Les résultats montrent que les composés avec pont benzène présente une valeur plus élevée de η et μ , ils sont considérés comme cinétiquement moins réactifs et plus stables que leurs analogues avec pont toluène. D'autre part, la dureté chimique des composés étudiés

diminue dans l'ordre **complexe-Cu < complexe-V < ligand**, indiquant que les ligands sont plus stables que leurs complexes correspondants.

De plus, à partir des valeurs de potentiel chimique, il peut être observé que les ligands ont la plus grande tendance à donner des électrons que leurs complexes correspondants. Selon l'échelle de puissance d'électrophilicité globale (ω) présentée par **Domingo et coll. [15]**, les composés étudiés peuvent être sélectionnés dans une forte classe d'électrophiles avec ω allant de **1,921 à 2,9 eV**.

Tableau IV.2. Indices de réactivité calculés : potentiel chimique électronique (μ , eV), dureté chimique (η , eV) et électrophilicité (ω , eV).

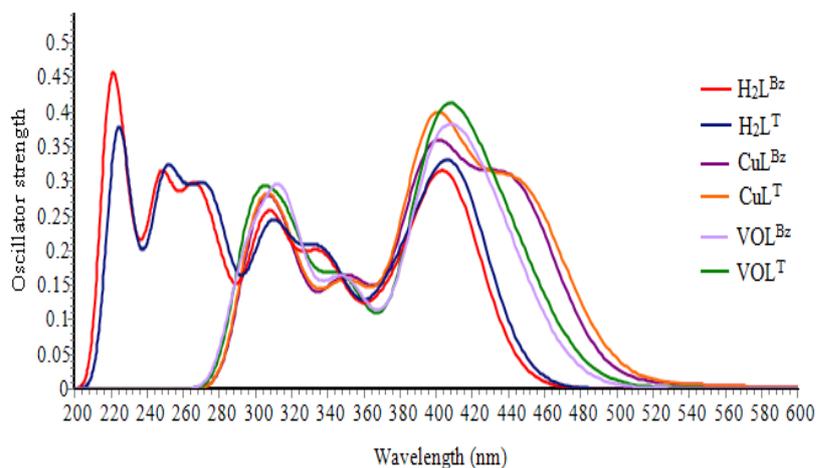
	H_2L^{Bz}	VOL^{Bz}	CuL^{Bz}	H_2L^T	VOL^T	CuL^T
μ	-3.754	-4.307	-4.136	-3.687	-4.256	-4.082
η	3.570	3.281	3.235	3.537	3.244	3.193
ω	1.974	2.827	2.645	1.921	2.791	2.609

IV.5. Spectres d'absorption UV-Vis

Les résultats des calculs **TD-DFT** des paramètres des spectres d'absorption tels que l'énergie d'excitation (ΔE , eV), la longueur d'onde (λ , nm) et la force d'oscillateur (f) ainsi que la nature des transitions orbitales sont regroupés dans le **Tableau IV.3**. Les spectres d'absorption **UV-Vis** simulés et les formes des **OM** pour tous les composés sont présentés dans les **figures IV.3** et **IV.4**.

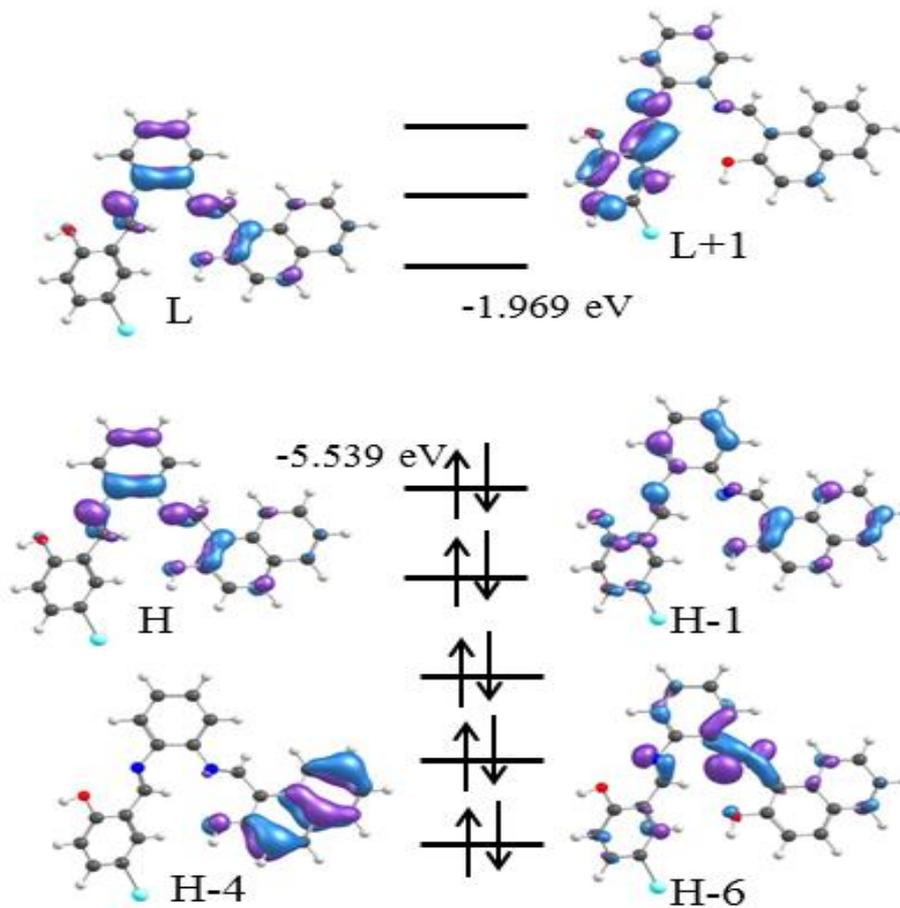
En général, les spectres d'absorption des composés considérés sont dominés par deux bandes fortes à **390-420 nm** et à **300-320 nm**, les complexes de **Cu(II)** ont montré des épaules d'absorption modérées à **~455 nm**, **figures IV.3**

De plus, les calculs montrent que les composés étudiés ont des spectres d'excitation presque identiques, **figures IV.3**, ce qui indique que le remplacement du ligand L^{Bz} par L^T ne modifie pas significativement l'énergie d'absorption des composés. De plus, la longueur d'onde d'absorption calculée pour toutes les composés était déplacée vers le rouge par rapport aux données obtenues expérimentalement. En outre, une excellente concordance a été observée entre les résultats des spectres d'absorption **TD-DFT** et expérimentaux.



Figures IV.3. Spectres d'absorption UV-Visible calculés pour les composés étudiés.

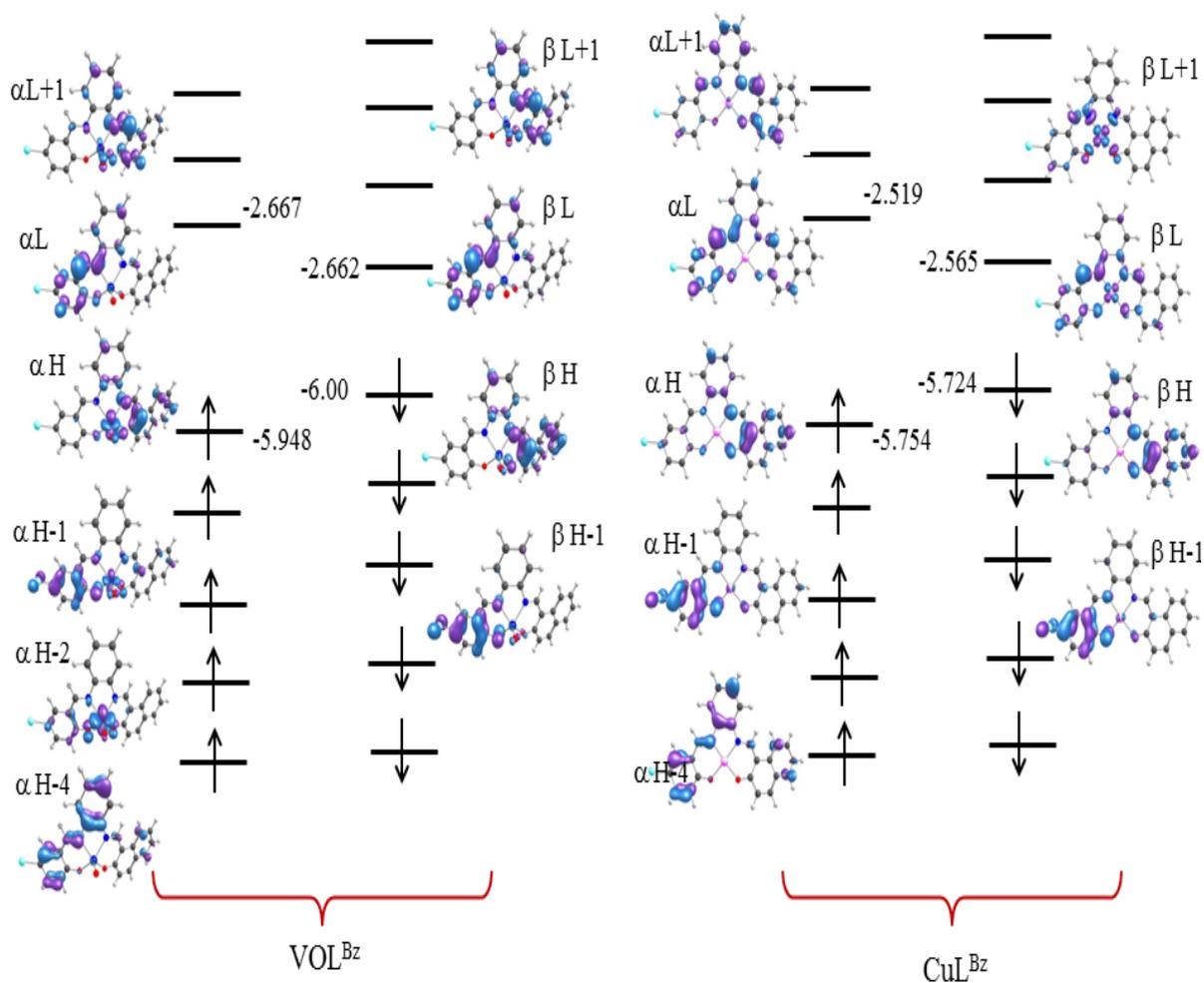
Les transitions électroniques des ligands sont attribuées à un transfert de charge intramoléculaire des unités II vers les unités I, III et III (~ 408, 375 et 250 nm, respectivement) et de HOMO-1 à LUMO et de HOMO-3,-4 à LUMO (~ 335, 312 et 304 nm, respectivement), attribuées aux transitions électroniques $n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$, **tableau IV. 3**.



Figures IV.4. Les Orbitales moléculaires des transitions électroniques pour le complexe CuL^{Bz} .

D'autre part, les calculs **TD-DFT** sur les complexes **CuL^{Bz}** et **CuL^T** montrent que la longueur d'onde de la plus grande force d'oscillateur, située à environ 449, 397, 316 nm ($f(\text{CuL}^{\text{Bz}}) = 0,186, 0,313$ et $0,139$, $f(\text{CuL}^{\text{T}}) = 0,146, 0,274$ et $0,121$), est due à un transfert de charge intra-ligand (**TCIL**) de type $\pi \rightarrow \pi^*$ et de transition électronique $n \rightarrow \pi^*$. Les états excités **S1** et **S4** des complexes **Cu(II)** sont obtenus à **620** et **535 nm** respectivement, ce complexe a un caractère **TCIL mixte** ($\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$).

Les calculs **TD-DFT** sur les complexes de vanadium révèlent que les transitions **$\alpha\text{HOMO} \rightarrow \alpha\text{LUMO}+1$** et **$\alpha\text{HOMO}-1 \rightarrow \alpha\text{LUMO}$** sont associées à transfert de charge de métal-ligand (**MLCT**) (à **600** et **563 nm**, respectivement. D'autre part, de l'analyse des autres états excités (**S10, S15, S19, S24** et **S25**), ces transitions ont un caractère **TCIL mixte** ($\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$).



Figures IV.5. Les orbitales moléculaires les plus importantes impliquant des transitions électroniques

Tableau IV.3. Les longueurs d'onde de transition des états excités (λ , nm), les forces oscillatrices (f_{os}) et les transitions orbitales moléculaires des composés étudiés, calculées par **TD-M062X/6-311**G/SDD** sont présentées dans ce tableau. Les valeurs expérimentales pour **M-Br** sont entre parenthèses.

	Sn	E (eV)	λ (nm)	f_{os}	Nature of the orbital	Transitions
VOL^{Bz}	S1	2.026	600	0.001	α HOMO \rightarrow α LUMO+1	46% MLCT
	S3	2.204	563	0	α HOMO-1 \rightarrow α LUMO	50% MLCT+ILCT
	S4	2.277	545		α HOMO-2 \rightarrow α LUMO+3	ICMM
	S10	2.911	426	0.116	β HOMO-1 \rightarrow β LUMO	65% ILCT
	S15	3.101	400 (415)	0.281	β HOMO \rightarrow β LUMO+1	52% ILCT
	S19	3.548	350	0.148	α HOMO-3 \rightarrow α LUMO+1	54% ILCT
	S25	3.946	314 (317)	0.158	α HOMO-4 \rightarrow α LUMO+1	54% ILCT
VOL^T	S1	2.069	599	0.001	α HOMO \rightarrow α LUMO+1	54% MLCT
	S3	2.205	562	0	α HOMO-1 \rightarrow α LUMO	MLCT & ILCT
	S4	2.274	545		α HOMO-2 \rightarrow α LUMO+3	44% ICMM
	S10	2.906	427 (421)	0.124	β HOMO-1 \rightarrow β LUMO	48% ILCT
	S15	3.097	400	0.279	α HOMO-2 \rightarrow α LUMO+1	65% ILCT
	S19	3.553	349 (348)	0.139	β HOMO-2 \rightarrow β LUMO	50% ILCT
	S24	3.879	320 (274)	0.120	α HOMO-4 \rightarrow α LUMO β HOMO-3 \rightarrow β LUMO	ILCT 48% ILCT
CuL^{Bz}	S1	2.002	619	0	β HOMO-1 \rightarrow β LUMO	65% LMCT & ILCT
	S4	2.326	533	0.006	β HOMO \rightarrow β LUMO+1	77% LMCT & ICL
	S10	2.775	447 (478)	0.186	α HOMO \rightarrow α LUMO	72% ILCT
	S11	2.846	436	0.097	α HOMO-1 \rightarrow α LUMO	63% ILCT
	S16	3.119	397 (428)	0.313	α HOMO \rightarrow α LUMO+1 β HOMO \rightarrow β LUMO+2	ILCT 99% ILCT & small LM
	S30	3.930	316 (320)	0.139	α HOMO-4 \rightarrow α LUMO	74% ILCT
CuL^T	S1	1.998	621	0.001	β HOMO-1 \rightarrow β LUMO	74% LMCT & ILCT
	S4	2.309	537	0.005	β HOMO \rightarrow β LUMO+1	72% LMCT & ILCT
	10	2.745	452(466)	0.146	α HOMO \rightarrow α LUMO	72% ILCT
	S11	2.847	435	0.105	α HOMO-1 \rightarrow α LUMO	56% ILCT
	S16	3.120	397 (425)	0.274	α HOMO \rightarrow α LUMO+1 β HOMO \rightarrow β LUMO+2	ILCT 50% ILCT & small LM
	S30	3.918	316 (331)	0.121	α HOMO-4 \rightarrow α LUMO	98% ILCT
H₂L^{Bz}	S1	3.056	406 (451)	0.298	HOMO \rightarrow LUMO	56% $\pi \rightarrow \pi^*$ (II to I)
	S2	3.322	373	0.100	HOMO \rightarrow LUMO+1	77% $\pi \rightarrow \pi^*$ (II to III)

