

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

UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF

## MEMOIRE

Présenté à la Faculté des Sciences  
Département de Chimie  
Pour L'Obtention du Diplôme de

## MAGISTER

Option: Chimie Appliquée

Par

M<sup>elle</sup> : **BOUNAB Nawal**

## THEME

**Synthèse de nouveaux complexes de bases de Schiff de métaux de transition asymétriques de cuivre et de nickel contenant un résidu pyrrolique électropolymérisable**

Soutenu le : 18/05/2011

Devant le jury :

<b>PRESIDENT:</b>	<b>A. Azizi</b>	<b>Professeur</b>	<b>UFA. SETIF</b>
<b>RAPPORTEUR :</b>	<b>A. Ourari</b>	<b>Professeur</b>	<b>UFA. SETIF</b>
<b>EXAMINATEURS :</b>	<b>F. Naamoune</b>	<b>Professeur</b>	<b>UFA. SETIF</b>
	<b>Dr. A. Bouchama</b>	<b>Maitre de Conférence</b>	<b>UFA.SETIF</b>

*A mes chers parents.*

*A la mémoire de mes frères Abdelhakim et Belgacem.*

*A ma cher sœur Amina.*

*A toute ma famille.*

*A mes collègues.*

## REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire d'électrochimie, d'ingénierie moléculaire et de catalyse redox département de génies des procédés, facultés des sciences de l'ingénieur université Ferhat Abbas Sétif, dirigé par Monsieur le professeur **Ali OURARI**, qui a su de disponibilité m'apporter les conseils et le soutien nécessaires, à la paillasse comme au cours de la rédaction de ce mémoire, et pour cela je tiens à lui exprimer ma plus grande reconnaissance.

J'adresse mes sincères remerciements à monsieur le professeur **A. AZIZI** pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de juger ce travail de mémoire et de présider le jury.

Je tiens à remercier les membres du jury, Monsieur **F. NAAMOUNE**, Professeur à l'Université de Sétif et Monsieur **A. BOUCHAMA**, docteur à l'Université de Sétif d'avoir accepté de juger ce travail

Je remercie également Mlle **W.DERAFA** et Mlle **Dj. AGGOUNE** pour l'aide qu'ils m'ont apporté lors de la réalisation de ce travail.

Je remercie également toute l'équipe du laboratoire d'électrochimie, d'ingénierie moléculaire et de catalyse redox particulièrement Monsieur **B. KETFI**, **Y. OUANOUGH**, **S. MAIZA**, **N. MEGHRAOUI** et **N. HELLAL** pour leur bon esprit de travail d'équipe.

Mes meilleures salutations sont adressées à tout le personnel administratif, technique. Aussi, je remercie tous mes collègues pour leur soutien moral, et à tous ceux et à toutes celles qui m'ont aidé de près ou de loin à accomplir ce travail.

## SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	01
<b>CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....</b>	<b>03</b>
I.1. INTRODUCTION.....	03
I.2. LES COMPLEXES BASES DE SCHIFF ET LEURS LIGANDS.....	04
I.2.1. LES METAUX DE TRANSITION.....	05
I.2.1.1. GENERALITES SUR LE NICKEL.....	05
I.2.1.2. GENERALITES SUR LE CUIVRE.....	06
I.3. SYNTHESE ET CARACTERISATION DES COMPLEXES BASES SCHIFF NON-SYMETRIQUES.....	11
I.4. ETUDE ELECTROCHIMIQUE DES COMPLEXES BASES DE SCHIFF DE CU(II) ET DE NI(II).....	19
I.4.1. ELECTRODES MODIFIEES.....	19
I.4.2. APPLICATION DES COMPLEXES DES METAUX DE TRANSITION BASES DE SCHIFF .....	19
<b>CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET ANALYSE SPECTROSCOPIQUES.....</b>	<b>22</b>
II.1. INTRODUCTION .....	22
II.2. SOLVANTS ET REACTIFS.....	22
II.2.1. LES SOLVANTS.....	22
II.2.2. LES REACTIFS.....	22
II.3. CELLULE DE MESURE ET ELECTRODES.....	23
II.4. LA CHROMATOGRAPHIE.....	23
II.4.1. LA CHROMATOGRAPHIE SUR COUCHE MINCE(CCM).....	23
II.4.2. LA CHROMATOGRAPHIE SUR COLONNE.....	24
II.4.3. LA CHROMATOGRAPHIE ECLAIREE (CHROMATOGRAPHIE FLASH).....	25
II.5. TECHNIQUES SPECTROSCOPIQUES.....	26
II.5.1. LA SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE.....	26
II.5.2. LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE.....	27
II.5.3. LA SPECTROSCOPIE DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE (RMN).....	28
II.6. TECHNIQUES ELECTROCHIMIQUES.....	29

II.6.1.VOLTAMPEROMETRIE CYCLIQUE.....	29
II.6.1.1. DESCRIPTION DE LA METHODE.....	39
II.6.1.2. EXPRESSION MATHEMATIQUE DU COURANT ET DU POTENTIEL DE PIC....	32
II.6.1.3. CRITERES DE DISCRIMINATION ENTRE LES DIFFERENTS SYSTEMES ET MECANISMES ELECTROCHIMIQUES.....	33
<b>CHAPITRE III : PARTIE EXPERIMENTALE, RESULTATS ET DISCUSSION.....</b>	<b>35</b>
III.1. INTRODUCTION.....	35
III.2. SYNTHESE ET CARACTERISATION DES COMPLEXES BASES DE SCHIFF NON SYMETRIQUES ET LEURS PRECURSEURS .....	36
III.2.1. SYNTHESE DE N-BROMOPROPYLPYRROLE.....	36
III.2.1.2. ANALYSE PAR CHROMATOGRAPHIE SUR COUCHE MINCE (CCM).....	37
III.2.1.3. ANALYSE PAR SPECTROPHOTOMETRIE D'ULTRAVIOLET-VISIBLE.....	37
III.2.1.4. ANALYSE PAR SPECTROPHOTOMETRIE D'INFRAROUGE (IR).....	38
III.2.1.5. ANALYSE SPECTROSCOPIQUE DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE.....	38
III.2.2. SYNTHESE DE PRODUIT PYRROLIQUE 6-(3'-N-PYRROLPROPOXY)-2- HYDROXYACETOPHENONE).....	40
III.2.2.1. METHODE DE SYNTHESE.....	40
III.2.2.2. ANALYSE PAR CHROMATOGRAPHIE SUR COUCHE MINCE (CCM).....	40
III.2.2.3. ANALYSE PAR SPECTROPHOTOMETRIE D'INFRAROUGE (IR).....	41
III.2.2.4. ANALYSE SPECTROSCOPIQUE DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE.....	42
III.3. SYNTHESE DES DEMI- UNITES DE COMPLEXES DE CUIVRE ET DE NICKEL.....	43
III.3.1. SYNTHESE DE DEMI-UNITES DE COMPLEXES DE CUIVRE.....	43
III.3.1.1. MODE OPERATOIRE .....	43
III.3.1.2. ANALYSE PAR CHROMATOGRAPHIE SUR COUCHE MINCE (CCM).....	44
III.3.1.3. ANALYSE PAR SPECTROPHOTOMETRIE D'ULTRAVIOLET-VISIBLE.....	44
III.3.1.4. ANALYSE PAR SPECTROPHOTOMETRIE D'INFRAROUGE (IR).....	46
III.3.1.5.POINTS DE FUSION.....	47
III.3.2. SYNTHESE DES DEMI-UNITES DE COMPLEXES DE NICKEL.....	48
III.3.2.1. MODE OPERATOIRE.....	48
III.3.2.2. ANALYSE PAR CHROMATOGRAPHIE SUR COUCHE MINCE (CCM).....	49

III.3.2.3. ANALYSE PAR SPECTROPHOTOMETRIE D'ULTRAVIOLET-VISIBLE.....	49
III.3.2.4. ANALYSE PAR SPECTROPHOTOMETRIE D'INFRAROUGE (IR) .....	50
III.3.2.5. POINTS DE FUSION .....	52
III.3.3.SYNTHESE DE COMPLEXE BASE DE SCHIFF NON SYMETRIQUE DE CUIVRE...	52
III.3.3.1. METHODE DE SYNTHESE .....	52
III.3.3.2. ANALYSE PAR CHROMATOGRAPHIE SUR COUCHE MINCE (CCM).....	53
III.3.3.3. ANALYSE PAR SPECTROPHOTOMETRIE D'ULTRAVIOLET-VISIBLE.....	53
III.3.3.4. ANALYSE PAR SPECTROPHOTOMETRIE D'INFRAROUGE (IR).....	54
III.3.3.5. POINT DE FUSION .....	54
III.4. ETUDE ELECTROCHIMIQUE DES COMPLEXES BASES DE SCHIFF NON SYMETRIQUES DE CUIVRE ET DE NICKEL.....	55
III.4.1. ETUDE ELECTROCHIMIQUE DES COMPLEXES BASES DE SCHIFF NON SYMETRIQUES DE CUIVRE.....	55
III.4.1.1. ETUDE ELECTROCHIMIQUE DE DEMI-UNITE COMPLEXE Cu [L <sub>ethylènediamine</sub> (py)ClO <sub>4</sub> ].....	57
III.4.1.2. ETUDE ELECTROCHIMIQUE DE DEMI-UNITE COMPLEXE Cu [L <sub>propylenediamine</sub> (py)ClO <sub>4</sub> ].....	59
III.4.1.3. ETUDE ELECTROCHIMIQUE DE DEMI UNITE COMPLEXE Cu [L <sub>phenylenediamine</sub> (py)ClO <sub>4</sub> ].....	62
III.4.1.4. ETUDE ELECTROCHIMIQUE DE COMPLEXE DE CUIVRE.....	65
III.4.2. ETUDE ELECTROCHIMIQUE DES DEMI-UNITES COMPLEXES NON SYMETRIQUES DE NICKEL. ....	66
III.4.2.1. ETUDE ELECTROCHIMIQUE DE DEMI UNITE COMPLEXES Ni [L <sub>ethylenediamine</sub> (py)Cl <sub>2</sub> ].....	67
III. 4.2.1.1. ELECTRODES MODIFIEES DE POLY Ni [L <sub>ethylenediamine</sub> (py)Cl <sub>2</sub> ].....	71
III.4.2.2. ETUDE ELECTROCHIMIQUE DE DEMI-UNITE COMPLEXE Ni [L <sub>phenylenediamine</sub> (py)Cl <sub>2</sub> ].....	75
III. 4.2.2.1. ELECTRODES MODIFIEES DE POLY Ni [L <sub>phenylene diamine</sub> (py)Cl <sub>2</sub> ].....	78
III.5. APPLICATION DU DEMI -UNITES COMPLEXES DE NICKEL.....	79
III.5.1. APPLICATION DE DEMI-UNITE COMPLEXE Ni [L <sub>ethylenediamine</sub> (py)Cl <sub>2</sub> ] SUR L'OXYDATION DE METHANOL.....	79
III.5.1.1. CATALYSE HETEROGENE.....	80
III.5.1.2. CATALYSE HOMOGENE.....	81

III.5.2. APPLICATION DE DEMI-UNITE COMPLEXE Ni [L <sub>phenylenediamine</sub> (py)Cl <sub>2</sub> ] SUR L'OXYDATION DE METHANOL .....	82
III.5.2.1. CATALYSE HETEROGENE.....	82
III.5.2.2. CATALYSE HOMOGENE.....	83
CONCLUSION GENERALE .....	85
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>86</b>
REFERENCES DE CHAPITRE I.....	86
REFERENCES DE CHAPITRE II.....	89
REFERENCES DE CHAPITRE III.....	90

## INTRODUCTION GENERALE

Le travail que nous présentons dans ce mémoire a pour objectif d'étudier les complexes non symétriques de métaux de transition. Ces derniers sont obtenus par la complexation de métaux sur des ligands bases de Schiff tétradentates possédant dans leur structure une dissymétrie géométrique. Notons à cet effet, que le choix de cette catégorie de composés est amplement justifié du fait que leurs homologues symétriques ont bénéficié d'une large étude dans la littérature alors que les non symétriques sont, par contre, récents, d'actualité et peu étudiés. Par ailleurs, il nous paraît important de signaler la diversité des applications liées à ce type de composés qui semble être particulière notamment dans le domaine de la chimie de coordination, en catalyse homogène et hétérogène, en analyse. Enfin, dans la détection et l'activité biologique antimicrobienne, antifongique et anticancéreuse.

Le présent manuscrit se présente sous forme de trois chapitres. Le premier donne un aperçu bibliographique sur la synthèse des ligands bases de Schiff, ainsi que les complexes de métaux de transition obtenus à partir de ces ligands. Cette partie bibliographique est spécialement focalisée sur les exemples de ligands et complexes non symétriques. Ces derniers sont obtenus à partir des ligands non-symétriques en utilisant comme produit de départ des demi-unités par rapport à la structure d'un ligand tétradentate. Dans ce cas, on peut noter deux catégories de ligands ceux qui possèdent dans leur structure des carbones asymétriques et ceux qui sont non symétriques par géométrie structurale. Ainsi que les propriétés électrochimiques et catalytiques de ces composés.

Le deuxième chapitre est consacré essentiellement à la description des différentes techniques de séparation comme la chromatographie sur couche mince, la chromatographie éclairée et la chromatographie sur colonne. Les méthodes d'analyses spectroscopiques usuelles comme la spectroscopie UV et Visible, l'infrarouge et la technique de la RMN. Les techniques d'analyse électrochimiques sont également utilisées entre autres la voltampérométrie cyclique.

Dans le troisième chapitre sont présentés les résultats expérimentaux obtenus lors de la synthèse des ligands et des complexes bases de Schiff de Cu(II) et de Ni(II). Premièrement nous avons synthétisé un produit pyrrolique qui est ensuite greffé sur un dérivé salicylaldehydique, puis nous avons accédé aux demi-unités complexes de cuivre et de nickel. Ces composés ont été caractérisés par les méthodes spectroscopiques. Enfin une étude des

propriétés rédox des demi-unités complexes de Cu (II), de Ni(II) et du complexe de cuivre synthétisé.

L'étude électrochimique des demi- unités complexes non symetryques de Ni (II) a permis de montrer qu'il est possible de préparer à partir de ces espèces des électrodes modifiées par électropolymérisation. Ainsi, des films ont pu être déposés à la surface d'une électrode de carbone vitreux en milieu alcalin et ensuite, utilisés comme catalyseur dans l'oxydation du méthanol.

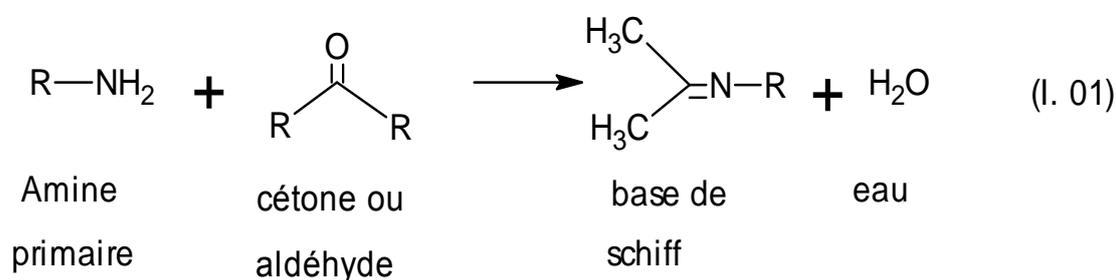
**CHAPITRE I :**  
**ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

## I.1. INTRODUCTION

Dans ce travail nous nous intéressons à citer et à commenter les techniques employées dans la synthèse des ligands bases de Schiff ainsi que les complexes de métaux de transition obtenus à partir de ces agents chélatants. Notons également que les propriétés électrochimiques et catalytiques de ces matériaux seront discutées.

## I.2. LES COMPLEXES BASES DE SCHIFF ET LEURS LIGANDS

Dans ce cas, nous allons montrer le mode d'obtention des bases de Schiff par une réaction de condensation simple d'un aldéhyde ou d'une cétone sur une amine primaire selon le schéma réactionnel suivant:



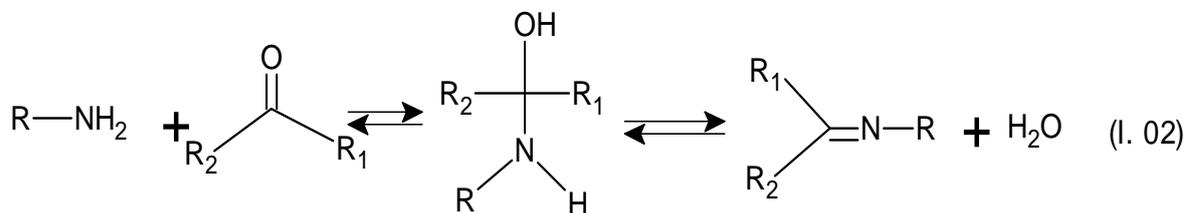
R peut être un alkyle ou aryle

**Schéma I.01:** Schéma réactionnel de formation des bases de Schiff.

Les bases de Schiff contenant les substituants aryles sont généralement plus stables et facilement synthétisées, alors que celles qui contiennent les substituants alkyles sont relativement moins stables pour des raisons de la délocalisation électronique.

Les bases de Schiff obtenues à partir des aldéhydes aliphatiques sont relativement moins stables et facilement polymérisables [1-3].alors que celles des aldéhydes aromatiques exhibent des effets mésomères induisant une meilleure stabilité [4-7].

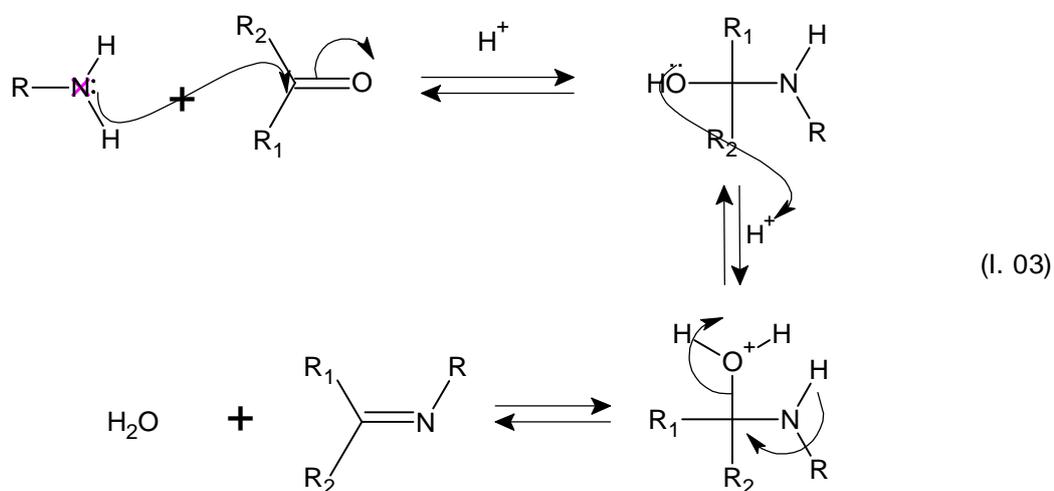
La formation des bases de Schiff est une réaction réversible et se produit généralement sous l'action d'une catalyse acide ou éventuellement sous l'effet d'un chauffage selon le schéma donné ci-après:



**Schéma I.02 :** Formation d'une base de Schiff.

Cette réaction représente la méthode la plus utilisée dans la synthèse des bases de Schiff. Ainsi d'autres méthodes de synthèses ont été rapportées par Dayagi et Degani [8].

Le mécanisme de formation de la base de Schiff est réellement une séquence de deux réactions, addition nucléophile suivi par une élimination d'eau comme cela est illustré par le schéma suivant:



Mécanisme de formation de la base de Schiff.

Un grand nombre de ligands bases de Schiff a été étudié à cause de l'importance des propriétés de ces composés notamment en chimie de coordination [9], en analyse [10] et en catalyse [11]. Cette importance est essentiellement imputable à la facilité de synthèse de ces composés ainsi que de leur versatilité structurale.

Ces composés peuvent former des liaisons de coordination en particulier avec les métaux de transition.

### **I.2.1. LES METAUX DE TRANSITION**

Les métaux de transition présentent une sous couche d'orbitale d incomplètement occupée en électrons. Les cinq orbitales d se remplissent progressivement par acquisition de 1 à 10 électrons, selon la règle de Hund. C'est un principe empirique, lorsqu'une couche d'orbitale est occupée par des électrons, la distribution s'effectue de manière à ce que les électrons occupent un nombre maximal d'orbitales de cette couche.

Les composés stables des métaux de transition obéissent à la règle de l'octet, le métal tend à accepter de la part des ligands qui l'entourent le nombre d'électrons nécessaires pour compléter sa couche de valence à un nombre optimal d'électrons de 18. Cependant, dans le cas d'une géométrie plan carrée le nombre optimal passe à 16 électrons : c'est le cas pour le Ni(II), Pt(II) et le Pd(II).

#### **I.2.1.1. GENERALITES SUR LE NICKEL**

Le nickel est un métal blanc argenté, appartenant au groupe de fer, c'est un métal ductile. Il est abondant dans les météorites et à l'intérieur du globe terrestre, où il se classe au cinquième rang par ordre d'abondance. Grâce à sa résistance à l'oxydation et à la corrosion, il est utilisé dans les pièces de monnaie, pour le plaquage du fer, du cuivre, dans certaines combinaisons chimiques et dans certains alliages.

Le nickel présente un aspect grisâtre, et se dissout facilement dans l'acide nitrique dilué ; tandis que dans les solutions concentrées il est passif, mais il est stable dans les solutions basiques.

Les propriétés physico-chimiques de nickel sont regroupées dans le tableau suivant :

**Tableau I. 01** : Les propriétés physico-chimiques de nickel.

Nom, Symbole, Nombre atomique	nickel, Ni, 28
Poids atomique	58.70
Configuration électronique	[Ar] 4s <sup>2</sup> 3d <sup>8</sup>
Densité (g /dm <sup>3</sup> )	8902 (298K)
Volume molaire (cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )	6.59 (298K)
Enthalpie de fusion	17.6 kJ .mol <sup>-1</sup>
Etat physique	solide
Rayon atomique	124.6 A°
Point de fusion	1455 °C
Point d'ébullition	2913 °C
Etat d'oxydation	2 et 3
électronégativité	1.91 eV
enthalpie d'évaporation	374.8 kJ .mol <sup>-1</sup>
structure cristalline	Cubique à face centrée

### I.2.1.2. GENERALITES SUR LE CUIVRE

Le cuivre est l'un des rares métaux qui existe à l'état natif. Il est de couleur rougeâtre résiste à l'air et à l'eau mais, il se patine lentement en présence de carbonate.

Le cuivre exposé à l'air s'oxyde lentement en formant une patine de couleur verte, caractéristique de certains édifices ou statues.

Avec l'or, le seul métal naturellement coloré, c'est un bon conducteur de l'électricité et de la chaleur après l'argent. Présence moyenne dans l'ensemble de l'écorce terrestre soit 55 g/tonne. On le trouve le plus fréquemment sous forme de sulfure ou de sulfosel, le cuivre est rarement utilisé pur.

Le cuivre offre à cet égard les meilleures caractéristiques après l'argent, métal rare et cher. Grâce à ses nombreuses propriétés, le cuivre est un élément moteur de la modernité.

Les principales caractéristiques de cuivre sont résumées dans le tableau suivant :

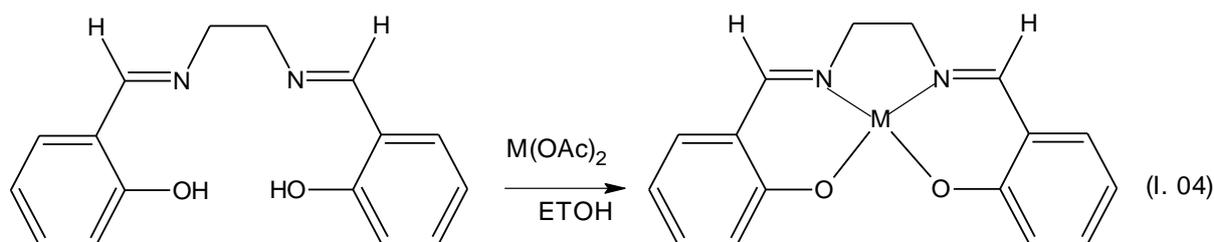
**Tableau I.02** : Les principales caractéristiques du cuivre.

Nom, Symbole, Numéro	Cuivre, Cu, 29
Groupe, Période, Bloc	11, 4, d
Masse volumique, Dureté	8920 kg/m <sup>3</sup>
Densité	8,94
Volume molaire	7,09 cm <sup>3</sup> /mol
Couleur	Cuivré métallique
Masse atomique	63,536 g/mole
Rayon atomique	135(145) Å°
Rayon de covalence	138 Å°
Rayon de Van der Waals	140 Å°
Rayon ionique	73 Å°
Configuration électronique	[Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>
Electrons par niveau d'énergie	2, 8, 18, 1
Etats d'oxydation	(oxyde) 2, 1 (faiblement basique)
Structure cristalline	Cubique face centrée
Température de fusion	1357,6 K (1084,6 °C)
Température de vaporisation	2840 K
Energie de vaporisation	300,3 kJ/mol
Energie de fusion	13,05 kJ/mol
Vélocité du Son	3570 m/s à 293,15 K
Résistivité électrique	1,73 .10 <sup>-8</sup> W. m
Susceptibilité magnétique	- 0,086
Electronégativité	1,9 eV
Capacité calorifique spécifique	380 J/ kg. K
Coefficient de dilatation linéaire	1,7.10 <sup>-5</sup> °C <sup>-1</sup>
1er Potentiel d'ionisation	745,5 eV
2e Potentiel d'ionisation	1957,9 eV
3e Potentiel d'ionisation	3555 eV
4e Potentiel d'ionisation	5536 eV
Potentiel d'électrode normal	+ 0,52

Grâce à ses propriétés, en particulier sa grande conductivité électrique et thermique, sa bonne résistance à la traction, sa malléabilité, sa ductilité, son point de fusion élevé, ses propriétés non magnétiques et sa résistance élevée à la corrosion, le cuivre est utilisé dans nombreux domaines.

Les ligands bases de Schiff peuvent être classés selon leurs nombres de sites chélatants, c'est pourquoi ces ligands sont susceptibles de se présenter sous une variété de sites chélatants, communément appelés « dents » à savoir mono, bi, tri, tétra ou polydentés.

Les tétradentates sont les plus étudiés dans la littérature à cause de leur stabilité accrue, induite par la sphère chélatante qui encage parfaitement l'ion métallique. Cette forme de complexe est observée dans celles des enzymes du cytochrome P450 présents principalement dans le foie ainsi que dans celle de l'hémoglobine du sang. Ce type de ligands a été synthétisé pour la première fois en 1931, par Pfeiffer et coll. [12] en vue de réaliser la synthèse des complexes de métaux de transitions selon le schéma suivant:



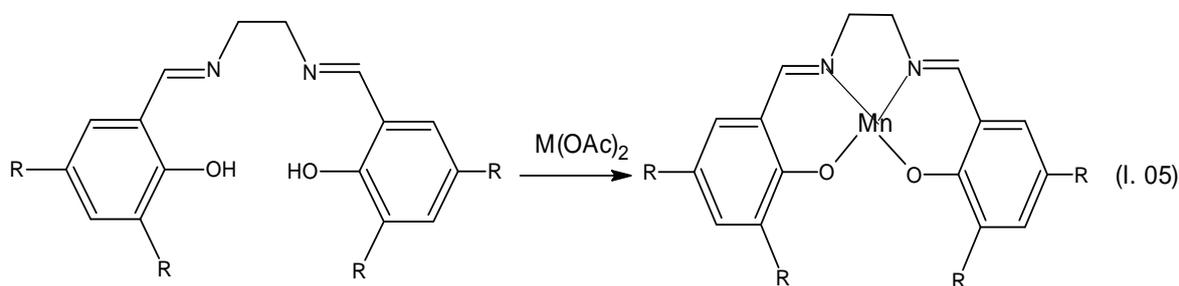
**Schéma I.04 :** Schéma réactionnel proposé par Pfeiffer et coll. [12].

Les complexes bases de Schiff ont pu acquérir une importance particulière dans le domaine de la chimie de coordination à cause de leurs différentes possibilités d'applications dans plusieurs domaines telles que la catalyse homogène, hétérogène, l'analyse, la détection et l'activité biologique comme agents antibactériens et antifongiques [13-17]

Ces complexes bases de Schiff ont été connus depuis 1869 et même avant la préparation générale des ligands bases de Schiff eux-mêmes [18] et furent ensuite étudiés systématiquement dans les années 1930 par Pfeiffer et coll. [19], y compris les premiers cas

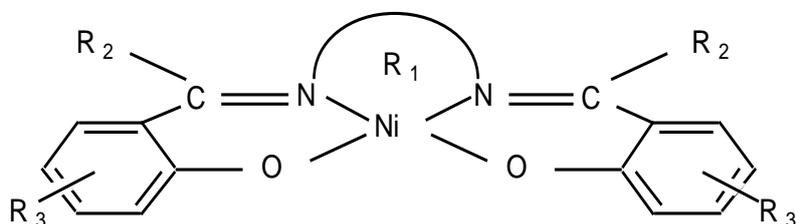
de composés chiraux susceptibles de se présenter sous forme de mélanges racémiques [20]. Ces derniers sont essentiellement synthétisés à partir du trans-1,2-diaminocyclohexane et des dérivés du salicylaldehyde diversement substitués et ce dans le cours des années 60 [21,22]. Plus tard, de tels matériaux ont été appliqués à des synthèses asymétriques en mettant en œuvre des réactions catalytiques [23-25], impliquant des inductions asymétriques dans l'époxydation des oléfines non fonctionnalisées [26-28] en utilisant les complexes de Mn(III). Notons que les premiers auteurs ayant initié ce thème de recherche sont les groupes Jacobsen [29] et Katsuki [30].

Les complexes bases de Schiff symétriques sont les plus étudiés et la grande partie des contributions de la littérature est focalisée essentiellement sur les complexes tetradentates dérivant du 2-hydroxyacétophénone ou le salicylaldehyde [31,32]. Il est à noter que ce modèle réactionnel a pour but la mise au point de nouvelles voies de synthèse permettant aussi de nous éclairer sur le fonctionnement des systèmes biologiques [33,34]. Concernant les complexes correspondants aux ligands symétriques, on peut citer les travaux qui ont été rapportés par Boucher et coll. [35]. Ce sont des complexes de Mn obtenus à partir des ligands tetradentates symétriques selon le schéma réactionnel suivant:



**Schéma I.05:** Schéma réactionnel proposé par Boucher et coll. [35]

Azevedo et coll. [36] ont préparé une série des complexes de Ni (II) avec différents dérivés du salen(salicylaldehyde ethylènediamine) possédant divers ponts iminiques.



Ces composés sont des complexes de Ni(II) dotés de substituant indiqués ci-dessous :

R<sub>1</sub>: CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, Phenyl, 4,5-Dichlorophenyl

R<sub>2</sub>: H

R<sub>3</sub>: H

Structure du complexes de Ni préparés par Azevedo et coll. [36]

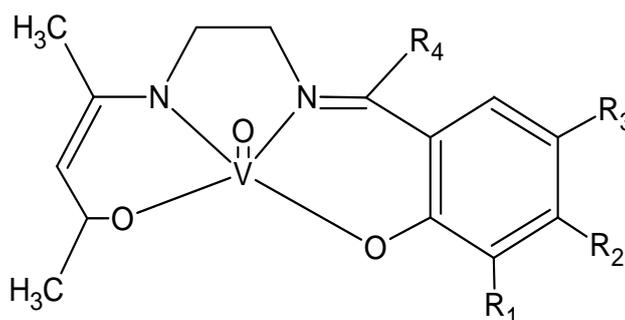
Au cours des dernières années, le développement de cette chimie de coordination s'est orientée vers la synthèse et à la caractérisation des complexes bases de Schiff non-symétriques en vue d'innover dans ce domaine notamment et proposer des matériaux ayant des propriétés intéressantes dans plusieurs applications en analyse, en catalyse, électrocatalyse et les activités antimicrobiennes ,anti-inflammatoires, antifongiques et anti-tumorales en biologie.

### I.3. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES COMPLEXES BASE SCHIFF NON-SYMETRIQUES

Ils sont obtenus à partir des ligands non-symétriques dans lesquels on a utilisé des demi-unités comme précurseurs de synthèse. Dans ce cas, on peut noter deux catégories de ligands ceux qui possèdent dans leurs structure des carbones asymétriques et ceux non symétriques par géométrie structurale.

Cependant, nous notons que les travaux consacrés à la synthèse et la caractérisation de ces composés sont peu nombreux et récents, c'est pourquoi nous avons décidé d'orienter nos recherches dans ce sens en vue d'apporter notre contribution.

