

**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>. DERAFA WASSILA**

**THEME**

**Synthèse de nouveaux complexes de bases de Schiff de métaux de  
transition non symétriques  
(manganèse ou fer) contenant un résidu moléculaire électropolymérisable**

Soutenu le : ...../...../

Devant le jury :

PRESIDENT:	A.Azizi	Professeur	UFA. SETIF
RAPPORTEUR :	A.Ourari	Professeur	UFA. SETIF
EXAMINATEURS :	Dr. A.Bouchama	Maître de conférences	UFA. SETIF
	Dr. K.Ouari	Maître de conférences	UFA. SETIF

*A mes parents*

*Je vous remercie du fond du coeur, Papa et Maman.*

*pour votre amour et votre soutien indéfectible.*

*Ce mémoire me tient d'autant plus à coeur qu'elle est pour vous.*

*A mes frères et mes sœurs, A toute ma famille, A tout mes amis.  
pour leur affection.*

## Remerciements

Les travaux reportés dans le présent mémoire ont été effectués au sein du Laboratoire d'Electrochimie, d'Ingénierie Moléculaire et de Catalyse Redox (LEIMCR), Département de Génies Des Procédés, Facultés Des Sciences de L'ingénieur Université Ferhat Abbas Sétif, sous la direction du Professeur **Ali Ourari**.

En premier lieu, j'adresse mes remerciements les plus sincères au Professeur **Ali Ourari**. Je le remercie de m'avoir accueilli dans son équipe de recherche et de m'avoir fait totalement confiance durant ces trois années. Je le remercie également pour sa disponibilité, son soutien, ses conseils et ses grandes qualités humaines.

Je remercie sincèrement les membres du jury d'avoir accepté de lire et de juger ce travail. A ce titre, je remercie :

- Monsieur **Azizi Amor**, Professeur à l'Université de F A S
- Monsieur **Bouchama A .El Aziz**, Maître de conférences à l'Université de F A S.
- Monsieur, **Ouari Kamel**, Maître de conférences de F A S.

Je remercie chaleureusement les membres du laboratoire et les collaborateurs de l'institut pour leurs précieux conseils, ainsi que pour les moments amicaux passés en leur compagnie. Je tiens tout particulièrement à remercier Nawal bounab avec qui j'ai passé deux années formidables dans le même laboratoire, Yassmina, Salima Nadjah, Nora et Sabrina pour ces discussions scientifiques enflammées, pour leurs aides et leurs conseils ainsi que Djohra qui a largement contribué à ce travail.

J'adresse mes plus sincères remerciements à tous mes amis qui m'ont toujours soutenu dans les moments difficiles à travers toutes ces agréables passées moments ensemble. Je ne citerai personne en particulier, j'aurais trop peur d'en oublier. Je leurs dirai simplement : merci !

Enfin, j'aimerais témoigner toute ma gratitude à mes parents, mes frères et mes soeurs, pour leur soutien inconditionnel pendant toute cette période et parce que sans eux tout cela n'aurait pas été possible.

## Sommaire :

<b>Introduction générale</b> .....	01
------------------------------------	----

### **Chapitre I : Rappels bibliographiques**

I-Introduction.....	03
II-Généralités sur les bases de Schiff.....	03
II.1-Formation des bases de Schiff.....	03
II.2-Synthèse des bases de Schiff.....	04
III-Les complexes bases de Schiff contenant les métaux de transitions.....	05
III.1-L'histoire.....	05
III.2-Les métaux de transition.....	06
III.2.1-Le cuivre.....	07
III.2.2-Le nickel.....	07
III.2.3-Le manganèse.....	08
III.2.4-Le fer.....	08
IV-Les différents types des complexes base de Schiff.....	09
IV.1-Les complexes bases de Schiff symétriques.....	12
IV.2-Les complexes base de Schiff non symétrique (dissymétrique).....	14
IV.2.1-Les complexes bases de Schiff asymétriques (chiralité).....	14
IV.2.1.a-Synthèses des complexes chiraux avec des ligands achiraux.....	14
IV.2.1.b-Synthèse de complexes asymétriques à partir de ligands chiraux.....	15
IV.2.2-Les complexes bases de Schiff non symétrique.....	16
IV.2.2.a-Synthèse des complexes base de Schiff avec un pont non symétrique.....	17
IV.2.2.b-Synthèse des complexes base de Schiff non symétrique dérivés à partir d'une demi unité ligand.....	18
IV.2.2.c-Synthèses de demi unités complexes base de Schiff et leurs utilisations comme précurseurs dans la synthèse des complexes base de Schiff non symétrique.....	26
IV.2.2.3.1-Synthèse des demi unité complexes base de Schiff de Cu(II), Ni(II), Fe(II), Mn(II) dérivé à partir de l'acide déhydroacétique (DHA).....	29
IV.2.2.3.1.a -L'acide déhydroacétique.....	29
IV.2.2.3.1.b-Synthèse de l'acide déhydroacétique.....	29
IV.2.2.3.1.c-Structure de l'acide déhydroacétique.....	30
IV.2.2.3.2-Synthèse des demi-unités complexe base de Schiff.....	31
IV.2.2.C.3-Synthèse de complexes base de Schiff non symétrique à partir de demi unité complexe de Cu.....	32
V-L'application des complexes base de Schiff.....	33
Référence.....	35

### **Chapitre II: Synthèse et caractérisation des complexes base de Schiff non symétrique**

I-Synthèses des demi unités complexes.....	39
I.1-Mode opératoire.....	39
I.2-Caractérisations chimiques.....	40
I.2.A-Demi unité complexe de Cu [Cu(DHA)(py)(Et)]ClO <sub>4</sub> .....	40
I.2.A.1-Structure proposée.....	10
I.2.A.2-Chromatographie sur couche mince.....	41
I.2.A.3-La spectroscopie infrarouge.....	41
I.2.A.4-La spectroscopie uv-visible.....	42