	S4	3.700	335 (354)	0.114	HOMO-2→LUMO	48%	IC ($\pi \rightarrow \pi^*$)
	S6		312	0.091	HOMO-3→LUMO	48%	n, $\pi \rightarrow \pi^*$ (III to I)
	S8	4.075	304 (323)	0.107	HOMO-4→LUMO	48%	$\pi \rightarrow \pi^*$ (IC in I)
	S21	4.965	250	0.147	HOMO-6→LUMO+1	72%	$\pi \rightarrow \pi^*$ (II to III)
H₂L^T	S1	3.028	409 (451)	0.304	HOMO→LUMO+1	82%	$\pi \rightarrow \pi^*$ (II to I)
	S2	3.284	378	0.127	HOMO-2→LUMO	46%	$\pi \rightarrow \pi^*$ (II to III)
	S4	3.705	335 (373)	0.119	HOMO-3→LUMO	39%	IC ($\pi \rightarrow \pi^*$)
	S6	3.976	311	0.119	HOMO-4→LUMO	32%	n, $\pi \rightarrow \pi^*$ (III to I)
	S8	4.066	305 (322)	0.067	HOMO-6→LUMO+1	70%	$\pi \rightarrow \pi^*$ (IC in I)
	S21	4.903	253	0.130	HOMO→LUMO+1	90%	$\pi \rightarrow \pi^*$ (II to III)

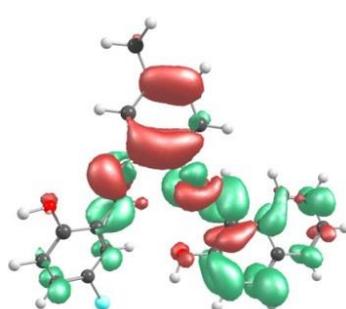
La carte de différence de densité électronique (**EDDM**) des états excités cruciaux pour les composés de ligands, de cuivre et d'oxovanadium sont présentés dans les **figures IV.6**. Les descripteurs de trou-électron q^{CT} , $\Delta\mu_{0 \rightarrow n}$, **S_n**, **S_r**, **D**, **H** et **t** sont listés dans le **tableau IV.4**. L'analyse des résultats montre que la transition électronique est une excitation locale avec un indice **D** relativement faible et un indice **S_r** élevé, **S_r** allant de **0,5** à **0,75**, ce qui signifie que le trou et l'électron sont assez proches.

Tous les composés présentent des indices **D** significativement faibles, un indice **S_r** élevé et un indice **t** négatif, ce qui indique qu'ils présentent la caractéristique d'excitation locale par excitation électronique.

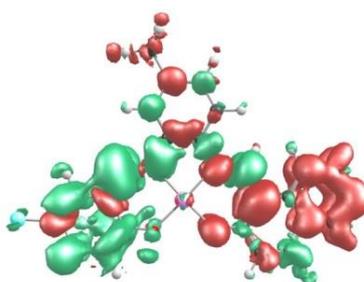
Tableau IV.4. Transfert de charge calculé (q^{CT} , |e|), variation de moment dipolaire ($\Delta\mu_{0 \rightarrow n}$), **D**), **S_r**, **D** (en Å), **H** (en Å) et **t** (en Å) des états excités cruciaux des composés.

	S_n	q^{CT}	$\Delta\mu_{0 \rightarrow n}$	S_r	D	H-CT	H	t
VOL^{Bz}	S1	0.993	0.722	0.597	0.383	1.179	2.202	-0.796
	S3	0.999	1.301	0.719	0.689	2.186	3.693	-1.497
	S4	0.992	0.629	0.593	0.334	0.886	1.698	-0.551
	S10	0.999	1.475	0.727	0.780	2.077	4.019	-1.297
	S15	0.999	1.434	0.718	0.759	2.132	4.156	-1.373
VOL^T	S1	0.999	0.693	0.606	0.368	1.210	2.248	-0.842
	S3	0.999	1.218	0.722	0.645	2.233	3.680	-1.588
	S10	0.999	1.285	0.733	0.681	2.237	4.031	-1.556
	S15	0.999	2.092	0.710	1.108	2.942	4.063	-1.834
CuL^{Bz}	S1	0.993	0.535	0.585	0.280	1.468	2.632	-1.188
	S4	0.997	0.444	0.503	0.232	1.899	2.806	-1.667

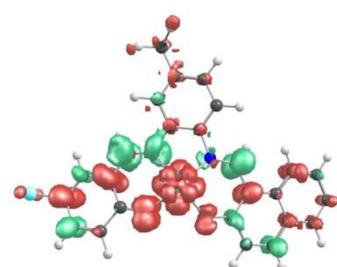
	S10	0.997	6.196	0.596	3.275	2.745	3.443	-0.530
	S11	0.999	3.960	0.703	2.095	3.078	3.791	-0.982
	S16	0.999	1.730	0.724	0.916	2.575	4.201	-1.659
CuL^T	S1	0.994	0.927	0.611	0.482	2.081	2.632	-1.599
	S4	0.996	0.748	0.486	0.388	2.061	2.812	-1.673
	10	0.993	4.540	0.707	2.398	2.890	3.580	-0.492
	S11	0.998	3.598	0.713	1.904	3.043	3.810	-1.139
	S16	0.999	4.057	0.689	2.147	3.146	4.049	-0.999
H₂L^{Bz}	S1	0.999	2.849	0.744	1.507	2.416	3.669	-0.909
	S2	0.999	2.831	0.746	1.497	2.478	3.694	-0.981
H₂L^T	S1	0.999	2.938	0.741	1.556	2.514	3.693	-0.958
	S2	0.999	3.053	0.738	1.616	2.530	3.724	-0.914



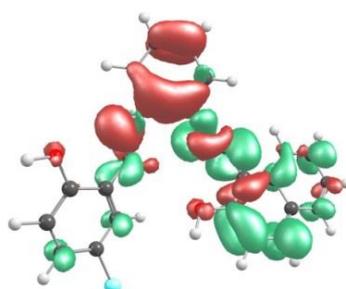
H₂L^T (S1, 409 nm,
S_r=0.741)



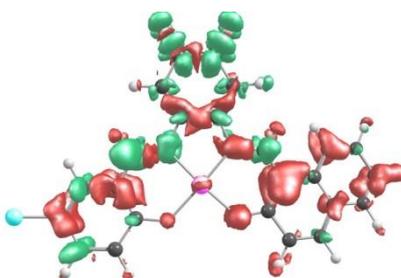
CuL^T (S10, 452 nm,
S_r= 0.733)



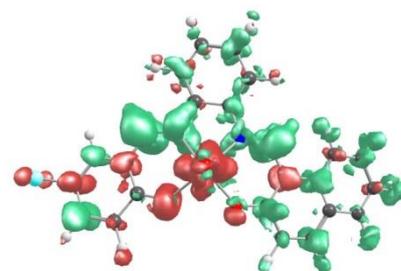
VOL^T (S10, 427 nm,
S_r= 0.727)



H₂L^{Bz} (S1, 409 nm,
S_r= 0.744)



CuL^{Bz} (S10, 447 nm,
S_r= 0.596)



VOL^{Bz} (S10, 426 nm,
S_r= 0.737)

 Decreased electronic density  Increased electronic density

Figures IV.6. Cartes de différence de densité électronique des ligands et des complexes de l'état fondamental à l'état excité crucial $S_0 \rightarrow S_n$ (S1 et S10) tracées avec des valeurs de $0,001048 \text{ ua}$.

IV.6. Propriétés optiques non linéaires

Actuellement, une attention importante est portée sur la découverte et la conception de nouveaux matériaux optiques non linéaires, en vue de leurs applications potentielles dans différents domaines tels que la photonique, la communication par fibre optique, l'informatique, la commutation optique, le stockage de données, l'holographie dynamique et la thérapie photodynamique [16–18]. Cependant, le calcul quantique avec la méthode DFT est devenu une méthode très utile pour prédire et interpréter les réponses ONL des matériaux [19–23].

Pour les composés étudiés, la polarisabilité statique $\alpha(\mathbf{0};\mathbf{0})$ et dynamique $\alpha(\omega;\omega)$, leur polarisabilité anisotrope $\Delta\alpha(\mathbf{0};\mathbf{0})$ et $\Delta\alpha(\omega;\omega)$, la densité de polarisabilité ρ , la première hyperpolarisabilité $\beta(\mathbf{0},\mathbf{0},\mathbf{0})$, la génération de second harmonique $\beta(-2\omega,\omega,\omega)$, l'effet Pockels DC $\beta(-\omega,\omega,\mathbf{0})$, la seconde hyperpolarisabilité $\gamma(\mathbf{0},\mathbf{0},\mathbf{0},\mathbf{0})$, la diffusion Hyper-Rayleigh β_{HRS} et le rapport de désexcitation DR ont été calculés et sont regroupés dans le [tableau IV.5](#).

Selon les résultats obtenus, les valeurs d' α , $\Delta\alpha$ et ρ des composés CuL^T , VOL^T et H_2L^T sont légèrement supérieures à celles des composés CuL^{Bz} , VOL^{Bz} et $\text{H}_2\text{L}^{\text{Bz}}$, respectivement. Ces résultats montrent que la présence du groupe CH_3 peut augmenter la valeur de polarisabilité. En outre, l'effet de la valeur de fréquence incidente ($\omega=0,02390$ et $0,04282$) sur α et $\Delta\alpha$ est négligeable.

Comme on le sait bien, les deuxième et troisième réponses ONL sont sensibles à plusieurs paramètres tels que :

- la géométrie des composés,
- la dureté chimique,
- l'écart d'énergie,
- le type de substituant,
- le moment dipolaire de transition,
- la transition électronique,
- la fréquence incidente.

D'après les résultats, on constate que les valeurs $\beta_{HRS}^{\omega=0}$ et β_0 des ligands sont supérieures à celles des complexes. La première valeur d'hyperpolarisabilité de H_2L^T est supérieure à celle de $\text{H}_2\text{L}^{\text{Bz}}$, ce résultat peut être attribué à la dureté chimique et au groupe CH_3 . Mais dans le cas des complexes, on peut noter que l'introduction du groupe CH_3 dans le pont peut diminuer l'hyperpolarisabilité statique $\beta_{HRS}^{\omega=0}$ et β_0 par rapport au ligand avec le pont benzène.

La valeur β_0 de CuL^{Bz} est environ trois fois supérieure à celle de CuL^T et β_0 de VOL^{Bz} . D'autre part, la valeur $\beta_{HRS}^{\omega=0}$ de ML^{Bz} est proche de celle de ML^T (où $\text{M} = \text{Cu}$ et VO) et diminue

dans l'ordre $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^T \approx \mathbf{H}_2\mathbf{L}^{\text{Bz}} > \mathbf{CuL}^{\text{Bz}} \approx \mathbf{CuL}^T > \mathbf{VOL}^T \approx \mathbf{VOL}^{\text{Bz}}$. Ces résultats indiquent que la présence du groupe CH_3 sur le pont benzène, pour le ligand, ne peut pas améliorer la valeur d'hyperpolarisabilité des composés et inversement pour le métal. On considère que la valeur $\beta_{\text{HRS}}^{\omega=0}$ calculée pour $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^T$ est environ 5 fois supérieure à celle de \mathbf{ML}^T et β_0 pour $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^T$ est 11 et 8 fois supérieure à celles de \mathbf{CuL}^T et \mathbf{VOL}^T , respectivement.

En outre, la première hyperpolarisabilité augmente avec la diminution de la dureté chimique. En prenant $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^T$ et $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^{\text{Bz}}$ comme exemple, l'écart d'énergie η (énergie gap) de $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^T$ est le plus petit (**3,537 eV**) mais sa valeur d'hyperpolarisabilité est la plus grande ($\beta_{\text{HRS}}^{\omega=0} = 1112$ ua) et inversement pour $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^{\text{Bz}}$. Ces résultats sont en bon accord avec la littérature [24,25].

L'ordre de la deuxième hyperpolarisabilité $\gamma(0,0,0,0)$ de la valeur, des ligands et des complexes métalliques, suit $\mathbf{CuL}^T > \mathbf{CuL}^{\text{Bz}} > \mathbf{H}_2\mathbf{L}^{\text{Bz}} > \mathbf{VOL}^{\text{Bz}} > \mathbf{VOL}^T > \mathbf{H}_2\mathbf{L}^T$.

Selon les résultats TD-DFT ($\lambda_{\text{Max}} \equiv \lambda_{0 \rightarrow 1}$), l'hyperpolarisabilité ($\beta_{\text{HRS}}^\lambda, \beta_{\text{SHG}}^\lambda$ et $\beta_{\text{EOPE}}^\lambda$) des composés étudiés à une longueur d'onde proche de la résonance de **1064 nm** ($\omega = 0,04282$ ua) et à une longueur d'onde non résonante de **1906 nm** (**0,02390** ua) sont calculées.

Comme le montre le **tableau IV.5**, la valeur d'hyperpolarisabilité augmente avec l'augmentation de la fréquence de la lumière incidente, c'est-à-dire que $\beta(0,04282) > \beta(0,02390) > \beta(0)$, à l'exception des composés \mathbf{VOL}^T et $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^T$ qui montrent que $\beta(0,02390) > \beta(0,04282) > \beta(0)$.

De toute évidence, les valeurs $\beta_{\text{SHG}}^\omega$ et $\beta_{\text{HRS}}^\omega$ des complexes Cu(II) et \mathbf{VOL}^{Bz} augmentent considérablement à la fréquence de **0.04282 ua** par rapport à celle de **0.02390 ua**, ce qui peut être attribué à la plus grande résonance ou dispersion à $\lambda = 533$ nm ($\omega = 0.01195$ ua) selon les résultats TD-DFT (**tableau IV.4**). Par exemple, \mathbf{CuL}^{Bz} et \mathbf{CuL}^T présentent la plus grande réponse à $\omega = 0.04282$ ua, tandis que ces complexes ont de petites valeurs à $\omega = 0.02390$ ua. Pour expliquer cela, l'hyperpolarisabilité $\beta_{\text{HRS}}^\omega$ de \mathbf{CuL}^{Bz} et \mathbf{CuL}^T à **0.04282 ua** est d'environ 14 et 7 fois plus élevée qu'à **0.02390 ua**, respectivement. Le calcul quantique montre que l'effet électrooptique de type Pockels, $\beta(-\omega; \omega, 0)$, de ces composés est légèrement renforcé avec l'augmentation de la fréquence de la lumière incidente par rapport à $\beta_{\text{SHG}}^\omega$ et $\beta_{\text{HRS}}^\omega$.