Ainsi, parmi les travaux de recherche que nous avons pu relever de la littérature, XIU et coll. [37] qui ont étudié la synthèse et la caractérisation des complexes de vanadium. Ces complexes préparés, par condensation d'éthylène diamine, acétylacétone et salicylaldehyde, donnent des ligands géométriquement non symétriques qui, en réagissant avec le vanadium fournissent les complexes attendus du vanadium comme cela est indiqué ci-dessous.



Où R1: H, (CH=CH)<sub>2</sub>, Cl, Br.

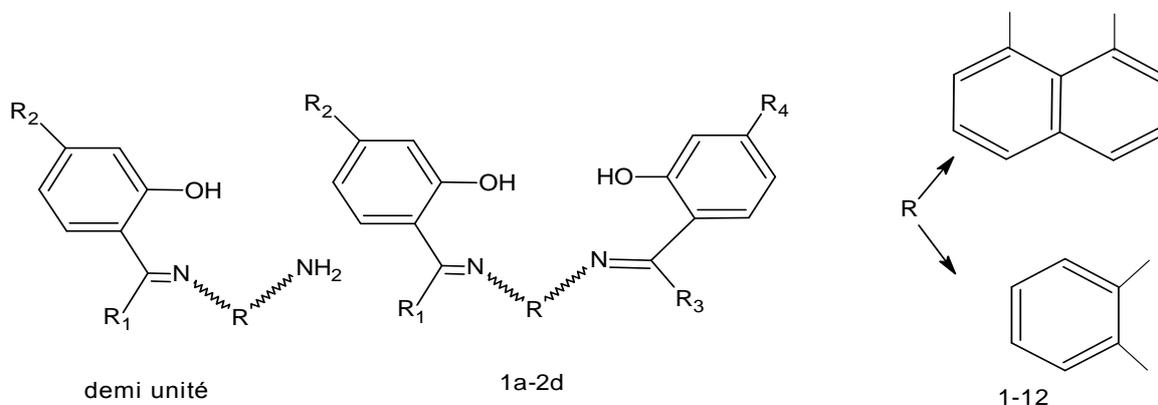
R<sub>2</sub>: H, (CH=CH)<sub>2</sub>.

R<sub>3</sub>: Ph, H, Cl, NO<sub>2</sub>, Br.

R<sub>4</sub>: H, CH<sub>3</sub>.

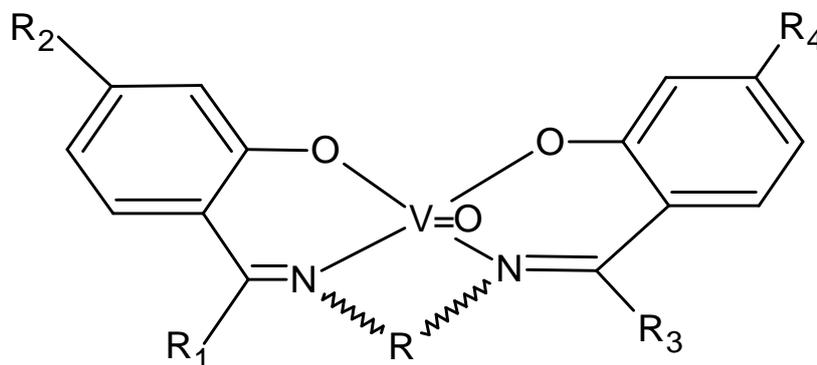
Structure du complexes de XIU et coll. [37]

Deux séries de ligands asymétriques bases de Schiff ont été préparées par Boughaei et coll. [38] pour obtenir des complexes de vanadium utilisés comme catalyseur dans l'oxydation du cyclohexène par l'oxygène moléculaire, Ces complexes ont été préparés par condensation du 2,4-dihydroxyacétophénone ou 2-hydroxysalicylaldehyde et 1,2-diaminobenzène ou 1,8-diaminonaphtalène.



Composés:	R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>d</sub>
1a	phenylene	H	H			
1b	phenylene	CH <sub>3</sub>	H			
1c	naphthalene	H	H			
1d	naphthalene	CH <sub>3</sub>	H			
1	phenylene	H	H	CH <sub>3</sub>	H	71
2	phenylene	H	H	CH <sub>3</sub>	OH	59
3	phenylene	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	OH	31
4	phenylene	H	H	H	H	93
5	phenylene	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	45
6	phenylene	CH <sub>3</sub>	OH	CH <sub>3</sub>	OH	25
7	naphthalene	H	H	CH <sub>3</sub>	H	37
8	naphthalene	H	H	CH <sub>3</sub>	OH	21
9	naphthalene	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	OH	18
10	naphthalene	H	H	H	H	46
11	naphthalene	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	28
12	naphthalene	CH <sub>3</sub>	OH	CH <sub>3</sub>	OH	15

Le traitement de ces ligands bases de Schiff avec le complexe  $\text{VO}(\text{acac})_2$  donne des complexes d'oxovanadium (IV). Le rendement total est compris entre 21 et 83 %.



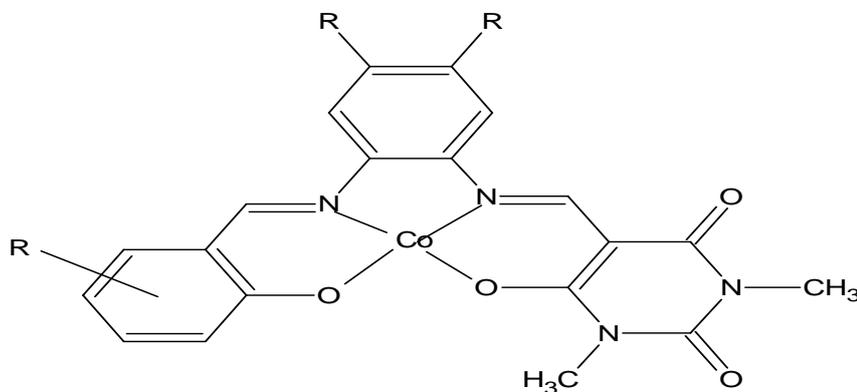
Structure des complexes de VO [38].

Sasaki et coll. [39] ont synthétisé des complexes bases de Schiff asymétriques de Co(II) et ils les ont testés dans l'activité catalytique vis-à-vis de l'oxydation de 2,6-di-terthiobutylphénol par l'oxygène moléculaire en faisant appel à la forme peroxydase du cytochrome P450.

La synthèse des ligands asymétriques tétradentates bases de Schiff dont la réaction implique l'utilisation des o-phenylènediamines avec les aldéhydes aromatiques en utilisant le chloroforme comme solvant et ce pour permettre le contrôle cinétique de la formation de demi unités bases de Schiff.

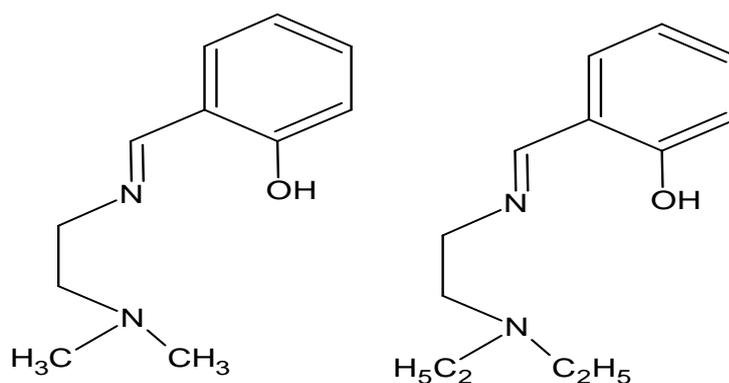
La condensation supplémentaire de la demi-unité avec le 5-formyl-1,3-diméthylbarbiturique conduit à des bases de Schiff asymétriques. C'est donc, ainsi que les complexes de cobalt (II) à base de ces ligands ont été préparés.

Ces auteurs ont également étudiés l'influence de la structure de ces ligands sur le potentiel de demi vague  $E_p$  du couple rédox Co(II)/Co(III) ainsi que l'activité catalytique de ces matériaux en utilisant l'oxygène moléculaire.

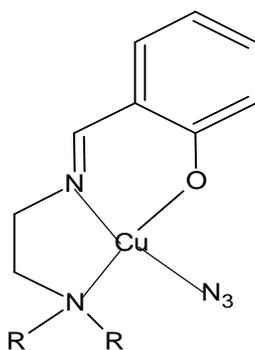


Structure du complexe de cobalt [39].

Aussi, on signale que Adhikary et coll. [40] ont étudié la synthèse des dérivés des bases de Schiff d'azido tridentates du complexe de Cu(II) et ils ont isolé deux types de complexes ayant des propriétés magnétiques différentes, complexe  $Cu(L_1)N_3$  paramagnétique de structure cristalline plan carré avec quatre sites de coordination, trois sont occupés par deux atomes d'azote, atome d'oxygène et le quatrième site est occupé par le groupe azido, le deuxième complexe antiferromagnétique  $[Cu(L_2)N_3]_n$ , dont la structure est une pyramide à base carré, quatre sites de coordination dans le plan sont similaires et le cinquième site fourni par le groupe azido.



Structure des ligands bases de Schiff d' Adhikary. [40].



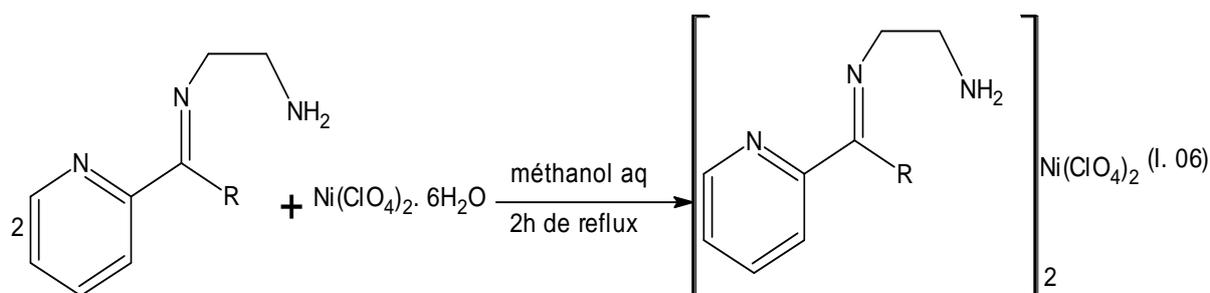
Structure du complexe de cuivre d'Adhikary. [40].

L'étude montre que le changement de substituant donne un changement structural.

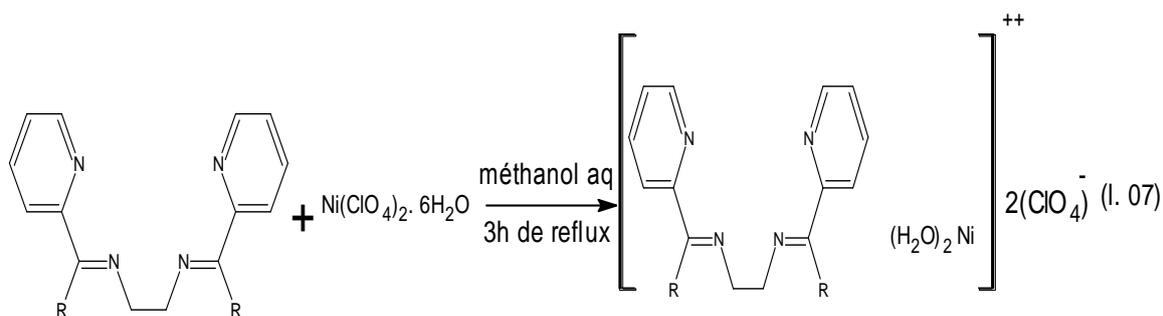
Dans ce travail, nous nous sommes intéressés aux complexes bases de Schiff de Ni(II) et de Cu(II) contenant des entités pyridiniques et pyrroliques.

Banerjee et coll. [41] ont synthétisé des complexes de nickel (II) incorporent les ligands de pyridyl, imine et amine possédant des propriétés de chélation. Notons que la condensation de ces produits de départ est facile. Ainsi, le 2-acétylpyridine avec l'éthylène diamine produisent deux ligands neutres le 1-amino-4-(2-pyridyl) 3-azapent-3-ene (A) et le 2,7-bis (2-pyridyl)-3,6-diazaocta-2,6-diene (B).

Ce travail a pour objet de réduire les difficultés liées à la synthèse de demi-unités en fabriquant des complexes de métaux de transition avec ces espèces.

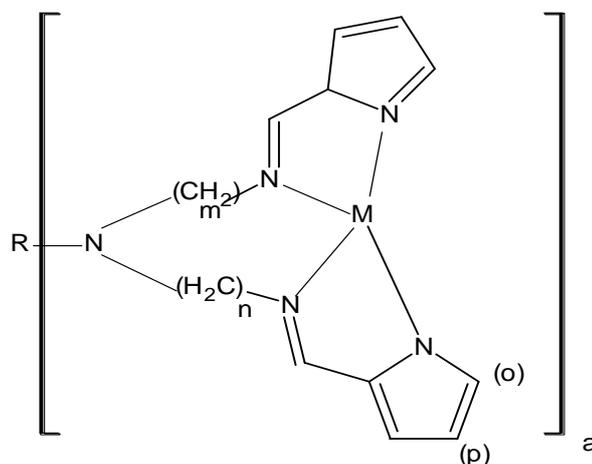


**Schéma I.06:** Schéma réactionnel de synthèse de complexe de Ni (A). [41]



**Schéma I.07:** Schéma réactionnel de la synthèse du complexe de Ni (B). [41]

Kwiatkowski et coll. [42] ont abordé la synthèse de nouveaux ligands bases de Schiff dérivés du pyrole-2-carboxaldehyde et la triamine qui sont utilisés ensuite dans la préparation des complexes de Cu(II) et de Ni(II)



Où  $M = \text{Cu}, \text{Ni}$

H2L1:  $R = \text{H}, m = n = 2, a = 1$

H2L2:  $R = \text{H}, m = 2, n = 3, a = 1$

H2L3:  $R = \text{H}, m = n = 3, a = 1$

H2L4:  $R = \text{CH}_3, m = n = 3, a = 1$

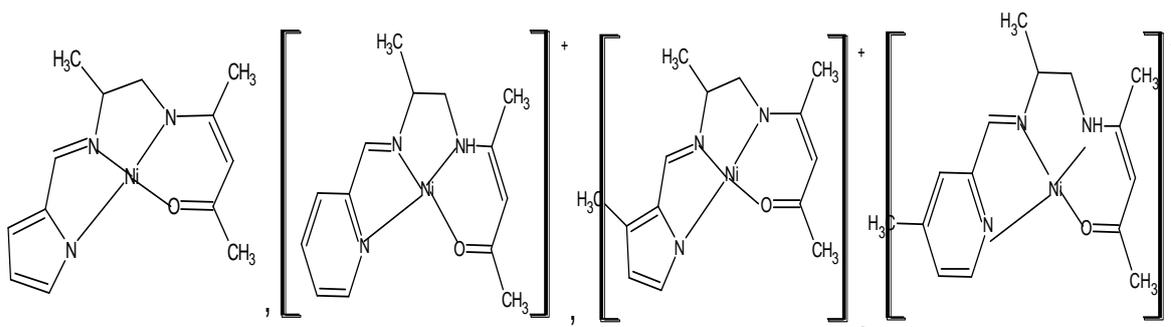
H2L5:  $R = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-, m = n = 3, a = 1$

H2L6:  $R = -\text{CH}_2-(1, 3-\text{C}_6\text{H}_4)-\text{CH}_2-, m = n = 3, a = 2$

Structure des complexes bases de Schiff de Kwiatkowski et coll. [42].

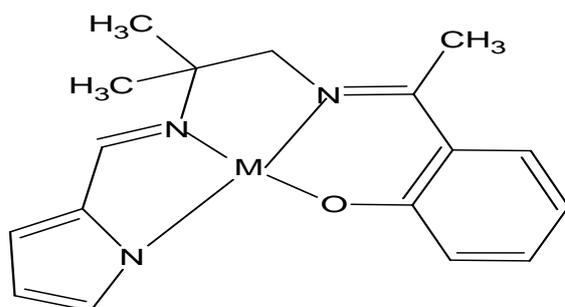
Les structures cristallines de ces complexes ont été déterminées par RX

D'autres travaux de Kwiatkowski et coll. [43] Ont également proposés en vue d'étudier l'activité optique de ces complexes. Ces produits résultent de la monocondensation du 1,2-diaminopropane et du 2,4-pentanedione pour accéder aux ligands, utilisés comme précurseurs dans la préparation des complexes de Ni(II) correspondants.



Structures des complexes de Ni proposés par Kwiatkowski et coll. [43]

Costes et coll. [44] ont donné un intérêt particulier à l'utilité de pyrole-2-carboxaldehyde comme précurseur dans la synthèse des complexes bases de Schiff non symétriques et ce, à partir des demi unités synthétisées par condensation des dérivés de  $\beta$ -dicétones (2,4-pentadione ou 2-hydroxyacétophénone) avec le 1,2-diamino-2-methylpropane.

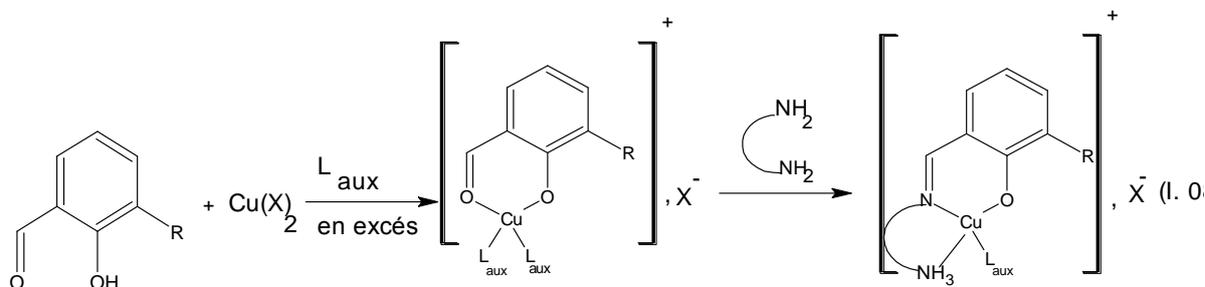


Où  $M = \text{Ni}, \text{Cu}$

Structure du complexe bases de Schiff non symétriques de Cu et de Ni [44].

Alternativement, les complexes bases de Schiff non-symétriques peuvent être obtenus par effet de gabarit. Cette procédure donne directement des complexes conçus avec de bons rendements et ayant une pureté très satisfaisante. De plus, ces complexes peuvent subir des réactions de transmétallation lorsqu'ils sont en présence d'un autre sel métallique. Cette procédure de synthèse n'autorise la formation d'aucun autre complexe accessible.

Chiboub et coll. [45] ont synthétisé une série des complexes bases de Schiff de Cu(II) selon la méthode gabarit (méthode Template). Ces composés sont obtenus à partir des demi unités complexes qui sont préparées par condensation d'un dérivé carbonylé (cétone ou aldéhyde) et un sel cuivrique, suivie par une saturation de la coordinence du cuivre par des ligands axiaux comme la pyridine ou l'imidazole pour pouvoir ensuite faire réagir le mélange avec le diamine selon le schéma réactionnel suivant :



**Schéma I.08** : réaction de formation d'une demi-unité complexe. [45].

Ainsi, huit complexes (**3**), (**4**), (**5**), (**6**), (**7**), (**8**), (**9**) et (**10**) ont été synthétisés. Notons que ces composés ont pour formule brute  $\text{Cu}(\text{Lzi})(\text{LauX})(\text{X})$ , le modèle structural donné dans le schéma I.08 avec ( $z = a, b, d$  où  $a : (\text{R} = \text{OMe})$ ,  $b : (\text{R} = \text{H})$ ,  $d : (\text{R} = \text{OH})$ ) et  $i$  désigne le type de diamine utilisée ( $i = 1, 2, 3, 6, 7$ ).

A partir de différentes demi-unités complexes, des complexes bases de Schiff non-symétriques de Cu ont été préparés et identifiés

Selon Chiboub, cette voie de synthèse est limitée aux demi-unités complexes de Cuivre. Par ailleurs, nous avons montré la possibilité de réaliser la synthèse des demi-unités complexes de nickel par cette méthode.

#### **I.4. ETUDE ELECTROCHIMIQUE DES COMPLEXES BASE DE SCHIFF DE CU(II) ET DE NI(II)**

Au cours des premières décennies du vingtième siècle, l'étude des réactions électrochimiques était limitée à l'utilisation de surfaces métalliques ou d'oxydes métalliques. Dès le début des années 70, une nouvelle approche concernant la conception des électrodes fut proposée par Lane et Hubbard [46]. Cette méthode consiste en la fixation d'une substance à la surface de l'électrode. Ces nouvelles interfaces connues sous le nom d'électrodes modifiées ont pour objet d'améliorer la réactivité et la sélectivité des réactions électrochimiques.

##### **I. 4.1. LES ELECTRODES MODIFIEES**

Les électrodes modifiées sont des matériaux d'électrodes ayant subi un dépôt d'une substance à sa surface. Cette substance confère à cette nouvelle électrode toutes ses propriétés chimiques, physiques et optiques (propriétés électrochimiques, catalytiques, photochimiques etc...) des espèces adsorbées ou fixées à leur surface et donnant ainsi naissance au concept de l'électrode modifiée.

Notre choix a été orienté vers les complexes bases de Schiff des métaux de transition (Cu, Ni) contenant des entités pyridiniques et de pyrrole, parce que ce sont des polymères conducteurs ayant des propriétés importantes dans le domaine des électrodes modifiées, et le Cu et le Ni ont des propriétés physicochimiques permettant des applications en particulier dans le domaine d'électrocatalyse comme par exemple dans l'oxydation électrocatalyse des produits organiques.

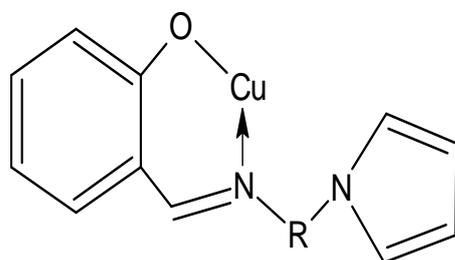
##### **I.4.2. APPLICATION DES COMPLEXES DES METAUX DE TRANSITION BASES DE SCHIFF**

L'un des domaines les plus importants de la chimie des complexes de métaux de transition est l'électrocatalyse. Les propriétés particulières de ces complexes de métaux de transition telles que la stabilité de plusieurs états redox, la stabilité d'espèces à 18 et 16 électrons, la flexibilité de la sphère de coordination sont des facteurs privilégiés pour en faire des catalyseurs homogènes ou hétérogènes.

La catalyse chimique est d'une importance cruciale pour la synthèse, le raffinage du pétrole, les pots catalytiques d'échappement pour automobile.

Le catalyseur est un composé permettant de modifier la vitesse d'une réaction chimique thermodynamiquement possible, il peut prendre la forme d'une substance soit solide (alumine), soit liquide (complexe moléculaire), ou soit gazeuse (monoxyde d'azote). Ce produit qui accroît la vitesse de la réaction en diminuant l'énergie d'activation et en modifiant parfois le mécanisme réactionnel, se trouve inchangé à la fin de la réaction. Lorsque l'on passe de la catalyse chimique à la catalyse électrochimique, le paramètre énergie d'activation est remplacé par le potentiel d'oxydation ou de réduction d'un substrat, le phénomène électrocatalytique dans ce cas, se caractérise par un gain en potentiel ou en courant.

Parmi les nombreux travaux utilisant des complexes de métaux de transition spécialement les complexes de Ni et de Cu comme catalyseurs dans les réactions chimiques, on peut citer les travaux de Losada. [47] qui ont étudié le comportement électrochimique par la voltamétrie cyclique de différents complexes de Cu (II) avec des ligands bases de Schiff contenant des groupes de pyrrole dans les solvants aprotiques. L'oxydation électrochimique de ces complexes de Cu(II) dans l'acétonitrile produit des films de polymère conducteur sur la surface des électrodes d'ITO et de l'or. Ces électrodes modifiées ont été utilisées comme catalyseurs dans la réduction de l'oxygène au  $\text{H}_2\text{O}_2$  dans les deux milieux acide et basique.

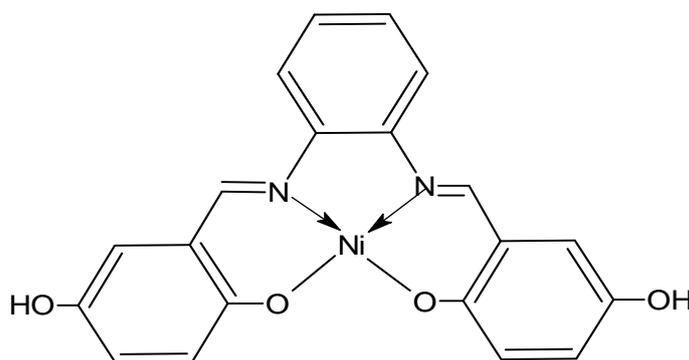


Où  $\text{R} = -(\text{CH}_2)_3-$ ,  $-$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ .

Structure du complexe de cuivre synthétisé par Losada. [47]

L'étude d'oxydation catalytique des phénols et leurs dérivés par Obirai et coll. [48] qui ont utilisé des électrodes de carbone vitreux modifiées par des films de poly-Ni(OH) tétra phénoxypropylephtalocyanine dans une solution aqueuse de NaOH 0.1M.

L'électrode modifiée par des films de poly (Ni(II) – (N,N'-bis(2,5-dihydroxybenzylidene)-1,2-diaminobenzene) dans une solution alcaline ont été utilisés comme catalyseurs efficaces dans l'oxydation électrocatalytique de méthanol, éthanol, 1-propanol, 2-propanol et le n-butanol par Revenga-Parra et coll. [49]. Et ont montré que dans tous les types de méthanol le courant catalytique varié linéairement avec la concentration de méthanol.



Structure du complexe de Revenga-parra et coll. [49]

## Chapitre II:

# Méthodes d'Analyses et Techniques Experimentales

## II.1. INTRODUCTION

Ce chapitre est consacré à la description des produits chimiques (solvants et réactifs), les techniques expérimentales de séparation et les techniques spectroscopiques et électrochimiques utilisées pour la synthèse et la caractérisation de nos produits.

## II.2. SOLVANTS ET REACTIFS

### II.2.1. LES SOLVANTS

- Acide acétique.
- Méthanol absolu 98%
- Acétone absolue.
- CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> distillé.

### II.2.2. LES REACTIFS

Pour la synthèse de N-Bromo propylpyrole, le 2,5-méthoxy tétra hydro furane (Aldrich).

- hydroBromure de 3-aminopropyle (95%) (Aldrich).
- acétate de sodium

Pour la synthèse de produit pyrrolique, le N-Bromopropylpyrrole synthétisé.

- Le 2,6-dihydroxy acétophénone (Aldrich).
- K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Pour la synthèse des demi-unités complexes et leurs complexes bases de Schiff.

- l'acétyle pyridine (Aldrich).
- pyridine (Fluka).
- éthylène diamine (Aldrich).
- propylène diamine 99% (Aldrich).
- phénylène diamine (Aldrich).
- CuClO<sub>4</sub>.6H<sub>2</sub>O (Fluka).
- NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O(Fluka).

### II.3. CELLULE DE MESURE ET ELECTRODES

L'étude électrochimique par voltammétrie cyclique a été effectuée dans une cellule à un seul compartiment de volume 10 ml, le système conventionnel à trois électrodes a été utilisé.

L'électrode de travail est un disque de carbone vitreux (de 3 mm de diamètre), l'électrode de référence utilisée est l'électrode au calomel saturée (ECS):  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$ , L'électrode Auxiliaire (contre électrode) choisi dans notre étude est une plaque de platine inoxydable. Ces électrodes sont bien nettoyées par un polissage à l'aide d'une pâte diamantée (1 $\mu\text{m}$ ), elles sont ensuite rincées avec de l'eau distillé et séchées avec du papier joseph, avant chaque manipulation.

L'enregistrement voltammétrique est utilisé un potentiostat, galvanostat type PJT16-0,6 et un pilote type pilovit-Num

Un voltalab PGZ 100.

### II.4. LA CHROMATOGRAPHIE

L'apparition de ce technique remonte à 1903, à la quelle le botaniste russe M.Tswett a réalisé la séparation de pigments végétaux de la chlorophylle [1].

La période d'extension de la chromatographie d'absorption commença en 1930[2].

Les séparations par chromatographie mettent en œuvre de techniques basées sur des propriétés physiques générales des molécules.

#### II.4.1. LA CHROMATOGRAPHIE SUR COUCHE MINCE(CCM)

La chromatographie sur couche mince est une technique d'analyse extrêmement utile .on l'utilise en générale pour suivre l'avancement des réactions, connaitre la composition de fraction séparés sur colonne ou contrôlé la pureté des produits.

Il existe différentes sortes de plaques et d'adsorbants. Parmi les plaques commerciales, certaines sont traitées par substance fluorescente qui permet la révélation en UV.

Les adsorbants peuvent être : les gels de silice, ce sont de loin les plus courants ; l'alumine, fréquemment utilisée pour l'analyse de substances basiques. L'adsorbant peut être déposé sur différents supports : plaques d'aluminium, de plastique ou de verre.

Les rapports des hauteurs de migration du composé et du front de l'éluant est appelé rapport frontale, noté  $R_f$  défini par le rapport suivant :

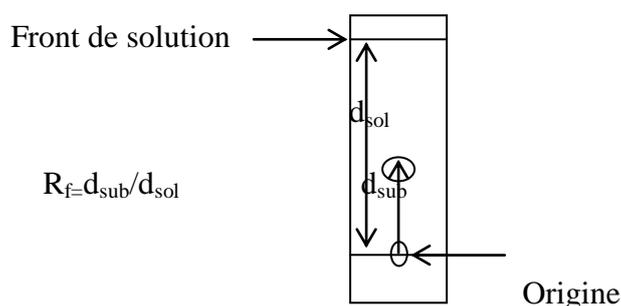
$$R_f = d_{\text{substance}} / d_{\text{solvant}} \dots\dots\dots(01)$$

Dans la quelle :

$d_{\text{substance}}$  : Distance parcourue par le composé (mesurée au centre de la tache)

$d_{\text{solvant}}$  : Distance parcourue par le front du solvant.

L'éluant doit être choisi de telle sorte que produits et réactifs aient des  $R_f$  différents, afin de pouvoir les distinguer sur plaque.



**FIGURE II.1:** plaque de CCM (chromatographie sur couche mince)

#### II.4.2. LA CHROMATOGRAPHIE SUR COLONNE

La chromatographie sur colonne est une méthode de séparation des constituants d'un mélange par migration différentielle dans un dispositif séparateur constitué de deux phases :

- L'adsorbant, ou phase stationnaire.
- La phase mobile dans la quelle baigne la phase fixe.

Généralement l'adsorbant est soit la silice (30g par gramme de produit à chromatographier), soit l'alumine.

Les composés les mieux retenus sont les composés polaires. la phase mobile ou éluant est en général un mélange de deux solvants, l'un polaire et l'autre apolaire. Au cour de la séparation sur colonne, et après récupération des produits apolaires, on pourra augmenter progressivement la polarité de l'éluant afin de désorber les produits les plus polaires.

Le remplissage de la colonne est une étape clef pour une bonne séparation. Faire une bouillie de l'adsorbant et du solvant moins polaire, suffisamment fluide pour couler facilement, et l'ajouter par petites portions. Bien homogénéiser et ajuster le niveau de solvant, l'adsorbant doit toujours être surmonté d'au moins 2cm de solvant (éluant).

La récupération des fractions de l'ordre de 10 à 50ml suivant le volume de la colonne. Les récupérer dans des tubes à essais. Analysés par CCM la composition de chaque fraction et réunir les fractions d'analyse commune avant d'éliminer l'éluant à l'évaporation rotatif.

### **II.4.3. LA CHROMATOGRAPHIE ECLAIREE (CHROMATOGRAPHIE FLASH)**

Cette technique utilisée pour la séparation de notre produit synthétisé le 2,6-dihydroxy acétophénone greffé par le pyrrole, en utilisant un verre fritté qui est remplie par du gel de silice, le verre fritté est élué par le dichlorométhane.

Cette technique est moins coûteuse, rapide et donne une bonne séparation.

Les traits distinctifs sont l'usage d'aspiration plutôt que la pression positive et l'usage des volumes prédéterminés du mélange d'éluant permet à la colonne de fonctionner à sec chaque fois avant d'ajouter les prochaines portions du solvant.

Les quantités de gel de silice et des solvants dépendent de la quantité du produit à séparer. Le verre fritté utilisé doit être complètement rempli par le gel de silice et l'aspiration doit être appliquée au même temps en pressant la surface vers le bas pour l'emballer hermétiquement la colonne.