I.2.B-Demi unité complexe de Ni [Ni(DHA)(py)(Et)]Cl <sub>2</sub> .....	43
I.2.B.1-Structure proposée.....	43
I.2.B.2-Chromatographie sur couche mince.....	43
I.2.B.3-La spectroscopie infrarouge.....	44
I.2.B.3-La spectroscopie uv-visible.....	44
I.2.C-Demi unité complexe de Mn [Mn(DHA)(py)(Et)]Cl <sub>2</sub> .....	45
I.2.C.1-Structure proposée.....	45
I.2.C.2-Chromatographie sur couche mince.....	45
I.2.C.3-La spectroscopie infrarouge.....	45
I.2.C.4-La spectroscopie uv-visible.....	46
I.2.D-Demi unité complexe de Fe [Fe(DHA)(py)(Et)]Cl <sub>2</sub> .....	47
I.2.D.1-Structure proposée.....	47
I.2.D.2-Chromatographie sur couche mince.....	47
I.2.D.3-La spectroscopie infrarouge.....	47
I.2.D.4-La spectroscopie uv-visible.....	48
II-Synthèse et caractérisation du produit 2-hydroxy-4-[3-(1 <i>H</i> -pyrrol-1-yl)propoxy]acétophénone.....	49
II.1.A-Synthèse de produit pyrrolique.....	49
II.1.A.1-Mode opératoire.....	49
II.1.B-Synthèse de produit 2-hydroxy-4-[3-(1 <i>H</i> -pyrrol-1-yl)propoxy]acétophénone.....	50
II.I.B.1-Mode opératoire.....	50
II.2-Charactérisation du 2-hydroxy-4-[3-(1 <i>H</i> -pyrrol-1-yl)propoxy]acétophénone.....	51
II.2.1-Charactérisation de 3-bromopropyl- <i>N</i> -pyrrole.....	51
II.2.2.1-La spectroscopie infra rouge.....	51
II.2.2.2-Résonance magnétique nucléaire.....	52
III-Synthèse de complexe de Cu non symétrique.....	55
III.1-Mode opératoire.....	55
III.2-Charactérisation de complexe base de Schiff non symétrique de Cu.....	56
III.2.1-Chromatographie sur couche mince.....	56
III.2.2-La spectroscopie infrarouge.....	56
III.2.3-La spectroscopie de masse.....	57
IV-Discussion des résultats.....	59
V-Conclusion.....	60
Références.....	61

### Chapitre III : Étude électrochimique des complexes synthétisés

I-Introduction.....	62
II-Domaine d'électroactivité.....	63
III-Propriété rédox des demi unités complexes de Cu(II), Ni(II), Mn(II), Fe(II).....	63
III.1-Propriétés rédox de Cu(II)L.....	64
III.2-Propriétés rédox de Ni(II)L.....	65
III.3-Propriétés rédox de Mn(II)L.....	70
III.4-Propriétés rédox de Fe(II)L.....	73
IV-Propriétés rédox de 2-hydroxy-4-[3-(1 <i>H</i> -pyrrol-1-yl)propoxy]acétophénone.....	76
V-Propriétés rédox de complexe de cuivre non symétrique.....	80
V.1-Système rédox 1 [Cu <sup>III</sup> /Cu <sup>II</sup> ].....	81

V.2-Système redox 2 [Cu <sup>II</sup> /Cu <sup>I</sup> ]	83
VI-Electrodes modifiées élaborées par oxydation anodique de la demi-unité de complexes de nickel(II)-base de schiff	86
VI.1-Electropolymérisation sur carbone vitreux	86
VI.2-Electropolymérisation sur ITO	89
VII-Application des complexes de demi-unité à la catalyse	93
VII.1-Oxydation du méthanol par le complexe de Ni en catalyse homogène	94
VIII- Conclusions	95
Références	96

## **Chapitre IV : Appareillages, solvants et réactifs**

I-Techniques Chromatographiques	98
I.1-Chromatographie sur couche mince	98
I.2-Chromatographie sur colonne	99
II-Techniques Spectroscopiques	100
II.2-Spectroscopie UV-visible	100
II.3-Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)	101
II.4-Spectroscopie de masse	103
II.4.1-Principe général	103
II.4.2-Principe de production des ions	104
III-Point de fusion	105
VI-Technique électrochimique	105
VI.1-La voltampérométrie cyclique	105
V-Les solvants et les produits utilisés	109
Références	110
<b>Conclusion générale</b>	<b>111</b>

### I- Introduction générale :

Les bases de Schiff portent réellement le nom de leur inventeur Hugo Schiff<sup>1</sup> (1834-1915) qui fut le premier chimiste à synthétiser ce type de composés. Depuis, nous devons faire remarquer que la synthèse de ces produits est toujours d'actualité particulièrement durant les deux dernières décennies. Ainsi, leurs complexes de métaux de transition continuent à attirer l'attention de nombreuses équipes de recherche dans le monde que ce soit les universitaires ou les industriels.

Les complexes bases de Schiff sont intensivement étudiés à cause de la flexibilité synthétique, sélectivité et sensibilité envers une grande variété de métaux. Ils se sont révélés très utiles dans la catalyse, la médecine comme antibiotiques, agents anti-inflammatoires et également dans l'industrie comme composés possédant des propriétés anti-corrosives. Pour cela, il faut noter que la littérature est très abondante quant aux études des propriétés physico-chimiques de divers complexes bases de Schiff symétriques<sup>40-51</sup> alors que les complexes bases de Schiff non symétriques sont relativement, à notre sens, peu étudiés.

Ces complexes non symétriques semblent, à première vue, très intéressants compte tenu des espoirs qui sont attendus par leurs applications en particulier dans le domaine de l'induction asymétrique servant à la fabrication d'énantiomères purs. Il est à rappeler que cet axe de recherche est considéré comme un des challenges (défis) du troisième millénaire pour les chimistes organiciens.

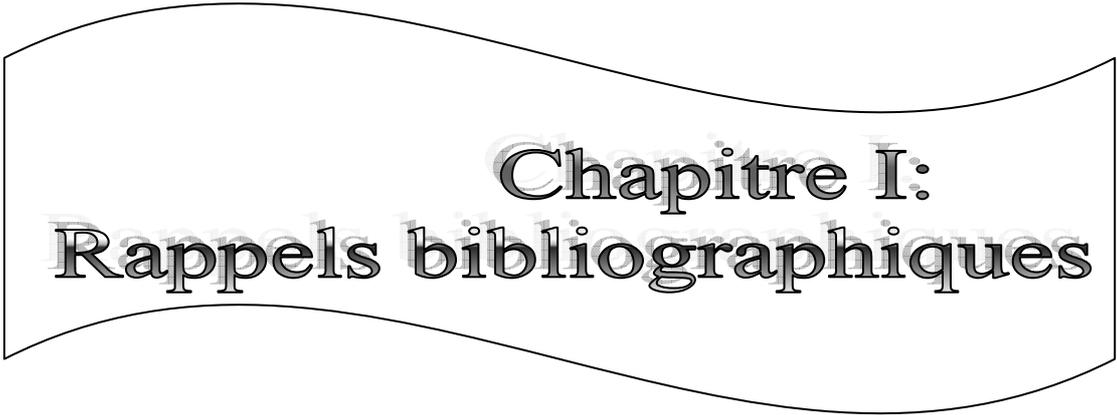
En catalyse, les complexes bases de Schiff non symétriques continuent à occuper une place de plus en plus importante en catalyse et en électro-catalyse notamment dans l'oxydation catalytique des oléfines, susceptibles d'aboutir à la mise en place de stations mini-pilotes permettant la fabrication des résines époxy (colles). Ces techniques de fabrication des colles apparaissent comme très efficaces lorsque les espèces catalytiques sont immobilisées sur une surface sachant que les dimères  $\mu$ -oxo, catalytiquement inactifs, sont ainsi éliminés et par conséquent l'efficacité électrocatalytique se trouve donc exaltée, c'est le cas de l'utilisation des électrodes modifiées en catalyse hétérogène.