Le rapport de dépolarisation (**DR**) est un paramètre essentiel pour montrer la contribution de l'hyperpolarisabilité moléculaire. Comme le révèlent les valeurs statiques et dynamiques de **DR** recueillies dans le **tableau IV.5**, les réponses NLO des composés $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^{\text{Bz}}$, \mathbf{CuL}^{Bz} et \mathbf{VOL}^{Bz} présentent un caractère dipolaire dominant. Le \mathbf{VOL}^T et le \mathbf{CuL}^T sont dominés par leur composante octupolaire. La valeur de **DR** de $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^T$ est proche de 5, cette valeur caractérise un

système dipolaire idéal. Il est important de noter que la valeur de **DR** à $\omega = 0,04282$ au de **CuL^{Bz}** est inférieure à **1,5**, ce qui indique que ce complexe est proche de la résonance.

À partir de l'**EDDM** des composés, on peut observer qu'il y a une **TCI** évidente et que les transitions ont des paramètres de transfert de charge élevés (q^{CT} , d^{CT} et $\Delta\mu_{0 \rightarrow n}$), ainsi qu'une grande valeur f , **tableau IV.4**, qui est la condition nécessaire pour obtenir une réponse **ONL** élevée. Il est très important de mentionner que la valeur de la charge d'excitation transférée des complexes est proche de celle du ligand ($q^{CT} \sim 0.999 |e|$). D'autre part, les caractéristiques **TIC** des complexes présentent un indice **Sr** moins élevé que celui des ligands. Il est conclu que l'origine **ONL** importante des composés est attribuée au caractère **TCI** (indice de recouvrement **Sr** élevé)

La molécule d'**urea** est l'une des molécules types utilisées dans l'étude de l'hyperpolarisabilité des composés. Elle est fréquemment utilisée comme valeur seuil à des fins comparatives [21-25]. À partir des résultats obtenus, les composés étudiés ont montré des valeurs plus élevées pour l'hyperpolarisabilité statique et dynamique que celle de l'**urea** ($\beta_0 = 40$, $\beta_{HRS}^0 = 36$, $\beta_{EOPE}^{0.04282} = 45$, $\beta_{SHG}^{0.04282} = 46$, $\beta_{HRS}^{0.04282} = 39$ et $\gamma(0; 0, 0, 0) = 1.083 \cdot 10^{+3}$ au). Par exemple, la valeur β_0 de **H₂L^T** est environ 68 fois plus grande que celle de l'**urea**.

En conclusion de cette étude, les composés examinés ont la possibilité d'être d'excellents matériaux **ONL** de deuxième et troisième ordre.

Tableau IV.5. Polarisabilité isotrope statique ($\omega=0$) et dynamique ($\omega=0.02390$ et 0.04282) (α , au), polarisabilité anisotrope ($\Delta\alpha$, au), densité de polarisabilité (ρ , au/Å³), première hyperpolarisabilité (β_0 , au), génération de second harmonique (β_{SHG} , au), effet Pockels électrooptique (β_{EOPE} , au), diffusion hyper-Rayleigh (β_{HRS} , au), rapport de dépolarisation **DR** et seconde hyperpolarisabilité (γ , au).

	VOL^{Bz}	VOL^T	CuL^{Bz}	CuL^T	H₂L^{Bz}	H₂L^T
Static regime ($\omega = 0$)						
$\alpha(0;0)$	401	419	401	420	348	367
$\Delta\alpha(0;0)$	406	412	459	466	319	331
ρ_0	59	62	59	62	52	54
β_0	413	331	700	242	2024	2719
β_{HRS}	175	225	297	237	866	1112
DR	4.623	2.192	4.630	1.791	4.510	5.218
$\gamma(0; 0, 0, 0) \cdot 10^2$	2811.7	2361.9	3369.4	3795.9	2846.3	2288.5

Dynamic regime ($\omega = 0.04282$)						
$\alpha (-\omega;\omega)$	418	425	421	441	361	367
$\Delta\alpha (-\omega;\omega)$	432	420	493	500	337	331
$\beta_{\text{EOPE}}^{\omega}$	722	401	1117	736	2688	2719
$\beta_{\text{SHG}}^{\omega}$	3777	639	8760	5592	5884	3540
$\beta_{\text{HRS}}^{\omega}$	1667	398	6477	2955	2605	1461
DR^{ω}	4.276	2.346	1.305	2.585	4.423	5.141
Dynamic regime ($\omega = 0.02390$)						
$\alpha (-\omega;\omega)$	406	438	407	426	352	380
$\Delta\alpha (-\omega;\omega)$	413	440	469	476	325	349
$\beta_{\text{EOPE}}^{\omega}$	476	671	787	342	2202	3610
$\beta_{\text{SHG}}^{\omega}$	691	4377	1077	689	2635	7925
$\beta_{\text{HRS}}^{\omega}$	305	2160	467	454	1135	3390
DR^{ω}	4.197	3.380	4.386	2.250	4.488	4.924

IV.7. Conclusion

Les paramètres structuraux, de réactivité, les propriétés optiques linéaires et non linéaires des composés titrés différant par un métal de transition (**Cuivre** et **Vanadium**) et un groupe **CH₃** sur le ligand ont été étudiés à l'aide de calculs **DFT** et **TD-DFT**. Ces calculs ont été réalisés avec la méthode **M062X/6-311**G/SDD** en régimes statique et dynamique.

Les calculs quantiques indiquent que les ligands présentent un potentiel chimique plus élevé, une dureté chimique plus élevée, une excellente première hyperpolarisabilité statique et une faible deuxième hyperpolarisabilité par rapport aux complexes. Par exemple, la valeur de l'hyperpolarisabilité (β_0) de **H₂L^T** est 11 fois plus grande que celle de **CuL^T**. D'autre part, les composés étudiés ont montré des valeurs d'hyperpolarisabilité statique et dynamique supérieures à celle de l'**urea**.

Nous pouvons conclure à partir de ces résultats que ces composés (**ligands et complexes**) ont la possibilité d'être d'excellents matériaux **ONL** de deuxième et troisième ordre.

Références

- [1] Frisch, M. J.; Al., E.; 09, G. Gaussian. *Revision B.01, Gaussian, Inc.: Wallingford CT*, **2009**.
- [2] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density. *Phys. Rev. B* **1988**, *37* (2), 785–789. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>.
- [3] Becke, A. D. Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98* (7), 5648–5652. <https://doi.org/10.1063/1.464913>.
- [4] Chermette, H. Chemical Reactivity Indexes in Density Functional Theory. *J. Comput. Chem.* **1999**, *20* (1), 129–154. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-987X\(19990115\)20:1<129::AID-JCC13>3.0.CO;2-A](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-987X(19990115)20:1<129::AID-JCC13>3.0.CO;2-A).
- [5] Hannachi, D.; Ouddai, N.; Arotçaréna, M.; Chermette, H. Molecular Physics : An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics Addition – Fragmentation Reaction of Thionoesters Compounds in Free-Radical Polymerisation (Methyl , Cyanomethyl and Styryl) : A Theoretical Interpretation Click. *Mol. Phys.* **2015**, *113*, 1541–1550. <https://doi.org/10.1080/00268976.2014.985275>.
- [6] Parr, R. G.; Szentpály, L. V.; Liu, S. Electrophilicity Index. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121* (9), 1922–1924. <https://doi.org/10.1021/ja983494x>.
- [7] Rice, J. E.; Amos, R. D.; Colwell, S. M.; Handy, N. C.; Sanz, J. Frequency Dependent Hyperpolarizabilities with Application to Formaldehyde and Methyl Fluoride. *J. Chem. Phys.* **1990**, *93* (12), 8828–8839. <https://doi.org/10.1063/1.459221>.
- [8] Kodikara, M. S.; Stranger, R.; Humphrey, M. G. Computational Studies of the Nonlinear Optical Properties of Organometallic Complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *375*, 389–409. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.02.007>.
- [9] Kenny B. Lipkowitz, D. B. B. *Reviews in Computational Chemistry Reviews in Computational Edited By*; 1998; Vol. 12.
- [10] Shelton, D. P.; Rice, J. E. Measurements and Calculations of the Hyperpolarizabilities of Atoms and Small Molecules in the Gas Phase. *Chem. Rev.* **1994**, *94* (1), 3–29. <https://doi.org/10.1021/cr00025a001>.
- [11] Kurtz, H. A.; Stewart, J. J. P.; Dieter, K. M. Calculation of the Nonlinear Optical Properties of Molecules. *J. Comput. Chem.* **1990**, *11* (1), 82–87. <https://doi.org/10.1002/jcc.540110110>.
- [12] Bersohn, R.; Yoh-Han, P. A. O.; Frisch, H. L. Double-Quantum Light Scattering by Molecules. *J. Chem. Phys.* **1966**, *45* (9), 3184–3198. <https://doi.org/10.1063/1.1728092>.
- [13] Kleinman, D. A. Nonlinear Dielectric Polarization in Optical Media. *Phys. Rev.* **1962**, *126* (6), 1977–1979. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.126.1977>.
- [14] Le Bahers, T.; Adamo, C.; Ciofini, I. A Qualitative Index of Spatial Extent in Charge-Transfer Excitations. *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7* (8), 2498–2506. <https://doi.org/10.1021/ct200308m>.
- [15] Domingo, L. R.; Aurell, M. J.; Pérez, P.; Contreras, R. Quantitative Characterization of the Global Electrophilicity Power of Common Diene/Dienophile Pairs in Diels-Alder Reactions. *Tetrahedron* **2002**, *58* (22), 4417–4423. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(02\)00410-6](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(02)00410-6).
- [16] Liang, Y. Y.; Li, B.; Xu, X.; Long Gu, F.; Zhu, C. A Density Functional Theory Study on Nonlinear Optical Properties of Double Cage Excess Electron Compounds: Theoretically Design $M[Cu(Ag)@(NH_3)_n]$ ($M = Be, Mg$ and Ca ; $n = 1-3$). *J. Comput. Chem.* **2019**, *40* (9), 971–979. <https://doi.org/10.1002/jcc.25371>.
- [17] Baggi, N.; Garoni, E.; Colombo, A.; Dragonetti, C.; Righetto, S.; Roberto, D.; Boixel, J.; Guerchais, V.; Fantacci, S. Design of Cyclometallated 5- π -Delocalized Donor-1,3-Di(2-

- Pyridyl)Benzene Platinum(II) Complexes with Second-Order Nonlinear Optical Properties. *Polyhedron* **2018**, *140* (Ii), 74–77. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.11.051>.
- [18] Andraud, C.; Cyril, F.; Olivier, B.; Chermette, H.; Baldeck, P. L. Excitonically Coupled Oligomers and Dendrimers for Two-Photon Absorption. *Adv. Polym. Sci.* **2008**, *214*, 149–203. https://doi.org/10.1007/12_2008_158.
- [19] Bencheikh, K. Spin – Orbit Coupling in the Spin-Current-Density-Functional Theory. *J. Phys. A. Math. Gen.* **2003**, *36*, 11929–11936.
- [20] Zaidi, M.; Hannachi, D.; Chermette, H. Correlation between Second Ionization Potential and Nonlinear Optical Properties of Bivalent Transition-Metal Complexes : A Quantum Chemical Study. *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 6616–6632. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c00412>.
- [21] Ghichi, N.; Djedouani, A.; Hannachi, D.; Bensouici, C.; Benboudiaf, A.; Merazig, H.; Stoeckli-Evans, H. The Crystal Structure, Hirshfeld Surface Interactions, Optical/Nonlinear Optical Properties and Evaluation of the Antioxidant Activity of 8-(3-Chloropropanamido)Quinolin-1-Ium Chloride: Experimental and Theoretical Studies. *J. Mol. Struct.* **2023**, *1271*, 134014. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.134014>.
- [22] Yahiaoui, A. A.; Ghichi, N.; Hannachi, D.; Djedouani, A.; Meskaldji, S.; Merazig, H.; Harakat, D. Synthesis, XRD/HSA-Interactions, Biological Activity, Optical and Nonlinear Optical Responses Studies of New Pyran Derivative. *J. Mol. Struct.* **2022**, *1263*, 133161. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.133161>.
- [23] Kamli, D.; Hannachi, D.; Chermette, H. Nonlinear Optical Properties , a Theoretical Investigation †. *New J. Chem.*, **2023**. <https://doi.org/10.1039/d2nj03671a>.
- [24] Thanthiriwatte, K. S.; Nalin de Silva, K. M. Non-Linear Optical Properties of Novel Fluorenyl Derivatives - Ab Initio Quantum Chemical Calculations. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2002**, *617*, 169–175. [https://doi.org/10.1016/S0166-1280\(02\)00419-0](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(02)00419-0).
- [25] Wang, L.; Ye, J.; Wang, H.; Xie, H.; Qiu, Y. The Novel Link between Planar Möbius Aromatic and Third Order Nonlinear Optical Properties of Metal-Bridged Polycyclic Complexes. *Sci. Rep.* **2017**, *7* (1), 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-10739-7>.

**V. Évaluation des Performances Catalytiques
des Complexes Base Schiff.**

V.1. Evaluation des performances catalytiques pour l'oxydation du cyclohexène.

V.1.1. Introduction

L'oxydation des oléfines est une réaction chimique d'importance majeure dans le domaine de la chimie organique. Les **oléfines**, également connues sous le nom d'alcènes, sont des composés organiques qui contiennent une double liaison carbone-carbone. L'objectif de l'oxydation des oléfines est de modifier cette double liaison pour introduire des groupes fonctionnels oxygénés, tels que des alcools, des aldéhydes ou des cétones [1,2].

L'oxydation du cyclohexène est particulièrement intéressante à la fois d'un point de vue fondamental et pratique. Du point de vue fondamental, cette réaction permet d'étudier des mécanismes réactionnels complexes et les différentes voies d'oxydation possibles. Les chercheurs s'intéressent notamment aux réactions en chaîne radicalaire, aux mécanismes de transfert d'oxygène et aux effets stéréoelectroniques qui influencent la sélectivité des produits formés.

D'un point de vue pratique, l'oxydation du cyclohexène permet la synthèse de composés organiques précieux et utiles. Par exemple, l'oxydation sélective du cyclohexène peut conduire à la formation de cyclohexanol, un alcool cyclique largement utilisé dans l'industrie pour la production de plastiques, de solvants et de produits pharmaceutiques. De plus, cette réaction peut servir d'étape clé dans la synthèse de composés plus complexes tels que les acides adipiques ou les lactones [3].

Ces dernières années, des recherches approfondies ont été menées sur l'oxydation du cyclohexène, en utilisant à la fois des catalyseurs homogènes et hétérogènes. Différents oxydants ont été utilisés, tels que l'oxygène moléculaire, l'hydroperoxyde de tert-butyle et l'eau oxygénée, pour produire principalement de l'époxyde de **cyclohexène**, du **2-cyclohexén-1-ol** et de la **2-cyclohexén-1-one**, souvent appelés collectivement **mélange olone**. Une seconde oxydation permet d'obtenir de l'**acide adipique**, qui est un composé clé utilisé dans la production de **nylon 6,6** [4-9].