Le verre fritté est élué par le solvant le moins polaire en gardant la surface du gel de silice couverte par le solvant jusqu'à ce qu'il ait commencé à passer dans le récipient. Le gel de silice est alors laisser sécher sous aspiration. Le mélange du produit à séparer doit être dissout dans le minimum de solvant et introduit au sommet du verre fritté suivie par l'addition supplémentaire de portions consécutives du solvant utilisé.

Chaque fraction rassemblée dans le récipient doit être contrôlée par chromatographie sur couche mince (CCM).

## II.5. TECHNIQUES SPECTROSCOPIQUES

Pour analyser un produit synthétisé, on dispose des techniques physiques diverses telles que la spectroscopie infrarouge, UV-visible et la spectroscopie RMN. Ces méthodes d'étude physiques des composés organiques mettent en jeu l'interaction d'une onde électromagnétique avec la matière. Selon le domaine d'énergie impliqué, différentes transitions peuvent être excitées.

Le principe consiste en l'enregistrement de l'énergie absorbée ou de l'énergie émise en fonction de la fréquence de l'onde incidente ou de sa longueur d'onde.

### II.5.1. LA SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE

C'est la plus ancienne des spectroscopies d'absorption utilisées par le chimiste. Le domaine des UV s'étend en principe de  $\lambda = 10$  nm à  $\lambda = 400$  nm et le domaine de la lumière visible de  $\lambda = 400$  nm à  $\lambda = 800$  nm. Cependant, on se limite en général à  $\lambda \geq 200$  nm en raison de l'opacité de l'air pour les longueurs d'onde inférieures à 190 nm.

Pour enregistrer le spectre UV visible d'une substance, on prépare une solution diluée de concentration définie que l'on introduit dans une cuve en verre (ou en quartz pour les longueurs d'ondes inférieures à 350 nm). Le solvant doit être transparent dans la zone de longueurs d'onde choisie. Sa nature doit être relevée, car elle peut avoir une influence sur les caractéristiques du spectre. Dans le spectrophotomètre, l'échantillon est traversé par un faisceau lumineux et un détecteur mesure, pour chaque longueur d'onde, l'intensité avant et après absorption ( $I_0$  et  $I$ ). Le spectre UV visible est constitué par le courbe  $\log(I/I_0) = f(\lambda)$ ,  $\lambda$  étant exprimé en nm. Il se présente sous la forme de larges bandes que l'on caractérise par leurs longueurs d'onde au maximum d'absorption ( $\lambda_{\text{max}}$ ) et leurs coefficients d'absorbance ( $\epsilon$ ). C'est une spectroscopie quantitative, qui est régie par la loi de Beer-Lambert si la solution est suffisamment diluée:

A: absorbance

$\epsilon$  : coefficient d'absorbance ( $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ )

$\log I/I_0 = A = \epsilon l c$  (ou coefficient d'extinction molaire)

l : longueurs de la cuve en cm

C: concentration de la solution en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

On considère en général que cette loi est vérifiée lorsque l'absorbance est inférieure à 2.

Pour les composés organiques, l'absorption des radiations UV visible correspond à une transition électronique entre une orbitale de basse énergie et une de plus haute énergie pour des électrons ( $\pi - \pi^*$ ) ou les paires non liantes des hétéro atomes (transitions  $n - \sigma^*$  ou  $n - \pi^*$ ). Les bandes d'absorption observées sont en général très larges en raison de la présence de nombreux niveaux vibrationnels et rotationnels tant aux niveaux fondamental qu'à l'état excité [3].

### II.5.2. LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

Cette spectroscopie est utilisée de manière routinière en laboratoire de chimie depuis 1950. C'est une technique d'analyse utilisée pour l'identification des groupements fonctionnels de produit synthétisé. Le domaine de fréquence le plus couramment utilisé s'étend de  $4000$  à  $650\text{cm}^{-1}$  et correspond à des transitions entre niveaux vibrationnels. Ces vibrations peuvent être des vibrations d'élongation ou de déformation (figure II.02) et seules celles entraînant une variation du moment dipolaire de la molécule sont actives pour cette spectroscopie.

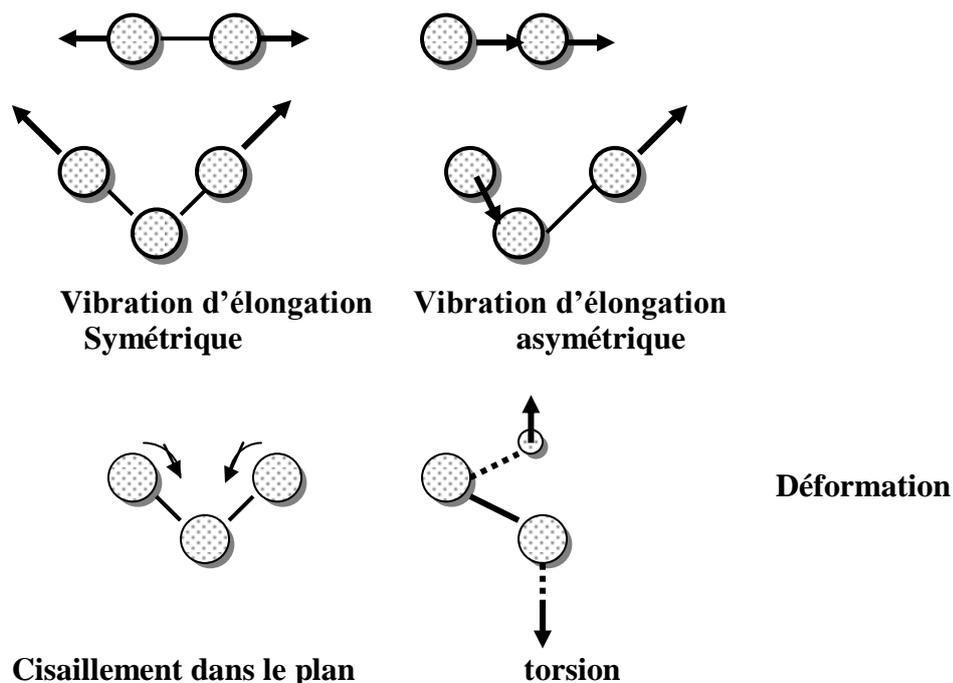


Figure II.02 : les types de vibration

Dans le spectrophotomètre, un faisceau lumineux traverse l'échantillon et, comme en spectroscopie UV-visible, un détecteur mesure l'intensité avant et après absorption ( $I_0$  et  $I$ ). Traditionnellement, l'enregistrement d'un spectre IR est effectué en pourcentage de transmission :  $T = I/I_0 = f(\nu)$ , où  $\nu$  est le nombre d'onde ( $\nu = 1/\lambda$ ) en  $\text{cm}^{-1}$ . C'est une spectroscopie quantitative qui peut être utilisée pour doser un composé. Cependant, dans le cas des spectres enregistrés à l'état solide (dispersion dans une pastille de KBr), on observe une diminution progressive de la transmission pour les fréquences élevées.

### II.5.3. LA SPECTROSCOPIE DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE (RMN)

Le développement de la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire à partir de 1955 a fortement contribué aux progrès rapides de la synthèse organique, c'est en effet un moyen d'identification sûr et rapide de la structure d'une molécule.

Elle concerne à la fois l'état liquide et l'état solide, elle est basée sur les propriétés magnétiques de certains noyaux atomiques. C'est la première méthode utilisée par les chimistes organiciens pour déterminer la structure des molécules.

Le principe de la RMN est le suivant :

Les noyaux atomiques dotés d'un nombre impair de protons, de neutrons ou des deux, auront un spin nucléaire intrinsèque. Lorsqu'un noyau atomique avec un spin non nul est placé dans un champ magnétique, le spin nucléaire peut s'aligner soit dans la même direction soit dans la direction opposée au champ. Ces deux types d'alignement de spin nucléaire sont caractérisés par des énergies différentes, et l'application d'un champ magnétique facilite la levée de dégénérescence des spins nucléaires. Un noyau atomique dont le spin est aligné avec le champ aura une moindre énergie que lorsque son spin est aligné dans la direction opposée du champ.

L'énergie d'une transition de RMN dépend de la force de champ magnétique ainsi que d'un facteur de proportionnalité s'appliquant à chaque noyau appelé rapport gyromagnétique. L'environnement local autour d'un noyau donné dans une molécule a tendance à perturber légèrement

le champ magnétique local exercé sur ce noyau et à affecter son énergie de transition exacte. Cette dépendance de l'énergie de transition vis-à-vis de la position d'un atome particulier dans une molécule rend la RMN extrêmement utile pour la détermination de la structure des molécules. Cette technique s'est également montrée utile dans la détermination quantitative des espèces absorbantes.

## **II.6. TECHNIQUES ELECTROCHIMIQUES**

### **II.6.1. VOLTAOMPEROMETRIE CYCLIQUE**

La voltammétrie est une méthode d'électroanalyse basée sur la mesure du flux de courant résultant de la réduction ou de l'oxydation (réactions d'oxydoréductions) des composés tests présents en solution sous l'effet d'une variation contrôlée de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques. Elle permet d'identifier et de mesurer quantitativement un grand nombre de composés (cations, certains anions, composés organiques), dont certains simultanément, et également d'étudier les réactions chimiques incluant ces composés.

Le but principal de la voltaampérométrie est la connaissance des caractéristiques fondamentales d'une réaction électrochimique qui se fait au moyen de la mesure des variations du courant en fonction du potentiel appliqué aux bornes d'une cellule d'électrolyse. La détermination expérimentale de la relation entre le courant et le potentiel d'électrode se traduit par l'obtention des courbes appelées voltaampérogrammes.

#### **II.6.1.1. DESCRIPTION DE LA METHODE**

Dans une expérience de voltammétrie, comme dans d'autres expériences à potentiels contrôlés, un potentiel est appliqué au système, et le courant faradique de réponse est mesuré (un courant faradique est un courant dû à la réaction (d'oxydoréduction)). La réponse au courant sur un intervalle de potentiels est mesurée, partant d'une valeur initiale et avec une variation linéaire du potentiel jusqu'à une valeur limite prédéfinie. À ce potentiel (parfois indiqué comme potentiel d'inversion), le sens du balayage de potentiel est inversé, et le même intervalle de potentiel est balayé dans le sens opposé (d'où le terme cyclique). Ceci signifie

que, par exemple, les espèces formées par oxydation lors du premier balayage (direct) peuvent être réduites lors du second balayage (inverse).

Cette technique est couramment utilisée, en raison de sa simplicité et de sa rapidité pour la caractérisation initiale d'un système redox actif. En plus de fournir une estimation du potentiel redox, cette technique peut aussi donner de l'information sur le taux de transfert électronique entre l'électrode et l'analyte, et sur la stabilité de l'analyte dans les états d'oxydation électrolysés.

Pour la majorité des expériences, les espèces électroactives se trouvent sous forme d'une solution. La méthode des trois électrodes est la technique la plus répandue puisque le potentiel électrique de référence ne change pas facilement durant la mesure.

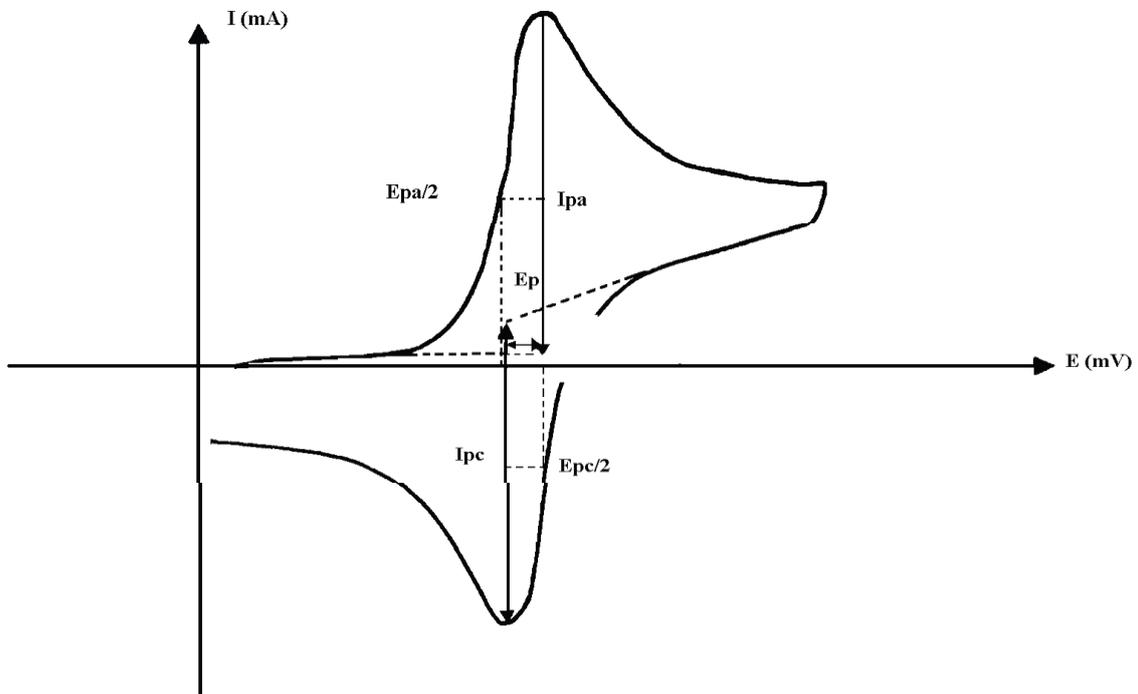
Cette méthode utilise une électrode de référence, une électrode de travail, et une contre-électrode (aussi appelée électrode secondaire ou électrode auxiliaire). Un électrolyte support est habituellement ajouté à la solution afin d'assurer une conductivité suffisante. La combinaison du solvant, de l'électrolyte et du matériel d'électrode spécifique utilisé détermine le domaine d'électro activité (domaine de potentiel à l'intérieur duquel le solvant - ou l'électrolyte support - ne subissent pas de réactions d'oxydoréduction ; soit le domaine de potentiel à l'intérieur duquel l'analyse peut être réalisées).

Le principe général de la voltampérométrie cyclique est l'obtention d'une réponse (le courant) du système à l'excitation (le potentiel) responsable de la réaction électrochimique désirée. Cette opération est réalisée en effectuant un balayage de potentiel.

Dans cette méthode, la diffusion est le seul mode de transport mise en jeu pour les substances électroactives, la migration est toujours assurée par une électrolyte support.

La voltampérométrie cyclique permet d'apprécier le degré de réversibilité du processus électrochimique en appliquant un signal triangulaire à une électrode immobile dans une solution non agitée.

L'allure générale de la courbe voltampérométrique (voltampérogramme) ainsi que ces principales grandeurs ont représenté par la figure (II.03).



**Figure II.03:** Allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs Caractéristiques

Les Principales grandeurs d'un voltampérogramme cyclique sont :

$I_{pa}$ ,  $I_{pc}$  : Courants de pic anodique et cathodique

$E_{pa}$ ,  $E_{pc}$  : Potentiels de pic anodique et cathodique

$E_{pa}/2$ ,  $E_{pc}/2$  : Les potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodiques

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

Dans le cas de la voltaampérométrie linéaire, l'évolution de la tension a pour expression :

$$E(t) = E_i \pm v_b t \dots\dots\dots(02)$$

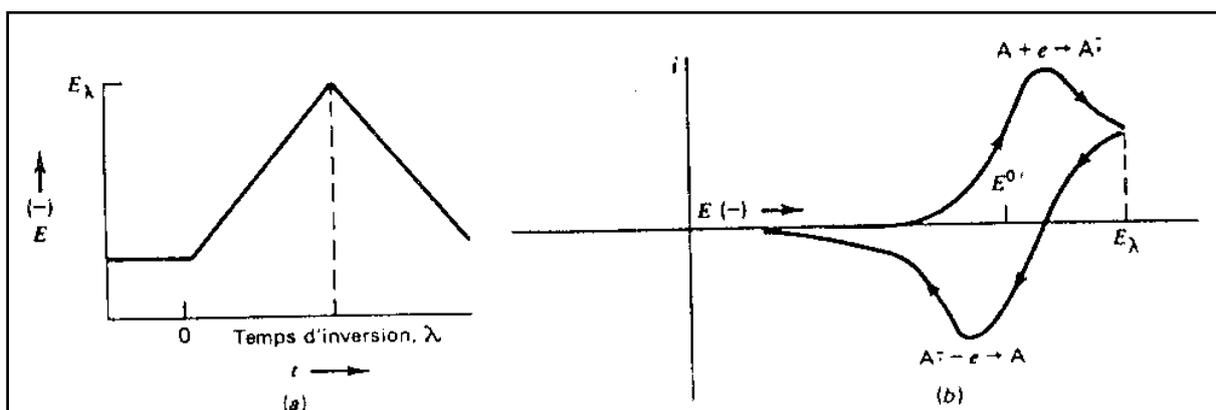
Le signe plus dans l'équation précédente correspond à un balayage vers les tensions positives, le signe moins correspond à un balayage vers les tensions négatives.

Où :

$E_i$  est la valeur initiale de la tension d'électrode.

$v_b$  est la vitesse de balayage en tension.

La figure (II.04) représente l'évolution du potentiel d'électrode qui suit un potentiel modifié linéairement avec le temps



**Figure II.04** : Forme du potentiel en voltampérométrie cyclique

Le potentiel est mesuré entre l'électrode de référence et l'électrode de travail et le courant est mesuré entre l'électrode de travail et la contre électrode. Ces données sont ensuite tracées sous la forme intensité en fonction du potentiel. Comme le montre la forme du potentiel, le balayage qui s'ensuit produit un pic de courant pour tous les analytes qui peuvent être réduits dans l'intervalle de potentiel du balayage. Le courant s'accroît lorsque le potentiel atteint le potentiel de réduction de l'analyte, puis chute lorsque la concentration de l'analyte est en baisse autour de la surface de l'électrode. Lorsque le potentiel appliqué est inversé, il atteindra le potentiel qui réoxydera le produit formé lors de la première réaction de réduction, et produit un courant de polarité inversée lors du balayage suivant. Le pic d'oxydation aura de manière usuelle une forme similaire au pic de réduction. Par conséquent, donne des informations sur le potentiel rédox et les proportions de composés obtenus lors de la réaction électrochimique. [4]

**II.6.1.2. EXPRESSION MATHEMATIQUE DU COURANT ET DU POTENTIEL DE PIC**

Les expressions mathématiques du courant et du potentiel du pic ont été développées initialement pour un balayage aller par Randels et Sevcik [5,6] pour des systèmes rapides et par Delahay pour des systèmes lents. Cette théorie est étendue par Matsuda et Ayabe [7] aux systèmes semi-rapides. Les travaux de Nicholson et Shain ont permis la mise au point des relations décrivant les courbes expérimentales des balayages cycliques. [5]

1-Dans le cas d'un transfert de charge rapide (système réversible).



Le courant du pic est donné par l'expression:

$$I_p = 0,269 A \cdot n^{3/2} \cdot D_R^{1/2} \cdot C_R \cdot v^{1/2} \dots\dots\dots(03)$$

et le potentiel du pic par:

$$E_p = E_p/2 + 0.029/n \dots\dots\dots(04)$$

La différence de potentiel des pics d'oxydation et de réduction s'exprime par:

$$E_{p_a} - E_{p_c} = 0.059/n \dots\dots\dots(05)$$

et le rapport des courants de pics :

$$I_{p_a}/I_{p_c} = 1 \dots\dots\dots(06)$$

2- Si le transfert de charge est semi rapide (quasi réversible), le courant du pic est donné par :

$$I_p = 0,269.A \cdot n^{3/2} \cdot D^{1/2} \cdot C_R \cdot K_S \cdot v^{1/2} \dots\dots\dots(07)$$

3 - Quand la cinétique de transfert est lente (irréversible), l'expression du courant devient :

$$I_p = 0,299. A \cdot n \cdot (k^n)^{1/2} \cdot D_R^{1/2} \cdot v^{1/2} \cdot C_R \dots\dots\dots(08)$$

$K_S$  : Constante de vitesse

$k$  : Coefficient de transfert

$D_{ox}$  : Coefficient de diffusion en  $\text{cm}^2/\text{s}$

$C$  : Concentration de l'espèce réagissante au sein de l'électrolyte en  $\text{mole}/\text{cm}^3$

$v$  : Vitesse de balayage  $\text{mV}/\text{s}$

$A$  : Surface d'électrode en  $\text{cm}^2$

$n$  : Nombre total d'électrons transférés

**II.6.1.3. CRITERES DE DISCRIMINATION ENTRE LES DIFFERENTS SYSTEMES ET MECANISMES ELECTROCHIMIQUES**

L'étude des variations du courant et du potentiel du pic en fonction de la vitesse de balayage ( $I_p = f(v^{1/2})$  et  $E_p = f(\log(v))$ ) peut nous informer sur la nature de l'étape limitante dans un processus électrochimique et sur le mécanisme à l'électrode :

Si  $I_p = f(v^{1/2})$  est une droite, la réaction est régie uniquement par diffusion.

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

Dans le cas où la concavité est tournée vers l'axe des vitesses de balayage, cela signifie qu'une réaction chimique est associée au transfert de charge.

Si  $E_p = f(\log(v))$  est une droite :

A : de pente nulle, la réaction à l'électrode est rapide.

B : de pente différente de zéro et égale à  $30/nF$ , il s'agit d'un transfert de charge lent.

Si  $E_p = f(\log(v))$  est une courbe et  $I_p = f(v^{1/2})$  est une droite, on a affaire à un processus semi-rapide.

On note que pour un processus qui est régit par la diffusion, le courant du pic est proportionnel à la concentration analytique des espèces électroactives.

# Chapitre III: Partie Experimental Resultats et Discussion

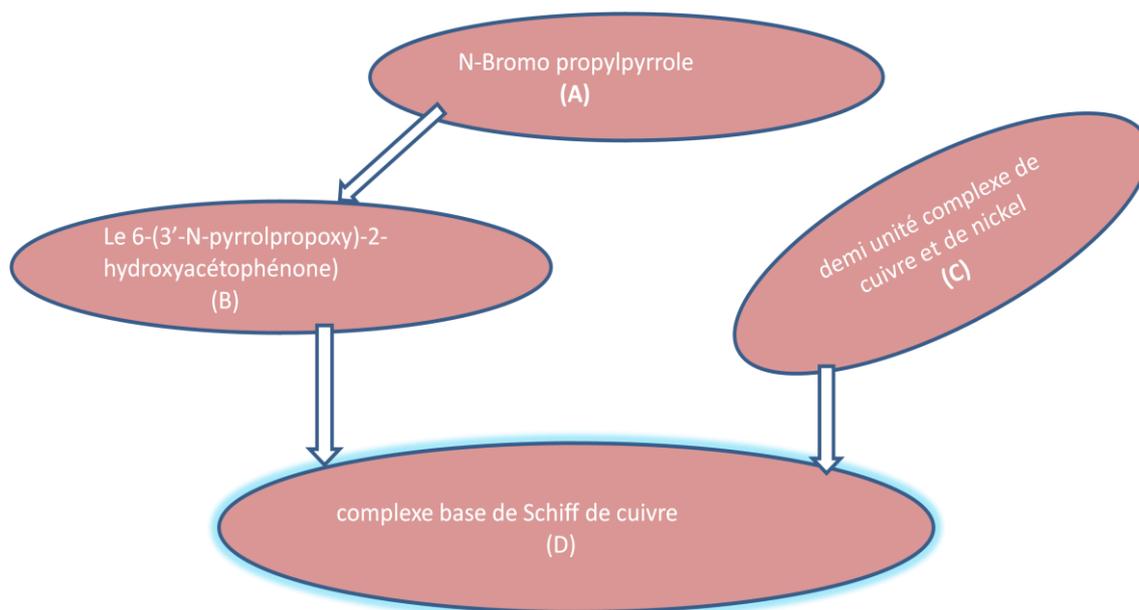
### III.1. INTRODUCTION

Ce chapitre présente les résultats expérimentaux concernant la synthèse et la caractérisation de complexes bases de Schiff de métaux de transition tels que le cuivre, le nickel et autres etc .... Ces composés ont été obtenus par la méthode template en mélangeant le sel métallique et le produit salicylaldehydique. Le résultat conduit à la formation d'un intermédiaire réactionnel qui réagit rapidement sur l'éthylène diamine pour donner un complexe sous forme d'une demi-unité par rapport aux complexes bases de Schiff tétradentates. Notons enfin que ce complexe peut être considéré comme monomère du fait qu'il contient dans sa structure un noyau pyrrolique susceptible de donner des films de poly(pyrrole) par oxydation anodique. Un tel monomère peut ouvrir alors des horizons sur d'importantes applications notamment sur les électrodes modifiées. Ainsi, ces demi-unités sous forme de complexes de cuivre et de nickel peuvent être électropolymérisés en vue d'accéder aux électrodes modifiées susceptibles d'être impliqués dans de nombreuses applications. En fait, il nous paraît important de ne pas oublier l'objectif de tout premier plan qui a été donné à ce travail qui est la synthèse de ligands bases de Schiff non symétriques en vue d'accéder ensuite aux complexes correspondants. Ces derniers constituent une rareté dans la littérature lorsqu'ils sont comparés à leurs homologues géométriquement symétriques ayant bénéficiés d'études plus approfondies et plus exhaustive.

### III.2. SYNTHESE ET CARACTERISATION DES COMPLEXES BASES DE SCHIFF NON SYMETRIQUES ET LEURS PRECURSEURS

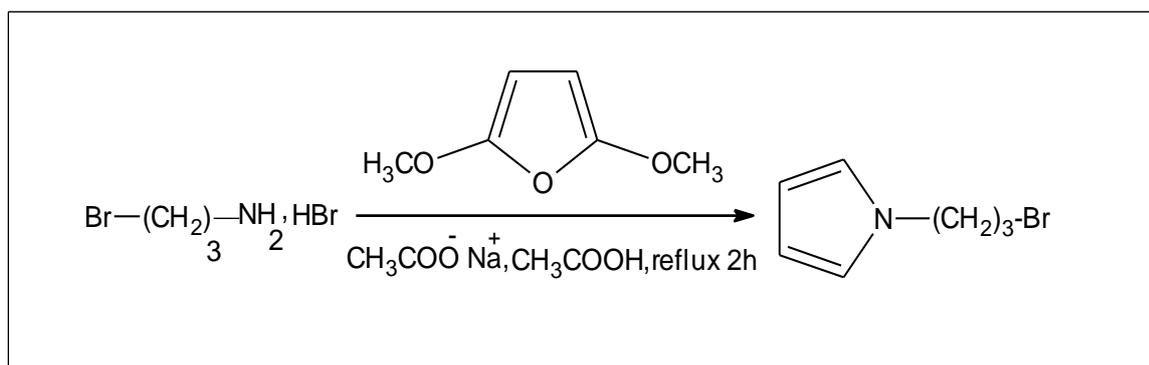
La préparation de ces complexes peut être réalisée en quatre étapes, à savoir :

- ❖ Synthèse de N-Bromopropylpyrrole (A).
- ❖ Synthèse du dérivé salicyaldehyde contenant un noyau pyrrolique 6-(3'-N-pyrrolpropoxy)-2-hydroxyacétophénone) (B).
- ❖ Synthèse de demi-unité sous forme de complexe (C).
- ❖ Synthèse de complexe (D).



#### III.2.1. SYNTHESE DE N-BROMOPROPYLPYRROLE

Cet intermédiaire réactionnel a été synthétisé en appliquant les méthodes de préparation rapportées dans la littérature [1, 2].



**Schéma III.1** : Schéma réactionnel donnant le N-Bromopropylpyrrole (A).

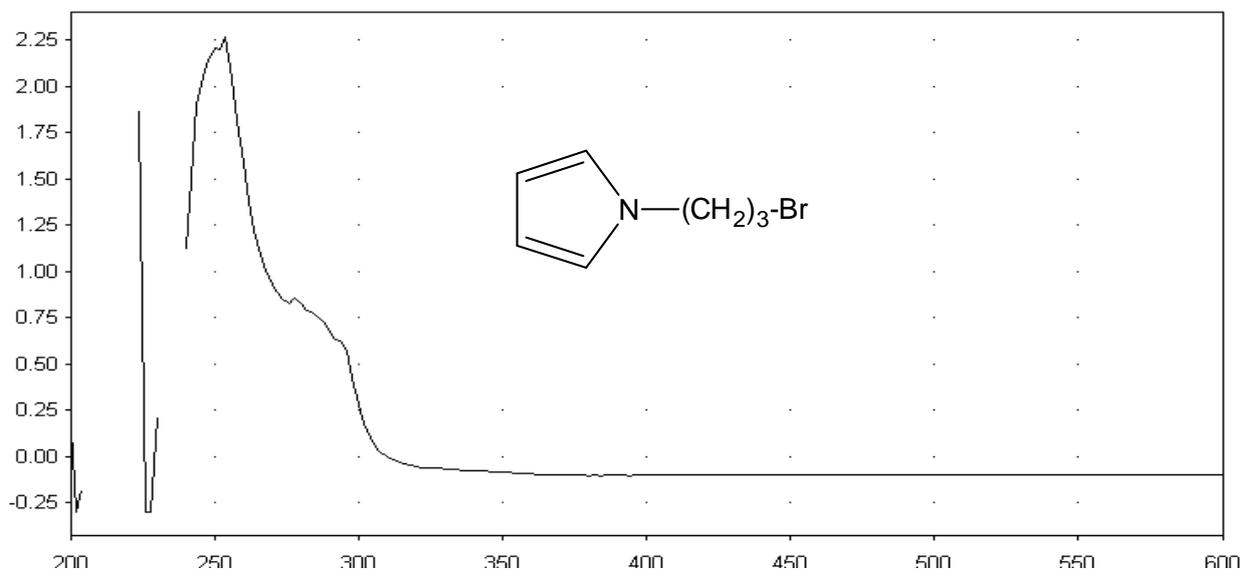
Notons que le produit obtenu a été analysé par les méthodes d'analyse spectroscopiques de routine telles que la RMN du proton, l'UV-Visible et le FTIR. Ces données analytiques corroborent parfaitement avec les résultats de la littérature [3].

### III.2.1.2. ANALYSE PAR CHROMATHOGRAPHIE SUR COUCHE MINCE (CCM)

La pureté du (A) a été contrôlée par CCM en utilisant le dichlorométhane comme éluant. Le facteur de rétention obtenu est  $R_f = 0,95$ . Il est à noter que la détermination de ce  $R_f$  nous sert uniquement à la séparation chromatographique du produit de la réaction que pour des fins purement analytiques.

### III.2.1.3. ANALYSE PAR SPECTROPHOTOMETRIE ULTRA VIOLET-VISIBLE

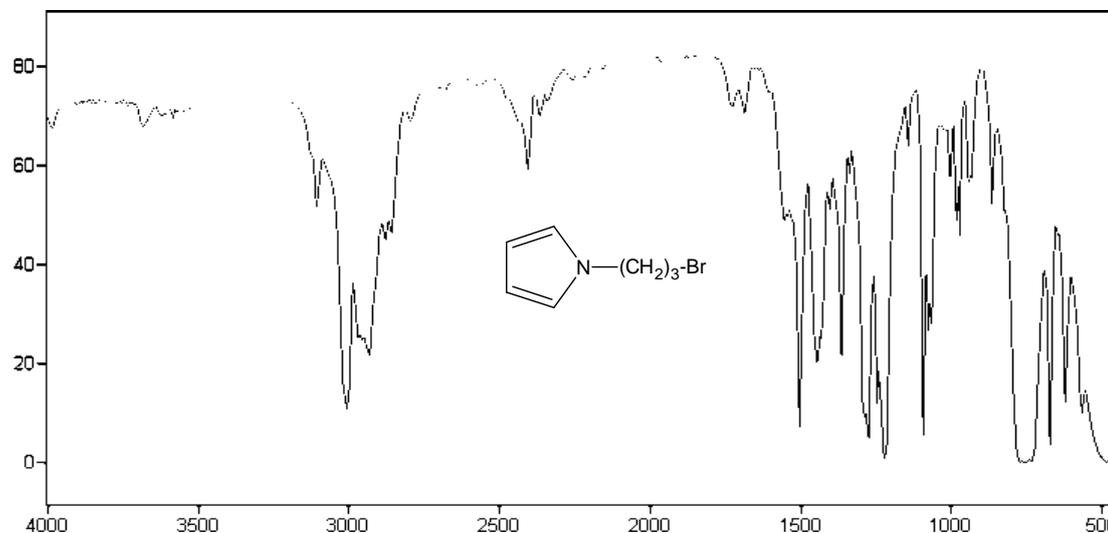
Le spectre UV-vis du (A) est enregistré dans le domaine (200-800) nm en milieu chloroforme ( $\text{CHCl}_3$ ). Ainsi, le spectre obtenu est représenté ci-dessous et il exhibe une bande d'absorption vers 253 nm qui est attribué à la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  et trois autres bandes mal résolues à 275, 285, 295nm respectivement.