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à la synthèse, la caractérisation et l'étude électrochimique des demi unités complexes bases de Schiff de métaux de transition comme le cuivre, le nickel le manganèse et le fer ainsi qu'à la synthèse, la caractérisation et l'étude électrochimique d'un dérivé salicyladéhyde sur lequel est greffé un noyau pyrrolique en vue d'assurer l'accès aux électrodes modifiées par électro-polymérisation du noyau pyrrolique en vue de pouvoir réaliser des électro-catalyses hétérogènes.

Le présent manuscrit est organisé sous forme de quatre chapitres. Dans le premier, on présente un rappel bibliographique sur la préparation des bases de Schiff. Ainsi, une mise au point non exhaustive sur les complexes bases de Schiff symétriques est décrite. Celle-ci est suivie par les récents travaux concernant la synthèse et l'identification des complexes base de Schiff non symétriques et leurs applications dans le domaine de catalyse et de l'électro-catalyse.

Les modes opératoires des synthèses réalisées ainsi que les caractérisations physico-chimiques et déterminations structurales sont ensuite regroupés au deuxième chapitre de ce manuscrit.

Dans un troisième chapitre, nous nous exposons les résultats de l'étude électrochimique de ces complexes et enfin, dans le quatrième, décrit les différentes méthodes d'analyse usuels qui ont été abordées dans ce mémoire, par exemple, la chromatographie sur couche mince, la spectroscopie infra rouge, l'ultraviolet-visible, la résonance magnétique nucléaire, la spectroscopie de masse et enfin la voltampérométrie cyclique.



**Chapitre I:  
Rappels bibliographiques**

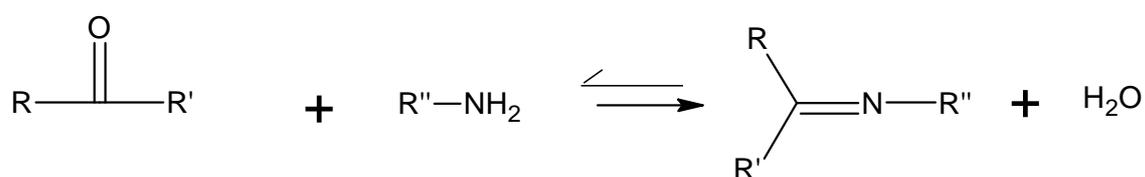
## I- Introduction :

Les bases de Schiff sont des composés de formule générale  $RR'C=NR''$  sachant que R peut être un groupe alkyle ou aryle. Egalement R' peut être un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ou aryle. Quant à R'', il peut être soit de la série aliphatique ou de la série aromatique<sup>1</sup>. Les bases de Schiff sont structurellement d'une très grande variété ce qui leur offre une multitude d'applications notamment dans la chimie en analyse, en catalyse, et dans la biologie comme agent anti-bactériens, anti-fongique et anti-cancéreux. Notons à cet effet, que la versatilité structurale de ces composés est à l'origine de ces diverses applications, par exemple, à ce niveau on peut évoquer l'usage de ces composés en chimie de coordination ou le nombre de dents devient un sujet d'une grande attractivité du fait qu'il est possible de rencontrer des bases de Schiff ayant une à plusieurs dents et différemment substitués comme nous allons le constater ultérieurement<sup>2</sup>. En ce qui nous concerne dans ce travail, nous allons seulement nous focaliser sur la synthèse des ligands bases de Schiff ainsi que leur complexes de métaux de transition pour d'éventuelles applications en oxydation et en réduction en utilisant la technique électrochimique.

## II- Généralités sur les bases de Schiff

### II.1-Formation des bases de Schiff

La base de Schiff est formée par une réaction de condensation d'un aldéhyde ou d'une cétone sur l'amine primaire quelle soit aliphatique ou aromatique comme cela est illustré par le schéma suivant :

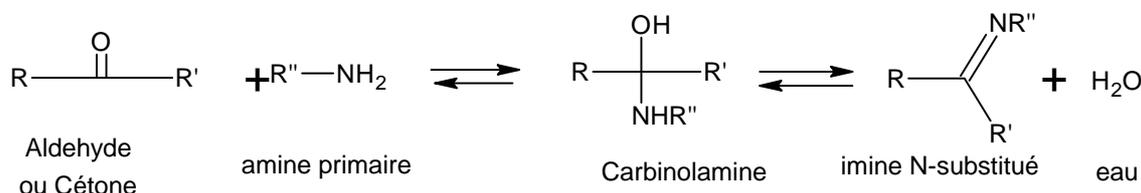


**Schéma I.1:** Réaction générale de la formation d'une base de Schiff.

Les bases de Schiff qui contiennent le groupe aryle comme substituant sont considérées les plus stable<sup>3</sup> compte tenu d'une plus large délocalisation électronique sur la surface de la molécule. Ces dernières sont facile à synthétisée. Quant aux bases de Schiff de la série aliphatique, elles sont relativement moins stables que les aromatiques. Notons que les bases de Schiff issues de la condensation des aldéhydes aliphatiques sont relativement moins stables et facilement polymérisable<sup>4</sup>.

## II.2- Synthèse des bases de Schiff :

La formation des bases de Schiff à partir d'un aldéhyde ou une cétone est une réaction