Dans cette étude, notre objectif principal est d'évaluer les performances catalytiques de complexes d'oxovanadium, **VOL^R**, et de cuivre, **CuL^R**, bases de Schiff, qui ont été préparés et caractérisés précédemment, pour l'oxydation du cyclohexène. Nous visons une conversion élevée du cyclohexène en produits oxydés.

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

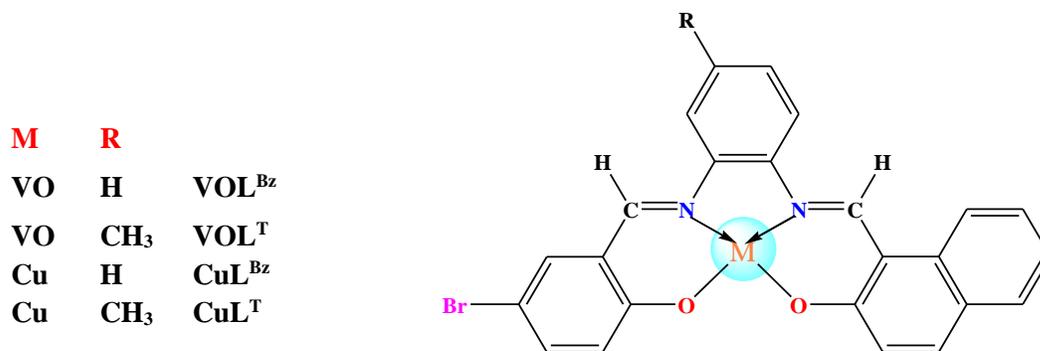


Figure V.1. Structures globales des complexes-catalyseurs.

V.1.2. Analyse par chromatographie en phase gaz (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 :

- Température : $T_0 = 90\text{ °C}$ (**1 min**), à une vitesse de **10 °C/min** jusqu'à $T_f = 230\text{ °C}$.
- Température du détecteur est fixée à **250 °C**.
- Quantité injectée: **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-dessus :

$$\% \text{ conv. en cyclohexène} = 100 (S / S_0) \quad [\text{substrat}]$$

$$\% \text{ sélect. en produit } i = 100 (S_i / \sum S_{\text{produits}})$$

TON: nombre de moles de i par mole de catalyseur.

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

V.1.3. Essais préliminaires

Avant d'entamer l'étude des performances des catalyseurs à base d'oxovanadium et de cuivre tétradentates préparés pour l'oxydation du cyclohexène, certaines étapes préliminaires doivent être réalisées.

Afin de permettre une comparaison adéquate entre les différents catalyseurs, il est essentiel de conduire la réaction dans des conditions strictement identiques, en se basant sur les conditions optimales déjà établies dans notre laboratoire [10,11].

L'oxydation du cyclohexène produit généralement plusieurs produits, notamment l'époxyde de cyclohexane (**Epoxyde**), le 2-cyclohexèn-1-ol (**Enol**), la 2-cyclohexèn-1-one (**Enone**), comme illustré dans le schéma suivant.

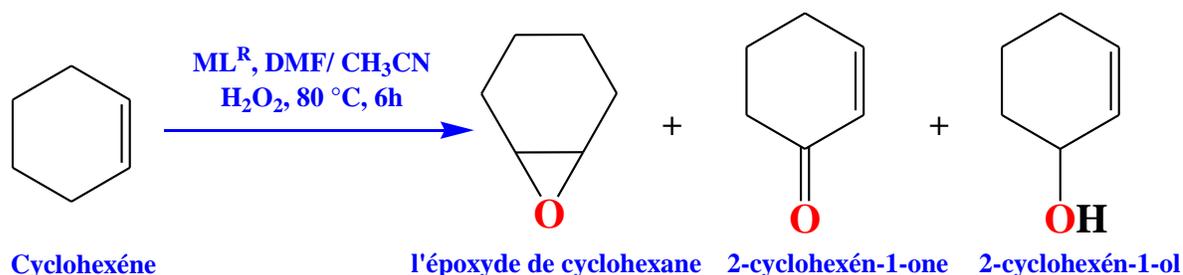


Schéma V.1. Produits d'oxydation du cyclohexène par l'oxygène moléculaire H_2O_2 .

Leur identification a été préalablement réalisée en injectant des échantillons de $2\ \mu L$ à des intervalles de temps spécifiques dans la **CPG/FID**. Les pics observés dans le chromatogramme pour ces composés sont utilisés comme références pour identifier les produits des réactions d'oxydation. Les temps de rétention de ces composés sont les suivants :

- Cyclohexène = **2,54 min**
- Epoxyde de cyclohexane = **4,54 min**
- Cyclohexènone = **5,06 min**
- Cyclohexènol = **5,64 min**

Il est à souligner que chaque réaction d'oxydation de cyclohexène a été effectuée en trois répétitions pour chaque catalyseur afin d'obtenir des résultats plus fiables et d'évaluer la reproductibilité de la réaction.

V.1.4. Oxydation en absence de catalyseur

Avant de procéder à l'étude des catalyseurs pour l'oxydation du cyclohexène, nous avons effectué une expérience de référence en l'absence de catalyseur.

Le test à blanc consistait à effectuer l'oxydation du cyclohexène avec du peroxyde d'hydrogène, H_2O_2 , (30%), pendant 6 h, sans ajout de catalyseur. Nous n'avons observé aucun résultat concluant. Cette observation est cohérente avec plusieurs exemples rapportés dans la littérature [12,13], où il a été constaté qu'en l'absence de catalyseur, aucun produit n'était formé lors de l'oxydation du cyclohexène par le peroxyde d'hydrogène.

V.1.5. Oxydation du cyclohexène en présence du catalyseur VOL^{Bz}

L'activité catalytique, homogène, du complexe d'oxovanadium base de Schiff VOL^{Bz} a été étudié dans l'oxydation du cyclohexène. Les conditions expérimentales initiales de cette réaction d'oxydation ont été préalablement établies dans nos travaux antérieurs [10,11] et sont les suivantes :

- Oxydant chimique : 3 mmol d'eau oxygénée H_2O_2 , 30%,
- Solvant : 5 mL DMF/ CH_3CN (1/4, v/v),
- Catalyseur : 2.5 μmol ,
- Substrat : 1 mmol de cyclohexène,
- Température : 80 °C,
- Durée de la réaction : 6 h sous agitation.

Dans un ballon équipé d'un réfrigérant, contenant un mélange réactionnel de, 0.0013 mg du catalyseur VOL^{Bz} , 5 mL du mélange solvant DMF/ CH_3CN (1/4, v/v), 1 mmol du cyclohexène et 3 mmol de H_2O_2 (30) %. Le système est maintenu sous agitation magnétique thermorégulée, dans un bain d'huile, dans une atmosphère inerte.

Un échantillon est prélevé au temps initial (t_0) pour effectuer l'analyse par CPG/FID. La réaction est ensuite maintenue pendant 6 heures à 80 °C.

La conversion du cyclohexène est proportionnelle au temps de la réaction. Un taux de conversion maximal de 95% est atteint après 6 h de réaction en présence du catalyseur VOL^{Bz} . Il est important de souligner que la conversion reste stable après 6 h, ce qui démontre que la présence du catalyseur est essentielle pour cette réaction d'oxydation.

Les résultats de l'évolution de la conversion en fonction du temps de réaction sont résumés dans le Tableau V.1 et illustrés dans la Figure V.2 suivante :

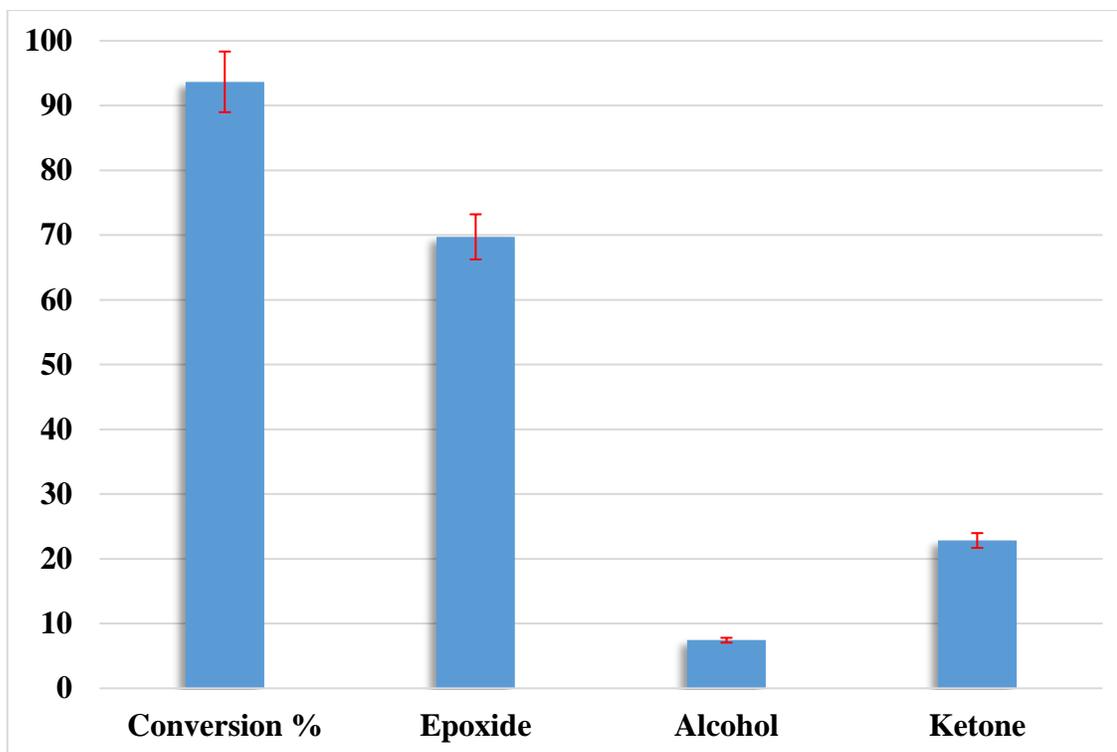


Figure V.2. Oxydation du cyclohexène par H_2O_2 en présence du VOL^{Bz} pendant 6h.
(Les écarts des déviations des expériences triplées sont mentionnés en rouge)

V.1.6. Effet de la structure du catalyseur

Nous avons effectué la réaction d'oxydation en utilisant les autres catalyseurs dans les mêmes conditions expérimentales, **2.5 μmol de ML^R , 1 mmol cyclohexène et 3 mmol 30% de H_2O_2 dans 5 mL de solvant, à une température de réaction de 80 °C pendant 6 h.**

Après **6 heures** d'agitation du mélange réactionnel, les taux de conversion du cyclohexène sont de **90%, 98% et 95%** respectivement pour les complexes VOL^T , CuL^{Bz} et CuL^T . Ces résultats mettent en évidence l'importance de la présence du catalyseur dans cette réaction d'oxydation.

Le **Tableau V.1** ci-après regroupe le taux de conversion dans la réaction d'oxydation utilisant les complexes VOL^R , CuL^R comme catalyseurs.

Tableau V.1 Oxydation du cyclohexène par H_2O_2 en présence des différents catalyseurs ML^R

Catalyseurs	% Conversion	% Selectivité			TON
		Epoxyde de cyclohexène	2-Cyclohexène-1-ol	2-Cyclohexène-1-one	
Sans cat.	/	/	/	/	/
VOL^{Bz}	95	67.22	07.09	25.68	255
VOL^T	90	20.57	38.90	40.53	74
CuL^{Bz}	98	26.84	24.11	49.05	105
CuL^T	95	24.92	25.25	49.84	94

Les catalyseurs VOL^{Bz} et CuL^{Bz} présentent une sélectivité élevée envers l'époxyde de cyclohexène, **67,22 %**, et le 2-cyclohexène-1-one, **49,05 %**, respectivement, comme le montre la **Figure V.3**.

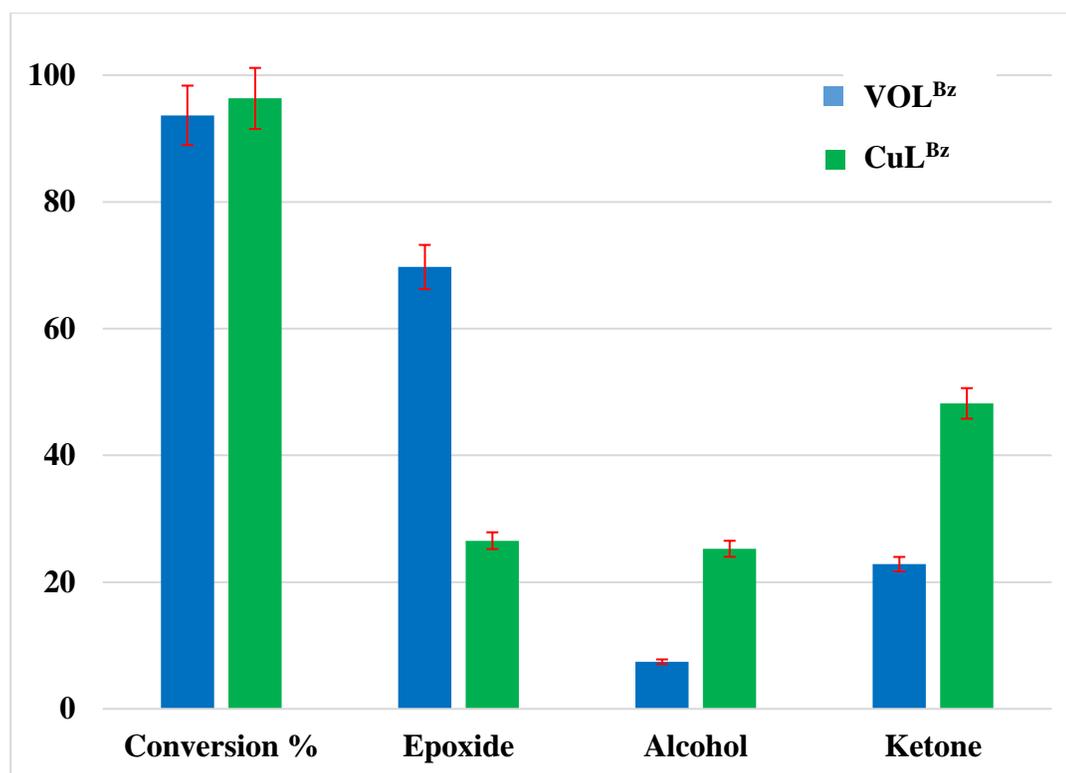


Figure V.3. Taux de conversion et sélectivités des produits d'oxydation catalytique du cyclohexène par les complexes bases de Schiff à pont benzènes.

(Les écarts des déviations des trois expériences sont mentionnés en **rouge**)

En revanche, les catalyseurs VOL^{T} et CuL^{T} montrent une sélectivité relativement faible envers l'époxyde de cyclohexène, avec des pourcentages de **20,57 %** et **24,92 %**, respectivement. Le produit majoritaire de la réaction est le **2-cyclohexène-1-one**, avec des sélectivités de **40,53 %** et **49,84 %** respectivement, **figure V.4**.