**Figure III.1:** Spectre ultraviolet visible du N-Bromopropylpyrrole.

**III.2.1.4. ANALYSE PAR SPECTROPHOTOMETRIE INFRAROUGE (IR)**

Le spectre IR du (A) montre une série de bandes d'absorption que nous avons rassemblées dans le tableau III.1 donné ci-dessous.



**Figure III.2 :** Spectre IR du N-Bromopropylpyrrole.

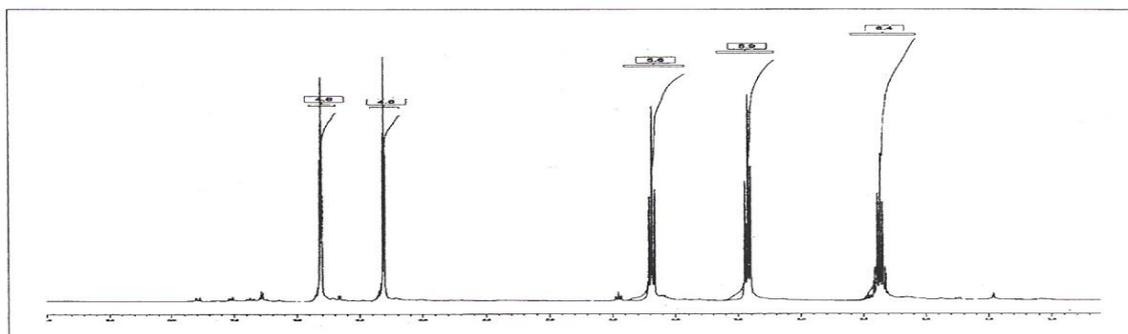
**Tableau III.1:** bandes de vibration IR caractéristique de N-Bromopropylpyrrole.

Groupe fonctionnel	Nombre d'onde $\text{cm}^{-1}$	Intensité de l'absorption
C=C	1423	Moyenne
C-N	1499	Forte
C-H(aliph)	2932	Moyenne
C-H(arom)	3015	Moyenne
C-Br	742	forte

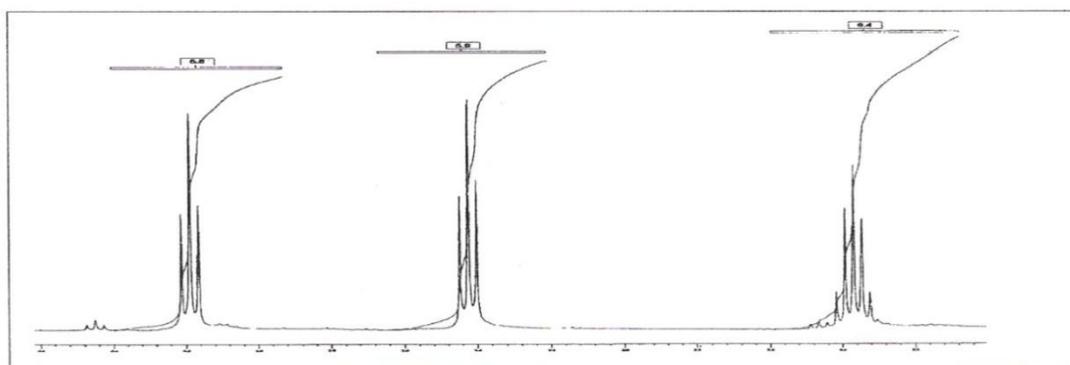
**III.2.1.5. ANALYSE SPECTROSCOPIQUE DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE**

Le spectre RMN<sup>1</sup>H de (A) dans le CDCl<sub>3</sub> présente des absorptions, un quintuplé à 2.3 ppm (2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>= 8Hz) attribué au groupement CH<sub>2</sub> central du propylène. Ensuite un triplet à 3.4 ppm (2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>= 8Hz) pour le CH<sub>2</sub> liés à l'atome de brome. Et un autre triplet à 4.2 ppm (2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>= 8Hz) attribué au CH<sub>2</sub> lié à l'atome d'azote de noyau pyrrolique. Ce déplacement

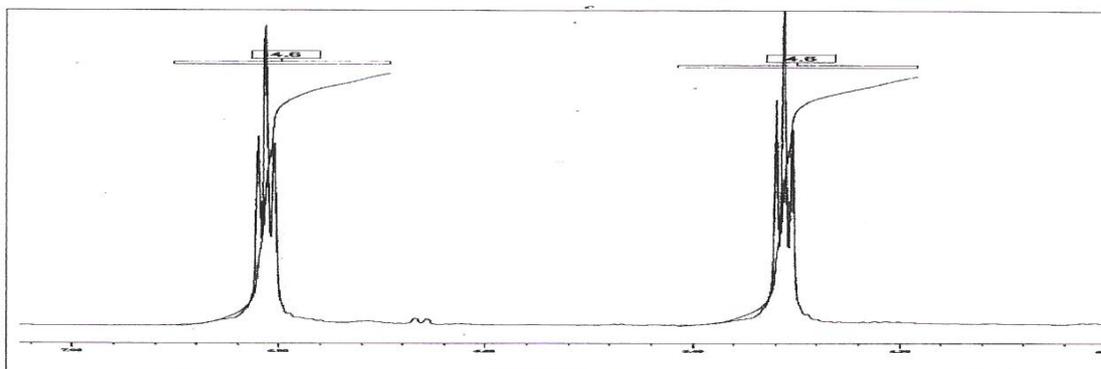
chimique présente un effet de déblindage causé par les systèmes éthyléniques du pyrrole. D'autres absorptions sont aussi observées à 6.3 et 6.8 ppm attribuées aux 4 protons aromatiques du cycle pyrrolique comme la montre les figures suivantes :



**Figure III.3:** Spectre RMN<sup>1</sup>H de l'extension globale.



**Figure III.4:** Spectre RMN<sup>1</sup>H de l'extension de région (2- 4 ppm).

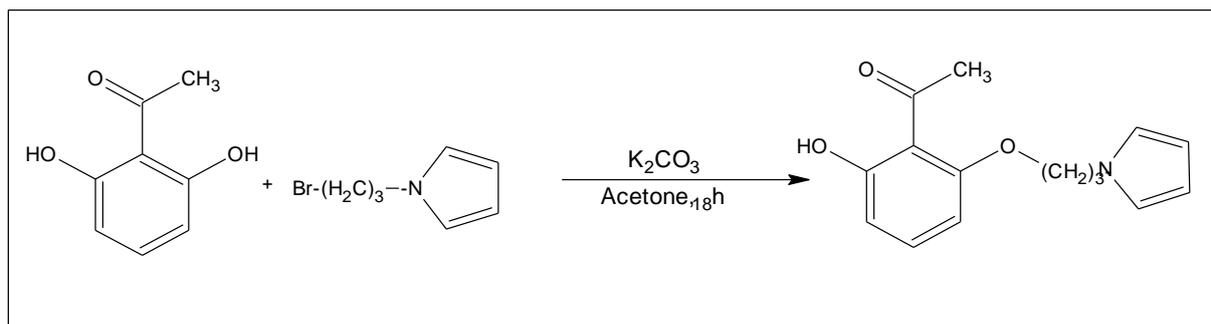


**Figure III.5:** Spectre RMN<sup>1</sup>H de l'extension de région (6- 7 ppm).

**III.2.2. SYNTHÈSE DE PRODUIT PYRROLIQUE 6-(3'-N- PROPOXY PYRROL)-2-HYDROXYACETOPHENONE)**

Dans ce cas, nous avons procédé à l'alkylation du 2-hydroxyacetophénone en utilisant comme agent alkylant le bromopropylpyrrole. Cette réaction a été réalisée dans l'acétone en utilisant le carbonate de potassium comme base. Il est à noter que cette réaction s'est révélée hautement régiosélective, compte tenu de la présence de deux fonctions hydroxyles.

Selon la méthode décrite dans la littérature [4, Ourari et coll.]. Selon le schéma suivant:



**Schéma III.2:** réaction de formation de produit pyrrolique (B).

**III.2.2.1. METHODE DE SYNTHÈSE**

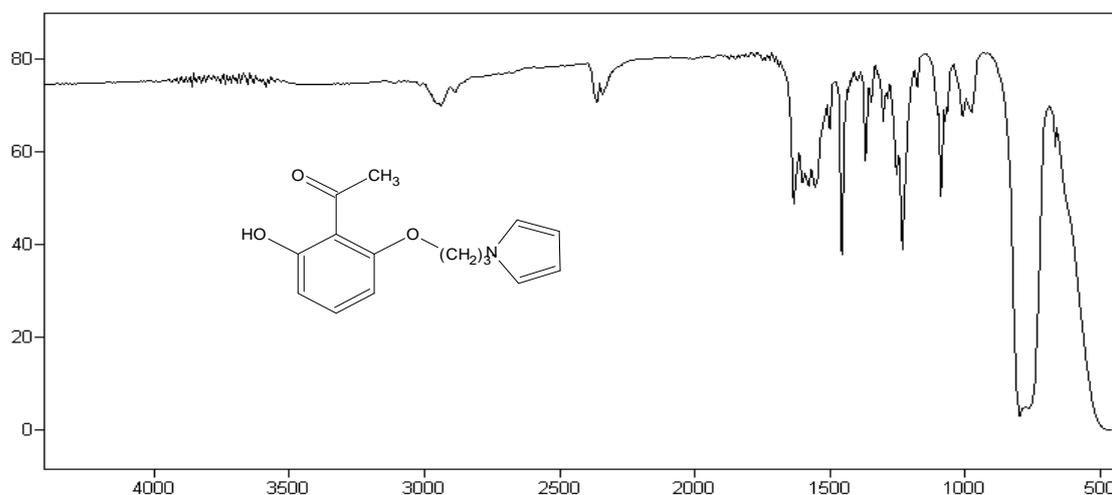
Dans un ballon de 100 ml muni d'un barreau magnétique, on introduit 1mmol (152mg) de 2,6-dihydroxyacétophénone solubilisé dans 2,5 ml d'acétone, 1mmol (181mg) de carbonate de potassium solubilisé dans 5ml d'acétone, après trois heures on ajoute 1mmol (187mg) de Bromopropylpyrrole solubilisé dans 2,5 ml d'acétone. Le mélange réactionnel est maintenu sous azote, soumis à une agitation magnétique et un reflux pendant 48h. Ensuite, On filtre pour se débarrasser du KBr. Le filtrat obtenu est un liquide de couleur jaune. Afin de vérifier sa pureté par CCM, deux taches ont été observés. Le mélange obtenu a été séparé et purifié par chromatographie sur colonne d'un éluant convenable  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Le produit récolté est de couleur jaune (liquide) obtenue avec un rendement de 69%

**III.2.2.2. ANALYSE PAR CHROMATHOGRAPHIE SUR COUCHE MINCE (CCM)**

La pureté du produit greffé (B) a été contrôlée par CCM en utilisant l'éluant précédent, on a obtenu un facteur de rétention  $R_f = 0.64$ . Les taches ont été révélées à l'aide d'une lampe UV.

**III.2.2.3. ANALYSE PAR SPECTROPHOTOMETRIE D'INFRAROUGE (IR)**

D'après le spectre (IR) enregistré dans la figure, la vibration d'élongation symétrique et asymétrique du groupement méthylène  $\nu_s(\text{CH}_2)$ ,  $\nu_{as}(\text{CH}_2)$  apparaissent respectivement vers 2935, 2850  $\text{cm}^{-1}$ , une bande de vibration située à 3015 $\text{cm}^{-1}$  indique les CH aromatiques, L'absorption enregistrée à 1629  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration d'élongation du groupement (C=O). L'absorption enregistrée à 1086  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration du groupement R-O-R. L'absorption enregistrée à 1452 $\text{cm}^{-1}$  et 1366  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration de déformation du groupement méthylène alors que l'absorption située à 1229  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée à l'hydroxyle phénolique.

**Figure III.6:** Spectre IR du (B).

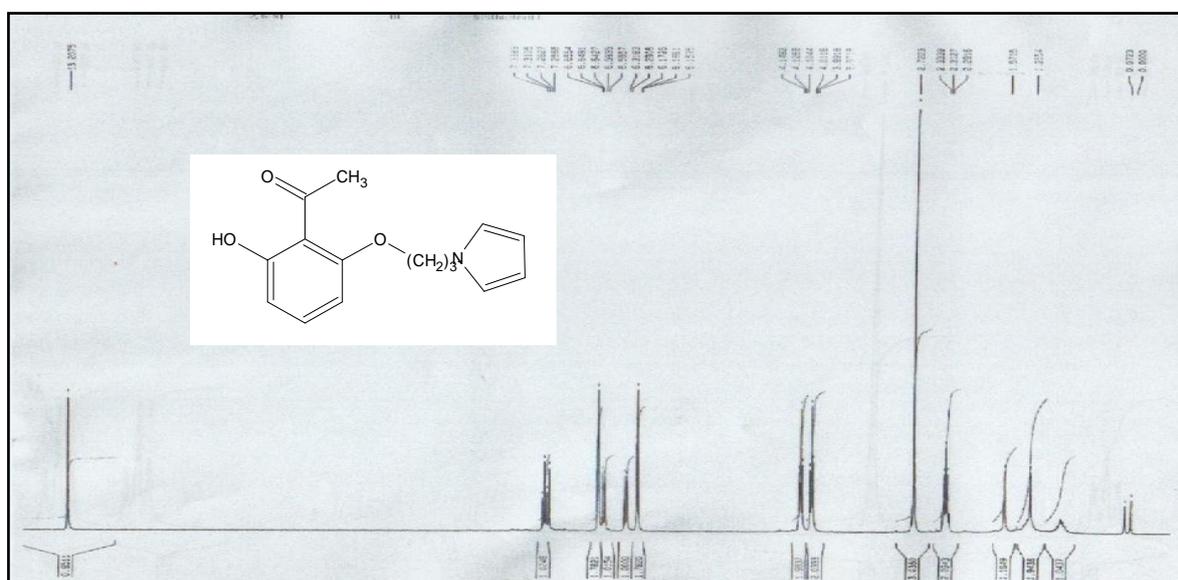
La totalité des bandes de vibrations de ce composé sont rassemblés dans le tableau suivant :

**Tableau.III.2 :** bandes de vibrations caractéristiques du produit (B).

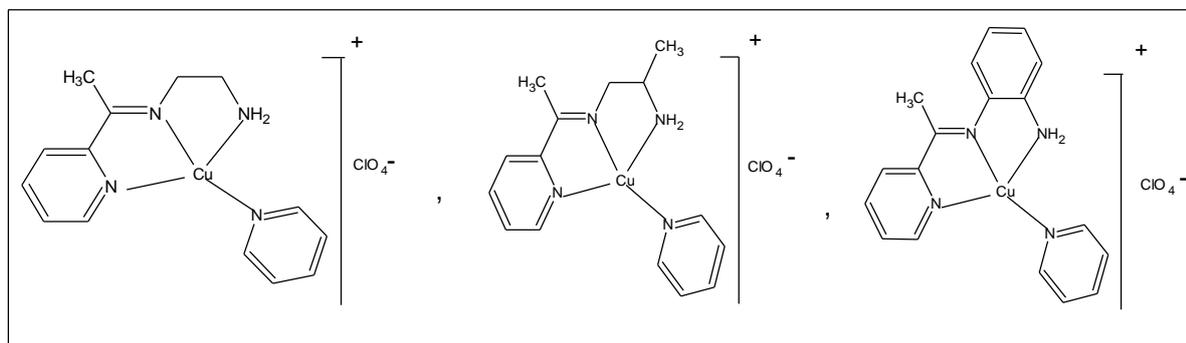
Groupement fonctionnel	Nombre d'onde $\text{cm}^{-1}$	Intensité de l'absorption
$\text{CH}_2(\text{s,as})$	2935	Faible
CH(arom)	3015	Faible
C=O	1629	Moyenne
R-O-R	1086	Moyenne
$\text{CH}_2(\text{s,as})$ déformation	1453, 1366	Forte
C-OH	1229	Fortes

**III.2.2.4. ANALYSE SPECTROSCOPIQUE DE RESONANCE MAGNETIQUE  
NUCLEAIRE**

Le spectre RMN<sup>1</sup>H de (B) dans le CDCl<sub>3</sub> à 300MHz à T= 297K présente des absorptions, triplet à 6.16 ppm de deux protons H<sub>β</sub> de noyau pyrrolique (2H, t = 6.166; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=1.96 Hz), un doublet de doublet à 6.649 ppm est attribué aux deux protons de la position α du pyrrole: H<sub>α(pyr.)</sub> (2H, dd = 6.649, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=1.91 Hz), le triplet à 4.126 ppm de deux protons N-CH<sub>2</sub>- (2H, t = 4.126, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>= 6.72 Hz), un quintuplet à 2.312 ppm de deux protons centraux C-CH<sub>2</sub>-C (2H, qt = 2.312, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=6.33 et 6.37 Hz), un triplet à 3.991ppm de deux protons liés à l'atome d'oxygène -CH<sub>2</sub>-O (2H, t = 3.991, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>= 6.01 Hz), un multiplet à 6.844 ppm des protons aromatiques (3H, m = 6.844), un singulet à 13.207 ppm du proton phénolique (H, s = 13.207) et un singulet à 2.722ppm du protons de CH<sub>3</sub>(3H, s = 2.722) comme la montre la figure suivante :



**Figure III.7 :** Spectre RMN<sup>1</sup>H de produit (B).

**III.3. SYNTHÈSE DES DEMI- UNITES DE COMPLEXES DE CUIVRE ET DE NICKEL****III.3.1. SYNTHÈSE DE DEMI-UNITES DE COMPLEXES DE CUIVRE**

Demi unités de complexes de Cu renfermant dans leurs structures différentes structures diamminées telles que  $[\text{CuL}_i(\text{py})]^+ \text{ClO}_4^-$  /  $i =$  (éthylène diamine, propylène diamine, phénylène diamine).

$L_1 =$  acetylpyridine-éthylendiamine, d'où  $L_1(\text{py})\text{ClO}_4$ .

$L_2 =$  acetylpyridine-propylendiamine, d'où  $L_2(\text{py})\text{ClO}_4$ .

$L_3 =$  acetylpyridine-phénylendiamine, d'où  $L_3(\text{py})\text{ClO}_4$ .

Les demi-unités complexes  $[\text{CuL}_i(\text{py})]^+ \text{ClO}_4^-$  sont obtenues d'après la procédure décrite dans la littérature [5,6].

Elles sont formées en additionnant à des quantités équimolaires d'acétylpyridine et de sel cuivrique un excès d'une base monodentate (pyridine) puis une diamine (éthylènediamine, propylènediamine, phénylènediamine) dissoute dans 10ml de méthanol. Après deux heures de réaction, un précipité apparait

**III.3.1.1.MODE OPERATOIRE**

1mmole d'acétyl pyridine (121.14mg) et 1mmole de perchlorate de Cuivre hexa hydraté (262mg) dissoute dans 10ml de méthanol, on ajout un excès de la pyridine (2mmole, 158mg) après l'agitation, l'ajout de diamine (éthylène diamine, propylène diamine, phénylène diamine : 60, 74.13, 70 mg), après deux heures d'agitation un précipité apparait (mauve, vert, noire) successivement avec de bons rendements (92 %, 90%, 95%).

La pureté de ces composés est contrôlée par CCM.

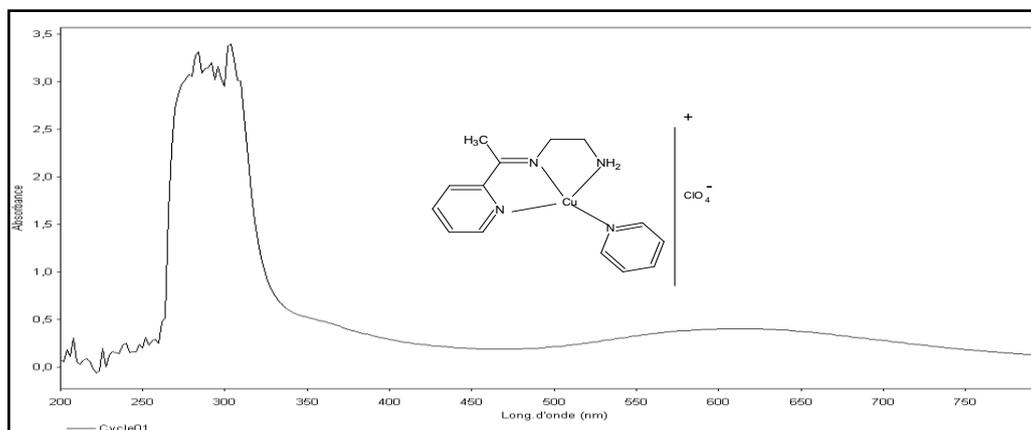
Les produits obtenus ont été identifiés par spectroscopie UV-visible, IR et leurs points de fusion ont été mesurés en utilisant le banc de Kofler.

### III.3.1.2. ANALYSE PAR CHROMATHOGRAPHIE SUR COUCHE MINCE (CCM)

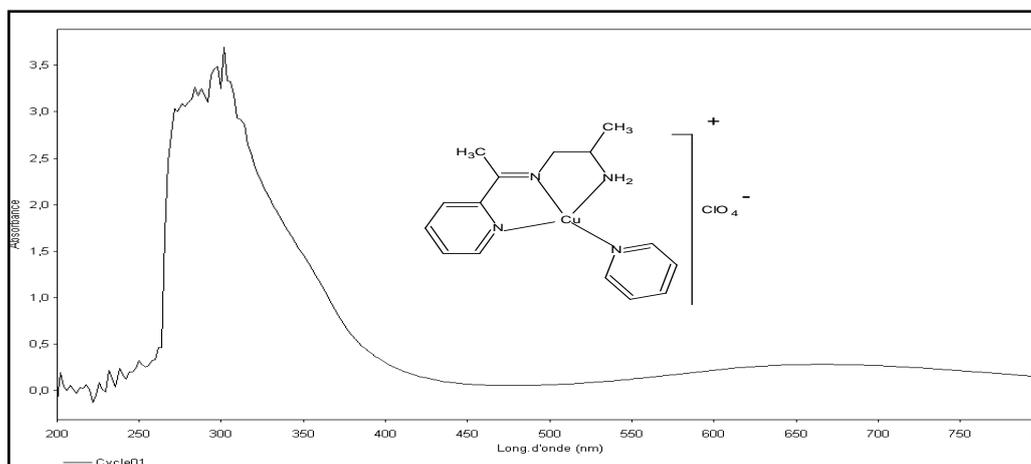
La pureté des demi-unités complexes  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}_i$  a été contrôlée par CCM en utilisant le dichlorométhane/éthanol de rapport (5/5) comme éluant, on a dans ce cas obtenu des facteurs de rétention,  $R_f = 0.52, 0.50, 0.56$  des trois demi unités successivement  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}_1, \text{Cu}^{\text{II}}\text{L}_2, \text{Cu}^{\text{II}}\text{L}_3$ .

### III.3.1.3. ANALYSE PAR SPECTROPHOTOMETRIE D'ULTRA VIOLET-VISIBLE

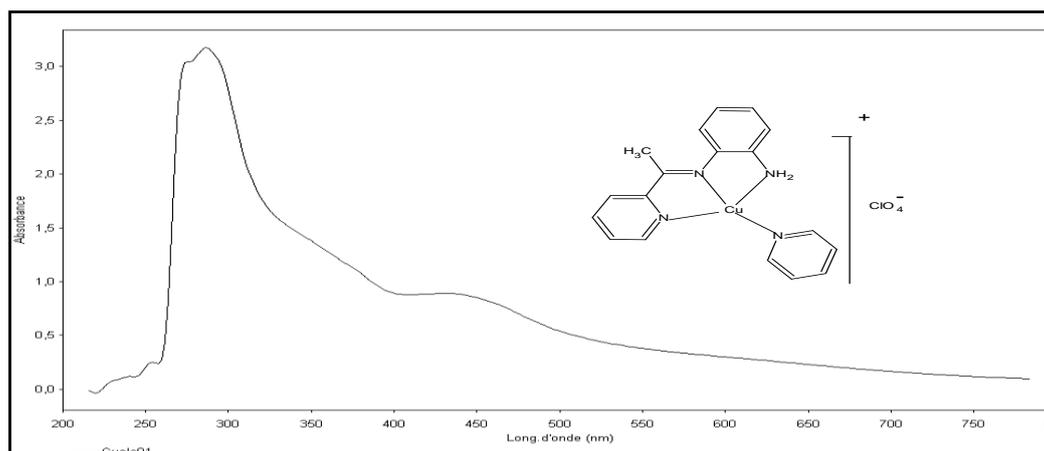
Les spectres UV-vis de  $[\text{Cu}(\text{L}_i)(\text{py})]^+\text{ClO}_4^-$  sont enregistrés dans le domaine 200-800nm dans le DMF. Les spectres obtenus sont donné ci-dessous :



**Figure III.8 :** Spectre UV-vis de demi-unité complexe  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}_1$



**Figure III.9:** Spectre UV-vis de demi-unité complexe  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}_2$ .



**Figure III.10:** Spectre UV-vis de demi-unité complexe  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}_3$

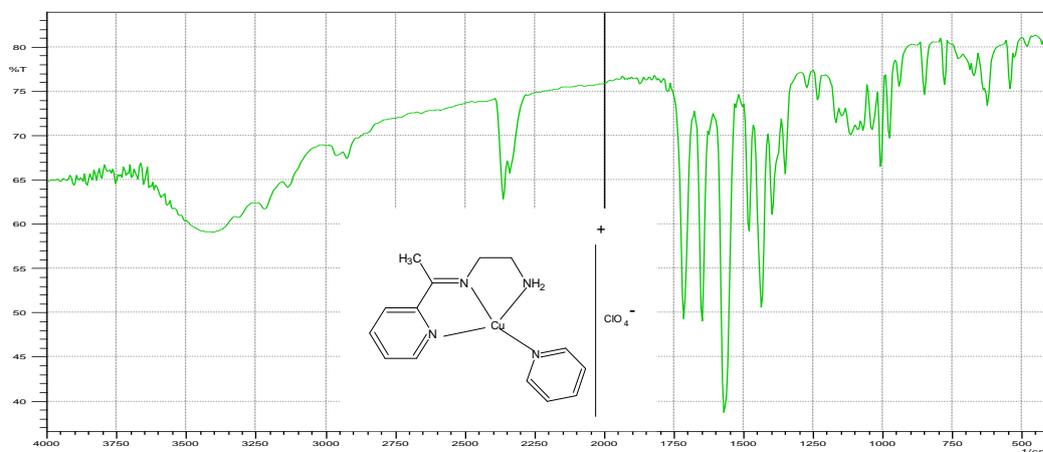
La totalité des bandes d'absorption de ces composés sont rassemblés dans le tableau suivant :

**Tableau III.3 :**

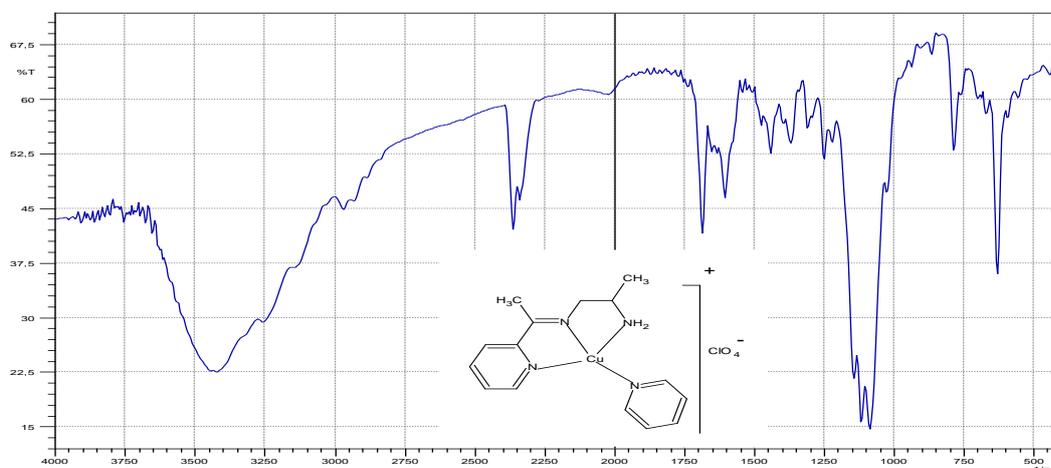
Demi-unités complexes de Cu	Bandes d'absorption en nm/ $\epsilon$ en $\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$					
	$\lambda_{(n-\pi^*)}$	$\epsilon$	$\lambda_{(n-\pi^*)}$	$\epsilon$	$\lambda_{(d-d)}$	$\epsilon$
$\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}_1$	300	$6 \cdot 10^4$	360	$1 \cdot 10^4$	625	$8 \cdot 10^5$
$\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}_2$	310	$7 \cdot 10^4$	365	$2 \cdot 10^4$	660	$5 \cdot 10^5$
$\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}_3$	280	$64 \cdot 10^5$	355	$2 \cdot 10^4$	445	$17 \cdot 10^5$

**III.3.1.4. ANALYSE PAR SPECTROPHOTOMETRIE D'INFRA-ROUGE (IR)**

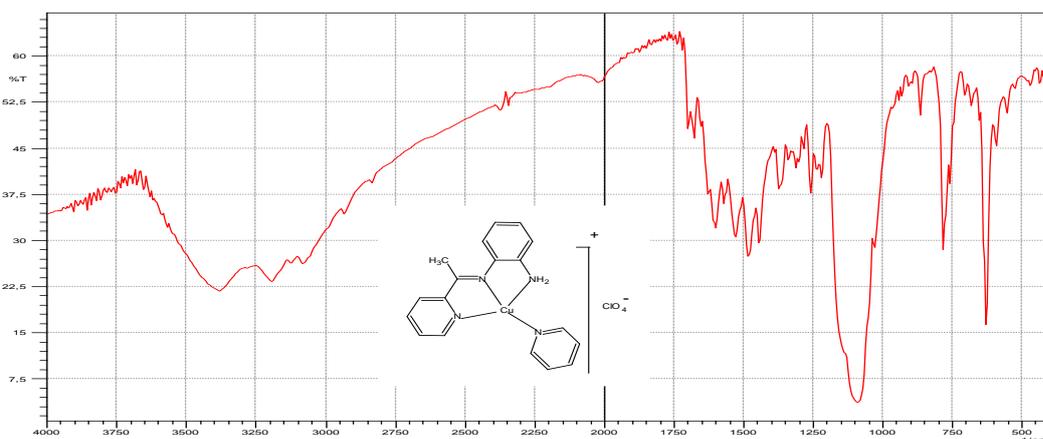
D'après les spectres (IR) des demi-unités complexes enregistrées, les bandes de vibrations illustrées dans les figures suivantes :



**Figure.III.11:** Spectre IR de demi-unité complexe Cu<sup>II</sup>L<sub>1</sub>



**Figure.III.12:** Spectre IR de demi-unité complexe Cu<sup>II</sup>L<sub>2</sub>



**Figure.III.13 :** Spectre IR de demi-unité complexe Cu<sup>II</sup>L<sub>3</sub>

On peut ressembler les principales bandes d'absorption dans le tableau ci-dessous.

**Tableau.III.4 :** bandes d'absorption d'IR caractéristiques les demi-unités complexes de cuivre

Fonctions	Bande d'absorption de Demi-unités de complexes (cm <sup>-1</sup> )			Intensité
	Cu <sup>II</sup> L <sub>1</sub>	Cu <sup>II</sup> L <sub>2</sub>	Cu <sup>II</sup> L <sub>3</sub>	
v <sub>NH2</sub>	3250	3350	3406	Large
v <sub>CH</sub> (aliphatique)	2930	2945	2954	Faible
v <sub>CH</sub> (aromatique) élongation	3180	3160	3120	Faible
CH(aromatique) déformation	1475	1455	1425	Moyenne
v <sub>C=N</sub>	1675	1655	1620	Moyenne
v <sub>C=C</sub>	1557	1525	1495	Forte
v <sub>C-N</sub>	1390	1385	1380	Faible
v <sub>ClO4</sub>	1050	1025	1000	Faible
v <sub>N-Cu</sub>	780	668	536	Faible

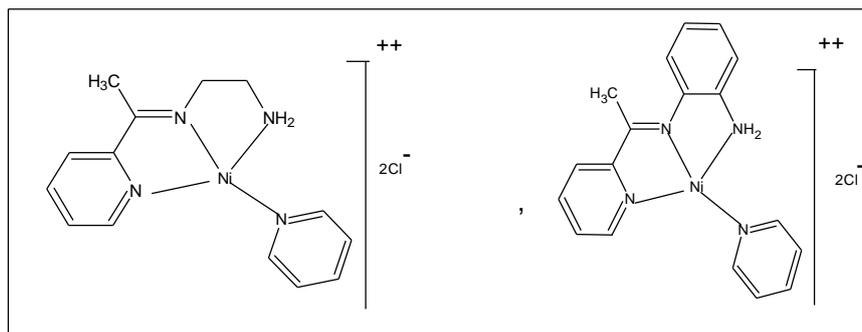
### III.3.1.5.POINTS DE FUSION

Les points de fusion des demi-unités de complexes de cuivre rassemblés dans le tableau suivant :

**Tableau.III.5 :**

Demi-unités complexes	Cu <sup>II</sup> L <sub>1</sub>	Cu <sup>II</sup> L <sub>2</sub>	Cu <sup>II</sup> L <sub>3</sub>
Points de fusion °c	208	210	>260 Explosif à 290

**Les sels et les complexes de perchlorates sont potentiellement explosifs et sont manipulés en quantité n'excédant pas 400 mg et avec la plus grande précaution.**

**III.3.2.SYNTHESE DES DEMI-UNITES DE COMPLEXES DE NICKEL**

Ces demi-unités de complexes de nickel ont été préparées de même manière à celle utilisée pour les demi-unités complexes de cuivre.