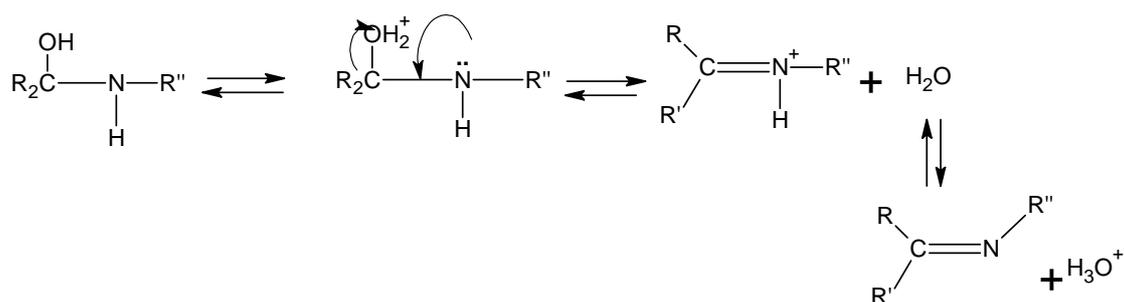


**Schéma II.2:** La séquence réactionnel pour la synthèse d'une base de Schiff

Ainsi, on peut noter plusieurs chemins réactionnels permettant d'accéder à ce type de composés<sup>5</sup>. En général, la réversibilité de cette réaction impose souvent l'élimination de l'eau du milieu réactionnel afin de déplacer l'équilibre vers la droite ou vers la formation de la base de Schiff. Ceci est réalisable par l'emploi d'un montage couramment appelé « Dean-stark ». La première étape dans cette réaction c'est l'attaque de nucléophile de l'atome d'azote de l'amine sur le carbone de carbonyle, qui conduit à un intermédiaire instable dont un atome de carbone est porteur de deux fonctions électroattractrices (la fonction hydroxyle et la fonction amine NHR). La réaction peut adopter le chemin inverse conduisant à la formation des produits de départ. Enfin, lorsque le groupe hydroxyle se trouve éliminé, la fonction imine C=N est aussitôt formée<sup>1,6</sup> et la base de Schiff est alors obtenue. Il est à noter que beaucoup de facteurs peuvent affecter le cours de cette réaction de condensation, par exemple le pH de solution, l'effet stérique ainsi que les effets électroniques. Comme l'amine est basique, elle est rapidement protonée dans le milieu acide faisant en sorte qu'elle ne peut plus fonctionner comme agent nucléophile et par conséquent la réaction ne peut pas avoir lieu. En outre, dans un milieu fortement basique, la réaction est empêchée à cause de l'absence de protons dans le milieu réactionnel qui provoquent l'attaque de l'hydroxyle du carbinolamine conduisant à la formation de la base de Schiff et l'eau<sup>7</sup>. Généralement les aldéhydes réagissent plus vite que les cétones dans ces réactions de condensation puisque la base de Schiff résultante de l'aldéhyde présente moins de gênes stériques que ceux d'une cétone. De plus, la densité électronique sur l'atome de carbone du groupe carbonyle est plus faible dans le cas de la cétone que dans le cas de l'aldéhyde faisant en sorte que l'efficacité de l'attaque nucléophile de l'amine est régulée en tant que telle<sup>6</sup>.

Les bases de Schiff sont généralement des solides qui précipitent au fur et à mesure de leur formation dans le milieu réactionnel facilitant ainsi leur éventuelle séparation qui peut être aisément réalisée par filtration

Comme est de coutume dans les réactions catalytiques d'employer des quantités infimes de catalyseur, c'est effectivement le cas ici afin d'assurer l'attaque nucléophile de l'amine sinon la base de Schiff ne serait jamais formée.



**Schéma I.3:** Réaction de déshydratation d'une base de Schiff catalysée par un acide.

La formation des bases de Schiff est alors séquencée par deux types de réactions, l'addition suivie par l'élimination.

### III-Les complexes bases de Schiff contenant les métaux de transitions

#### III.1-L'histoire

Les complexes bases de Schiff sont connus depuis la moitié du dix-neuvième siècle XIX<sup>8</sup> et même bien avant la préparation générale des ligands base de Schiff eux-mêmes<sup>9</sup>. Les complexes bases de Schiff ont occupé une place centrale dans le développement de la chimie de coordination après le travail de **Jorgensen et de Werner**<sup>10</sup>. **Ettling**<sup>8</sup> a isolé le produit cristallin vert-foncé de la réaction de l'acétate de cuivre, du salicylaldehyde et de l'ammoniaque aqueux. **Schiff** a préparé des complexes métalliques de salicylaldehyde avec des amines primaires<sup>11</sup>.

Plus tard, il<sup>12</sup> a préparé des complexes à partir de la condensation de l'urée et du salicylaldehyde. **Deplaine**<sup>13</sup> a préparé des complexes en faisant réagir des acétates de métal, le salicylaldehyde et une amine primaire dans l'alcool avec proportion 2/1. Cependant, il n'y avait aucune étude jusqu'au travail préparatif et systématique de **Pfeiffer et al**<sup>14</sup>. **Pfeiffer et al.**<sup>15-24</sup> rapporté une série des complexes base de

Schiff dérivé à partir de salicylaldehyde différemment substitués. **Dubsky et Sokol**<sup>25</sup> ont isolé les complexes N-N-bis-salicylaldehyde éthylendiamine de Cu(II) et Ni(II) et donner leur structure.

### III.2-Les métaux de transition

Les métaux de transition ont été ainsi appelés parce qu'il semble assumer la transition entre les éléments à caractères métalliques très prononcés et les non-métaux. Dans le tableau de Mendeleïeff, ils constituent un pont entre les deux classes d'éléments.

La caractéristique principale des métaux de transition est de présenter des orbitales **d** insaturés en électrons. Les 5 orbitales d se remplissent progressivement par acquisition de 1 à 10 électrons, selon la règle de Hund.

Une autre caractéristique des métaux de transition est la facilité à former des complexes avec des molécules porteuses de paires d'électrons, les ligands. Ceux-ci s'unissent aux métaux de transition par un type de liaison particulière, dite de **coordination** (ou liaison dative), nettement plus faible que la liaison de covalence. La liaison de coordination est une mise en commun d'une ou plusieurs paires d'électrons, en provenance d'une orbitale du ligand, avec des orbitales vides du métal<sup>26</sup>.

Leur caractéristique la plus importante est la gamme étendue de leur degré d'oxydation, à l'exception de Hg, les éléments extrêmes de chaque période du bloc *d* n'ont qu'un seul degré d'oxydation différent de zéro.

Du fait de ces nombreux degrés d'oxydation stables, les éléments du bloc *d* possèdent donc une chimie rédox très riche. Les degrés d'oxydation inférieurs donnent un caractère réducteur à l'espèce considérée, tandis que les degrés d'oxydation supérieurs donnent un caractère oxydant. Le vanadium, le chrome et le manganèse sont les espèces dont la chimie rédox est la plus intéressante. En effet, de nombreuses réactions utilisées en chimie analytique font intervenir ces ions.

#### III.2.1- Le cuivre

Le cuivre est un élément de groupe 1B avec l'or et l'argent. Le cuivre peut exister sous conditions normales dans quatre états d'oxydation, 0, 1, 2, 3.

Le cuivre (0) (ex : le cuivre massif) est relativement inerte et est utilisé, dans la tuyauterie. En présence de l'oxygène et avec des oxydants puissants, le cuivre (0) se dissout facilement.

Le cuivre (I) forme surtout les coordinations 4- et 6- avec des structures tétraédrique ou octaédrique. Il est instable dans les solutions aqueuses à moins que complexé aux ligands non hydroxylés comme les thiols ou les thio-urée, mais il est stable dans quelques solvants non aqueux (acetonitrile). Les complexes de cuivre (I) sont facilement préparés à partir de solution aqueuse.

Cuivre (III) est relativement rare et est seulement stabilisé par les ligands rigoureux tel que  $O^{2-}$  ou  $F^-$ , comme dans le  $NaCuO_2$  et  $K_3CuF_6$ .

### III.2.2-Le nickel

C'est un métal blanc argenté, avec une grande conductivité thermique et électrique (15% supérieur à l'argent). Il est assez résistant à la corrosion par l' $O_2$  ou l'eau. Il est donc utilisé comme revêtement de protection de pièces métalliques corrodables. Il est ferromagnétique, et pyrophorique dans certaines conditions (nickel de Raney). Le métal est peu électropositif ( $E^\circ_{Ni^{2+}/Ni} = -0.24V$ ). Le métal est rapidement dissous dans les acides dilués, mais passivé dans l'acide nitrique concentré.