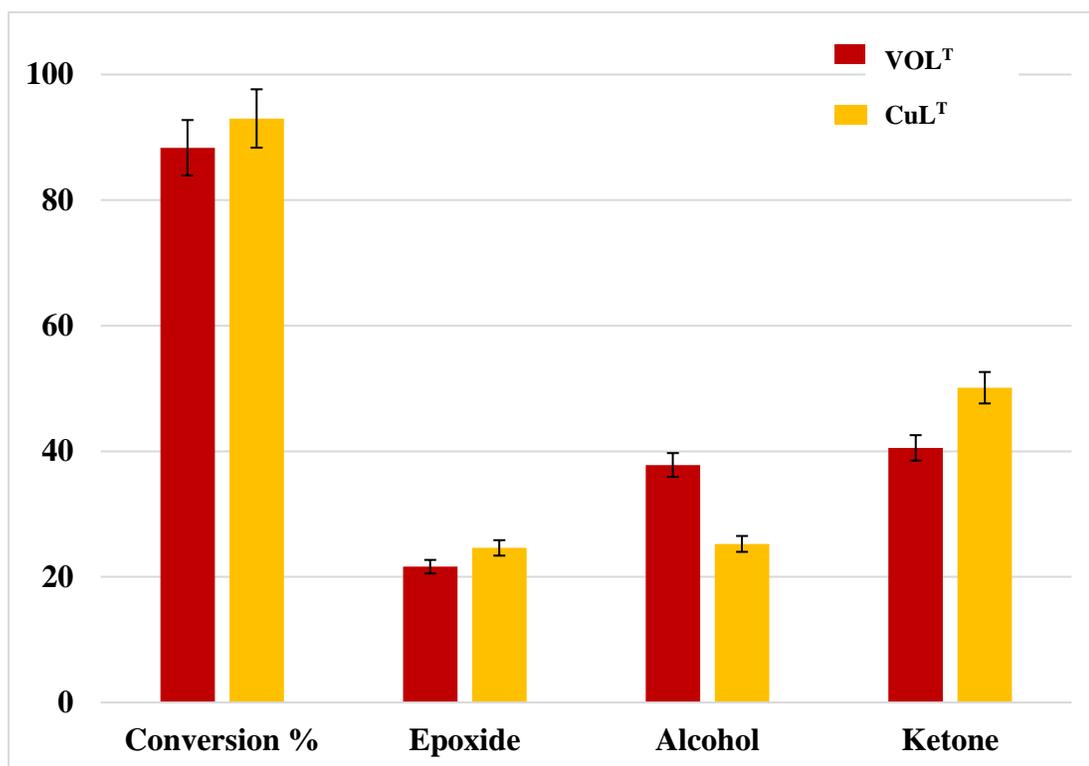


Figure V.4. Taux de conversion et sélectivités des produits d'oxydation catalytique du cyclohexène par les complexes bases de Schiff à pont toluènes.

(Les écarts des déviations des trois expériences sont mentionnés en **noir**)

Il est possible que le milieu réactionnel ne favorise pas l'époxydation. Par conséquent, nous envisageons de substituer le solvant CH_3CN par d'autres solvants et de poursuivre l'étude dans différentes conditions tout en maintenant les paramètres expérimentaux constants.

De plus, il est important de souligner que le taux de conversion obtenu avec le complexe CuL^{Bz} est supérieur à celui des autres catalyseurs, comme le montre le **Tableau V.1**.

V.1.7. Activité catalytique et potentiel redox des catalyseurs

Le **Tableau V.2** ci-dessous présente les potentiels de demi-vague des complexes déterminés par voltampérométrie cyclique sur une électrode de carbone vitreux, ainsi que les taux de conversion dans la réaction d'oxydation utilisant ces mêmes complexes en tant que catalyseurs.

Tableau V.2 Effet du potentiel Redox sur l'efficacité catalytique des catalyseurs.

Catalyseurs	VOL ^{Bz}	VOL ^T	CuL ^{Bz}	CuL ^T
E _{1/2} (mV/ECS)	555	630	-963	-1018
% de conversion	95	90	98	95

D'après les résultats du **Tableau V.2**, la conversion du cyclohexène et la sélectivité de l'oxyde de cyclohexène dépendaient fortement du potentiel redox des catalyseurs évalués.

Dans le cas des catalyseurs de cuivre, **CuL^R**, on constate que le potentiel de demi-vague le plus positif, **E_{1/2} = -963 mV/SCE**, pour le catalyseur **CuL^{Bz}**, a conduit à une plus grande efficacité avec une conversion du cyclohexène atteignant **98%** et une sélectivité de **26,84%** envers l'oxyde de cyclohexène sur **6 heures** [14].

Cependant, l'activité catalytique augmente avec la diminution du potentiel redox **VO^{IV}/VO^V**. Une activité catalytique plus élevée, atteignant jusqu'à **95%** de conversion du cyclohexène et une sélectivité de l'époxyde de **67,22%**, ont été obtenues en présence de **VOL^{Bz}** (E_{1/2} = **555 mV/ECS**) par rapport à **VOL^T** (E_{1/2} = **630 mV/ECS**), où la conversion du cyclohexène est réduite à **90%** et la sélectivité envers l'oxyde de cyclohexène est diminuée à **20,57%** [15].

V.1.8. Mécanisme catalytique proposé

La réaction d'oxydation du cyclohexène par **H₂O₂**, catalysée en présence des complexes préparés pourrait se produire par deux voies possibles, l'une étant l'oxydation de la double liaison et l'autre l'oxydation allilique [16].

Dans la première voie, **Schéma V.2**, la liaison du catalyseur avec le peroxyde d'hydrogène forme un intermédiaire de complexe activé avec un nombre d'oxydation élevé, à savoir **B**. Lors de l'interaction avec le peroxyde d'hydrogène, des intermédiaires **peroxo-[M-O-O-L]** se forment avec une molécule d'eau libérée, **Schéma V.2.C**.

Lorsque le H_2O_2 est consommé, les espèces activées sont réduites par l'oléfine pour former des intermédiaires **peroxy-oléfine** métalliques, **Schéma V.2.D**. Ces espèces actives transfèrent un atome d'oxygène du peroxyde d'hydrogène au substrat organique dans une réaction concertée, qui conduit à la formation de l'**oxyde de cyclohexène** et du complexe initial $[\text{M-O-O-L}]$, **Schéma V.2.A**.

Dans la deuxième voie, l'**oxydation allylique** du cyclohexène apparaît via les radicaux **peroxy-oléfine** métalliques. La réduction de ces intermédiaires donne du **2-cyclohexène-1-ol** et le complexe. Le **2-cyclohexène-1-one** est formé par l'oxydation du **2-cyclohexène-1-ol**.

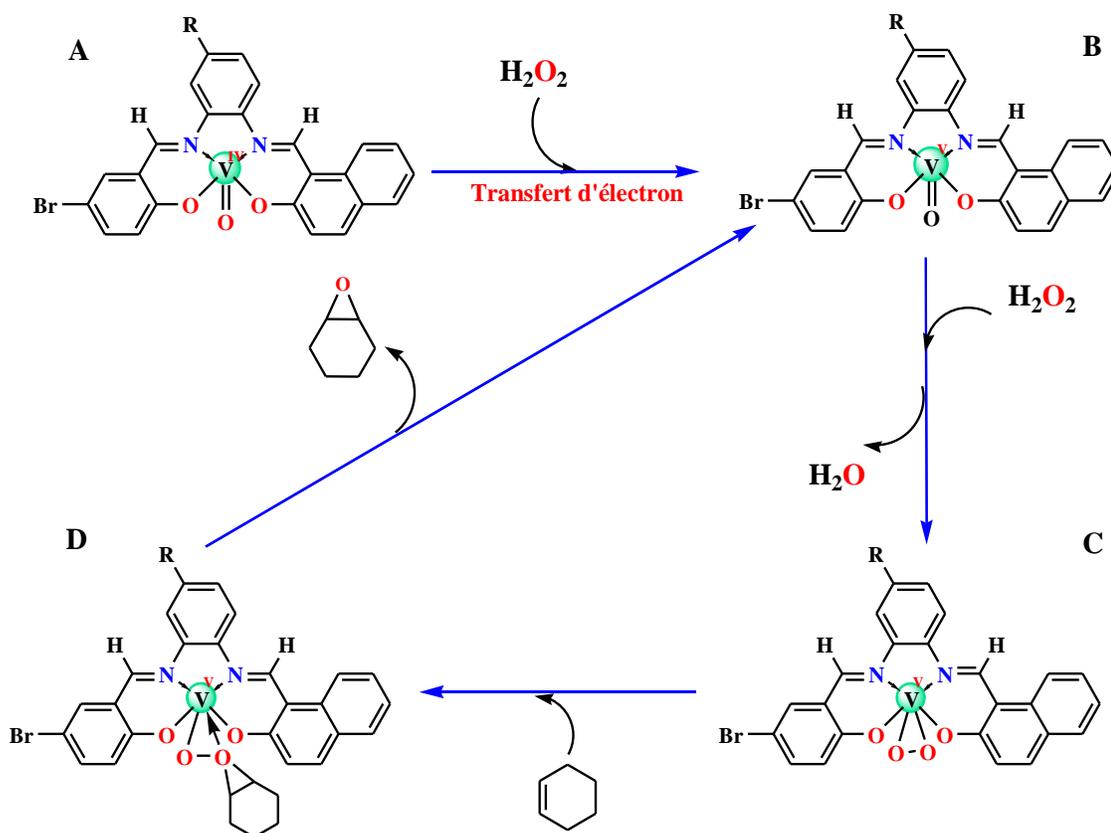


Schéma V.2. Cycle catalytique proposé du mécanisme d'oxydation de cyclohexène par les catalyseurs d'oxovanadium

V.2. Bromation oxydative du rouge de phenol

V.2.1. Introduction

Comme il est mentionné dans le **chapitre I**, Les **haloperoxydases a vanadate, V-HPOs**, sont des enzymes présentes chez les algues marines qui jouent un rôle crucial dans les processus d'halogénéation oxydative des composés organiques. Ces enzymes sont capables d'accélérer les réactions d'halogénéation en présence d'une source d'oxygène.

Les **V-HPOs** sont des catalyseurs biologiques qui offrent des avantages importants en termes de sélectivité et d'efficacité dans les réactions d'halogénéation. Cependant, les enzymes naturelles présentent également des inconvénients tels que leur dénaturation facile sous l'effet de changements environnementaux, leur digestion par les protéases et les procédures complexes de préparation et de purification.

Pour pallier ces inconvénients et exploiter les avantages catalytiques des **V-HPOs**, des efforts considérables ont été déployés pour développer des catalyseurs bionspirés à base d'oxovanadium. Ces catalyseurs, inspirés par la structure et le mécanisme d'action des **V-HPOs**, sont conçus pour être stables, efficaces et respectueux de l'environnement.

L'étude des réactions d'halogénéation catalysées par les complexes d'oxovanadium vise à enrichir nos connaissances scientifiques sur les catalyseurs biomimétiques stables. De plus, l'exploration de l'effet de différents ligands sur l'activité catalytique permet de mieux comprendre les processus biologiques qui se produisent dans les systèmes vivants.

Dans cette optique, l'étude de la conversion de substrats organiques en produits halogénés catalysée par des complexes de vanadium est un domaine de recherche actif. Ces études visent à optimiser les catalyseurs, à comprendre les mécanismes réactionnels et à développer des catalyseurs efficaces et sélectifs pour les réactions d'halogénéation.

Par ailleurs, l'étude des réactions de Bromation à l'usage des complexes de base de Schiff a pour fin d'enrichir les connaissances scientifiques pour explorer de nouveaux catalyseurs biomimétiques stables, mais également l'étude de l'effet de différents types de ligands sur l'activité catalytique, les processus biologiques se produisant dans les systèmes vivants.

Cette section présentera les performances biomimétiques que nous avons menées sur des différents composés synthétisés précédemment, en utilisant **H₂O₂** comme agent oxydant et **le rouge de phénol** comme substance organique.

L'activité de bromopéroxydase des enzymes ainsi que leurs modèles de complexes d'oxovanadium ont été fréquemment étudiés par l'étude cinétique de la bromation catalytique du rouge de phénol, $C_{19}H_{14}O_5S$, **HPhR**, en bleu de bromophénol, $C_{19}H_{10}Br_4S$, **BrPhB**, en présence de H_2O_2 et de bromure [17,18]. Cependant, il existe peu d'études sur les complexes de cuivre de ligands de Schiff tétradentates en tant que catalyseurs pour la bromation oxydante [19].

Nous avons examiné et comparé l'activité catalytique de bromopéroxydase des complexes d'oxovanadium et de cuivre en utilisant le rouge de phénol comme système modèle. L'investigation catalytique est suivie par la spectrométrie UV-Visible. Une méthode généralement adoptée afin d'étudier les propriétés catalytiques des complexes de métaux de transition et d'en déduire les paramètres cinétiques principaux.

Cette réaction est rapide et stœchiométrique, générant le produit halogéné, le bleu de bromophénol, par la réaction d'espèces halogénées oxydées avec le rouge phénol. Le processus réactif est représenté par le Schéma V.3.

L'objectif de cette étude est d'évaluer l'activité catalytique des complexes synthétisés afin de déterminer s'ils peuvent être considérés comme un modèle fonctionnel potentiel de la bromoperoxydase.

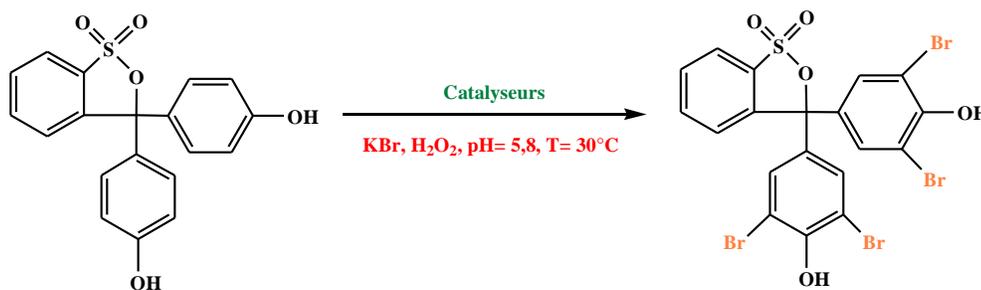


Schéma V.3. Processus réactif de la réaction de bromation oxydative du rouge de phénol catalysée par des complexes métalliques.

Un résumé concis sur la réaction de bromation suivra ces lignes, dans lequel les dispositifs expérimentaux et les conditions opératoires seront minutieusement décrits.

V.2.2. Choix des conditions expérimentales

Les conditions expérimentales utilisées dans cette étude sont basées sur les méthodes développées par plusieurs auteurs [20-22]. Les travaux antérieurs dans le domaine de la catalyse

de la bromation du rouge de phénol, dans différents milieux, ont montré que le mélange **DMF/H₂O (2/23 : v/v)** offre les meilleures activités catalytiques, en accord avec d'autres systèmes catalytiques à base d'oxovanadium et de cuivre.