$L_1$  = acetylpyridine-éthylènediamine, d'où  $L_1(py)]^{++}$ ,  $2Cl^-$ .

$L_3$  = acetylpyridine-phénylènediamine, d'où  $L_3(py)]^{++}$ ,  $2Cl^-$ .

**III.3.2.1.MODE OPERATOIRE**

En mélangeant 1mmole d'acétylpyridine (121.14mg) et 1mmole de  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  (235mg) sont dissoutes dans 10ml de méthanol. Puis, 2mmole de pyridine (158mg) et 1mmole de diamine (éthylènediamine) (60mg). Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation magnétique et à température ambiante pendant deux heures. Ensuite, le mélange est abandonné pendant deux semaines nécessaires pour la formation de produit marron visqueux. Ce dernier est lavé par l'éthanol et recristallisé dans l'éthanol/éther.

Ainsi, le rendement obtenu est de 40%.

Cette procédure expérimentale est reprise dans les mêmes conditions opératoires pour la synthèse du composé équivalent où l'éthylènediamine est remplacé par la phénylènediamine correspondant à l'ajout de 1 mmole (108mg) et le rendement auquel nous sommes parvenus est de 48%.

**III.3.2.2. ANALYSE PAR CHROMATHOGRAPHIE SUR COUCHE MINCE (CCM)**

La pureté est contrôlée par CCM en utilisant le même éluant précédent, on a obtenu des facteurs de rétention,  $R_f = 30\%$ ,  $35\%$  pour les demi-unités complexe  $Ni^{II}L_1$ ,  $Ni^{II}L_3$  successivement.

## III.3.2.3. ANALYSE PAR SPECTROPHOTOMETRIE D'ULTRA VIOLET-VISIBLE

Les spectres UV-vis de  $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}_1$  sont enregistrés dans le domaine 200-800nm dans l'eau comme les montre les figures suivantes :

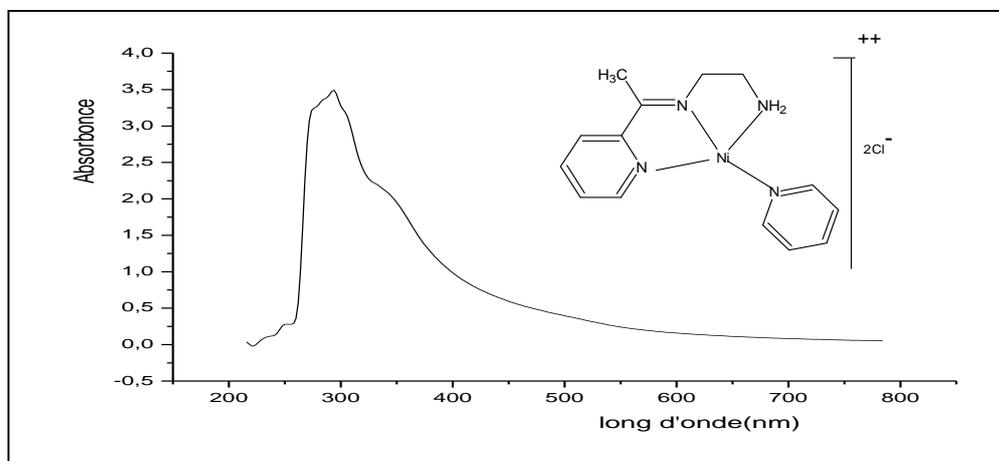


Figure III.13: Spectre UV-vis de demi-unité complexe  $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}_1$ .

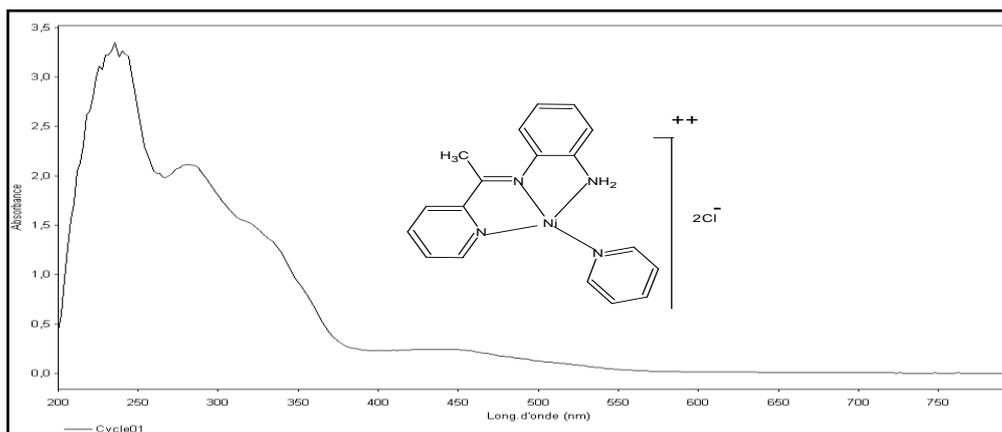


Figure III.14: Spectre UV-vis de demi-unité complexe  $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}_3$ .

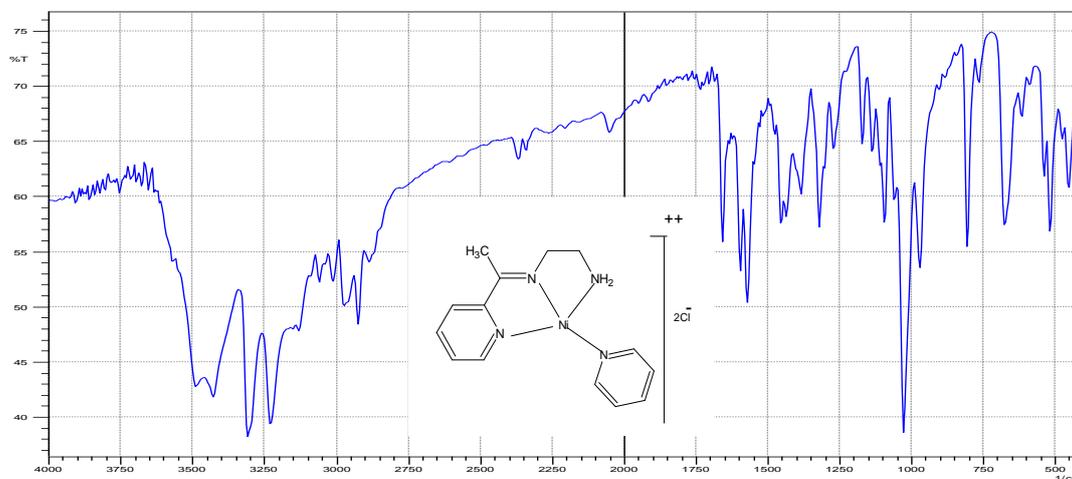
Les bandes d'absorption des composés ressemblés dans le tableau suivant :

**Tableau III.6:** bandes d'absorption d'UV-Vis caractéristiques des demi-unités de complexes de nickel.

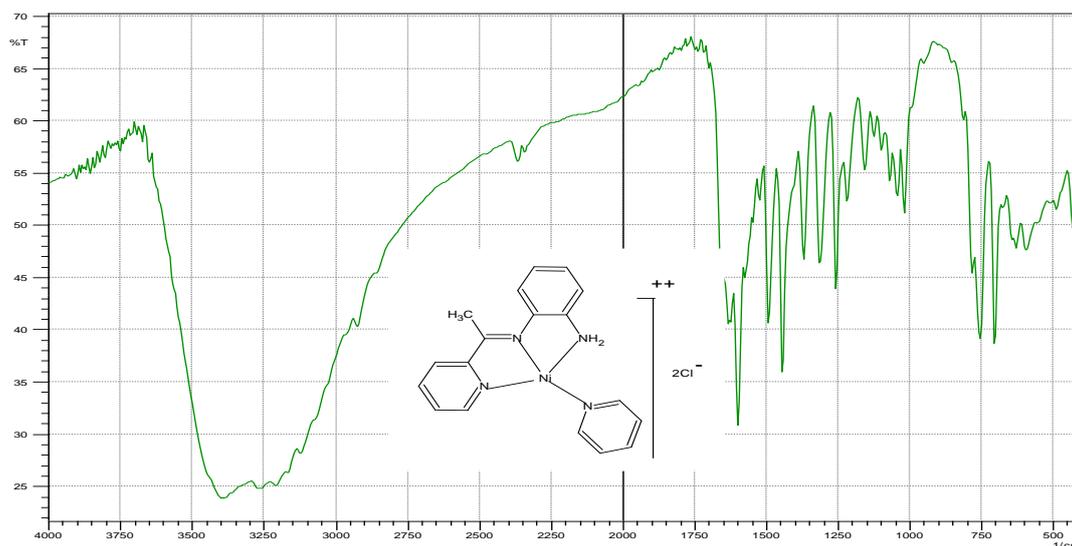
Demi-unités complexes de nickel	Bandes d'absorption en nm/ $\epsilon$ en $\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$							
	$\lambda_{\pi-\pi^*}$	$\epsilon$	$\lambda_{n-\pi^*}$	$\epsilon$	$\lambda_{n-\pi^*}$	$\epsilon$	$\lambda_{d-d}$	$\epsilon$
$\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}_1$	250	$34 \cdot 10^4$	291	$25.5 \cdot 10^4$	340	$1 \cdot 10^3$	435	$5 \cdot 10^4$
$\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}_3$	245	$65 \cdot 10^5$	285	$4 \cdot 10^4$	350	$3 \cdot 10^4$	450	$5 \cdot 10^5$

**III.3.2.4. ANALYSE PAR SPECTROPHOTOMETRIE D'INFRA-ROUGE (IR)**

Les spectres (IR) enregistrés dans les bandes de vibrations illustrés dans les figures suivantes:



**Figure III.15:** Spectre IR de demi-unité complexe Ni<sup>II</sup>L<sub>1</sub>.



**Figure III.16:** Spectre IR de demi-unité complexe Ni<sup>II</sup>L<sub>3</sub>.

On peut ressembler les principales bandes d'absorption dans le tableau suivant.

**Tableau.III.7 :** bandes d'absorption d'IR caractéristiques les demi-unités complexes de nickel.

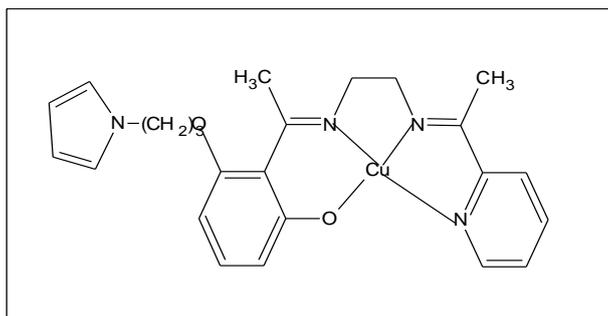
Fonctions	Bande d'absorption de Demi-unités de complexes (cm <sup>-1</sup> )		Intensité
	Ni <sup>II</sup> L <sub>1</sub>	Ni <sup>II</sup> L <sub>3</sub>	
$\nu_{\text{NH}_2}$	3265	3255	Large
$\nu_{\text{CH}}$ (aliphatique)	2950	2880	Faible
$\nu_{\text{CH}}$ (aromatique) élongation	3120	3055	Faible
$\nu_{\text{CH}}$ (aromatique) déformation	1455	1415	Moyenne
$\nu_{\text{C=N}}$	1575	1600	Moyenne
$\nu_{\text{C=C}}$	1470	1485	Forte
$\nu_{\text{C-N}}$	1380	1390	Faible
$\nu_{\text{Cl-Cl}}$	995	1005	Faible
$\nu_{\text{N-Ni}}$	760	735	Faible

### III.3.2.5.POINTS DE FUSION

Les points de fusion des composés rassemblés dans le tableau suivant :

**Tableau III.8 :**

Demi-unités complexes	Ni <sup>II</sup> L <sub>1</sub>	Ni <sup>II</sup> L <sub>3</sub>
Points de fusion °c	>260	175

**III.3.3. SYNTHÈSE DE COMPLEXE BASE DE SCHIFF NON SYMÉTRIQUE DE CUIVRE**

A partir de deux produits synthétisés précédemment (demi-unité complexe de cuivre non symétrique base de Schiff et le 6-(3'-N-propoxy)pyrrol)-2-hydroxyacétophénone) (B) peut être synthétisé un complexe base de Schiff non symétrique de Cu selon la méthode de gabarit.

**III.3.3.1. METHODE DE SYNTHÈSE**

2 mmole de  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}_1(\text{py})]\text{ClO}_4$  (nous avons utilisé le  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}_1$ ) (0.746g) dissous dans 30ml de méthanol.

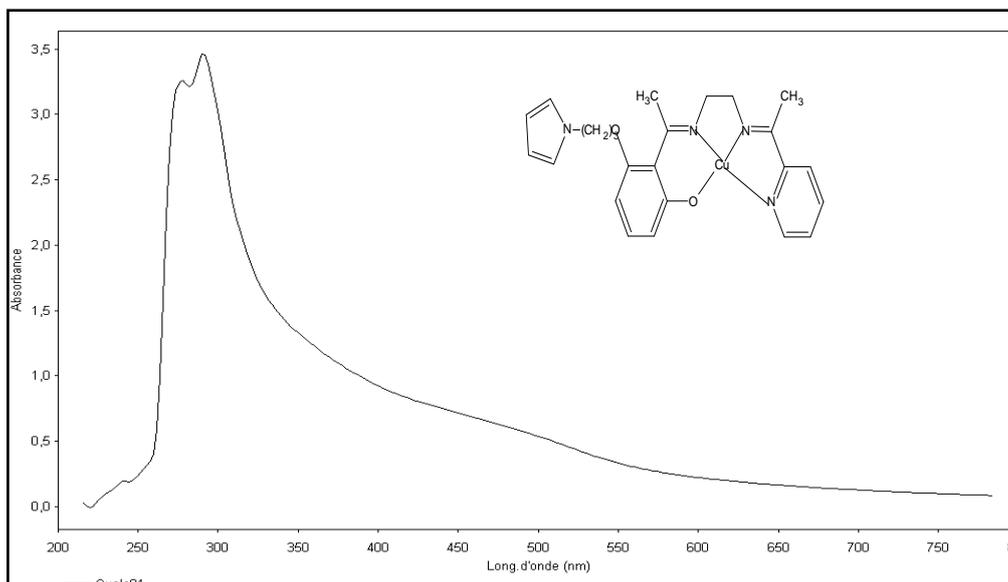
A la solution sont ajoutés 3 mmole de 6-(3'-N-propoxy)pyrrol)-2-hydroxyacétophénone) (0.777g) et 3 mmole de NaOH (0.12g) le mélange obtenu est maintenu sous agitation trois heures à température ambiante. Ensuite, un précipité marron est observé et récupéré par filtration.

**III.3.3.2. ANALYSE PAR CHROMATOGRAPHIE SUR COUCHE MINCE (CCM)**

La pureté a été contrôlée par CCM en utilisant le dichlorométhane/éthanol (9/3, v/v) comme éluant, on a dans ce cas obtenu un facteur de rétention  $R_f = 0.58$ .

**III.3.3.3. ANALYSE PAR SPECTROPHOTOMETRIE D'ULTRA VIOLET-VISIBLE**

Le spectre UV-vis de complexe est enregistré dans le domaine 200-800nm dans le DMF présent trois bandes d'absorption à 295 nm attribué à la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$ , une bande à 360 nm qui attribué à la transition  $n \rightarrow \pi^*$  du groupe azométhine (C=N) [7] et une autre bande à 480 nm attribué à la transition d-d de l'espèce de Cu(II), qui caractérise le complexe de Cu comme la montre la figure suivante :



**Figure III.17** : Spectre UV-vis de complexe de Cu non symétrique.

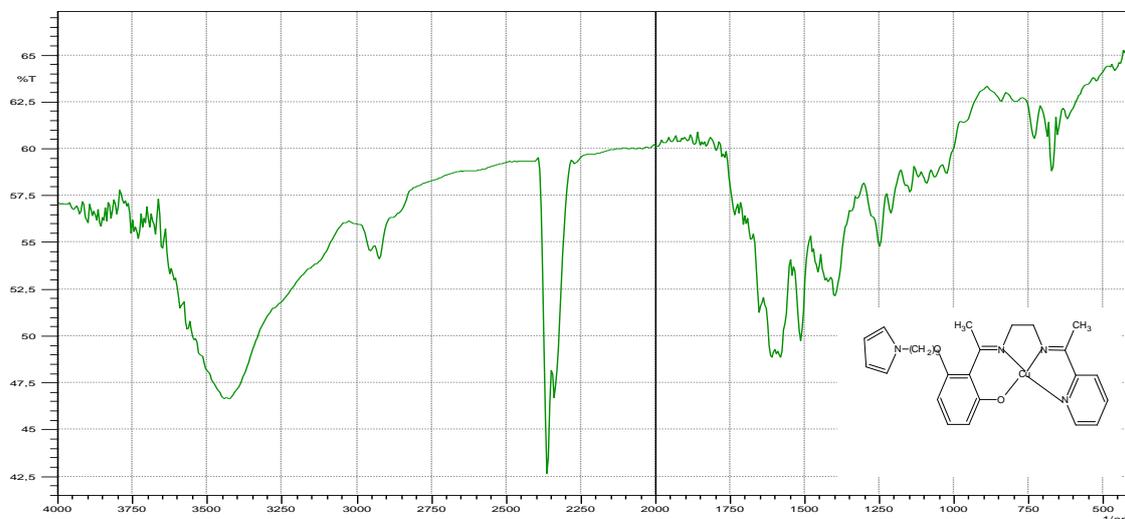
$$\lambda = 295 \text{ nm}, \epsilon = 8.4 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$\lambda = 360 \text{ nm}, \epsilon = 6.25 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$\lambda = 480 \text{ nm}, \epsilon = 1 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$$

### III.3.3.4. ANALYSE PAR SPECTROPHOTOMETRIE D'INFRA-ROUGE (IR)

Le spectre (IR) enregistré présent les bandes de vibrations illustrées dans la figure suivante :



**Figure III.18:** Spectre IR de complexe de Cu.

Le spectre montre une bande d'absorption d'intensité moyenne à  $1505\text{ cm}^{-1}$  attribuée à la vibration du groupe azométhine  $\nu(\text{C}=\text{N})$ , deux bandes d'absorption à  $2990$  et  $2985\text{ cm}^{-1}$  de  $\text{C-H}_{(\text{s,as})}$  aliphatique.

### III.3.3.5. POINT DE FUSION

Le point de fusion de complexe de cuivre (D) est supérieur à  $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

### **III.4. ETUDE ELECTROCHIMIQUE DES COMPLEXES BASES DE SCHIFF NON SYMETRIQUES DE CUIVRE ET DE NICKEL**

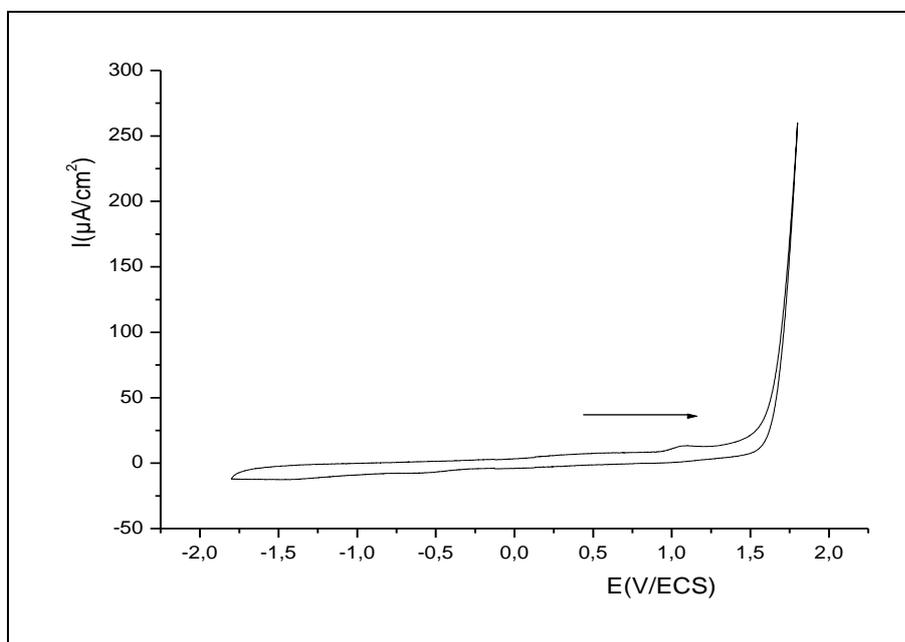
L'étude électrochimique de ces composés, complexes de métaux de transition a été très fructueuse dans la mesure où elle nous a permis de préparer des électrodes modifiées en particulier dans le cas des complexes de nickel qui croissence de conductivité du film déposé [l'augmentation continue de  $i_{p_a}$  et de  $i_{p_c}$  du système rédox Ni(III)/Ni(II)]. Ceci nous laisse penser que ces films sont conducteurs puisque le transfert des électrodes obtenues dans une solution électrolytique ne contenant pas ce composé après son lavage abondant par le solvant dans lequel elle a été formée, on obtient électrode modifiée qui est caractérisée par le système rédox Ni(III)/Ni(II).

#### **III.4.1. ETUDE ELECTROCHIMIQUE DES COMPLEXES BASES DE SCHIFF NON SYMETRIQUES DE CUIVRE**

Le comportement électrochimique des complexes de Cu(II) base de Schiff a été étudié par voltamétrie cyclique dans une solution de DMF, 0.1M de perchlorate de tétrabutyle ammonium(TBAP) et  $10^{-3}$ M de complexe de Cu.

L'enregistrement voltamétrique utilisé trois électrodes : électrode de carbone vitreux de diamètre 3mm comme électrode de travail, électrode de référence de calomel saturé et une contre électrode de platine.

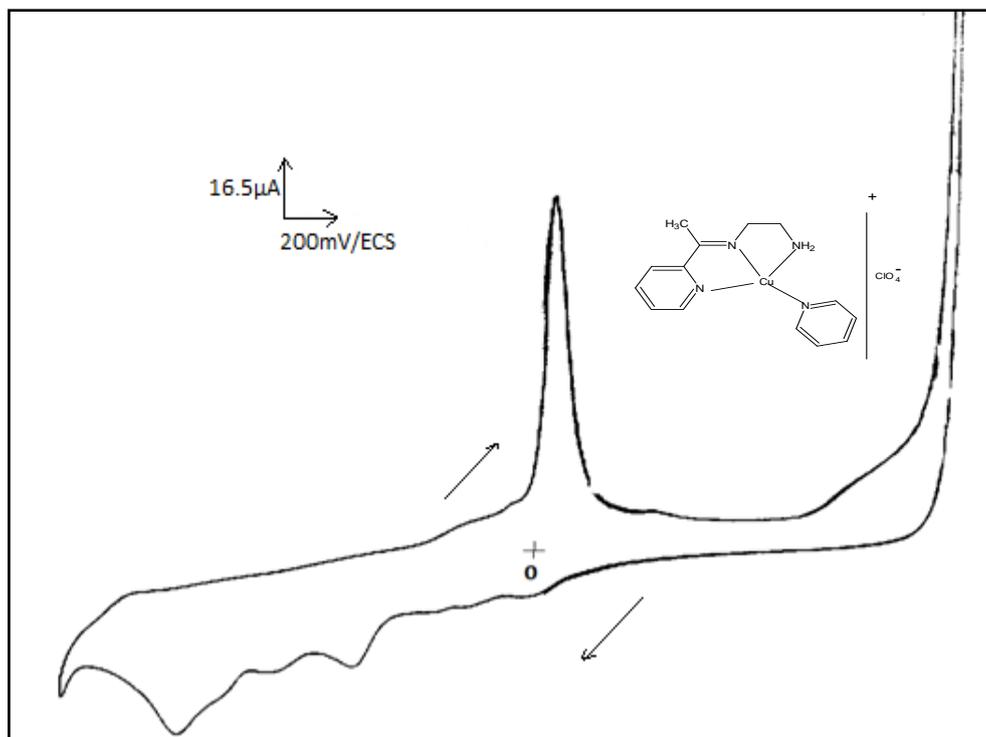
Dans un premier temps, nous avons tracé la courbe voltamperometrique de solution de DMF ,10<sup>-1</sup> de TBAP exempte de produit pour déterminer le domaine d'électro activité selon la figure(III.19) ci-dessous.



**Figure III.19 :** Voltamogramme définissant le domaine d'électroactivité du milieu d'étude dans une solution de DMF, 0.1M de TBAP à vitesse de balayage 100 mV/s sur électrode de carbone vitreux (diam=3mm).

### III.4.1.1. ETUDE ELECTROCHIMIQUE DE DEMI-UNITE COMPLEXE $\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}_1$

L'étude des propriétés électrochimiques du complexe  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}_1$  en milieu DMF a été effectuée sur la plage de potentiel allant de -2000 à +2000 mV/ (ECS). Les propriétés rédox de la demi-unité complexe étudiée sur toute l'étendue du domaine d'électro activité qui est préalablement bien déterminée.

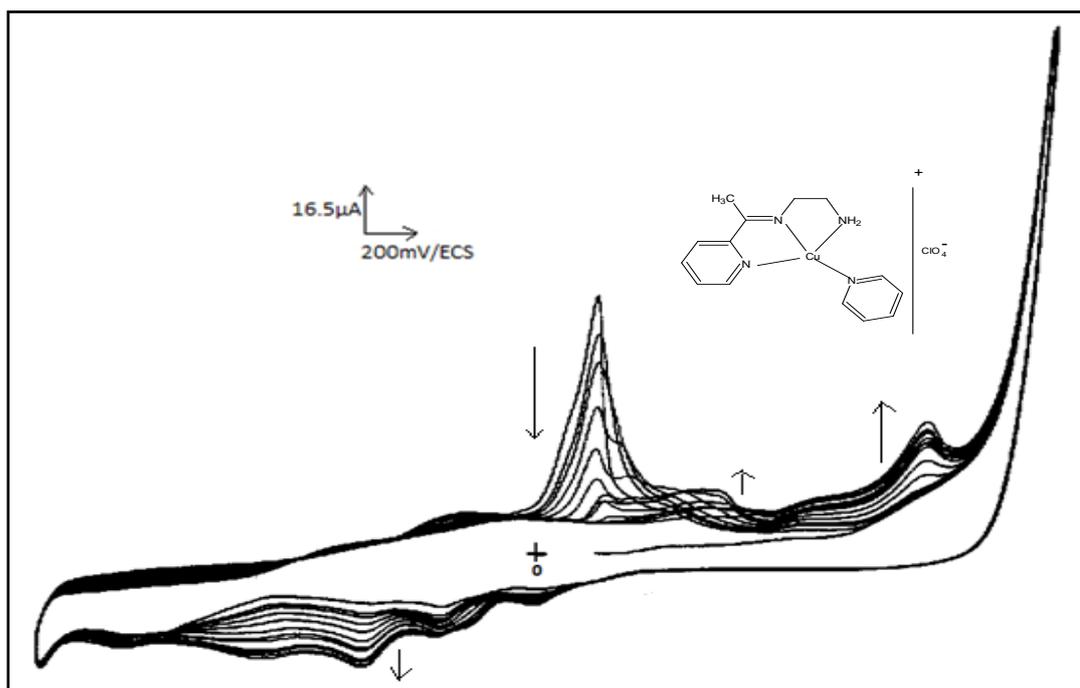


**Figure III.20:** voltammogramme générale de demi unité complexe  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}_1$  sur électrode de carbone vitreux dans une solution de DMF et  $10^{-1}$  M de perchlorate de tétra butyle ammonium (TBAP),  $10^{-3}$  M de complexe entre +2000,-2000 mV /ECS à vitesse de balayage 100 mV/S.

Le voltammogramme obtenu montre l'apparition de quatre pics anodiques à -70.10, +192, +632, +1474.50 mV/ECS et cinq pics cathodiques à 0, -344.70, -651, -1015, -1650 mV/ECS

Le pic anodique à +192 mV/ECS correspond à l'oxydation de cuivre métallique et le pic situé à +632 attribué à l'oxydation de Cu(II) au Cu(III). [8]

Nous avons étudié le comportement électrochimique de composé par voltampérométrie cyclique par balayage répétitif entre une vague de potentiel de -1800 à +1800 mV/ECS.



**Figure III.21 :** voltamperogramme cyclique de demi-unité complexe de  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}_1$  par des balayages répétitifs dans le  $\text{DMF} 10^{-1}\text{M}$  en TBAP et  $10^{-3}\text{M}$  de complexe entre une gamme de potentiel de  $+1800,-1800 \text{ mV/ECS}$  à  $v = 100 \text{ mV/s}$ , sur une électrode de carbone vitreux.

Le voltamperogramme cyclique tracé entre  $+1800,-1800 \text{ mV/ECS}$  montre la présence de deux pics d'oxydation situé à  $+249$  et  $+632\text{mV/ECS}$ , lors de la dissolution des espèces de  $\text{Cu}$  à partir de balayage répétitif à vitesse  $100\text{mV/s}$ . La dissolution du cuivre n'est pas totale lors du premier balayage puisque le deuxième cycle présente le pic mais moins intense. Au retour, on observe cinq vagues de réduction situées à des potentiels  $E_{\text{pc}} = +0, -344.70, -651, -1014.90, -1650\text{mV/ECS}$ .

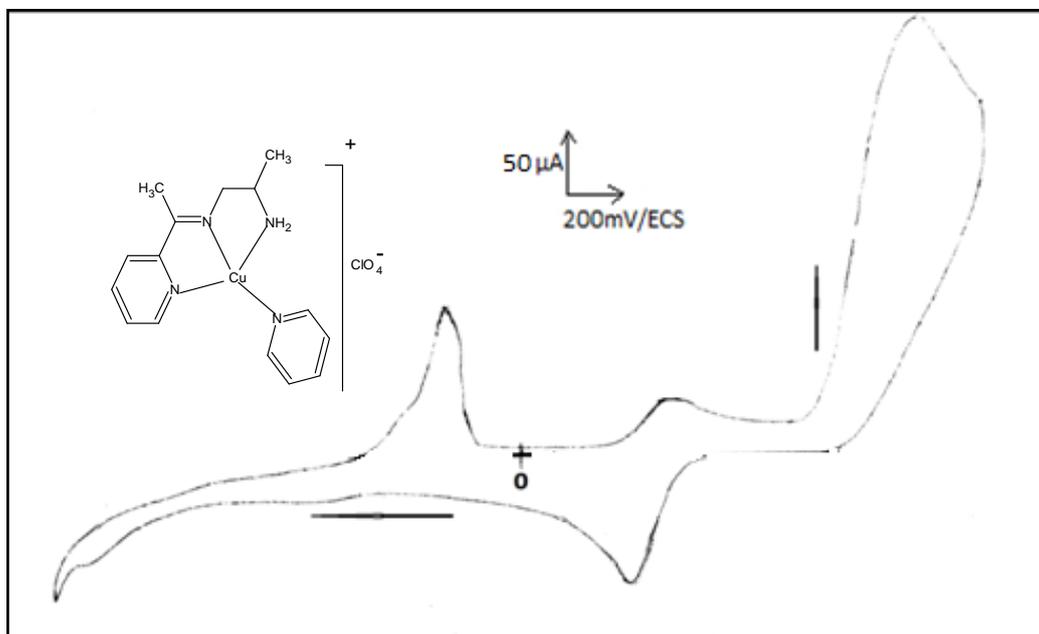
Les deux pics cathodiques situés à  $0.000$  et  $-344.70\text{mV/ECS}$  peuvent être attribués à la réduction successive de couple  $\text{Cu(II)/Cu(I)}$ .

Les trois pics cathodiques situés à  $-651, -1014.90, -1650\text{mV/ECS}$  sont attribués à la réduction du ligand supportant le métal donnant naissance au complexe.

Le pic à  $-70.10\text{mV/ECS}$  est produit à partir de la réoxydation des espèces réduites obtenues à  $-344.70\text{mV/ECS}$ .