Sauf le Ni (II) se trouve dans les éléments ordinaires de chimie. Cependant, il y a un complexe qui montre une stéréochimie associée avec ces espèces. Les états d'oxydation élevés sont relativement inhabituels mais sont d'un grand intérêt. Les deux espèces Ni (I) et Ni (II) sont recherchées de plus en plus à cause de la participation possible de ces états d'oxydation dans les réactions catalytiques. Les complexes de Ni(III) ont une importance à cause de leur état d'oxydation dans les mêmes réactions.

**Tableau I.1 :** Propriétés physico-chimiques du nickel Nombre

atome	28	Rayon atomique	124,6P.m.
Symbole Atomique	Ni	Point de Fusion	1455C°
Poids atomique	58,70	Point d'ébullition	2913C°
Configuration D'électron	[Ar] 4s <sup>2</sup> 3d <sup>8</sup>	Etat d'oxydation	3 et 2

### III.2.3-Manganèse

C'est le métal le plus électropositif ( $E^\circ = (\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}) = -1.17\text{V}$ ) obtenu par électrolyse en milieu aqueux. On réalise l'électrolyse d'une solution de sulfate de manganèse en milieu de sulfate d'ammonium.

Le manganèse est un métal de transition gris-blanc qui ressemble au fer. C'est un métal dur, il fond sans difficulté, mais il est facilement oxydé. Le manganèse n'est ferromagnétique qu'après un traitement spécifique.

**Tableau I.1** : regroupe quelques propriétés physico-chimiques du manganèse :

Symbole chimique	Mn	Point d'ébullition	1961,9°C
Etat ordinaire	Solide	Masse atomique	54,938
Structure cristalline	Cubique	Energie de fusion	12,05Kj/mol
Point de fusion	1234,9°C	Configuration électronique	[Ar] 3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>

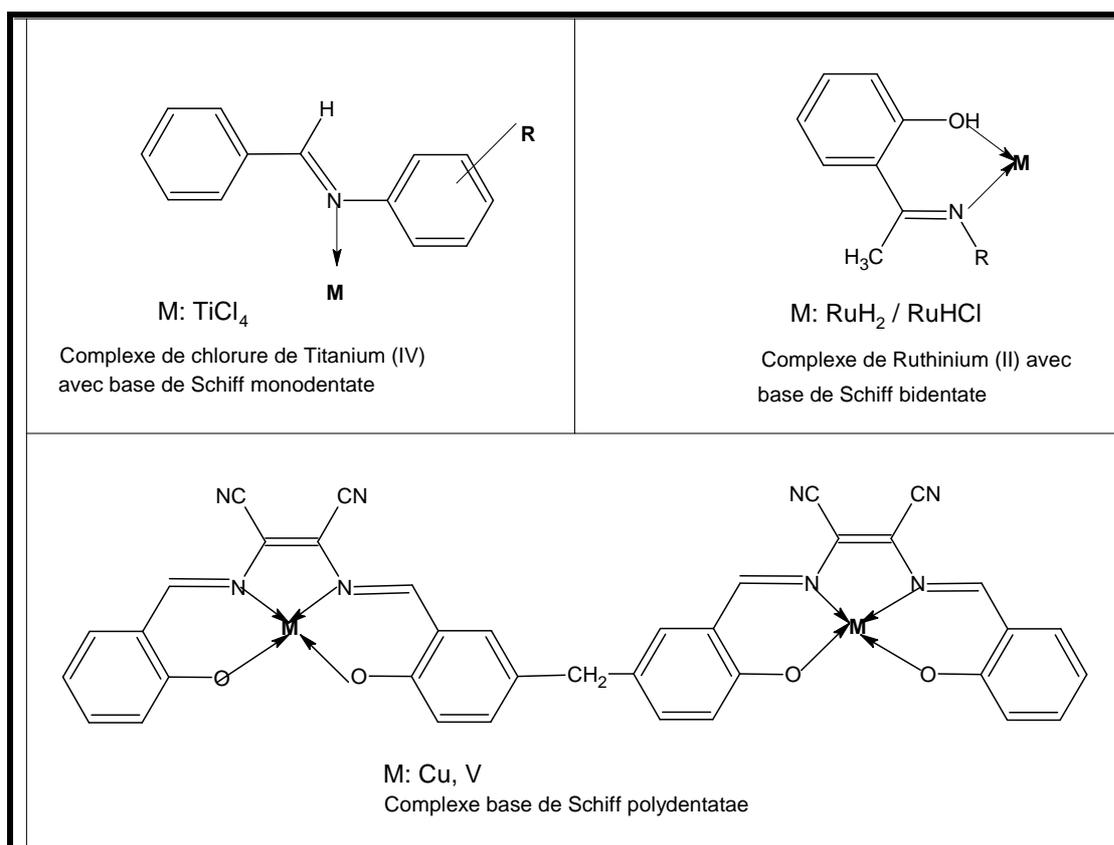
### III.2.4-Le fer

Le fer est l'élément de transition le plus abondant, constituant 4,7% en masse de la croûte terrestre. On ne le trouve pas sous l'état métallique à la surface terrestre. Par contre, on trouve les minerais principaux : Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Le fer pur est un métal blanc argenté, très ductile et malléable, se limite aux degrés d'oxydation +2 et +3.