Cette réaction a également été étudiée en utilisant des solutions tampon à **pH 5,8** en présence de peroxyde d'hydrogène, **H₂O₂**, qui est un oxydant particulièrement attractif en raison de sa grande quantité d'oxygène actif, de son faible coût et de son faible impact environnemental.

L'utilisation du peroxyde d'hydrogène présente deux avantages majeurs liés aux considérations environnementales :

- Premièrement, le seul produit secondaire résultant de l'oxydation est de l'eau (**H₂O**).
- Deuxièmement, aucun résidu chloré n'est formé lors de ces processus d'oxydation.

C'est pourquoi le **H₂O₂** est considéré comme un agent oxydant, **propre**. Il est également disponible commercialement sous plusieurs formes, abordable sur le marché et relativement stable.

V.2.3. Etude préliminaire

Tout d'abord, nous avons évalué la possibilité de la réaction de bromation en l'absence de catalyseur. Le test de blanc de bromation du rouge de phénol avec de l'eau oxygénée (**H₂O₂, 30%**) pendant **2 heures** sans catalyseur a montré une activité très faible. Cela indique que la réaction de bromation du rouge de phénol ne peut être réalisée qu'en présence d'un catalyseur.

Nous avons également évalué la possibilité de la réaction de bromation en l'absence de l'oxydant. Le test à blanc de bromation du rouge de phénol avec le catalyseur pendant 2 heures sans oxydant n'a montré aucun changement significatif dans le spectre d'absorption. Cela indique que la réaction de bromation du rouge de phénol ne peut être effectuée qu'en présence d'un oxydant.

V.2.4. Bromation oxydative du rouge de phénol en présence du catalyseur

La réaction a été réalisée à **30 °C** dans un milieu tamponné (**NaH₂PO₄ /Na₂HPO₄, pH= 5,8**) contenant du rouge de phénol (**10⁻⁴ mol/L**), du **KBr (0,4 mol/L)**, **H₂O₂ (1,0 mol/L)** et les complexes à la concentration souhaitée.

Les complexes ont été préalablement dissous dans un mélange **DMF/H₂O (1/4) (v/v)**, pour préparer une solution mère à **10⁻³ mol/L**, et ensuite on réalise des dilutions selon la concentration voulue, **2,0x10⁻⁶ 4.0x10⁻⁶ 6.0x10⁻⁶ 8.0x10⁻⁶ 1µmol/L.**

Les changements spectraux UV/Vis ont été enregistrés à des intervalles de **5 mn**. Chaque expérience catalytique a été réalisée indépendamment et répétée trois fois.

Des solutions de 10^{-4} mol/L du **rouge de phénol** et du **bleu de bromophénol**, ont été analysées par spectrophotométrie UV-Vis, afin de repérer les bandes d'absorption caractéristiques pour ces composés. Sur le spectre électronique, on observe que ces composés absorbent dans le visible à **443 nm** et **592 nm**, respectivement, **figure V.5**.

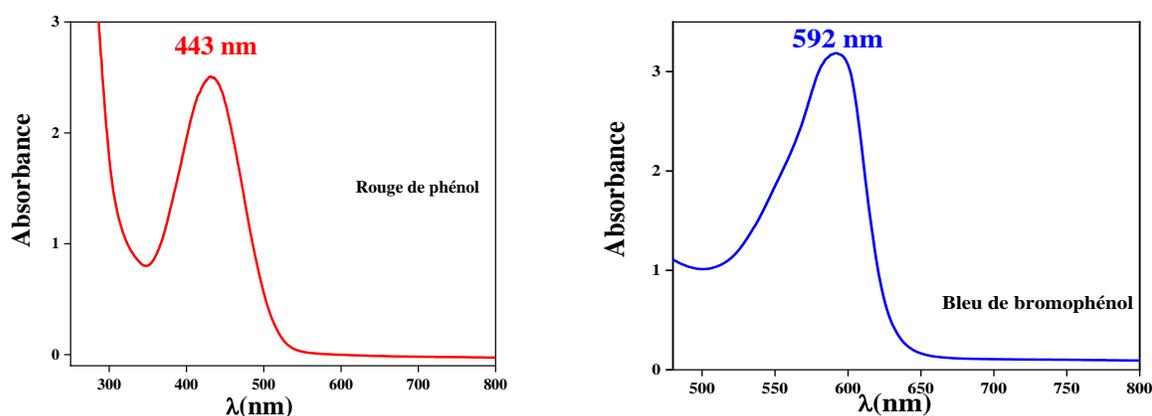


Figure V.5. Spectres UV-Vis du **rouge de phénol** et du **bleu de bromophénol** dans H_2O/DMF

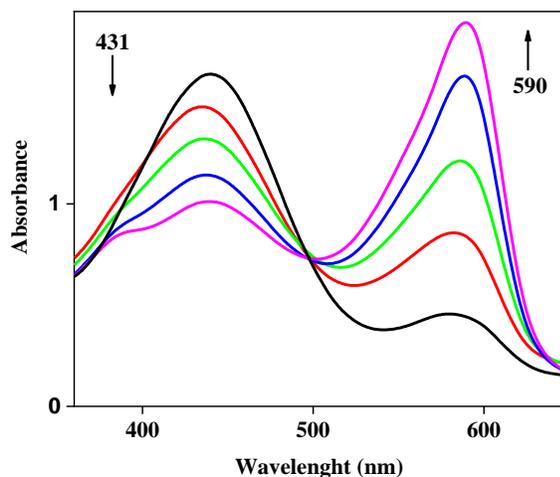
V.2.4.1. Bromoperoxydase en présence du catalyseur VOL^R

L'activité de la bromoperoxydase du complexe VOL^T a été évaluée en utilisant la méthode de la HPhR en présence de bromure de potassium et de peroxyde d'hydrogène, comme illustré dans le **Schéma V.3**.

La conversion du rouge de phénol en bleu de bromophénol peut être observée par un changement de couleur visible, passant du jaune pour le rouge de phénol au bleu caractéristique du bleu de bromophénol. Ces changements de couleur sont accompagnés de modifications dans les spectres d'absorption. Dans ce cas, l'intensité de la bande d'absorption à **592 nm**, caractéristique du **bleu de bromophénol**, semble augmenter pendant **30 mn** de la réaction. Parallèlement, on observe une diminution de l'absorbance du pic à **443 nm**, qui correspond à la disparition du **rouge de phénol** initial, jusqu'à devenir pratiquement nulle au fil du temps. Il est à noter que cette réaction était complète après **8 h** dans des conditions douces [23].

Les profils d'absorbance ont été enregistrés à des intervalles de **5 mn**. Il est important de noter que les deux pics se séparent lors de la dernière étape de la bromation, atteignant **un point isobestique**, suggérant l'absence d'une espèce intermédiaire, comme le montre la **Figure V.6**.

Figure V.6. Bromation oxydative du rouge de phénol (10^{-4} mol/L) catalysée par VOL^T (10^{-3} mol/L) (tampon phosphate (pH 5,8), KBr (0,4 mol/L) et H_2O_2 (30%, 1 mol/L))

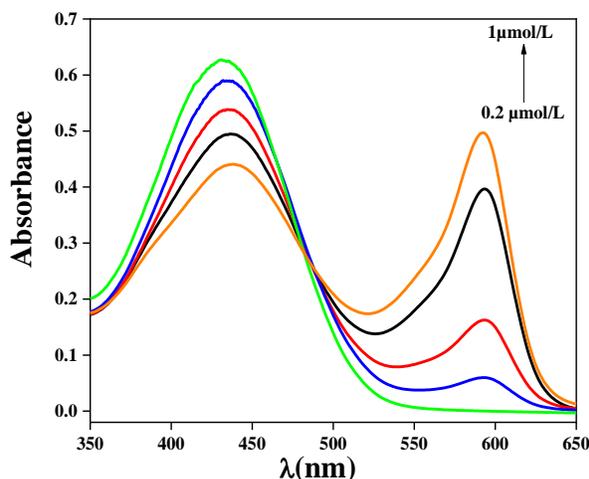


V.2.4.1.A. Étude cinétique de la réaction de bromation oxydative par VOL^T

Pour étudier la cinétique de cette réaction, nous avons préparé cinq concentrations différentes du catalyseur VOL^T : **0.2, 0.4, 0.6, 0.8 et 1 $\mu\text{mol/L}$** . Ces solutions ont été placées dans cinq cuvettes distinctes et maintenues à une température constante de **30°C**, pendant **10 minutes**, dans un bain-marie. Les changements spectraux ont été enregistrés toutes les **5 minutes**.

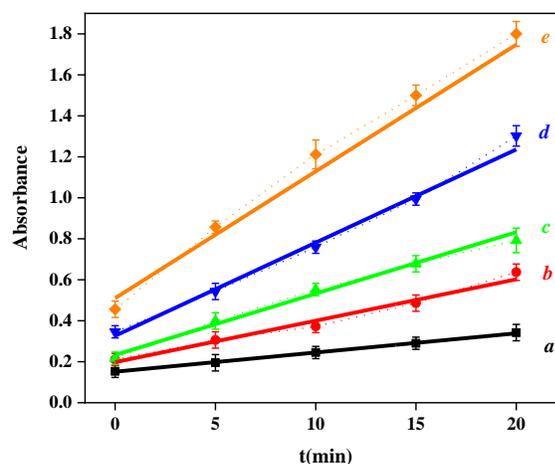
L'augmentation de la concentration du catalyseur accélère la conversion du rouge de phénol en bleu de bromophénol, comme illustré dans la **Figure V.7**.

Figure V.7. Effet de la concentration du catalyseur sur la conversion du rouge de phénol.



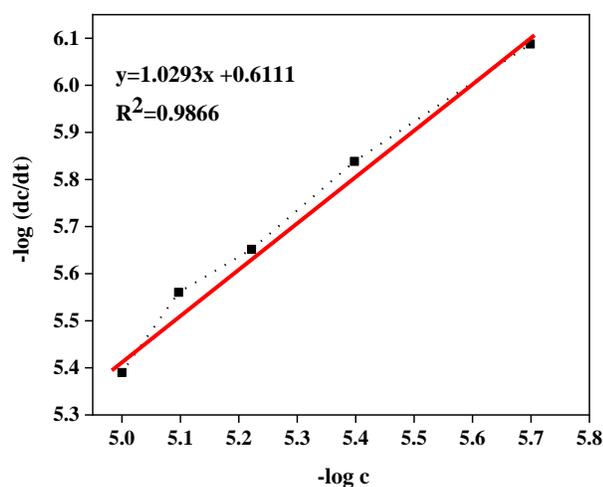
Pour les différentes concentrations du catalyseur VOL^T , nous avons enregistré les absorbances du bleu de bromophénol en fonction du temps. La **figure V.8** représente la variation de l'absorbance à **592 nm** en fonction du temps pour les concentrations de catalyseur allant de **0.2** à **1 $\mu\text{mol/L}$** après **25 minutes**.

Figure V.8. Dépendance de l'absorbance mesurée en fonction du temps pour différentes concentrations du catalyseur VOL^T



À partir des données dA/dt du catalyseur VOL^T , le graphique de $-\log(dc/dt)$ en fonction de $-\log(c)$ est tracé et illustré dans la **figure V.9**, où c représente la concentration du catalyseur.

Figure V.9. Dépendance $-\log (dc/dt)$ en fonction de $(-\log(c))$ pour différentes concentrations du catalyseur VOL^T .



En se basant sur le graphique de la **Figure V.9**, qui présente une ligne droite, nous avons utilisé la fonction "fitting" du logiciel "Origine" pour ajuster une équation de la forme " $y = ax - b$ " en utilisant la méthode des moindres carrés. La pente m , égale à **1.0293**, représente l'ordre du

complexe VOL^T dans cette réaction, tandis que l'ordonnée à l'origine \mathbf{b} , égale à 0.6111 . La pente a confirmé que la réaction est du premier ordre par rapport au catalyseur VOL^T .

La constante de vitesse de réaction \mathbf{k} peut être déterminée en utilisant la **courbe**

$$-\log(\mathbf{dc}/\mathbf{dt}) = -\log(\mathbf{c1}) \quad \text{et l'équation :} \quad \mathbf{b} = \mathbf{k} + \mathbf{y} \log(\mathbf{c2}) + \mathbf{z} \log(\mathbf{c3})$$

- \mathbf{k} : Constant de la réaction (constante de vitesse de la réaction),
- $\mathbf{c1}$, $\mathbf{c2}$ et $\mathbf{c3}$: concentrations du catalyseur ; du KBr et du rouge de phénol respectivement,
- \mathbf{x} , \mathbf{y} , \mathbf{z} : sont les ordres de réaction correspondant.

Les ordres de réaction du **KBr** et du **rouge de phénol** (\mathbf{y} et \mathbf{z}) sont considérés comme étant égaux à $\mathbf{1}$, d'après la littérature [24], [25].

Sur la base de l'intercepte, nous pouvons calculer la constante de vitesse de réaction \mathbf{k} du complexe, VOL^T , est de $1.021 \times 10^5 \text{ (mol/L)}^2 \text{s}^{-1}$.

Pour le catalyseur VOL^{Bz} , qui est généré de manière similaire, et les courbes de l'étude cinétique sont présentées ci-dessous. Les valeurs de la pente \mathbf{m} , de l'intercepte \mathbf{b} et de la constante de vitesse de réaction \mathbf{k} ont été rassemblées dans **Tableau V.3**.

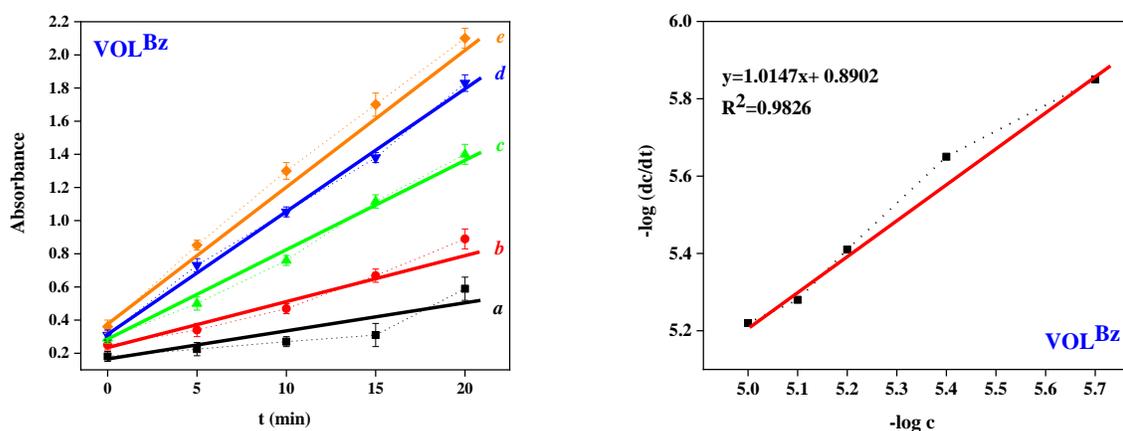


Figure V.10 (a). Dépendance de l'absorbance mesurée en fonction du temps pour différentes concentrations du catalyseur VOL^{Bz}

(b). Dépendance $-\log(\mathbf{dc}/\mathbf{dt})$ en fonction de $-\log \mathbf{c}$ pour différentes concentrations du catalyseur VOL^{Bz} dans les mêmes conditions précédentes

V.2.4.2. Bromoperoxydase en présence du catalyseur CuL^{R}

Nous avons trouvé que les complexes de cuivre sont capables de mimer une réaction dans laquelle, le complexe de cuivre pouvait catalyser l'**HPhR** en présence de H_2O_2 et de bromure de potassium en **BrPhB**.