### III.4.1.2. ETUDE ELECTROCHIMIQUE DE DEMI UNITE $\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}_2$

La courbe de voltampérométrie cyclique de demi unité complexe  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}_2$   $10^{-3}$  M,  $10^{-1}$  M en TBAP dans le DMF entre une gamme de potentiel de +1800 à -1800 mV/ECS et avec une vitesse de balayage de 100 mV/s est représentée dans la figure 22.



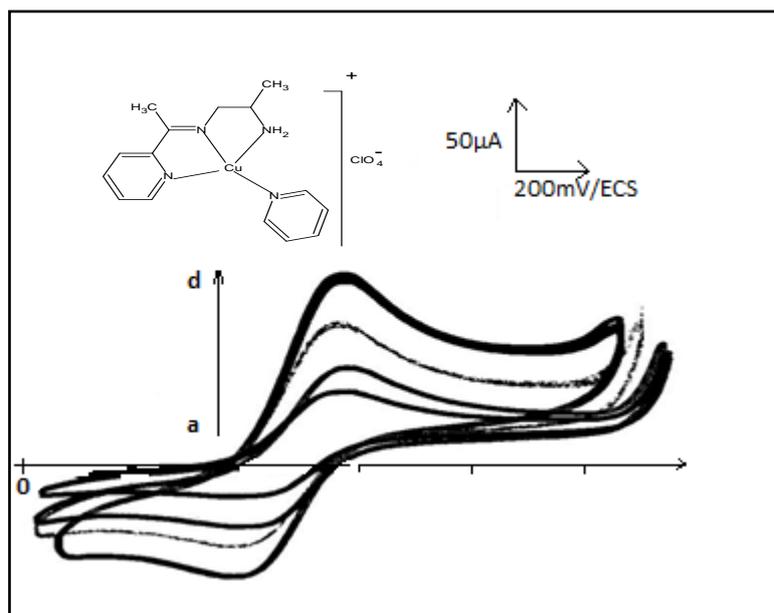
**Figure III.22:** Voltamogramme générale de demi unité complexe  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}_2$  Sur électrode de carbone vitreux dans le DMF et  $10^{-1}$  M de perchlorate de tétra butyle ammonium (TBAP),  $10^{-3}$  M de demi unité complexe à vitesse de balayage 100 mV/s.

Le comportement électrochimique du demi unité complexe  $\text{Cu}[\text{L}_{\text{propylenediamine(py)}}\text{ClO}_4]$  a été étudié sur une électrode de carbone vitreux en milieu DMF  $10^{-1}$  M de perchlorate de tétra butyle ammonium (TBAP),  $10^{-3}$  M de demi unité complexe.

Le voltampérogramme présenté dans la figure 22 montre l'apparition de deux pics anodiques situés à +490.90 mV/ECS et +1327.28 mV/ECS. Le premier pic est réversible correspondant à l'oxydation du Cu(II) au Cu(III) de pic cathodique au voisinage de +381.82 mV/ECS. Le deuxième correspondant à l'oxydation des espèces de pyridine. Un autre pic cathodique vers -1454.55 mV/ECS, et le pic de réoxydation de l'espèce réduite situé au -245.45 mV/ECS.

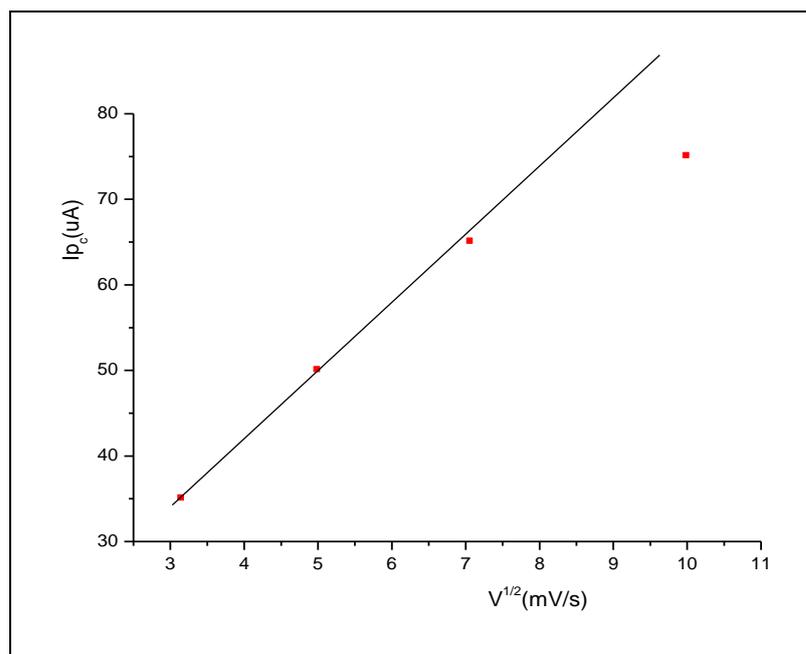
L'étude de l'effet de la vitesse de balayage sur le couple rédox Cu(II)/Cu(III) a été investigué à différentes vitesses de balayage : (a) 10, (b) 25, (c) 50 et (d) 100 mV/s dans une solution de DMF  $10^{-1}$  M de TBAP et de  $10^{-3}$  M de demi unité complexe  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}_2$  sur une électrode de carbone vitreux.

L'étude par voltampérométrie cyclique a été réalisée dans une gamme de potentiels allant de 0 à +1200 mV/ECS.

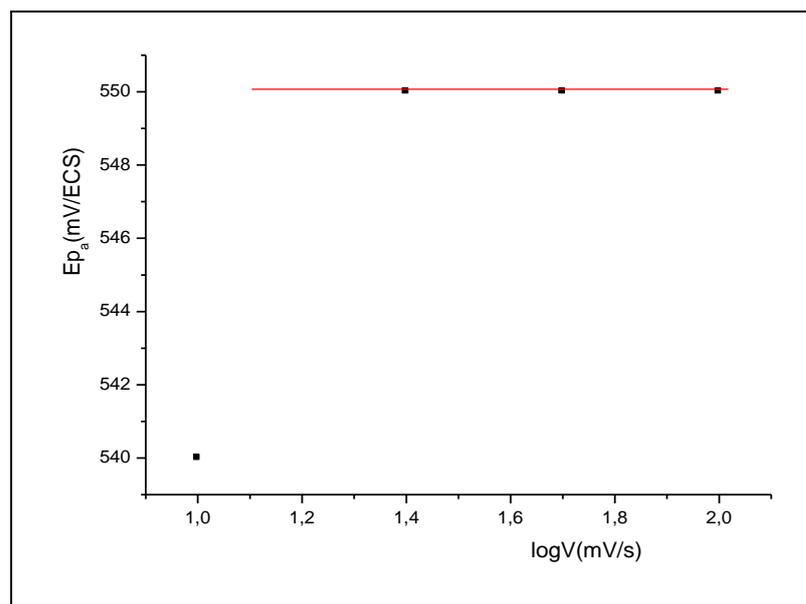


**Figure III.23:** Courbes d'oxydo réduction du demi unité complexe  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}_2$  sur électrode de carbone vitreux dans une solution de DMF  $10^{-1}$ , (b) 25, (c) 50, (d) 100 mV/s.

Pour déterminer la cinétique du processus réactionnel qui s'effectue à l'interface électrode de carbone vitreux et la solution de DMF (TBAP  $10^{-1}$  M et  $10^{-3}$  M en complexe), nous avons tracé la courbe de l'intensité de courant cathodique  $i_{p_c}$  en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage en vue de connaître la nature de l'étape limitante. On remarque que la courbe de la figure III.24 est une droite qui passe par l'origine, ce qui signifie que le régime de la réaction est purement diffusionnel et sans complication cinétique.



**Figure III.24:** Courbe représentant la variation de l'intensité de courant cathodique ( $I_{p_c}$ ) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage ( $v^{1/2}$ ).



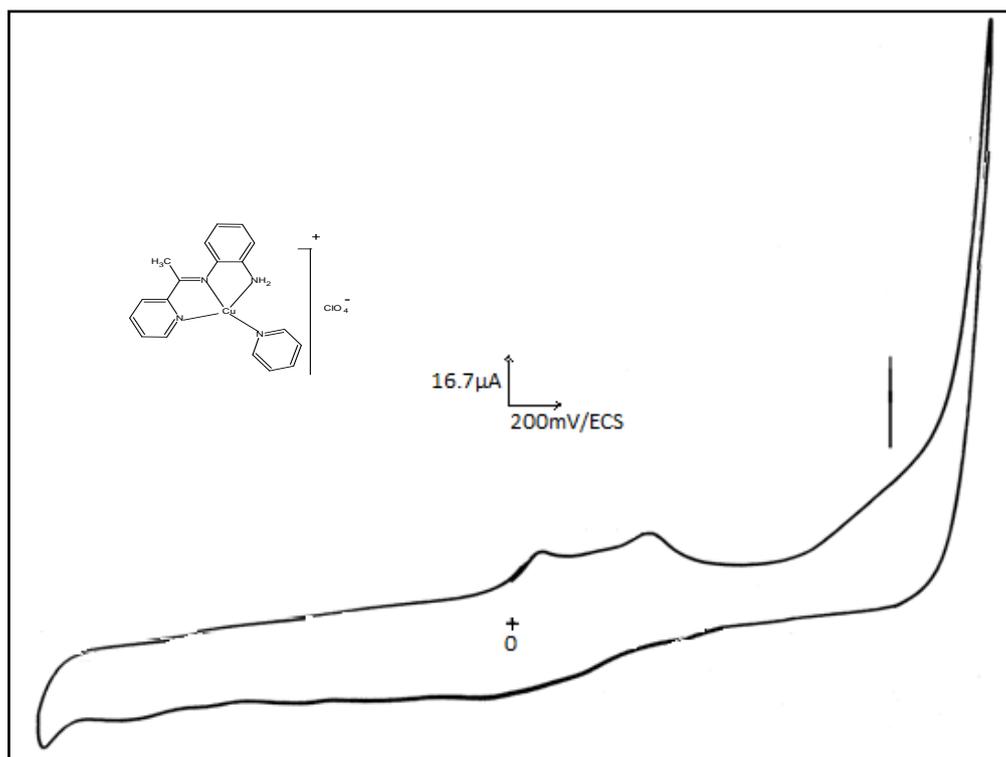
**Figure III. 25 :** courbe représentant la variation de potentiel des pics anodiques ( $E_{p_a}$ ) en fonction de logarithme de la vitesse de balayage ( $\log V$ ).

La courbe est une droite de pente nulle indiquant que la réaction à l'électrode est rapide [9].

### III.4.1.3. ETUDE ELECTROCHIMIQUE DE DEMI UNITE $\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}_3$

L'étude de comportement électrochimique du demi unité complexe  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}_3$  a été étudié sur une électrode de carbone vitreux en milieu DMF  $10^{-1}$  M perchlorate de tétra butyle ammonium(TBAP),  $10^{-3}$  M de demi unité complexe.

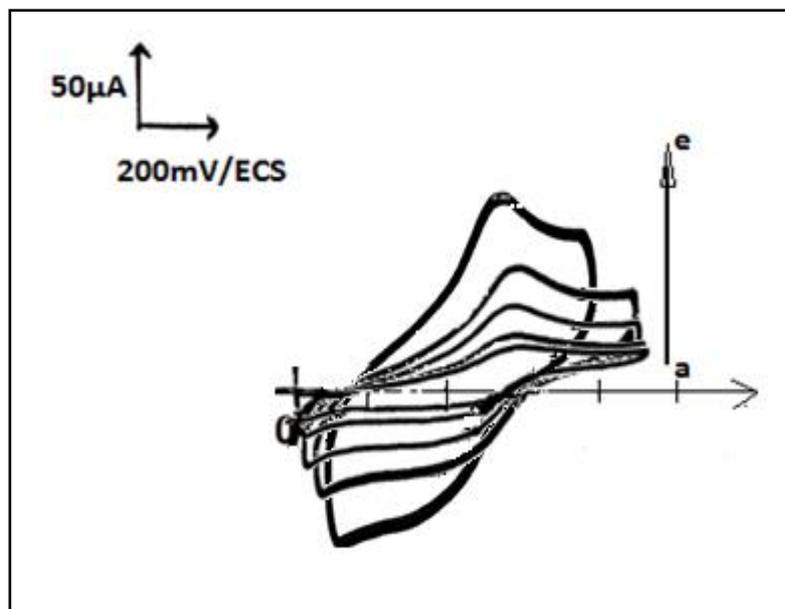
Le voltampérogramme obtenu présenté dans la figure III.26.



**Figure III.26:** voltammogramme générale de demi-unité complexe  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}_3$  sur électrode de carbone vitreux dans une solution de DMF et  $10^{-1}$  M de TBAP,  $10^{-3}$  M de complexe entre +1800,-1800 mV/ECS à vitesse de balayage 100mV/s.

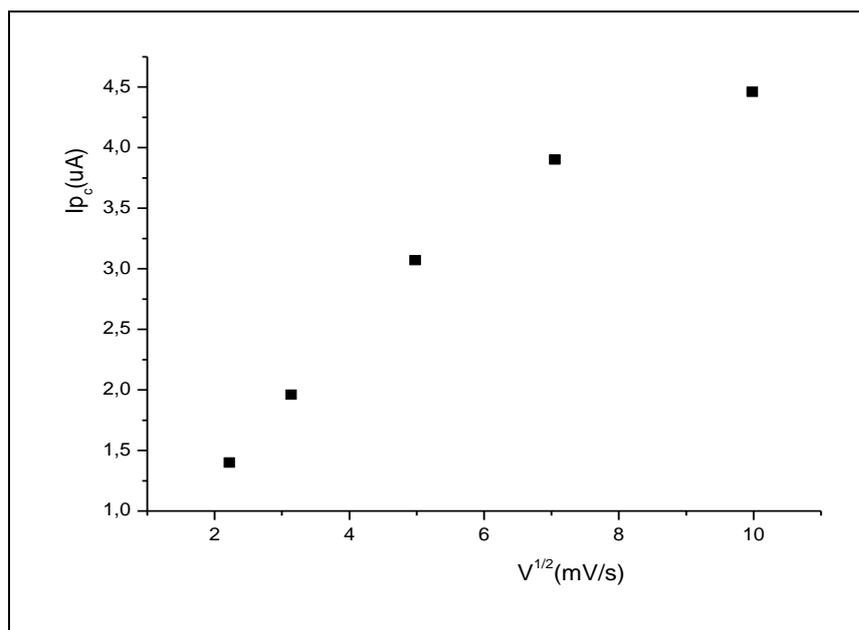
Ce voltammogramme montre l'apparition de deux pics anodiques situés à +95.24 et +438.09mV/ECS, les deux pics semblent être réversibles par l'observation de deux pics cathodiques à +381.82 et à 0.00 mV/ECS. Une vague anodique à +1327.28 mV/ECS de l'oxydation de l'espèce de pyridine. Et un pic cathodique à -1454.55 mV/ECS.

Pour étudier l'effet de la vitesse de balayage sur le couple rédox Cu(II) /Cu(III), nous avons procédé à l'enregistrement du système rédox en question à différentes vitesses de balayage : (a) 05, (b) 10, (c) 25, (d) 50 et (e) 100 mV/s et ce, en opérant dans une solution de DMF  $10^{-1}$  M de TBAP et de  $10^{-3}$  M de demi unité de complexe  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}_3$  sur une électrode de carbone vitreux en choisissant une gamme de potentiels allant de 0.00 à +800.00 mV/ECS.

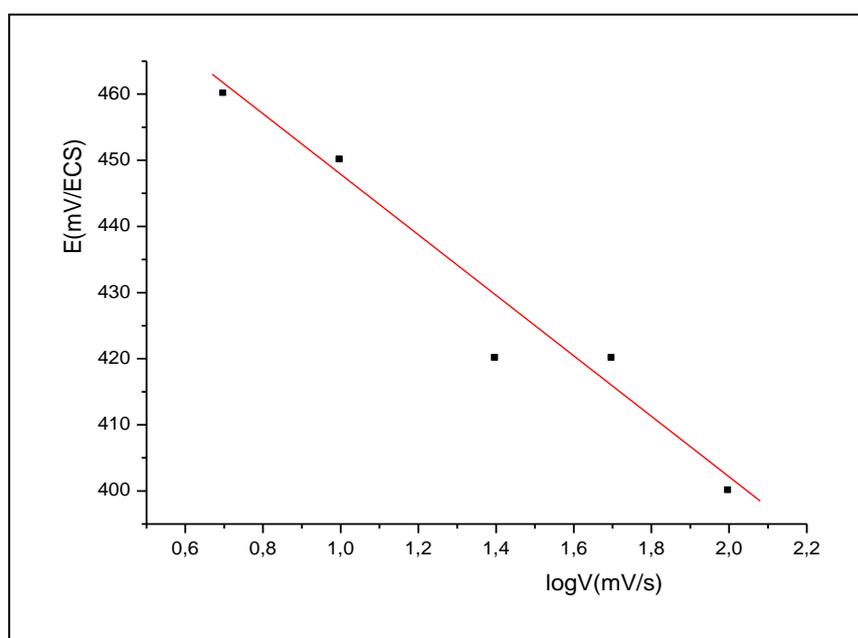


**Figure III.27:** Courbes d'oxydo réduction du  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}_3$  sur électrode de carbone vitreux dans une solution de DMF  $10^{-1}$  M de TBAP et  $10^{-3}$  M de complexe à différentes vitesses de balayage (a) 5, (b) 10, (c) 25, (d) 50, (e) 100 mV/s.

En outre, nous avons tracé la courbe de l'intensité du courant cathodique  $i_{pc}$  en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage (figure III.28). Sur cette courbe, on remarque que sa concavité est tournée vers l'axe des vitesses de balayage, ce qui signifie que nous sommes en présence d'un transfert de charge (réaction électrochimique) associée à une réaction chimique.



**Figure III.28** : Courbe représentant la variation de l'intensité de courant cathodique ( $I_{p_c}$ ) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage ( $v^{1/2}$ ).

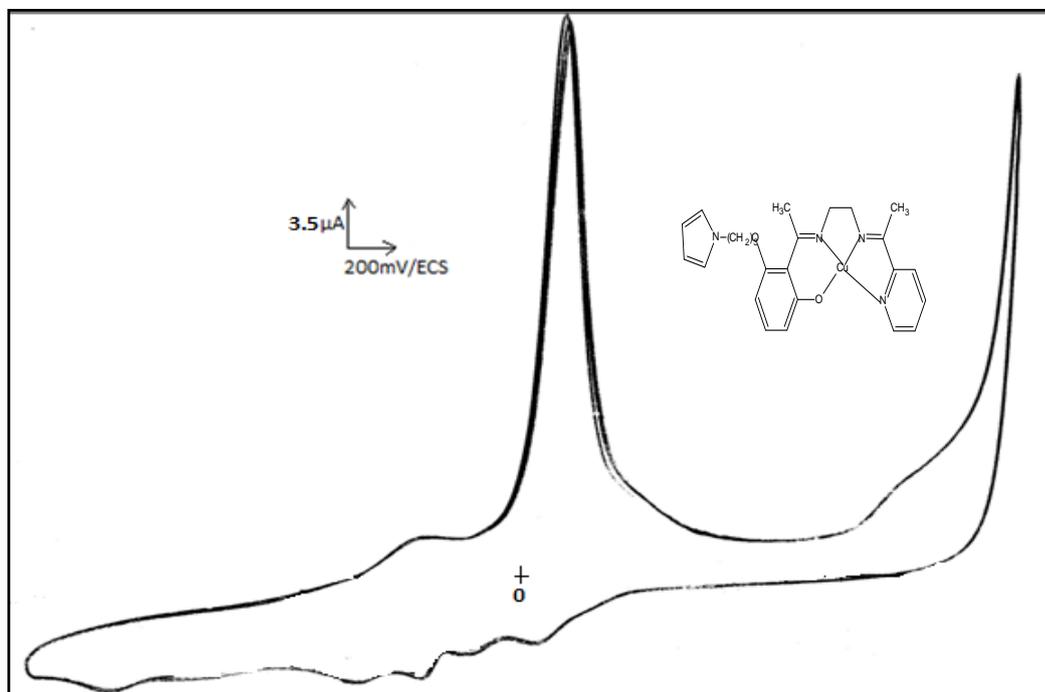


**Figure III.29** : Courbe représentant la variation de potentiel des pics anodiques ( $E_{p_a}$ ) en fonction de logarithme de la vitesse de balayage ( $\log V$ ).

La courbe est une droite de pente différente de zéro qui signifié que le système est quasi-rapide [10].

### III.4.1.4. ETUDE ELECTROCHIMIQUE DE COMPLEXE DE CUIVRE

Pour étudier le comportement électrochimique de complexe de Cuivre nous avons tracé le voltamogramme cyclique dans une solution de DMF  $10^{-1}$ M de TBAP,  $10^{-3}$ M de complexe.

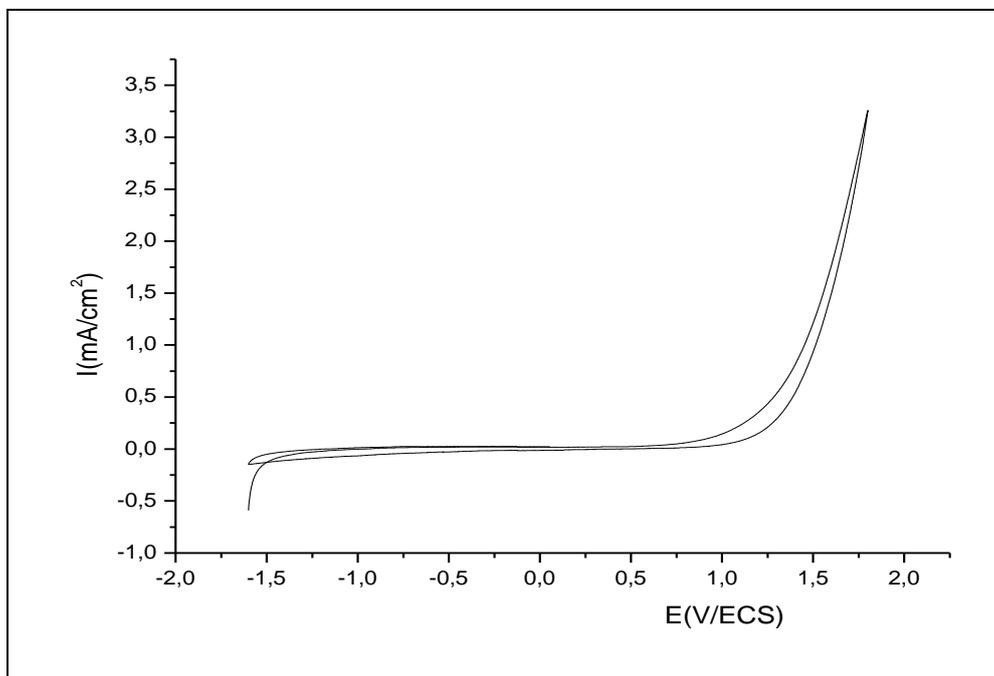


**Figure III.30:** voltamogramme générale de complexes de Cu(II) Sur électrode de carbone vitreux dans le DMF et  $10^{-1}$  M de perchlorate de tétra butyle ammonium (TBAP) ,  $10^{-3}$ M de complexe entre +1800,-1800mV/ECS à vitesse de balayage 100mV/s.

Le voltamogramme obtenu montre l'apparition de trois vagues d'oxydation situés à -400, +154.5, +1400 mV/ECS, cinq vagues cathodiques situés à +54.55, -200, -345.45, -600 et -1580 mV/ECS. La vague apparait à -400 mV/ECS de réoxydation de l'espèce réduite.

**III.4.2. ETUDE ELECTROCHIMIQUE DES DEMI-UNITES COMPLEXE NON SYMETRIQUES DE NICKEL**

Nous avons tracé la courbe voltampérométrique de la solution aqueuse contenant  $10^{-1}$  M de NaCl,  $2 \cdot 10^{-1}$  M NaOH, pour déterminer le domaine d'électro activité .

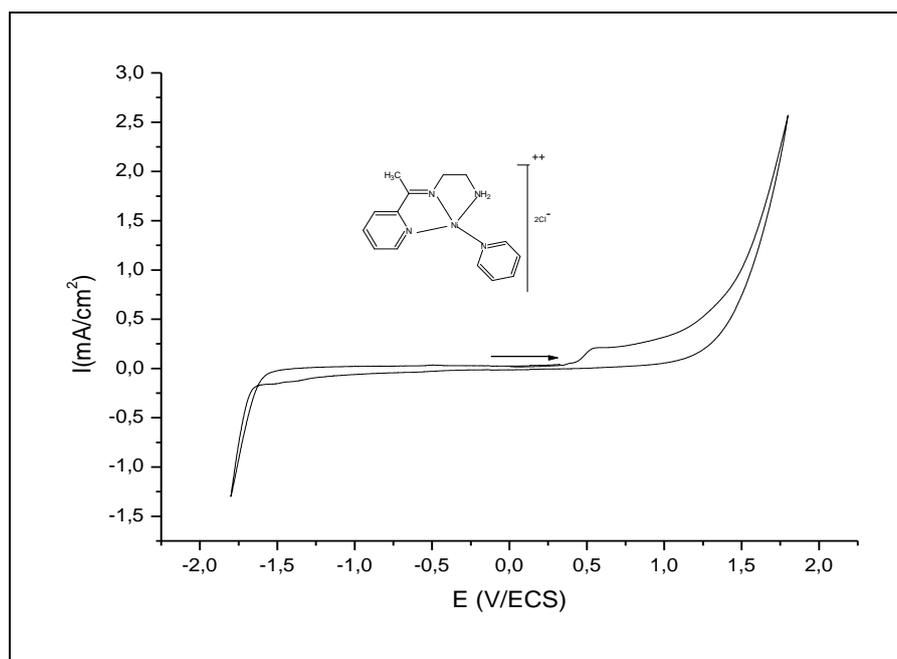


**Figure III.31 :** Voltammogramme définissant le domaine d'électroactivité du milieu d'étude dans une solution aqueuse 0.1M de NaCl à vitesse de balayage 100 mV/s sur électrode de carbone vitreux (diam=3mm).

### III.4.2.1. ETUDE ELECTROCHIMIQUE DE DEMI UNITE COMPLEXE Ni<sup>II</sup>L<sub>1</sub>

L'étude du comportement électrochimique de la demi-unité de complexe a été étudiée sur une électrode de carbone vitreux en milieu aqueux contenant de l'hydroxyde de sodium à  $2 \cdot 10^{-1} \text{M}$ .

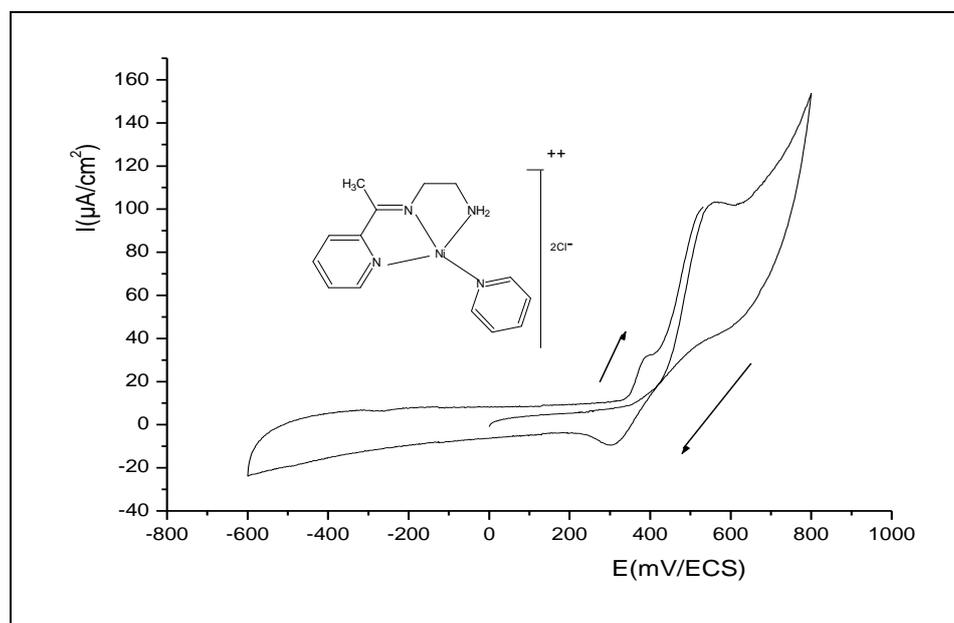
Le voltampérogramme obtenu dans ces conditions opératoires est présenté dans la figure III.32 suivante.



**Figure III.32 :** courbe de voltamperometrie cyclique de demi-unité complexe de Ni<sup>II</sup>L<sub>1</sub> dans une solution aqueuse contenant  $2 \cdot 10^{-1} \text{M}$  de NaOH et  $10^{-3} \text{M}$  de complexe à  $v = 100 \text{mV/s}$ , sur une électrode de carbone vitreux (3mm).

Le voltamogramme obtenu montre l'apparition d'un pic anodique à  $+557 \text{mV/ECS}$  attribué à l'oxydation de Ni(II) au Ni(III).

Nous avons limité le domaine d'étude entre -600 à +800mV/ECS pour pouvoir observer le couple rédox Ni(II)/Ni(III) comme nous l'avons illustré dans la figure III.33 suivante.

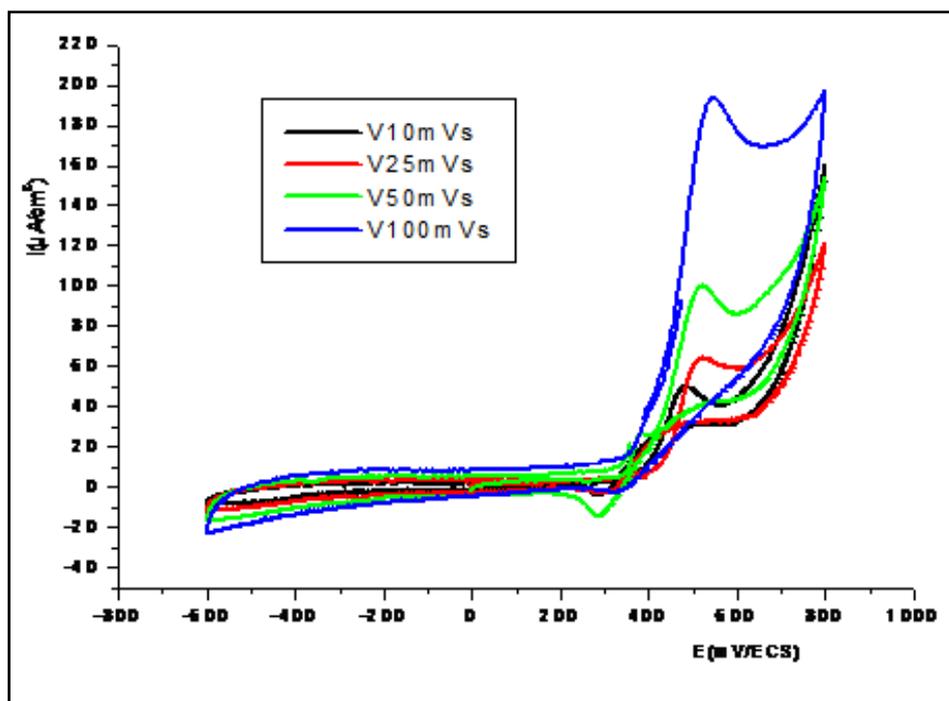


**Figure III.33:** Courbes d'oxydo réduction de demi unité complexes Ni<sup>II</sup>L<sub>1</sub> sur électrode de carbone vitreux dans une solution aqueuse 10<sup>-3</sup>M de complexe, 2.10<sup>-3</sup> de NaOH à vitesse de balayage 100 mV/s.

La courbe d'oxydoréduction du complexe de Ni<sup>II</sup>L<sub>1</sub> montre la présence d'un pic réversible appartenant au couple Ni(II)/Ni(III). Ses vagues ox/red sont observées à +557 et +305mV/ECS respectivement. Dans ce cas, nous faisons remarquer l'apparition d'un nouveau pic anodique lors du deuxième cycle à +383mV/ECS qui peut être probablement attribué à l'oxydation des espèces réduites à des potentiels plus cathodiques.