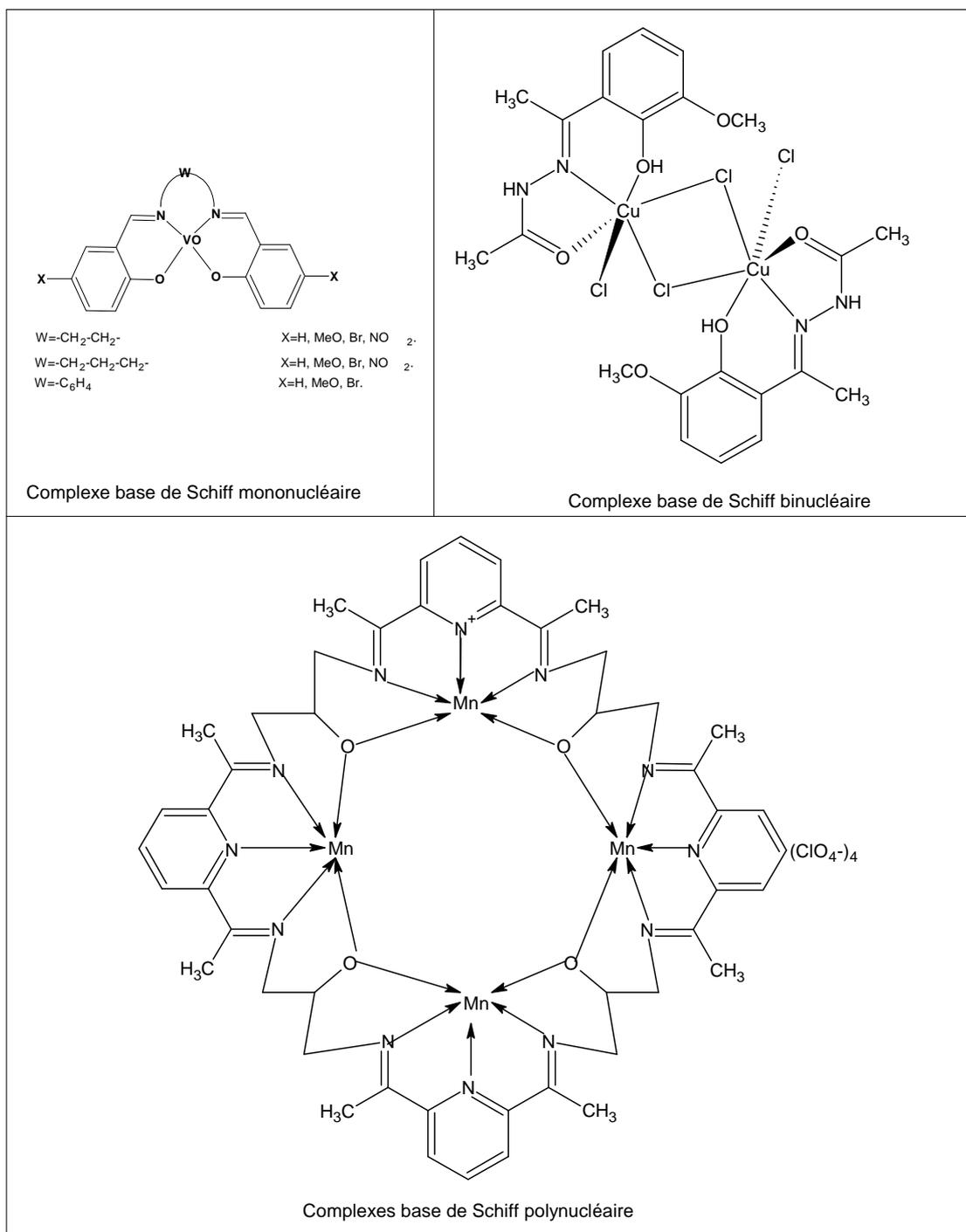
En technologie, le fer est nécessaire à toute vie humaine et animale, notamment en assurant le transport de l'oxygène dans le sang sous forme de myoglobine et d'hémoglobine. On le trouve aussi dans les cytochromes qui transportent les électrons dans les chaînes respiratoires et dans certaines enzymes. Dans un humain de 60 kilogrammes, on trouve 4 grammes de fer, dont 2,5 grammes correspondent à l'hémoglobine. Une déficience en fer provoque des anémies, tandis qu'un excès de fer provoque des maladies du foie et des reins. L'hémoglobine a une structure complexe constituée de quatre chaînes protéiniques et de quatre hèmes. Un hème est un complexe de fer à l'état divalent est lié à une porphyrine (molécule plane) et en position apicale à une histidine elle-même liée à la protéine. L'ion Fe(II) qui aime les coordinences 6, possède donc un site de coordination libre en position apicale. Ce site est susceptible de fixer de manière réversible l'oxygène. Sa fonction de transporteur d'oxygène peut être altérée dans certaines conditions pathologiques. Par exemple, l'affinité de cette molécule pour le monoxyde de carbone est plus grande que pour O<sub>2</sub>, d'où la gravité des intoxications à CO.

#### IV-Les différents types des complexes base de Schiff

Les ligands bases de Schiff peuvent former des adduits ou des chélates avec les métaux de transition selon les conditions de réactions utilisées. La littérature en a consacré beaucoup d'efforts à la chimie de coordination particulièrement au cours des deux dernières décennies ou l'on a assisté à une production scientifique extrêmement fertile compte tenu d'une activité de recherche très intense. Dans ces travaux, on note qu'ils sont focalisés essentiellement sur la complexation des ligands bases de Schiff avec les métaux de transition<sup>10</sup>. Ces ligands sont en général des molécules organiques possédant des atomes donateurs d'électrons au sens de Lewis. Ces composés peuvent alors être classifiés comme monodentate, bidentate et polydentate basés sur le nombre de sites de coordination du ligand comme cela est expliqué sur la figure I.1 et sont en général des polydentates disposant d'une ou plusieurs sphères de coordination pouvant loger un ou plusieurs cations métalliques. C'est ainsi qu'on peut dire qu'ils sont mono ou polynucléaires figure I.2.



**Figure I.1:** Quelques exemples de ligands bases de Schiff<sup>27, 28,29</sup> mono-, bi-, polydentates.



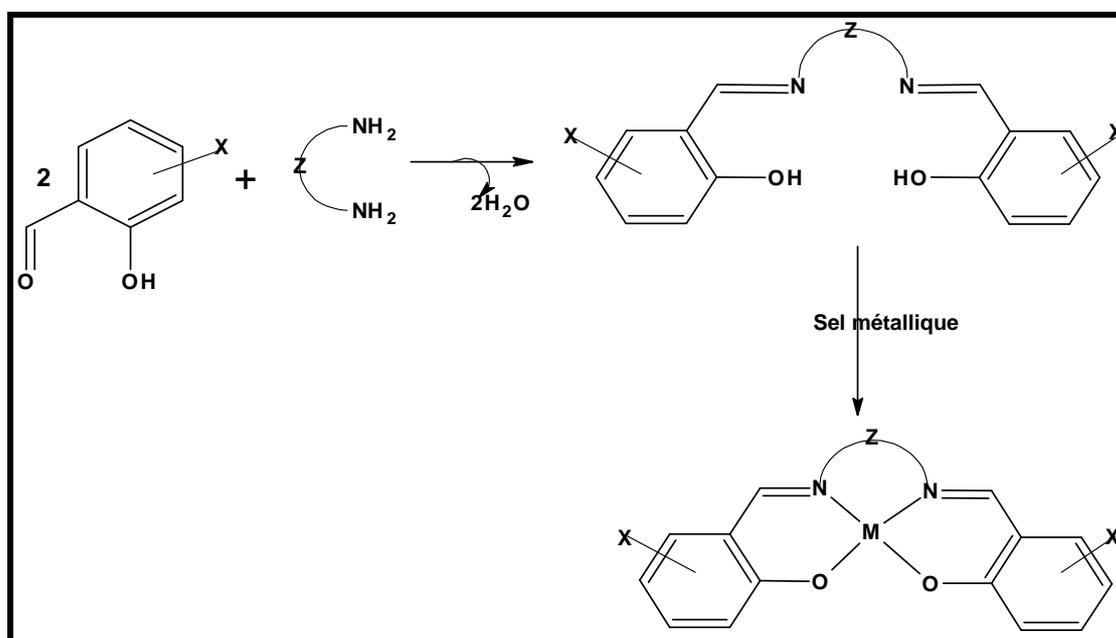
**Figure I.2:** Quelques exemples de complexes bases de Schiff mono-, bi-, polynucléaires <sup>30, 31, 32.</sup>

Dans ce contexte, on peut noter dans ces complexes phénomène géométrique faisant d'eux des espèces totalement symétriques et d'autres non symétriques suivant leurs structures moléculaires. Alors, il devient ainsi possible de proposer les catégories de complexes suivantes:

- Les complexes symétriques par géométrie.
- Les complexes non symétriques par carbone asymétrique.
- Les complexes non symétriques par géométrie.