L'addition d'une solution du complexe de CuL^{Bz} à la réaction standard de bromure de potassium, dans une solution tampon de phosphate, avec de **HPhR** comme substrat organique, pour le brome oxydé a entraîné le changement de couleur visible de la solution du **jaune** au **bleu**.

L'absorption électronique a enregistré une diminution de l'absorbance du pic à **443 nm** avec la perte du **HPhR** et une augmentation du pic à **592 nm** avec la production du **BrPhB**, **figure V.11**, ce qui permet d'enquêter sur le fait que le complexe CuL^{Bz} possède une meilleure activité catalytique.

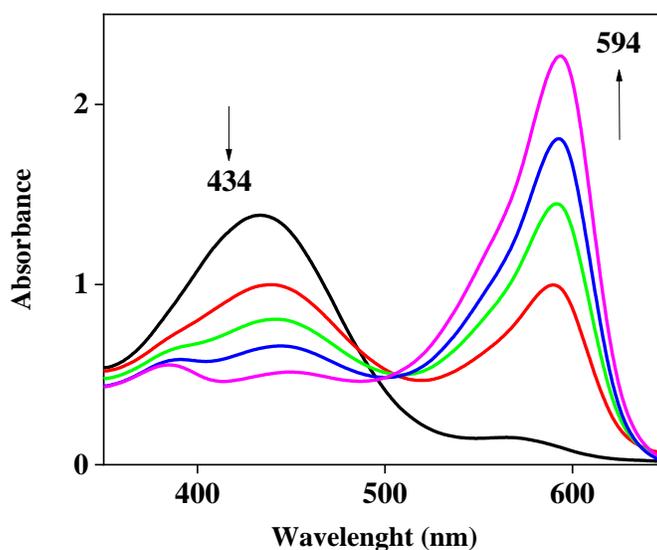


Figure V.11. Spectres UV-Vis de la bromation oxydative du rouge de phénol catalysée par les complexes CuL^{R} . Enregistrement à toutes les 5 mn pendant 20 mn.

Une série de données absorbance en fonction du temps a été obtenues en changeant la concentration du complexe CuL^{Bz} , puis le tracé du **$-\log (dc/dt)$** en fonction du **$-\log c$** a été représenté dans la **Figure V.12**, en obtenant une ligne droite dans la même figure, avec une pente de **0.902** et un intercepte de **0.945**, indiquant que la réaction est de premier ordre par rapport à CuL^{Bz} .

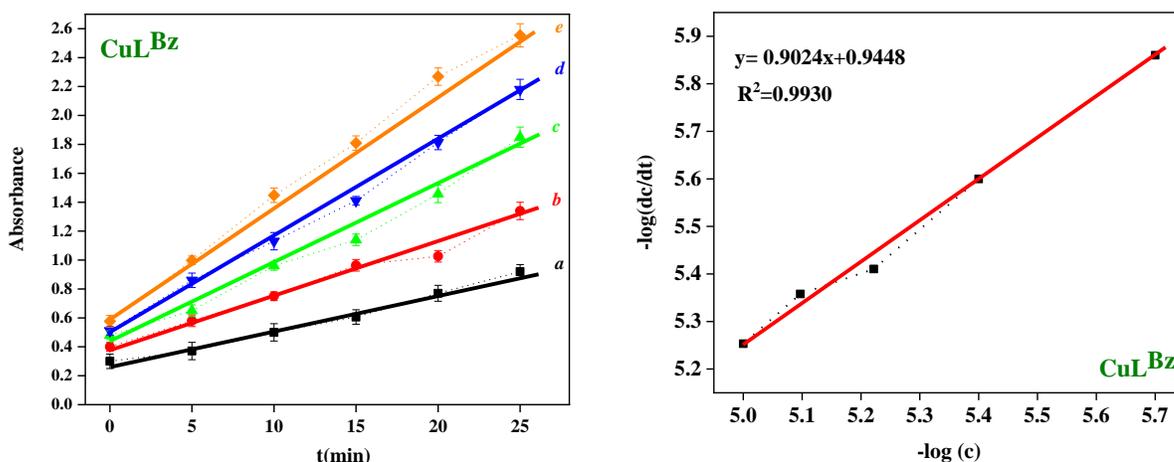


Figure V.12 (a) $Abs=f(t)$ pour différentes concentrations de CuL^{Bz}

(b) $-\log(dc/dt) = -\log c$ pour différentes concentrations de CuL^{Bz}

La constante de vitesse de la réaction k pour le complexe CuL^{Bz} étant $2.203 \times 10^5 \text{ (mol/L)}^2 \text{ s}^{-1}$ calculant à partir l'équation (1)

On a suivi le même mode opératoire que précédemment pour étudié l'activité de la réaction de bromation avec le complexe CuL^T , et les courbes de l'étude cinétique sont présentées ci-après.

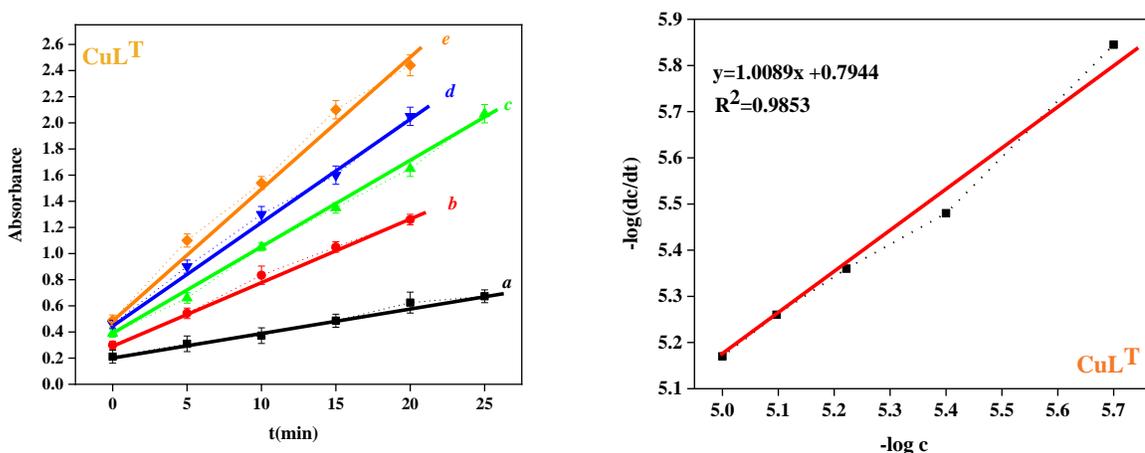


Figure V.13 (a) $Abs=f(t)$ pour différentes concentrations de CuL^T

(b) $-\log(dc/dt) = -\log c$ pour différentes concentrations de CuL^T

La pente m , l'intercepte b et la constante de vitesse de réaction k pour le catalyseur CuL^T sont regroupés ci-dessous dans le **Tableau V.3**.

Tableau V.3. Données cinétiques pour les catalyseurs au d'oxovanadium et de cuivre dans la réaction de bromation du rouge de phénol

Catalyseurs	m	b	k (mol L ⁻¹) ⁻² s ⁻¹
VOL^{Bz}	1.015	0.890	1.941×10 ⁵
VOL^T	1.029	0.611	1.021×10 ⁵
CuL^{Bz}	0.902	0.945	2.203×10 ⁵
CuL^T	1.009	0.794	1.556×10 ⁵

Les résultats de l'expérience ont montré que, les ordres de réaction des complexes dans la réaction de bromation sont tous proches de **1**, confirmant de manière appréciable la dépendance de premier ordre.

Les constantes de vitesse de la réaction des quatre complexes sont de l'ordre **CuL^{Bz} > CuL^T**, idem pour **VOL^{Bz} > VOL^T**, **Tableau V.3**. Ce comportement est le résultat de l'effet du groupe méthyle, qui peut créer un effet stérique pouvant affecter l'orientation ou l'accessibilité des réactifs, ce qui peut à son tour affecter la vitesse de la réaction.

La comparaison entre les propriétés redox et l'activité bromoperoxydase des catalyseurs étudiés ont montré une bonne concordance. Une forte capacité catalytique est affichée à un potentiel de demi-vague plus positif pour les complexes de cuivre, et à un potentiel de demi-vague plus négatif pour les catalyseurs d'oxovanadium.

V.2.5. Mécanisme catalytique proposé

Les mécanismes de réaction catalytique des catalyseurs évalués sont similaires à ceux décrits dans la littérature [22]. Pendant les processus catalytiques, les complexes sont oxydés par **H₂O₂** pour former des intermédiaires **peroxo [M-O-O-L]**.

Ces produits de transition oxydent immédiatement le **Br⁻** en **OHBr**, qui bromure ensuite le **rouge de phénol oxydé**. Le cycle de réaction impliquant des intermédiaires de transition se poursuit jusqu'à ce que le phénol rouge soit complètement converti en bleu de bromophénol, **Schéma V.4**.

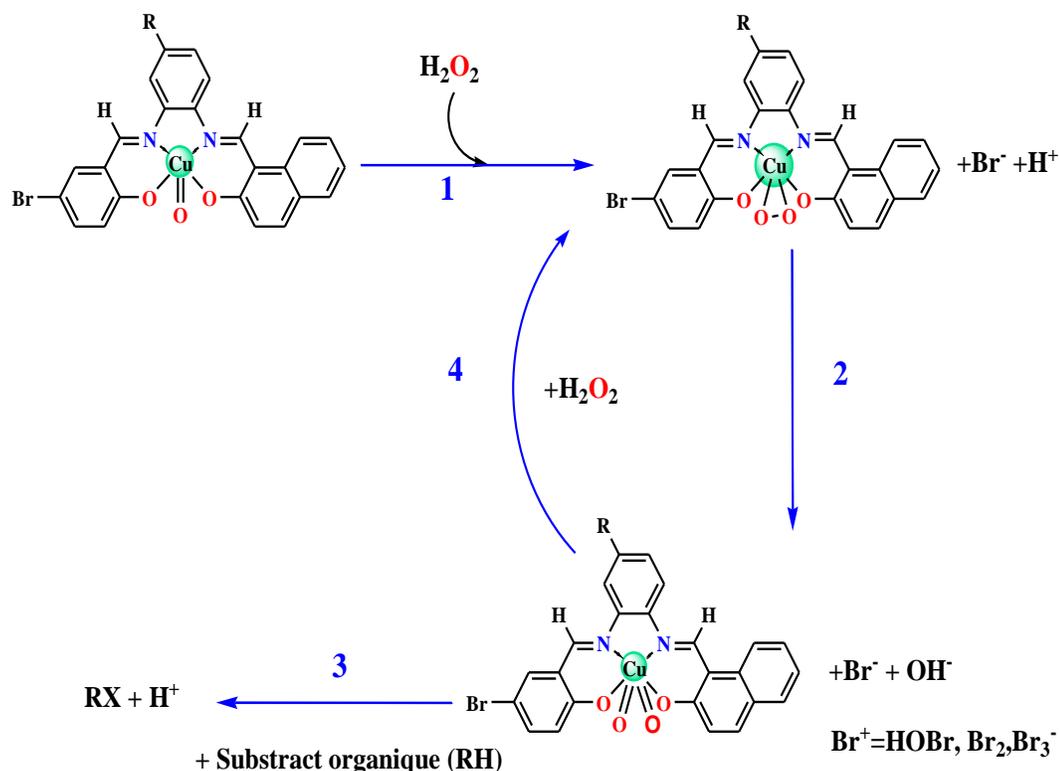


Schéma V.4. Cycle catalytique proposé du mécanisme de bromation oxydative du rouge de phénol par les catalyseurs de cuivre.

V.2.6. Conclusion

Nous avons étudié l'efficacité des complexes d'oxovanadium et de cuivre- base de Schiff- en tant que catalyseurs dans l'oxydation du cyclohexène en solution de **DMF/CH₃CN**, en présence de peroxyde d'hydrogène **H₂O₂**. La réaction d'oxydation est inactive en l'absence de catalyseur.

L'évaluation des performances catalytiques avec différents catalyseurs a révélé des taux de conversion relativement élevés, avec un maximum de **98 %** de conversion obtenu avec le catalyseur **CuL^{Bz}**. Le catalyseur **VOL^{Bz}** a produit l'**époxyde de cyclohexane** comme principal produit, avec une sélectivité de **67,22 %**.

Les réactions d'oxydation étudiées avec **VOL^T**, **CuL^{Bz}** et **CuL^T** ont produit le **cyclohexène-1-one** comme principal produit, avec des sélectivités respectives de **40,53 %**, **49,05 %** et **49,84 %**.

Cette étude a également révélé que l'activité catalytique des catalyseurs est étroitement liée à la structure du ligand. De plus, une corrélation entre le potentiel redox et le comportement catalytique des complexes-catalyseurs a été observée.

Nous avons constaté l'efficacité des complexes, d'oxovanadium et de cuivre, contenant les ligands bases de Schiff comme catalyseurs, dans la bromation en solution de $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$ et en présence du H_2O_2 comme oxydant, par contre, la réaction d'oxydation est inactive en absence du catalyseur.

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

Les résultats obtenus pour les complexes à pont benzène sont intéressants et cette activité bromopéroxydase que suggère que les complexes de cuivre imitent efficacement les modèles fonctionnels des enzymes vanadium halopéroxydases.