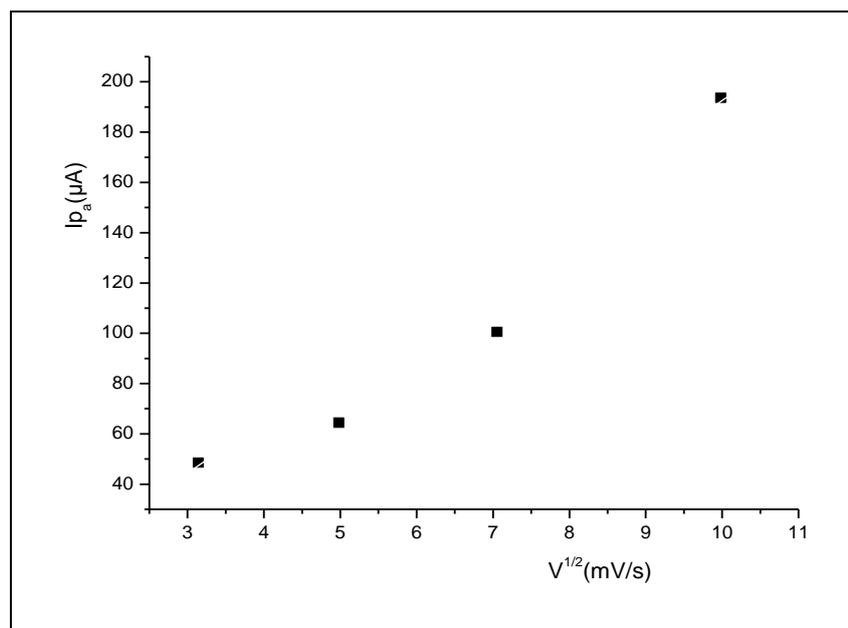
Ainsi, nous avons enregistré ce voltammogramme en faisant varier la vitesse de balayage: 10 mV/s, 25 mV/s, 50 mV/s et 100 mV/s. Ces enregistrements ont été réalisés dans une solution aqueuse basique (2.10<sup>-1</sup>M de NaOH), 10<sup>-3</sup>M de demi-unité de complexe Ni<sup>II</sup>L<sub>1</sub> en utilisant une électrode de carbone vitreux. La gamme des potentiels varie entre -600 à +800 mV/ECS.

Ces voltamogrammes permettent de rendre compte sur l'influence de la vitesse de balayage sur le couple redox Ni(II) /Ni(III).

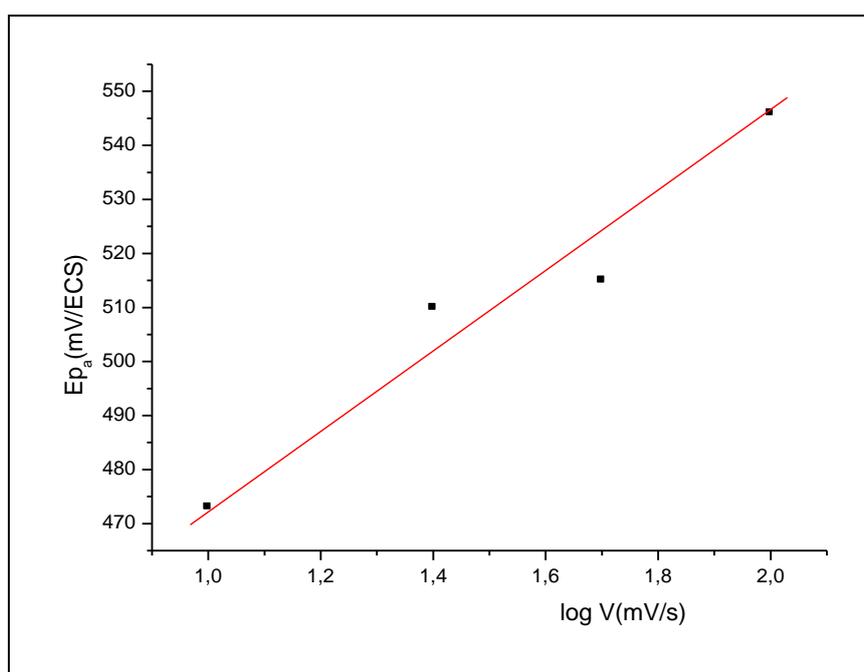


**Figure III.34 :** Courbes d'oxydo réduction du  $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}_1$  sur électrode de carbone vitreux dans une solution alcaline  $2.10^{-1}\text{M}$  de  $\text{NaOH}$ ,  $10^{-3}\text{M}$  de complexe à différentes vitesse de balayage : 10 mV/s, 25mV/s, 50mV/s ,100mV/s.

Ces voltamogrammes nous ont permis alors de tracer la courbe de l'intensité de courant anodique  $i_{p_a}$  en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage et ce, en vue de déterminer la cinétique du processus réactionnel qui s'effectue à l'interface électrode de carbone vitreux et la solution. La figure III.35 est une courbe qui exhibe une concavité tournée vers l'axe des courants indiquant que le processus mis en jeu à l'électrode comporte un transfert de charge accompagné d'une adsorption.



**Figure III.35 :** Courbe représentant la variation de l'intensité de courant anodique ( $I_{pa}$ ) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage ( $v^{1/2}$ ).



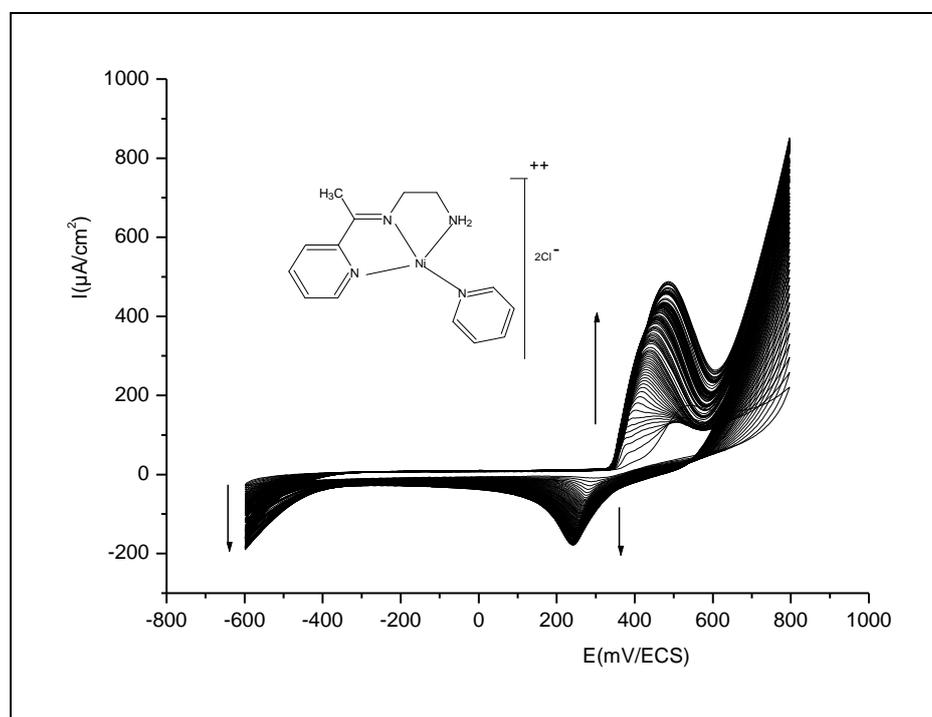
**Figure III.36 :** Courbe représentant la variation de potentiel anodique ( $E_{pa}$ ) en fonction de logarithme de la vitesse de balayage ( $\log V$ ).

La courbe est une droite de pente différent de zéro qui signifie que le système semi rapide.

**III. 4.2.1.1. ELECTRODES MODIFIEES DE POLY Ni<sup>II</sup>L<sub>1</sub>**

Pour étudier les propriétés électrochimiques des électrodes modifiées, obtenues sous forme de films poly(Ni<sup>II</sup>L<sub>1</sub>) des demi-unités de complexes de Ni (II), nous avons procédé par l'électropolymerisation de ces produits dans un milieu alcalin (NaOH).

La modification de l'électrode de carbone vitreux par électropolymerisation de 10<sup>-3</sup>M de demi unité complexe Ni<sup>II</sup>L<sub>1</sub> dans une solution alcaline 2.10<sup>-1</sup>M de NaOH est obtenue par un balayage répétitif à 100 mV/s dans une gamme de potentiels allant de -600 à +800m V /ECS. La figure III.37 montre la croissance des films électroactifs déposés à la surface de l'électrode.



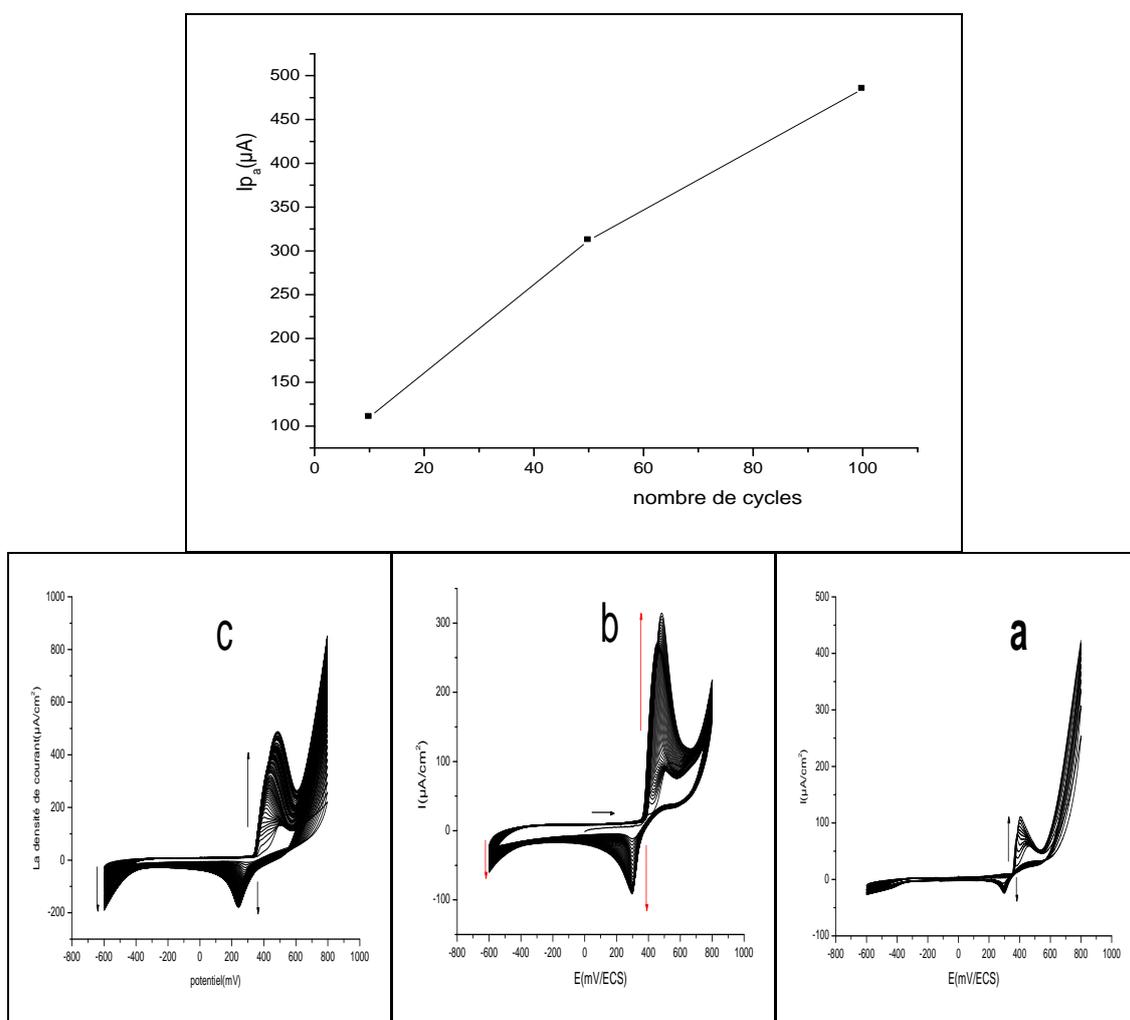
**Figure III.37:** électropolymérisation de demi unité complexe de Ni<sup>II</sup>L<sub>1</sub> par des balayages répétitifs(100cycles) dans une solution aqueuse contenant 2. 10<sup>-1</sup> M de NaOH et 10<sup>-3</sup> M en monomère à v = 100 mV/s, sur une électrode de carbone vitreux.

Le voltammogramme obtenu montre une réponse typique du couple rédox Ni<sup>+2</sup>/Ni<sup>+3</sup> comme cela est rapporté dans la littérature [11]. Les potentiels de pic de couple redox Ni<sup>+2</sup>/Ni<sup>+3</sup> pour le monomère sont obtenus à +557 et +305mV/ECS Pour le film du

polymère poly( $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}^1$ ), les processus anodique et cathodique sont respectivement observés à +483 et +242 mV/ECS montrant ainsi un déplacement vers les potentiels moins anodiques soient 74 mV sur la vague anodique et 52 mV sur la vague cathodique. Ce résultat peut être approché à celui de l'obtention des films de polypyrrole qui exhibent le même comportement en donnant un système rédox du polypyrrole à des potentiels inférieurs à celui de la vague d'oxydation du pyrrole lui-même [12].

Le courant de pic anodique est significativement plus élevé que le courant cathodique  $I_{pa}/I_{pc}=3$ .

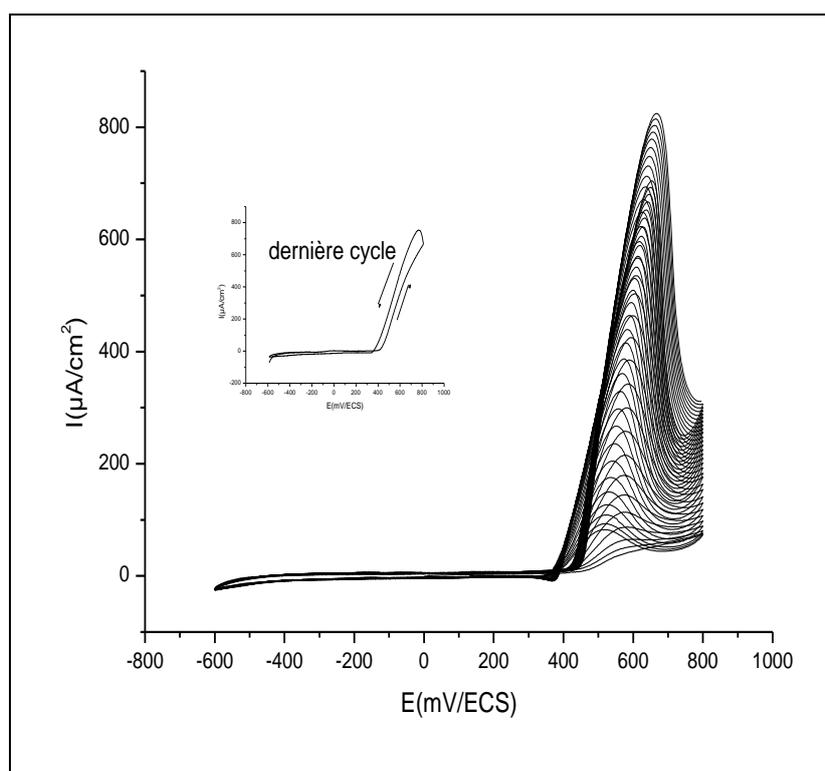
La courbe ci-dessous montre l'apparition de l'augmentation de l'intensité de courant de pic en fonction de nombre de cycles.



**Figure III.38 :** courbe de variation de l'intensité de courant de pic en fonction de nombre de cycles (a=10, b=50, c=100cycles).

L'électropolymerisation de demi unité complexe  $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}_1$  dans une solution alcaline  $2.10^{-1}\text{M}$  de  $\text{NaOH}$  en présence de  $0.2\text{ml}$  de méthanol par balayage répétitif à  $100\text{ mV/s}$  dans une gamme de potentiels allant de  $-600$  à  $+800\text{ mV/ECS}$ .

La figure III.39 ci-dessous montre la croissance des films de  $\text{poly}[\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}_1]$  attestant que le film du polymère qui se dépose à la surface de l'électrode apporte de la conductivité, c'est pourquoi ce film devient de plus en plus conducteur.



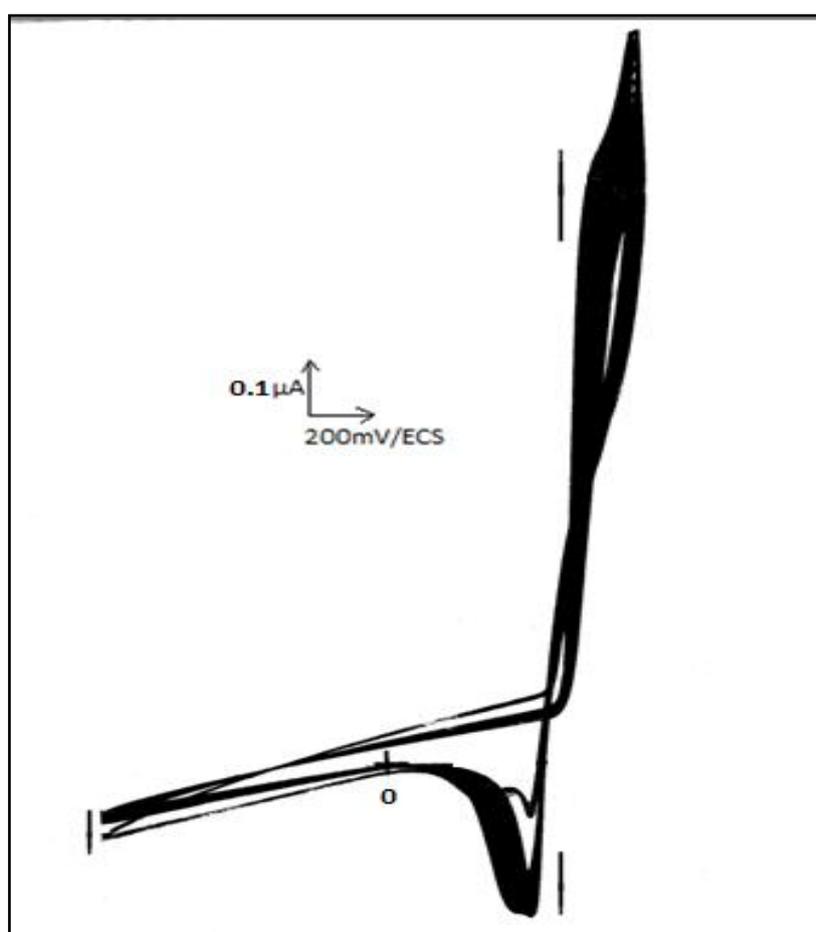
**Figure III.39** : électropolymérisation de demi unité complexe de  $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}_1$  par des balayages répétitifs (30cycles) dans une solution aqueuse contenant  $2.10^{-1}\text{ M}$  de  $\text{NaOH}$ ,  $0.2\text{ml}$  de méthanol et  $10^{-3}\text{ M}$  en monomère à  $v = 100\text{ mV/s}$ , sur une électrode de carbone vitreux.

La courbe voltampérométrique montre l'apparition de l'augmentation de courant de pic en fonction de balayage répétitif. A cet effet, il nous paraît important de noter l'influence de l'ajout d'une quantité de méthanol qui induit un effet catalysant vis-à-vis de la croissance des films de  $\text{poly}[\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}_1]$  dans ces conditions opératoires. Cette accélération de la réaction de polymérisation du complexe et en particulier la croissance de la conductivité des films obtenus est, peut être imputable, à la formation des produits d'oxydation du méthanol

comme le formaldéhyde qui pourrait réagir sur le groupe amino ( $\text{NH}_2$ ) restant et donner naissance à une deuxième fonction imine.

L'électropolymérisation de demi unité de complexe Ni [ $\text{L}_{\text{ethylene diamine(py)Cl}_2}$ ] sur la surface d'électrode d'ITO ont été effectués dans une solution de  $2 \cdot 10^{-1} \text{NaOH}$  par balayage répétitif à  $100 \text{ mV/s}$ .

La figure III.40 illustre bien la croissance des films de poly [ $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}_1$ ] sur la surface d'électrode d'ITO (verre modifié par une couche d'oxyde de titane et d'indium).



**Figure III.40:** courbe de voltampérométrie cyclique de demi-unité complexe de  $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}_1$  par des balayages répétitifs dans une solution aqueuse contenant  $2 \cdot 10^{-1} \text{ M}$  de  $\text{NaOH}$  et  $10^{-3} \text{ M}$  en monomère à  $v = 100 \text{ mV/s}$ , sur une électrode d'ITO.

La courbe voltampérométrique obtenue montre la présence d'un pic d'oxydation du  $\text{Ni(II)}$  en  $\text{Ni(III)}$  à  $+610 \text{ mV/(ECS)}$  correspondant à l'oxydation du monomère et par

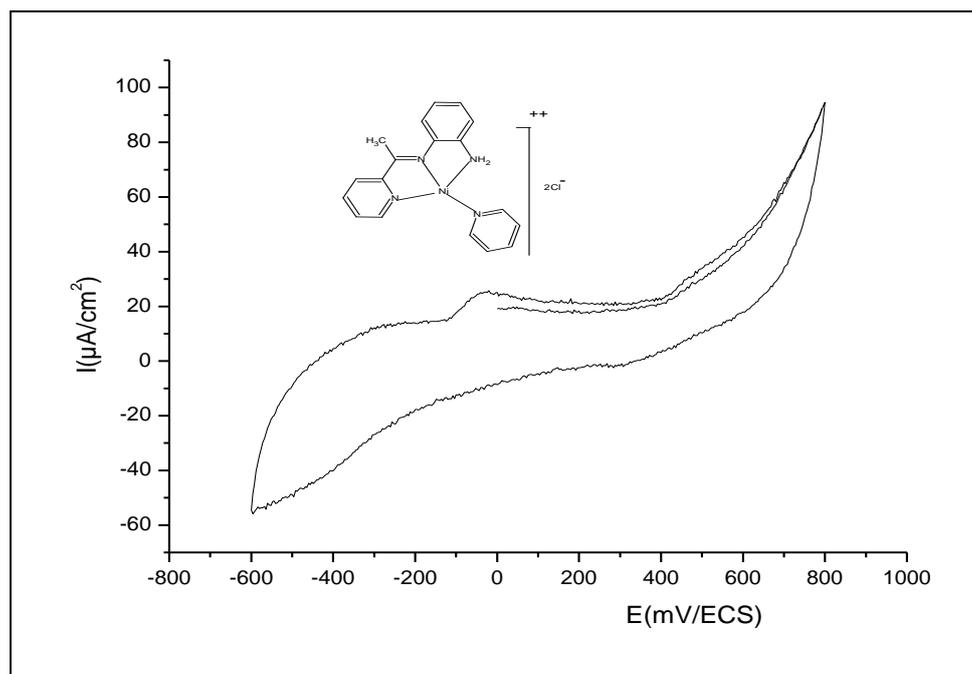
conséquent conduit à la formation du poly  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}_1]$ , déposé à la surface de l'électrode. Au balayage retour, une vague de réduction située à un potentiel,  $E_{pc} = +400 \text{ mV}/(\text{ECS})$  correspondant à la vague de réduction du monomère. Concernant cette même vague appartenant aux films de polymère, elle se trouve déplacée vers des potentiels moins anodiques à  $+340 \text{ mV}/\text{ECS}$ , soit un déplacement de la vague de  $60 \text{ mV}$ .

Le comportement électrochimique du monomère reste stable pour les deux électrodes (en carbone vitreux et en ITO).

L'intensité des deux pics anodiques et cathodiques pour les deux électrodes augmente avec la croissance du film au cours du processus de polymérisation du monomère  $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}_1$ .

### III.4.2.2. ETUDE ELECTROCHIMIQUE DE DEMI-UNITE COMPLEXE DE $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}_3$

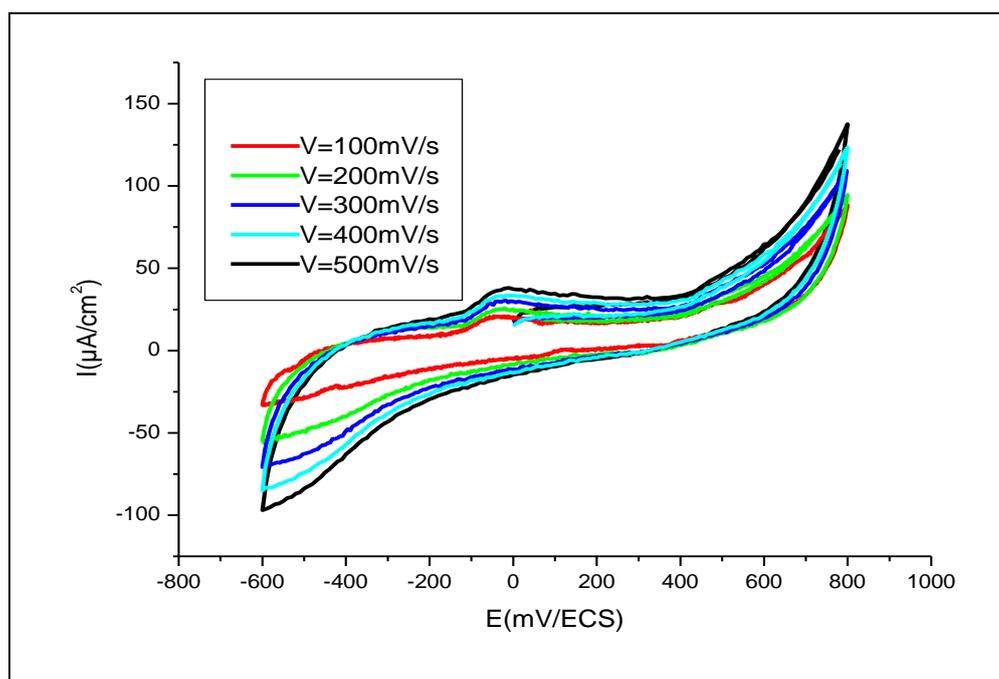
En vue d'étudier le comportement électrochimique de demi unité  $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}_3$ , nous avons enregistré le voltampérogramme du monomère, en utilisant une électrode de carbone vitreux dans une solution aqueuse contenant  $10^{-3} \text{ M}$  de complexe,  $2 \cdot 10^{-1} \text{ M}$  de NaOH à vitesse de balayage  $100 \text{ mV}/\text{s}$ .



**Figure III.41:** Courbes d'oxydo réduction de demi-unité complexe de  $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}_3$  sur électrode de carbone vitreux dans une solution aqueuse contenant  $10^{-3} \text{ M}$  de complexe  $2 \cdot 10^{-1} \text{ M}$  de NaOH à vitesse de balayage  $100 \text{ mV}/\text{s}$ .

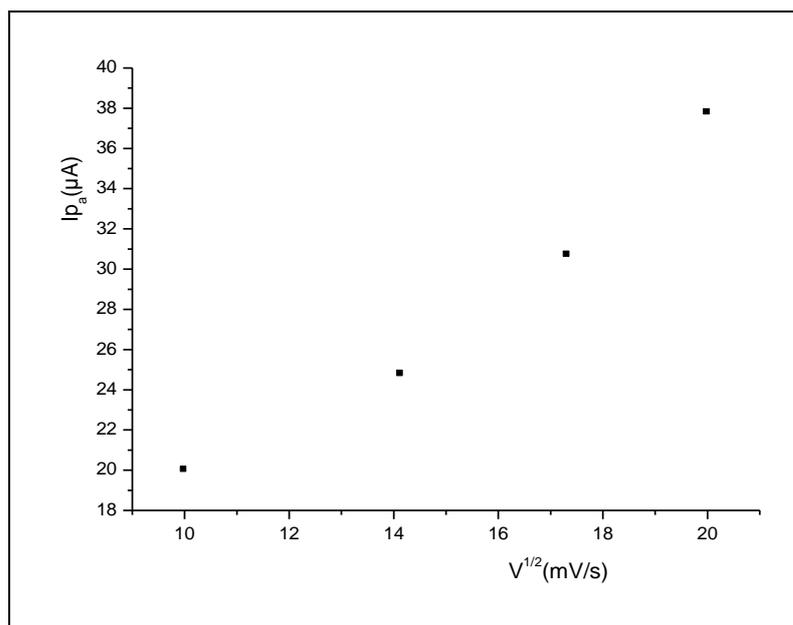
La figure III.41 montre la présence du couple ox/red de Ni(II) /Ni(III) aux potentiels +480mV et +400 mV/ECS de processus anodique et cathodique respectivement. Un autre pic anodique situé à -31.80mV/ECS est également observé.

L'étude de l'effet de la vitesse sur le couple rédox Ni(II)/Ni(III) permet de tracer les voltamogrammes de demi unité de complexe dans une solution alcaline à différentes vitesse de balayage de 100 à 500mV/s.

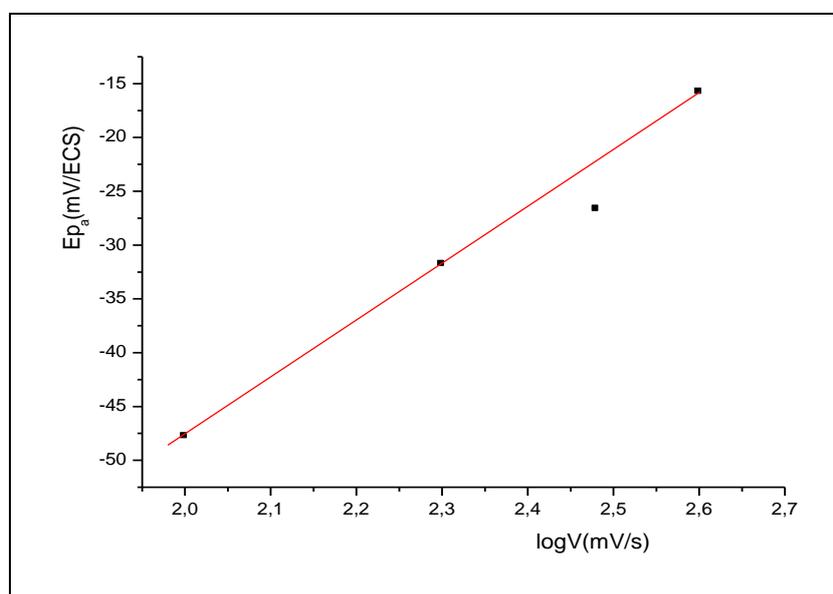


**Figure III.42 :** Courbes d'oxydo réduction du  $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}_3$  sur électrode de carbone vitreux dans une solution alcaline  $2 \cdot 10^{-1}\text{M}$  de NaOH,  $10^{-3}\text{M}$  de complexe à différentes vitesse de balayage :100 , 200 , 300 , 400 , 500 mV/s.

Nous avons tracé la courbe de variation du courant en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage pour déterminer la cinétique du processus réactionnel qui s'effectue à l'interface électrode de carbone vitreux et la solution . La figure III.43 est une courbe ayant une concavité tournée vers l'axe des courants suggérant que le processus se produisant à l'électrode comporte un transfert de charge accompagné d'une adsorption.



**Figure III.43 :** Courbe représentant la variation de l'intensité de courant anodique ( $I_{pa}$ ) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage ( $v^{1/2}$ ).



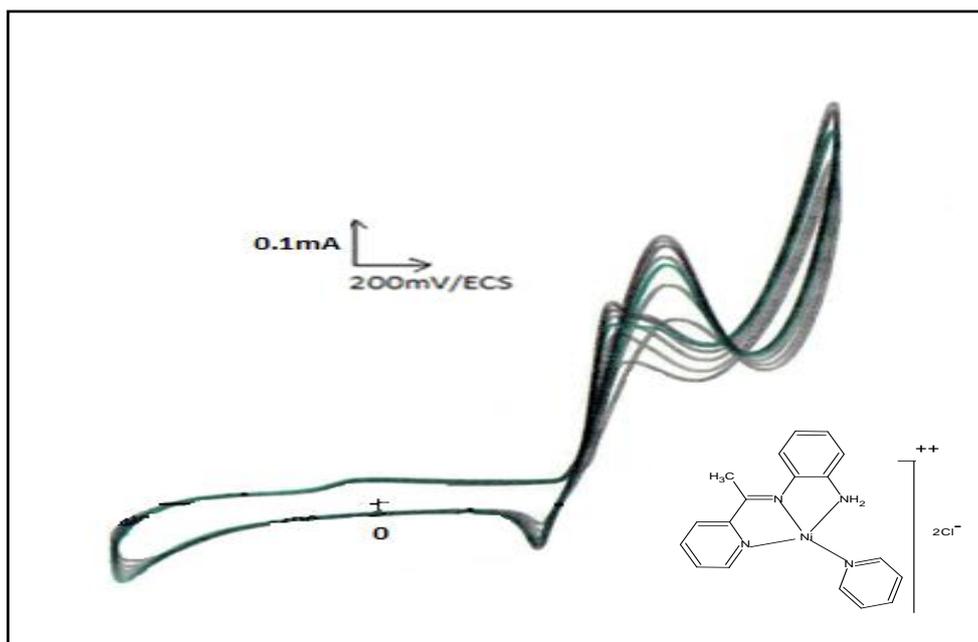
**Figure III.44 :** Courbe représentant la variation de potentiel anodique ( $E_{pa}$ ) en fonction de logarithme de la vitesse de balayage ( $\log V$ ).

La Courbe de la variation de potentiel anodique ( $E_{pa}$ ) en fonction de logarithme de la vitesse de balayage ( $\log V$ ) est une droite de pente différente de zéro, ce qui signifie que la réaction est semi rapide.