#### IV.1-Les complexes bases de Schiff symétriques

Les complexes symétriques sont essentiellement ceux qui sont obtenus par la condensation d'amines symétriques sur deux molécules identiques du composé carbonylé. A cet effet, on peut noter que les premières séries de complexes de base de Schiff, décrits par **Pffiefer et al**<sup>15-22</sup>, présentent une sphère chélatante composée de quatre dents notées « NNOO ». Le développement de ce thème de recherche était tellement fertile qu'il ait généré une énorme masse de travaux de recherche. Dans ce cas, des ligands diversement substitués à différents niveau du ligand H<sub>2</sub>salen (schéma I.4) : (i) la substitution sur le pont reliant les deux entités salicylaldéhyde ou éventuellement le type du diamine utilisé. (ii) la substitution sur les dérivés salicylaldéhyde peut être également envisagé.



**Schéma I.4 :** Réaction générale de la formation d'un complexe base de Schiff symétrique.

Les complexes salen de Cu(II), Ni(II), et Mn(II) figure I.3, ont été préparé par la mise en contact du sel métallique avec les ligands correspondants<sup>33-38</sup>. Les solvants ont été choisis de telle sorte que les ligands et les sels métalliques aient été entièrement dissous dans la solution mais le complexe précipité par évaporation de solvant. Tous les complexes synthétisés ont été purifiés par lavages successifs avec les solvants purs comme celui ou ils précipitent suivi par l'ether diéthylique et souvent ils sont recristallisés.

Les complexes de Ni(II), Mn(II), Mo(II)<sup>39-42</sup> figure.I.4 ont été synthétisé par la même méthode à l'exception dans ce cas, on utilise le phénylenediamine et le 1,2-diphenylethylenediamine comme ponts entre les entités salicylaldehydiques.

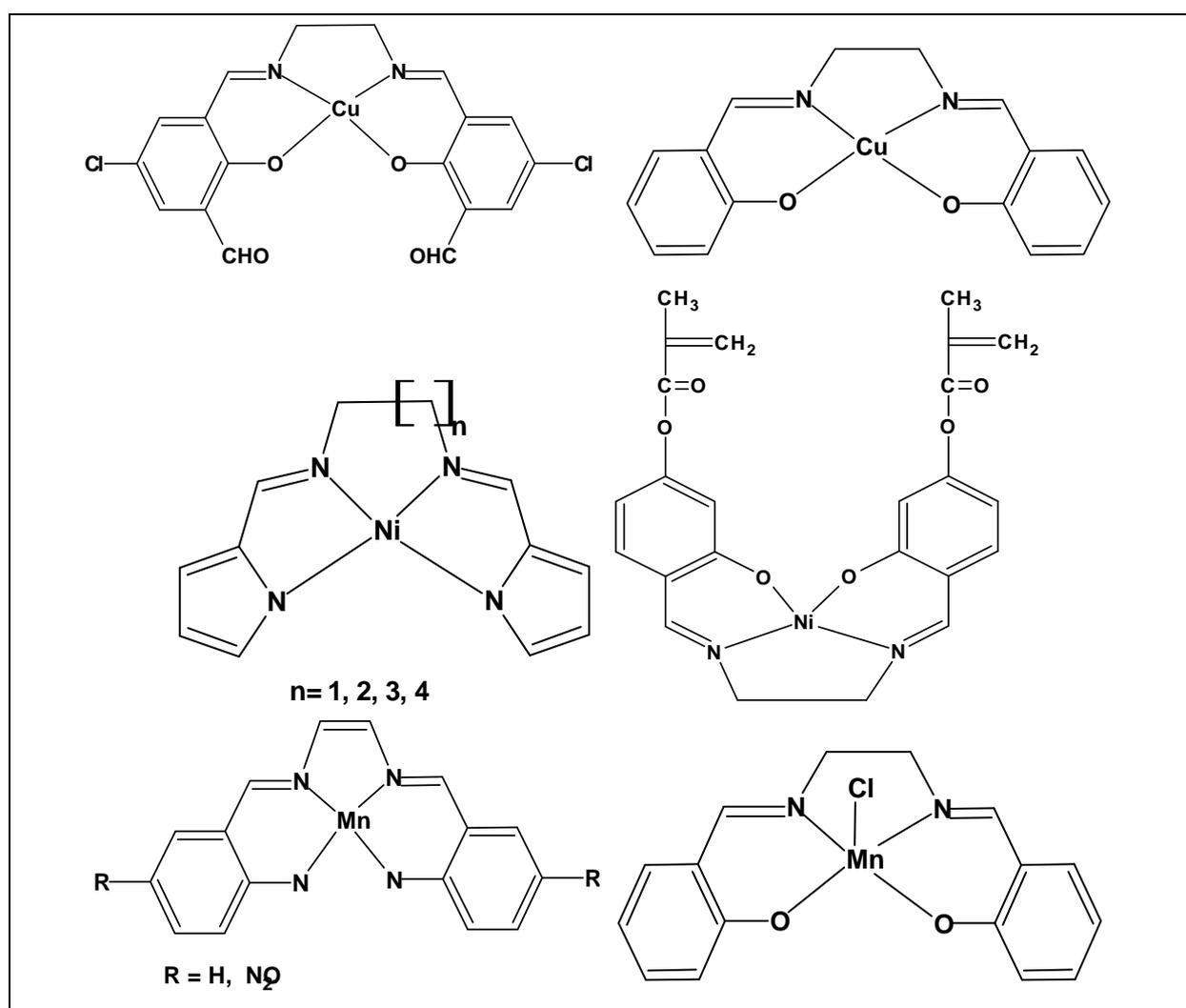
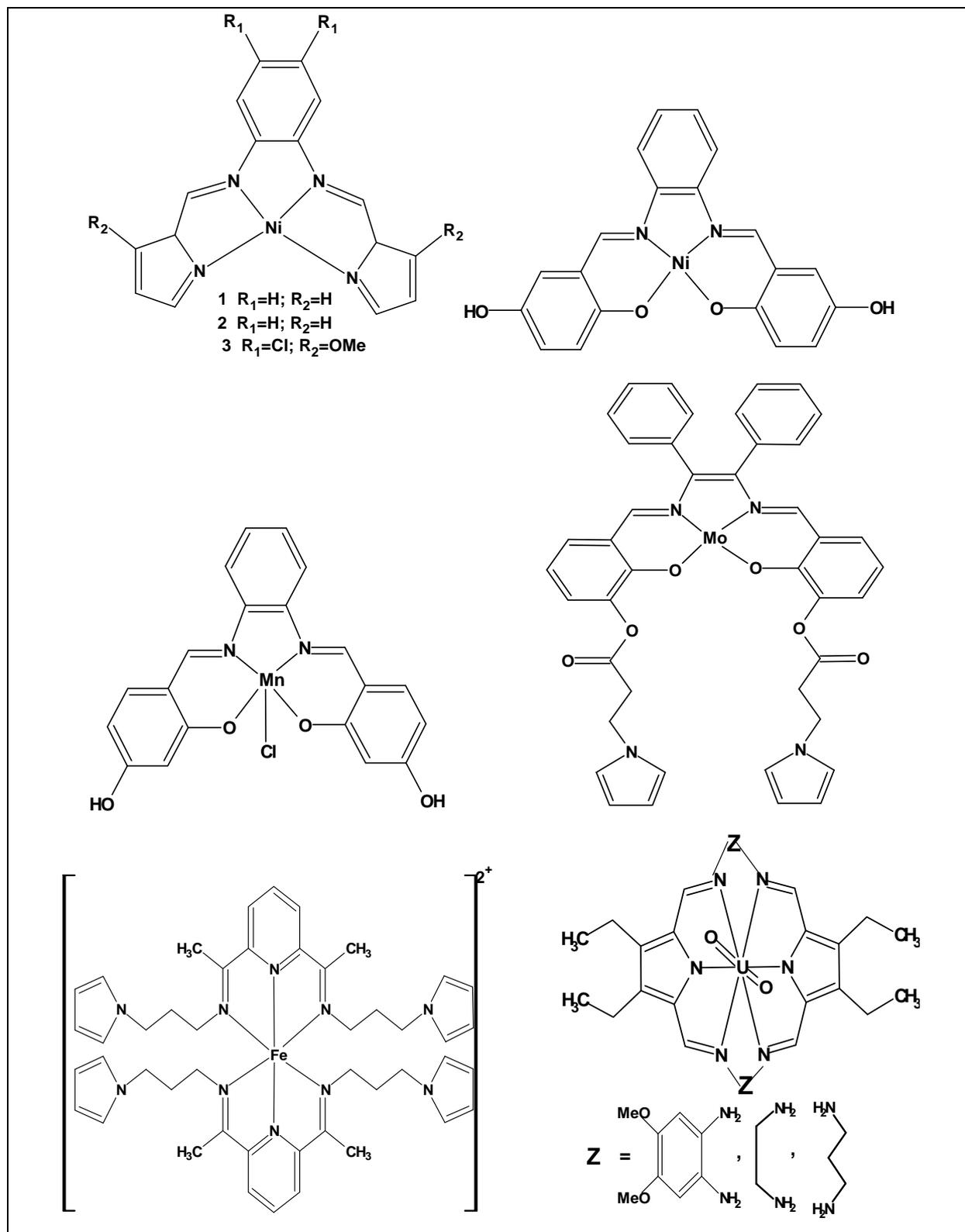