Références

- [1] H. Pallathadka *et al.*, "Ultrasound-promoted metal-free homogenous olefins epoxidation and direct conversion of alkenes to cyclic carbonates using catalytic TAIM[X] (X = WO₄²⁻, HSO₅⁻) recyclable ionic liquid under mild conditions," *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 154, no. November 2022, p. 110944, 2023, doi: [10.1016/j.inoche.2023.110944](https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.110944).
- [2] M. Kazemnejadi, B. Mahmoudi, Z. Sharafi, M. A. Nasser, A. Allahresani, and M. Esmaeilpour, "Synthesis and characterization of a new poly α -amino acid Co(II)-complex supported on magnetite graphene oxide as an efficient heterogeneous magnetically recyclable catalyst for efficient free-coreductant gram-scale epoxidation of olefins with molecular o," *J. Organomet. Chem.*, vol. 896, pp. 59–69, 2019, doi: [10.1016/j.jorganchem.2019.05.030](https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2019.05.030).
- [3] D. S. Wunschik *et al.*, "Enzymatic epoxidation of cyclohexene by peroxidase immobilization on a textile and an adapted reactor design," *Enzyme Microb. Technol.*, vol. 136, no. December 2019, pp. 1–7, 2020, doi: [10.1016/j.enzmictec.2020.109512](https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2020.109512).
- [4] P. T. Wai, P. Jiang, Y. Shen, P. Zhang, Q. Gu, and Y. Leng, "Catalytic developments in the epoxidation of vegetable oils and the analysis methods of epoxidized products," *RSC Adv.*, vol. 9, no. 65, pp. 38119–38136, 2019, doi: [10.1039/c9ra05943a](https://doi.org/10.1039/c9ra05943a).
- [5] J. M. Longo, M. J. Sanford, and G. W. Coates, "Ring-Opening Copolymerization of Epoxides and Cyclic Anhydrides with Discrete Metal Complexes: Structure-Property Relationships," *Chem. Rev.*, vol. 116, no. 24, pp. 15167–15197, 2016, doi: [10.1021/acs.chemrev.6b00553](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00553).
- [6] S. Bonollo, D. Lanari, and L. Vaccaro, "Ring-opening of epoxides in water," *European J. Org. Chem.*, no. 14, pp. 2587–2598, 2011, doi: [10.1002/ejoc.201001693](https://doi.org/10.1002/ejoc.201001693).
- [7] Y. Wang and D. J. Darensbourg, "Carbon dioxide-based functional polycarbonates: Metal catalyzed copolymerization of CO₂ and epoxides," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 372, pp. 85–100, 2018, doi: [10.1016/j.ccr.2018.06.004](https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.06.004).
- [8] F. Moschona, I. Savvopoulou, M. Tsitopoulou, D. Tataraki, and G. Rassias, "Epoxide syntheses and ring-opening reactions in drug development," *Catalysts*, vol. 10, no. 10, pp. 1–65, 2020, doi: [10.3390/catal10101117](https://doi.org/10.3390/catal10101117).
- [9] J. L. Jat and G. Kumar, "Isomerization of Epoxides," *Adv. Synth. Catal.*, vol. 361, no. 19, pp. 4426–4441, 2019, doi: [10.1002/adsc.201900392](https://doi.org/10.1002/adsc.201900392).
- [10] H. A. Guadouri, M. Merzougui, D. Hannachi, M. A. Ali, and K. Ouari, "Unsymmetrical salen nickel (II) complex embracing phenol bridge: X-ray structure, redox investigation, computational calculations,

- antimicrobial and catalytic activities,” *J. Mol. Struct.*, vol. 1242, p. 130809, 2021, doi: [10.1016/j.molstruc.2021.130809](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130809).
- [11] S. Dekar, M. Merzougui, J. Weiss, and K. Ouari, “Structural investigations and catalytic performances of a new oxovanadium complex derived from 1,2-bis((E)-5-bromo-2-hydroxybenzylideneamino)-4-methylbenzene,” *J. Mol. Struct.*, vol. 1261, p. 132888, 2022, doi: [10.1016/j.molstruc.2022.132888](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.132888).
- [12] S. Dekar, K. Ouari, S. Bendia, D. Hannachi, and J. Weiss, “Mononuclear oxovanadium(IV) Schiff base complex: Synthesis, spectroscopy, electrochemistry, DFT calculation and catalytic activity,” *J. Organomet. Chem.*, vol. 866, no. Iv, pp. 165–176, 2018, doi: [10.1016/j.jorganchem.2018.04.015](https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2018.04.015).
- [13] Melle Sabrina BENDIA, “Matériaux pour Electrocatalyse: Synthèse, Caractérisation et Electrochimie des Complexes de Métaux de Transition. Application à l’Oxydation d’Oléfines,” vol. 2015, p. 37380, 2012.
- [14] G. Bruno, “Mononuclear and dinuclear salen type Copper(II) Schiff base complexes: synthesis, characterization, crystal structures and catalytic epoxidation of cyclooctene,” no. Ii, 2014, doi: [10.1016/j.ica.2014.01.047](https://doi.org/10.1016/j.ica.2014.01.047).
- [15] S. Rayati, A. Ghaemi, and N. Sadeghzadeh, “Electronic effects of substituents on the oxidation potentials of vanadyl complexes with tetradentate Schiff base ligands derived from 1,2-propylenediamine,” *Catal. Commun.*, vol. 11, no. 8, pp. 792–796, 2010, doi: [10.1016/j.catcom.2010.02.017](https://doi.org/10.1016/j.catcom.2010.02.017).
- [16] H. H. Monfared, R. Bikas, and P. Mayer, “Homogeneous green catalysts for olefin oxidation by mono oxovanadium(V) complexes of hydrazone Schiff base ligands,” *Inorganica Chim. Acta*, vol. 363, no. 11, pp. 2574–2583, 2010, doi: [10.1016/j.ica.2010.04.046](https://doi.org/10.1016/j.ica.2010.04.046).
- [17] R. Zhang, X. Zhang, F. Bai, and C. Chen, “Dinuclear vanadium complexes with rigid phenylpolycarboxylate ligands : synthesis , structure , and catalytic bromination reaction with potential detection of hydrogen peroxide,” no. January 2015, pp. 37–41, 2014, doi: [10.1080/00958972.2014.926007](https://doi.org/10.1080/00958972.2014.926007).
- [18] X. D. Feng, X. Zhang, N. Wang, J. Song, and H. Xing, “Mimicking vanadium haloperoxidases : vanadium (III)– carboxylic acid complexes and their,” *New J. Chem.*, 2015, doi: [10.1039/C5NJ01905B](https://doi.org/10.1039/C5NJ01905B).
- [19] X. Dong, R. Zhang, X. Yu, X. Xi, J. Xiao, and Y. Heng, “Mimicing bromoperoxidase for copper complexes : Synthesis , structures and properties of Cu (II)– triazine pyrazolyl complex,” *Polyhedron*, vol. 90, no. 3, pp. 69–76, 2015, doi: [10.1016/j.poly.2015.01.038](https://doi.org/10.1016/j.poly.2015.01.038).
- [20] R. Zhang *et al.*, “Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy Synthesis , structures and properties of the catalytic bromination reaction of a series of novel scorperate oxidovanadium complexes with the potential detection of hydrogen peroxide in w,” *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 115, pp. 476–482, 2013, doi: [10.1016/j.saa.2013.06.081](https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.06.081).
- [21] P. Hazarika, D. Kalita, S. Sarmah, R. Borah, and N. S. Islam, “New oxo-bridged dinuclear peroxotungsten (VI) complexes : Synthesis , stability and activity in bromoperoxidation,” vol. 25, pp. 3501–3508, 2006, doi: [10.1016/j.poly.2006.06.040](https://doi.org/10.1016/j.poly.2006.06.040).
- [22] X. D. Feng *et al.*, “Mimicing bromoperoxidase for copper complexes : Synthesis , structures and properties of Cu (II)– triazine pyrazolyl complex,” *Polyhedron*, no. Ii, 2015, doi: [10.1016/j.poly.2015.01.038](https://doi.org/10.1016/j.poly.2015.01.038).
- [23] U. Saha and K. K. Mukherjea, “RSC Advances cysteine based oxovanadium (IV) complex : synthesis ,” *RSC Adv.*, vol. 5, pp. 94462–94473, 2015, doi: [10.1039/C5RA19585C](https://doi.org/10.1039/C5RA19585C).
- [24] A. V. S. Rao, H. N. Ravishankar, and T. Ramasarma, “Vanadium Catalysis in Bromoperoxidation Reaction,” vol. 334, no. 1, pp. 121–134, 1996.
- [25] Q. Liao, A. J. Lange, R. Wever, and N. Tanaka, “Bromoperoxidase activity of vanadate-substituted acid phosphatases from *Shigella flexneri* and *Salmonella enterica* ser . typhimurium,” vol. 2167, pp. 2162–2167, 2002, doi: [10.1046/j.1432-1033.2002.02871.x](https://doi.org/10.1046/j.1432-1033.2002.02871.x).

Conclusion Générale

La thématique centrale de ce travail était l'élaboration de complexes base de Schiff non symétrique avec des métaux de transition de choix pour afin de catalyser des réactions d'époxydation.

Deux ligands base de Schiff tétradentates non symétriques et leurs complexes correspondants d'oxovanadium et de cuivre ont été préparés. Les complexes obtenus sont mononucléaires de rapport molaire ligand/métal de 1/1. Les rendements molaires des produits des complexes sont acceptables avec un indice de pureté relativement élevé. L'identification de ces structures au moyen des méthodes d'analyse spectroscopiques sont en parfaite accord à celles proposées.

L'étude cristallographique du monocristal complexe de cuivre, **CuL^T**, cristallisé dans le **DMSO**, a révélé une structure de système **monoclinique** avec une géométrie plane carrée proche de l'idéale et appartenant au groupe d'espace **Cc**.

La réactivité du centre métallique, cuivre et vanadium, dans complexes synthétisé est évaluée par voltampérométrie cyclique. Les résultats ont montré que les processus d'oxydation et de réduction des sites actifs sont mono-électroniques. L'électrochimie montre une quasi-réversibilité des couples redox des métaux en question. Les tracés $I_p = f(v^{1/2})$ montre une linéarité ce qui indique un contrôle par diffusion des couples redox **VO^{IV}/VO^V** et **Cu^I/Cu^{II}**.

Les coefficients de diffusion, déterminés sur électrode à disque tournant sous atmosphère de **N₂**, pour les complexes d'oxovanadium, sont de l'ordre de **10⁻⁶** conformément à la littérature.

Des calculs théoriques utilisant la méthode de la théorie fonctionnelle de la densité (**DFT**) sont réalisés en vue d'optimisée les structures électroniques des molécules. Les transferts de charges sont modélisés afin de comparer les résultats obtenus aux données expérimentales disponibles. D'après les calculs quantiques, les ligands-bases de Schiff présentent un potentiel chimique plus élevé, une dureté chimique supérieure, une excellente hyperpolarisabilité statique de premier ordre et une faible hyperpolarisabilité de second ordre par rapport à ceux des complexes correspondants. Ainsi, les composés examinés peuvent être d'excellents matériaux **ONL** de second et de troisième ordre.

Les complexes d'oxovanadium et de cuivre ont montré une performance catalytique élevée dans la réaction d'oxydation du cyclohexène, en utilisant **H₂O₂** comme oxydant dans le **DMF/CH₃CN**. Le complexe **CuL^{Bz}** affiche un taux de conversion assez élevée, il est de **98 %**, favorisant l'oxydation de la double liaison, tandis que le **VOL^{Bz}** atteint **95 %** de conversion, en produisant un taux plus élevé d'oxyde de cyclohexène, l'époxyde, avec **67 %** de sélectivité.

Une bonne 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.

L'interaction des complexes avec le peroxyde d'hydrogène entraîne la formation d'intermédiaires métal-peroxo qui favorisent la bromation oxydative du rouge de phénol pour former le bromophénol bleu halogéné. Cette activité bromopéroxydase suggère que les complexes de cuivre imitent efficacement les modèles fonctionnels d'enzymes vanadium halopéroxydases.

Perspectives

Comme perspectives à ce travail, nous prévoyons :

- Etude des complexes en milieu aqueux. L'utilisation d' H_2O comme solvant écologique pourrait permettre d'atteindre une réactivité et un rendement élevés grâce à sa capacité à dissoudre facilement les sels et les composés polaires. Cette étude devrait être explorée davantage en greffant dans les ligands des groupements polaires tels que les ammoniums, les sulfonates, les carboxylates, les phosphoniums, les phosphonates, les hydroxyalkyles et les polyéthers au niveau du site réactif, l'atome de brome.
- Synthèse des complexes avec d'autres familles de diamines comportant des chaînes latérales plus longues, composés tensio-actifs, ou des composés aromatiques polycycliques pouvant permettre d'élargir la surface de délocalisation électronique en vue d'investiguer les effets qui en découlent.
- Elargissement des applications catalytiques avec d'autres substrats organiques.
- Etendre la synthèse des complexes-catalyseurs à complexes polynucléaires.
- Valorisation multidisciplinaire de ces molécules dans d'autres domaines, notamment dans la biologie, à savoir, l'activité anti-inflammatoire, l'activité antifongique et la protection de l'environnement via leurs pouvoirs chélateurs et leur efficacité inhibitrice dans la corrosion.

Résumé

Des nouveaux catalyseurs à base des ligands bases de Schiff tétradentates N_2O_2 non symétriques de métaux de transition d'oxovanadium et de cuivre sont élaborés, identifiés par les méthodes spectroscopiques. La structure moléculaire du monocristal obtenu pour CuL^T a été déterminée par diffraction **DRX**. Le comportement électrochimique était suivi par voltamétrie cyclique et linéaire sur une électrode de carbone vitreux et à disque tournant pour définir le comportement électrochimique. L'application à l'époxydation du cyclohexène en phase homogène en présence des catalyseurs VOL^R et CuL^R . Des tests catalytiques des complexes sont envisagés aussi dans réactions de bromation du rouge de phénol. L'étude théorique par DFT et TD DFT est suivie afin de d'évaluer les propriétés des orbitales moléculaires, et l'ONL des ligands et des complexes synthétisés.

Mots clés : Bases de Schiff, complexes, cristallographie, voltamétrie cyclique, DFT, catalyse, oxydation, cyclohexène, bromation, rouge de phénol, ONL.

Abstract

New catalysts based on the unsymmetrical N_2O_2 tetradentate Schiff base ligands of oxovanadium and copper transition metals are developed, identified by spectroscopic methods. The molecular structure of the single crystal obtained for CuL^T was determined by DRX diffraction. The electrochemical behavior was monitored by cyclic and linear voltammetry on a glassy carbon electrode and rotating disk to define the electrochemical behavior. Application to homogeneous-phase cyclohexene epoxidation in the presence of VOL^R and CuL^R catalysts. Catalytic tests of the complexes are also envisaged in phenol red bromination reactions. Theoretical study by DFT and TD DFT is followed to evaluate the molecular orbital properties, and the ONL of the ligands and complexes synthesized.

Keywords: Schiff bases, complexes, , crystallography, cyclic voltametry, DFT, catalysis, oxidation, cyclohexene, bromination, phenol red, NLO

ملخص

تم تطوير محفزات جديدة تعتمد على روابط قاعدة شيف الرباعية غير المتماثلة N_2O_2 غير المتماثلة لرباعي أكسوفاناديوم وفلزات النحاس الانتقالية وتم تحديدها بالطرق الطيفية. تم تحديد التركيب الجزيئي للبلورة المفردة التي تم الحصول عليها لـ CuL^T بواسطة حيود الأشعة السينية. تم رصد السلوك الكهروكيميائي عن طريق القياس الفولتامي الدوري والخطي على قطب كربون زجاجي مع قرص دوار. التطبيق على إيبوكسيد الإيبوكسيد لسيكلوهكسين في المرحلة المتجانسة في وجود محفزات VOL^R و CuL^R من المتوخى أيضًا إجراء اختبارات تحفيزية للمجمعات في تفاعلات برومة الفينول الأحمر. يتم اتباع الدراسات النظرية باستخدام DFT و TD DFT لتقييم الخصائص المدارية الجزيئية و ONL للرباطات والمركبات المركبة.

الكلمات المفتاحية: قواعد شيف، المجمعات، علم البلورات، قياس الجهد الدوري، DFT، التحفيز، الأكسدة، الهكسين الحلقي، المعالجة بالبروم، الفينول الأحمر، ONL