**III. 4.2.2.1. ELECTRODES MODIFIEES DE POLY Ni<sup>II</sup>L<sub>3</sub>**

Nous avons effectué l'électropolymérisation de demi-unité Ni<sup>II</sup>L<sub>3</sub> dans une solution très basique en présence de méthanol sur la surface d'une électrode de carbone vitreux à une vitesse de balayage 100mV/s.

La courbe voltampérométrique décrivant l'électropolymérisation de demi-unité complexe de Ni<sup>II</sup>L<sub>3</sub>, par des balayages répétitifs, montre la présence de deux régions de potentiel comme nous avons déjà constaté sur la figure 45 ci-dessous.



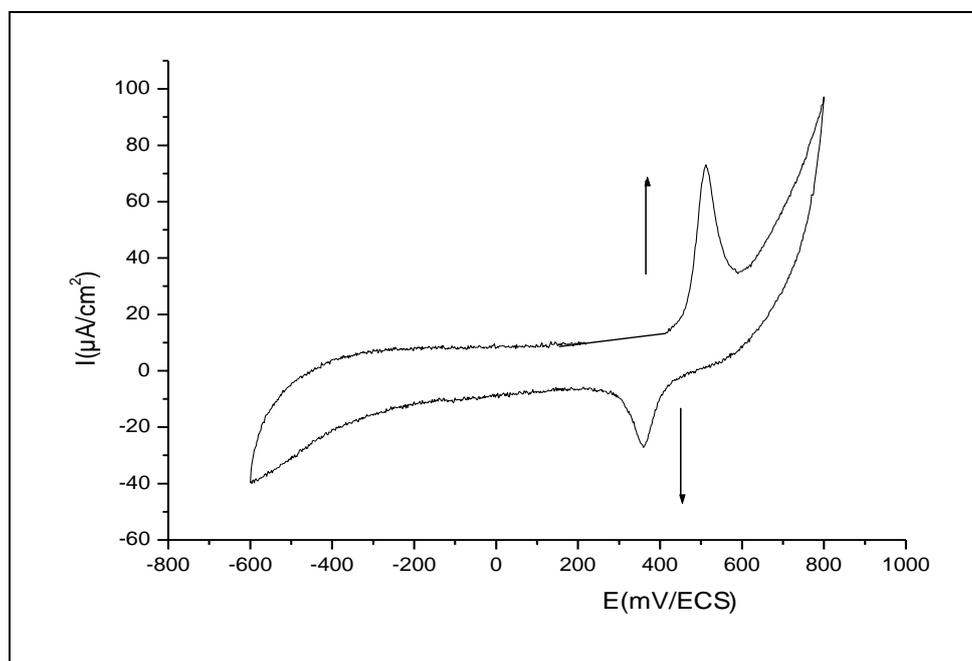
**Figure III.45 :** courbe de voltamperometrie cyclique de demi-unité complexe de Ni<sup>II</sup>L<sub>3</sub> par des balayages répétitifs dans une solution aqueuse contenant  $2 \cdot 10^{-1}$  M de NaOH et  $10^{-3}$  M en monomère dans la présence de 0.02ml de méthanol à  $v = 100$  mV/s, sur une électrode de carbone vitreux.

Cette courbe montre la présence de deux pic anodiques à + 503 et + 647mV/ECS, deux pics de réduction à +400 et -600mV/ECS. Et Un pic de réoxydation situé à -85 mV/ECS

### III.5. APPLICATION DES DEMI -UNITES COMPLEXES DE NICKEL

#### III.5.1. APPLICATION DE DEMI-UNITE COMPLEXE $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}_1$ SUR L'OXYDATION DE METHANOL

Pour l'application de l'électrode modifiée de poly  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}_1/\text{CV}]$ , on rince l'électrode par l'eau distillé puis par l'acétone et ensuite par l'eau distillé pour la deuxième fois en émergeant l'électrode modifiée de poly  $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}_1 / \text{CV}$  dans une solution aqueuse de 0.2 M de NaOH exempte de monomère et en travaillant dans le même intervalle de potentiel de -600 à +800mV/ECS,  $v = 100 \text{ mV/s}$ .

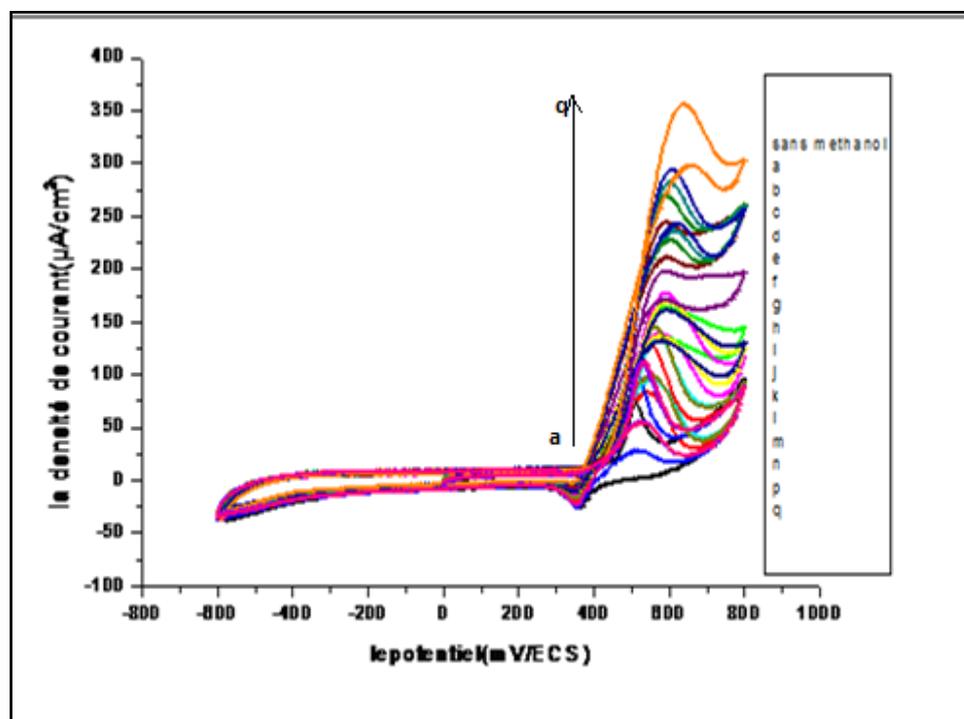


**Figure III.46:** Courbe de voltampérométrie cyclique de l'électrode modifiée après rinçage de dépôt de film de poly  $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}_1$  dans une solution exempte de monomère à  $v = 100 \text{ mV/s}$ .

La courbe montre les deux pics réversibles de  $(\text{Ni}(\text{II})/\text{Ni}(\text{III}), +520/+364 \text{ mV}/\text{ECS})$ . Et le pic de réduction à -600 mV/ECS.

**III.5.1.1. CATALYSE HETEROGENE**

L'électrode modifiée de  $Ni^{II}L_1/CV$  présente une activité électrocatalytique vis-à-vis de la réaction d'oxydation du méthanol comme nous l'avons déjà montré sur la figure 46.



**Figure III.47:** voltammogramme d'électrode modifiée par un dépôt de polymère de demi-unité complexe de  $Ni^{II}L_1$  dans une solution aqueuse contenant  $2 \cdot 10^{-1}$  ml de NaOH, a=0.02ml, b=0.04ml, c=0.06ml, d=0.08ml, e=0.1ml, f=0.12, g=0.14ml, h=0.16, i=0.18ml, j=0.2ml, k=0.22ml, l=0.24ml, m=0.26ml, n=0.28ml, p=0.3ml, q=0.4ml de méthanol à vitesse de balayage 100mV/s.

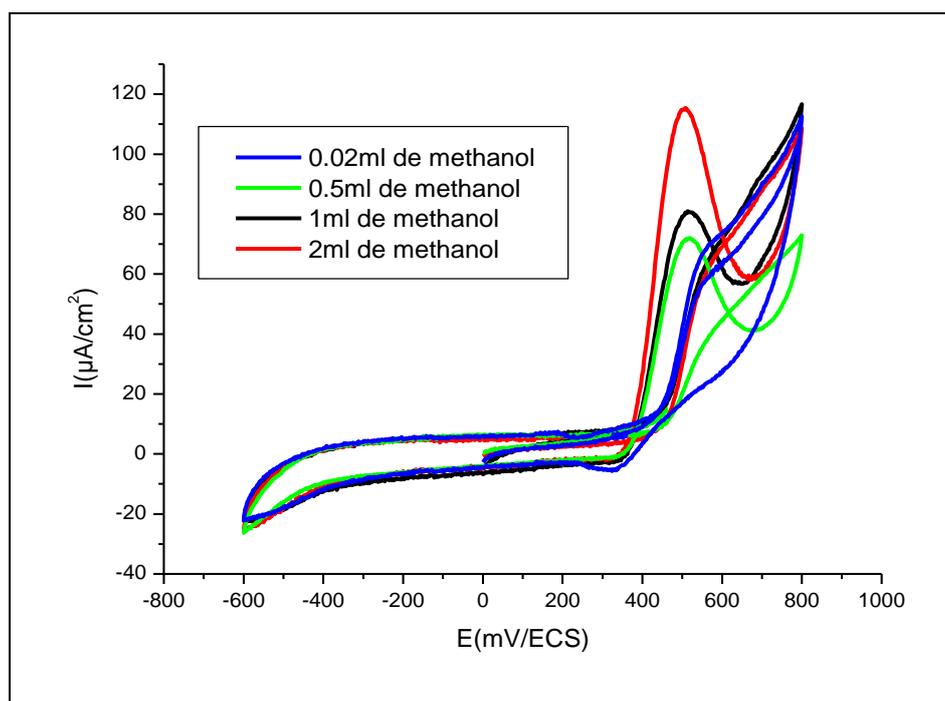
Les courbes de processus d'électro-oxydation montrent la présence d'un nouveau pic catalytique à +762 mV/ECS avec un courant de pic intense. Ce pic augmente avec la concentration du méthanol ce qui indique une possibilité de quantifier le processus électrochimique dans lequel le méthanol est impliqué dans un processus d'oxydation.

Dans la région cathodique aucun pic de réduction n'est observé, le méthanol reste oxydé et le courant cathodique diminue jusqu'à pic déclin.

Ces résultats suggèrent clairement l'interaction entre le méthanol et les sites catalytiquement actifs  $\text{Ni}^{2+}$  sur la matrice du film de poly  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}_1]$  se trouvant à la surface de l'électrode modifiée.

### III.5.1.2.CATALYSE HOMOGENE

L'oxydation électro-catalytique de méthanol dans une solution aqueuse basique ( $2 \cdot 10^{-1} \text{M}$  de NaOH) contenant  $10^{-3} \text{M}$  de complexe sur la surface d'une électrode de carbone vitreux à vitesse de balayage  $100 \text{mV/s}$  donne la courbe voltampérométrique ci-dessous.



**Figure III.48 :** Voltamogramme cyclique de demi unité complexe de  $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}_1$  dans une solution aqueuse contenant  $10^{-3} \text{M}$  de monomère  $2 \cdot 10^{-1} \text{M}$  de NaOH ; a : 0.02ml, b : 0.5ml, c : 1ml, d : 2ml de méthanol à vitesse de balayage  $100 \text{mV/s}$ .

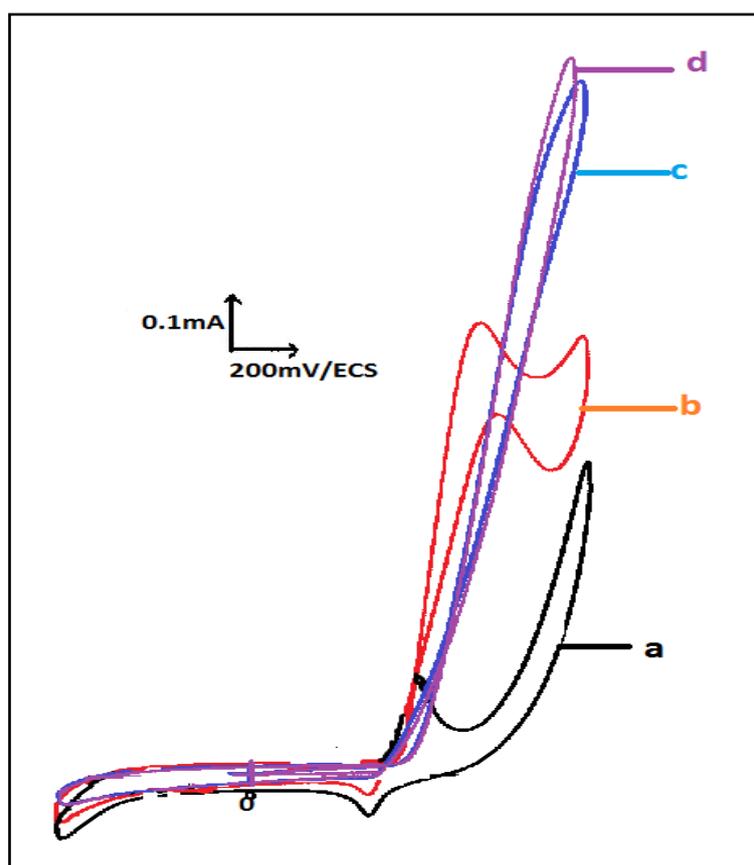
Les courbes de processus d'électro-oxydation montrent l'augmentation de courant de pic anodique de Ni au fur à mesure que la concentration de méthanol augmente. Un croisement de pic anodique à partir de 0.5 ml de méthanol.

Les pics de réduction diminuent pendant le pic d'oxydation augmentent en attestant l'implication des sites catalytiques dans le processus d'oxydation des molécules du méthanol.

### III.5.2. APPLICATION DE DEMI-UNITE COMPLEXE $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}_3$ SUR L'OXYDATION DE METHANOL

#### III.5.2.1. CATALYSE HETEROGENE

L'électrode de carbone vitreux modifiée par le poly( $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}_3$ ) présente une activité électrocatalytique vis-à-vis de l'oxydation du méthanol comme nous l'avons déjà montré dans la figure 49.



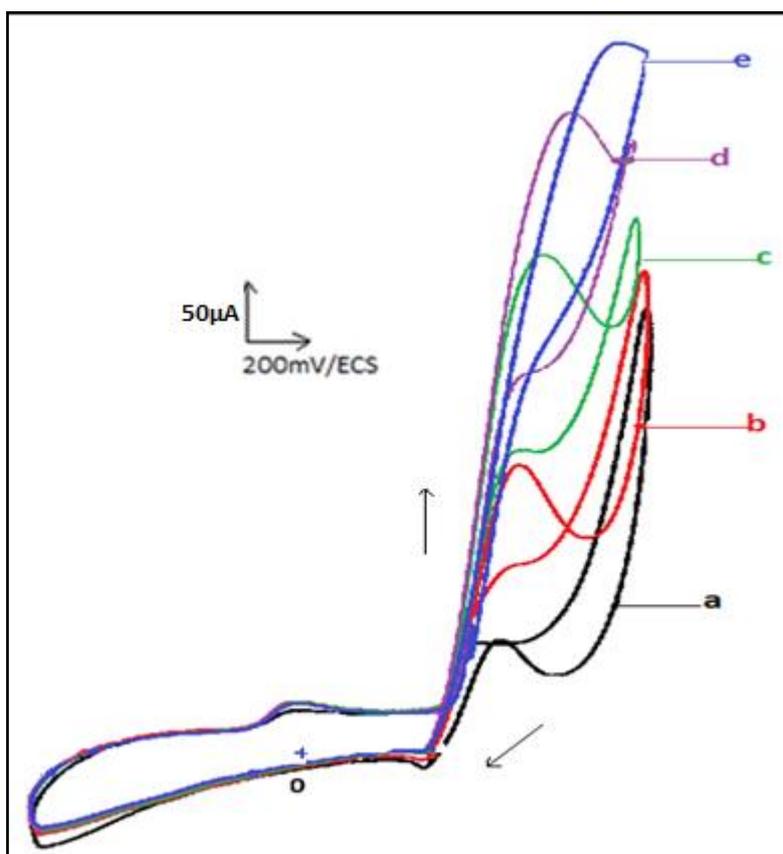
**Figure III.49:** voltammogramme d'électrode modifiée par un dépôt de polymère de demi-unité complexe de  $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}_3$  dans une solution aqueuse contenant a :  $2 \cdot 10^{-1}$  M de NaOH, b : a+0.1ml de méthanol, c : a+0.4ml de méthanol, d : a+0.6 ml de méthanol à vitesse de balayage 100mV/s.

Les courbes voltampérométriques du processus d'oxydation du méthanol montrent la présence d'un pic d'oxydation situé à +640mV/ECS correspondant à l'interaction entre le méthanol et le centre  $\text{Ni}^{2+}$  de film de poly( $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}_3$ ) sur la surface de l'électrode qui implique l'effet catalytique de complexe.

L'intensité de courant de pic augmente avec la concentration de méthanol. Dans la région cathodique le pic de réduction diminue avec l'augmentation de la concentration de méthanol suggérant que l'essentiel des sites catalytiques Ni(III) sont impliqués dans le processus d'oxydation.

### III.5.2.2. CATALYSE HOMOGENE

L'activité catalytique de demi-unité complexe  $Ni^{II}L_3$  vers l'oxydation de méthanol en solution présente dans la figure ci-dessous.



**Figure III.50:** voltammogramme cyclique de demi unité complexe de  $Ni^{II}L_3$  dans une solution aqueuse contenant  $10^{-3}M$  de monomère et  $2 \cdot 10^{-1} M$  de NaOH; a= 0.1ml de méthanol, b= 0.2ml de méthanol, c=0.3ml, d=0.4ml et e= 0.5ml de méthanol à vitesse de balayage 100mV/s.

L'intensité de pic anodique de Ni augmente avec l'augmentation de concentration de méthanol avec croisement de pic, ce dernier est déclin dans les concentrations élevé de méthanol.

Le potentiel déplacé vers les valeurs plus positifs au fur à mesure la concentration de méthanol est augmente.

Les pics de réduction diminuent pendant le pic d'oxydation augmentent en attestant l'implication des sites catalytiques dans le processus d'oxydation des molécules du méthanol.

## CONCLUSION GENERALE

La réalisation de ce travail nous a permis d'apprendre et de maîtriser des techniques de la synthèse organique ainsi que celles de la caractérisation des composés résultants en mettant en œuvre les techniques d'analyses spectroscopiques habituelles telles la RMN, l'infrarouge, l'UV-visible et les techniques électrochimiques comme la voltampérométrie cyclique.

A cet effet, nous précisons que nous avons focalisé nos efforts sur les techniques de préparation de nouveaux composés bases de Schiff type demi-unités complexes de cuivre avec différent types de diamines en série aliphatique et aromatique. Ceci a facilité l'accès complexes bases de Schiff non symétriques. Il est à noter l'introduction du motif pyrrolique dans ces molécules afin des les rendre électropolymérisables pour une éventuelle élaboration d'électrodes modifiées (EM). Ainsi, d'autres métaux de transition telle que le nickel a été également utilisé dans les procédures expérimentales adoptées. Cependant, notons que l'essentiel du présent travail peut être résumé dans les points suivants :

- L'électropolymérisation des demi-unités complexes de Cu (II) permet d'élaborer des électrodes modifiées chimiquement stables ; Ces films de polymères ont été obtenus dans le DMF.
- Les demi-unités complexes de Ni(II) peuvent être électropolymérisées sur les surfaces des électrodes de carbone vitreux et d'ITO dans un milieu aqueux fortement basique 0.2M de NaOH. Ces électrodes montrent une adhérence importante et une bonne stabilité dans les mêmes conditions de polymérisation.
- Les films de poly Ni (demi unité complexe  $[L_1Cl_2]$ ,  $[L_3Cl_2]$ ) ont été utilisé comme catalyseurs dans les réactions d'oxydation de méthanol dans les deux d'électrocatalyse homogène et hétérogène.
- Comme perspectives à ce travail, nous pensons que cette petite contribution pourrait constituer un point de départ pour le développement des techniques de stockage de l'hydrogène qui joue un rôle vital dans les espoirs de la commercialisation de la voiture électrique ouvrant des horizons très prometteurs dans le domaine de la protection de l'environnement.

### REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DE CHAPITRE I

- [1]: K. N. Campbell, H. Sommers and B. K. Campbell, *J. Am. Chem. Soc.* , 1944, 66, 82.
- [2] : J. Hine and C. Y. Yeh, *J. Am. Chem. Soc.* , 1967, 89, 2669.
- [3] : I. A. Savich, A. K. Pikaev, I. A. Lebedev and V. I. Spitsyn. , *Vestnik. Moskov. Univ.* , 1956, 11, 225.
- [4] : H. Tazoki and K. Miyano, *J. Chem. Soc.* , 1959, 9769.
- [5] : D. N. Robertson, *U. S. P.* , 1960, 2, 920,101.
- [6] : C. M. Brewster, *J. Am. Chem. Soc.* , 1924, 46, 2463.
- [7] : C. Munir, S. M. Yousaf and N. Ahmad, *J. Chem. Soc. Pak.* , 1985, 7, 301.
- [8] : S. Dayagi, y. degani, in: s. patai (ed.). *The chemistry of the carbon nitrogen double bonds*, wiley. interscience. new york. 1970. P. 71.
- [9] : A. F. Diaz, K. K. Nanazawa et G. P. Gardini; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* , 1979. 635.
- [10] : G. Tourilion et F. Garnier; *J. Electroanal. Chem.* , 1982, 135, 173.
- [11] : H. Shirakawa, E. J Louis, A. G. MAC Diarmid, C. K. Chiang et A. F. Heeger; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* , 1977, 578.
- [12] : V. P. Pfeifer, B. Lubbe et T. Tsumaki. *Ann.* , 1931, 503, 84.
- [13] : Katsuki, *coord. chem. rev.* , 1995, 140, 189.
- [14] : P. J. Pospisil. d. h. carsten, E. N. Jacobsen. *chem-Eur. J.*, 1996, 2, 974.
- [15] : R. Neumann, M. Dahan; *Nature.* , 1997, 388, 353.
- [16] : L. Canali. D. C. Sherrington. *chem. soc. Rev.* , 1999, 28, 85.
- [17] : A. F. Kolodziej, *prog. inorg. chem.* 1994, 41, 493.
- [18] : J. P. Anselme, in *The Chemistry of the carbon-Nitrogen Double Bond'* ed. S. Patai, Interscience, NewYork, 1970, p. 299.
- [19] : P. Pfeifer, E. Buchholz, O. Bauer, *J. Pract. Chem.* , 1931, 129, 163.
- [20] : P. Pfeifer, W. Chriseliet, T. Hesse, H. Pfetzingler, H. Theilert, *j. pract. Chem.* , 1938, 150, 261.
- [21]: H. A. Staab, F. Voegtler, *Chem. Ber.* , 1965, 982, 691 ; 2700 ; R. S. Downing, F. L. Urbach, *J. Am. Chem. Soc.* , 1969, 915, 977.
- [22]: M. Calligaris. G. Nardin, L. Randaccio, *coord. Chem. Rev.* , 1972, 7, 385 ; M. Calligaris, L. Randaccio, in : G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty (Eds), *Comprehensive Co-ordination Chemistry*, vol. 2, Pergamon Press, Oxford, 1987, pp. 715-738, chapter20. 1.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [23]: A search of scifinder (04/10/04) found 2644 substances related to the 1,2-diaminocyclohexane salen ligand of which 2227 (84%) were co-ordination compounds.
- [24]: I. Ojima (Ed). Catalytic asymmetric synthesis. 2<sup>nd</sup>. Wiley/VCH, New York, 2000 ;  
H. Tye, J. Chem. Soc. , Perkin Tran. , 2000, I, 275 ;  
Y. N. Ito, T. Katsuki, Bull. Chem. Soc. Jpn. , 1999, 72, 603 ;  
L. Canali, D. C. Shenington, Chem. Soc. Rev. , 1999, 2, 885 ;  
M. Bandini, P. G. Gozzi, A. UmamiRonchi, Chem. Commun. , 2002, 919 ;  
T. Katsuki, Synlett, 2003, 281.
- [25]: E. N. Jacobsen, M. H. Wu, in : E. N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto (Eds.), comprehensive asymmetric catalysis, vol. H. Springer, New York, 1999, pp. 649-677, Chapter 18. 2.
- [26]: T. Katsuki, in : I. Ojima (Ed.), Catalytic Asymmetric Synthesis, 2<sup>nd</sup> ed. , Wiley/VCH, New York, 2000, pp. 287-325, chapter 6B.
- [27]: E. M. McGarrigle, D. G. Gilheany, Chem. Rev. , 2005, 104 in press.
- [28]: W. Zhang, J. L. Loebach, S. R. Wilson, E. N. Jacobsen, J. Am. Chem. Soc. , 1990 112, 2801.
- [29]: R. Iric, K. Noda, Y. Ito, N. Matsumoto, T. Katsuki, Tetrahedron . Lett. , 1990, 31, 7345.
- [30]: D. Katsuki, T. J. Mol. Cat. A: Chem. **1996**, 113, 87.
- [31]: R. A. Sheldon and J. K. Kochi, Metal catalyzed oxidation of organic compounds, Academic Press, New York, 1981.
- [32]: T. G. Traylor, Y. S. Byun, P. S. Traylor, P. Battioni and D. Mansuy, J. Am. Chem. Soc. , 1991, 113, 7821
- [33]: J. P. Costes, G. Gros, M. H. Darieu and Y. P. Laurent, transition. Met. Chem. , 1982, 7, 219
- [34]: B. Halliwell and J. M. C. Gutteridge, Free Radicals in Biology and Medicine, 2<sup>nd</sup>, Clarendon Press, Oxford, 1988, 583.
- [35]: L. J. Boucher, J. Inorg. Nucl. Chem., 1974, 36, 531
- [36]: F. Azevedo, C. Freire, B. Decastro, Polyhedron. , 2002, 21, 1695-1705.
- [37] : Xiu R. Bu and Eric A. Mintz and Xiao Z. You, Rei X. Wang, Yue Qi , Qin J. Meng and Yun J. Lu and Donald Van Derveer. , 96, S0277-5387, 00220-3.
- [38] : Daver M. Boghaei and Sajjad Mohebi, Tetrahedron ., 2002, 585, 357-5366.
- [39]: D. Sasaki, H. Irie, R. Hamada, T. Suzuki, K. Katsuki. Tetrahedron. , 1994, 50, 11827, 4311.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [40]: C. Adhikary, D. Mal, K Okamoto, S. Chaudhuri and S. Koner, polyhedron, vol25, Issue 11, 31-07-2006, 2191-2197.
- [41]: S. Banerjee, J. Gangopadhyay, C. Lu, Jiu-Tong Chen, and A. Ghosh, Eur. J. Inorg. Chem. , 2004, 2533-2541.
- [42] : E. Kwiatkowski, M. Klein, G. Romanowski, Inorganica chimica Acta. , 1999, 293, 115-122.
- [43]: E. Kwiatkowski, M. Kwiatkowski, A. Olechnowicz,  
and G. Bandoli , Journal of Crystallographic and Spectroscopic Research, Vol. 23. , 1993 No. 6.
- [44]: J. P. Costes, M. I. Fernandez-Garcia, Inorganica Chimica Acta. , 1995, 237, 57-63.
- [45] : Thèse de Fatima Zohra Chiboub Fellah, 29 Juin 2008.
- [46] : Jacobsen, E. G. Catalytic asymmetric synthesis, Ojima, Ed, VCH, New York, **1993**, Chapter 4. 2.
- [47] : J. Losada, I. del Peso, L. Beyer. Inorganica Chimica Acta. , 2001, 321, 107-115.
- [48] : J. Obirai et al. / Journal of Electroanalytical Chemistry. , 2005, 576, 323–332.
- [49] : M. Revenga-Parra, T. Garc´ia, E. Lorenzo, F. Pariente, Sensors and Actuators B 130. , 2008, 730–738.

### REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DE CHAPITRE II

- [1] : G. Burgot, Jean-Louis Burgot. Introduction instrumentales d'analyse chimique et application, Ed. médicales internationales 2002.
- [2] : K. Randerath, chromathographie sur couche mince, Ed. G. Villars 1971.
- [3] : Ultraviolet and visible spectoscopy chemical application, C. Rao, butterworth, 3éme Ed, london 1975.
- [4] : D. Devilliers et É. Mahé ; Cellules électrochimiques ; aspects thermodynamiques et cinétiques. Janvier 2003.
- [5] : Bernard Tremillon. Electrochimie Analytique et réaction en solution. Masson. , 1993, 2, 99.
- [6] : J. BESSON et J. Guttan. Manipulation d'Electrochimie. Masson. 1975.
- [7] : V. Kasumov. Spectrochimica Acta Part. , 2001, 157, 451-460.

### REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DE CHAPITRE III

- [1] : L. M. Madox, J. M. Muchowski, A. Prince, *can. J. chem.* , 1982, 60, 2295.
- [2] : S. Doux, P. Audebert, J. Bagetti et M. Roche, *New J. chem.* , 2000, 24, 877.
- [3] : J. Claude Moutet et A. Zouawi, *Electrochimica acta.* , 2001, 46, 4035.
- [4] : *Org. Synthesis. Coll. Vol3.* , 1955, 280.
- [5] : J. P. Costes. *Bulletin de la Société Chimique de France.* , 1986, 1. 78.
- [6] : J. P. Costes, F. Duhan, M. B. Fernandez, M. I. Fernandez Garcia, A. M. Garcia Deibe, J. Sanmartin, *Inorg. Chim. Acta.* 1998, 274, 73.
- [7] : S. Banerjee, J. Gangopadhyay, C. Lu, Jiu-Tong Chen, and A. Ghosh, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2004, 2533-2541.
- [8] : Djahida Haffar, Tahar Douadi and Salah Chafaa. *Transition Metal Chemistry.* , 2004, 29, 245–250.
- [9] : Bernard Tremillon. *Electrochimie Analytique et réaction en solution.* Masson. , 1993, 2, 99.
- [10] : V. Kasumov. *Spectrochimica Acta Part.* , 2001, 157, 451-460.
- [11] : M. Revenga-Parra, T. Garc´ia, E. Lorenzo, F. Pariente, *Sensors and Actuators B* 130. , 2008, 730–738
- [12] : A. F. Diaz, K. K. Nanazawa et G. P. Gardini; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* , 1979, 635.

## Résumé :

Le complexe base de Schiff de cuivre non symétrique obtenu à partir de demi-unité complexes de Cu et le 2-hydroxy-6-[3-(1H-pyrrol-1-yl)propoxy]acétophenone a été synthétisé et caractérisé par UV-visible, IR et une étude électrochimique par voltamétrie cyclique.

Les demi-unités complexes de Cu (II) et de Ni (II) ont été synthétisées à partir des diamines différentes comme l'éthylènediamine, le propylènediamine et le phénylènediamine.

Les deux demi unités complexes de Ni ont montré une efficacité catalytique dans les réactions d'oxydation du méthanol.

**Mots clé :** complexe base de Schiff non-symétrique, composés pyrroliques, demi unité-complexe de Cu(II) et de Ni(II), efficacité catalytique.

## Abstract:

The non-symmetrical Schiff bases ligands were coordinated to copper giving the corresponding complexes. These compounds were obtained using half-units of copper complexes and the 2-hydroxy-6-[3-(1H-pyrrol-1-yl) propoxy]acetophenone as start materials. The complexes prepared have been characterized by UV-visible, IR and an electrochemical study using cyclic voltammetry.

The Cu (II) and Ni (II) half-unit complexes has been synthesised from several diamines such as éthylènediamine, propylènediamine and phénylènediamine.

The two Ni (II) half-unit complexes exhibited good electrocatalytic efficiency in the reactions of methanol oxidation.

**Key words:** non-symmetrical Schiff bases copper complexes, pyrrolic compounds, Cu (II) and Ni (II) half-unit complexes, catalytical efficiency.

## ملخص :

معدّات النحاس اللاتناظرية لقاعدة شيف الناتجة عن أنصاف الوحدات المعقدة للنحاس و 2-هيدروكسي-6-3- (هيدروجين-1-بيرول-1-ايل) بروبووكسي]اسيتوفينون حضرت وحددت بمطيافية فوق البنفسجية-المرئية و تحت الحمراء و دراسة كهر و كيميائية بالمسح الدائري للكمون.

أنصاف الوحدات المعقدة للنحاس وللنيكل حضرت انطلاقا من عدة ثنائيات الأمين مثل الايثلان دي أمين، البروبيلان دي أمين والفينيلان دي أمين.

نصفي الودحتين المعقدة للنيكل تملك فعالية محفزة في تفاعلات اكسدة الميثانول.

## الكلمات المفتاحية :

معدّات النحاس اللاتناظرية لقاعدة شيف ، مركبات البيروول، أنصاف الوحدات المعقدة للنحاس وللنيكل، فعالية محفزة.