Figure I.3: Complexes Salen base de Schiff symétrique<sup>33-38</sup>.

En ce qui concerne les deux complexes de Fe(II) et de U(II)<sup>43, 44</sup> ont été préparé par la condensation type template dans laquelle le mélange réactionnel est composé de 2 mmoles de diamine, 2 mmoles de dérivé carbonylé et 1 mmole de sel métallique.



**Figure I.4:** Complexes base de Schiff symétriques avec différent ponts<sup>39-44</sup>.

La présente étude est consacrée à la synthèse et la caractérisation des complexes base de Schiff non symétriques :

#### **IV.2-Les complexes base de Schiff non symétrique (dissymétrique)**

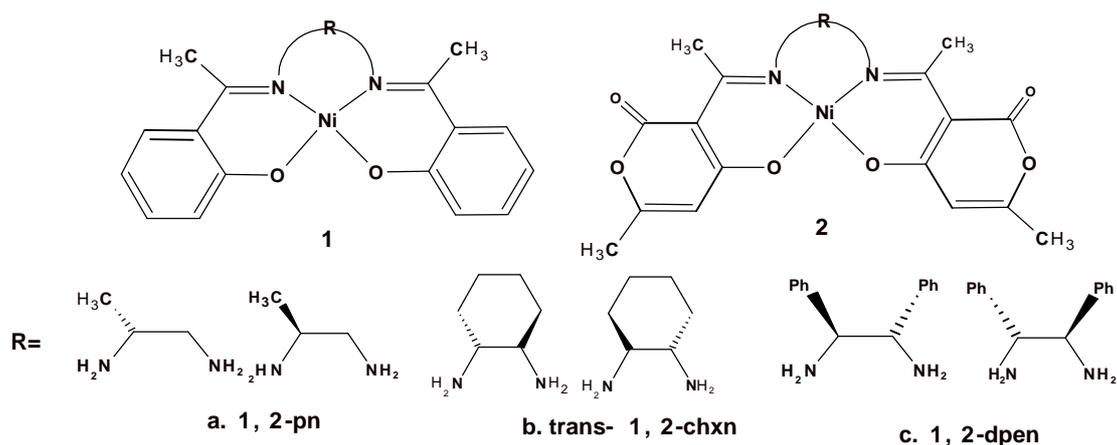
Les complexes bases de Schiff non symétriques ont attiré l'attention de nombreux chercheurs dans le monde au cours de ces dernières années et ce, à cause de leurs multiples applications dans plusieurs domaines biologie, analyse, catalyse et électro-catalyse. La non symétrie de ces composés peut être approchée de deux manières générant deux catégories de composés; celle des complexes bases de Schiff asymétriques (munis d'un ou de plusieurs carbones asymétriques) et celle des complexes bases de Schiff non symétriques (présentant une dissymétrie structurale).

##### **IV.2.1-Les complexes bases de Schiff asymétriques (chiralité)**

De nos jours, la synthèse des complexes base de schiff chiraux présente un intérêt en catalyse asymétrique, et en chimie supramoléculaire, notamment pour des applications dans l'époxydation énantiosélective des oléfines non fonctionnalisées qui a été réalisé avec les complexes base de Schiff chiraux de Mn(III), comme cela a été rapporté essentiellement par les groupes **Jacobsen et Katsuki**<sup>45,46</sup>.

##### **IV.2.1.a-Synthèses des complexes chiraux avec des ligands a chiraux**

**F. Wang et al**<sup>47</sup> Ont préparé Quelques complexes de nickel(II) bases de Schiff tétradentate à partir de la condensation de 2 moles de 2-hydroxyacetophenone (HACP) ou acide déhydroacétique (DHA) avec 1 mole de propylène-1,2-diamine optiquement actif (pn), trans-cyclohexane-1,2-diamine (chxn) ou 1,2-diphényléthylenediamine (dpen). Les configurations absolues des trois complexes ont été déterminées par l'analyse structurale cristallographique des Rayon X et corrélée avec le dichroïsme circulaire (CD) attestant la présence de la chiralité dans la molécule figure I.5.

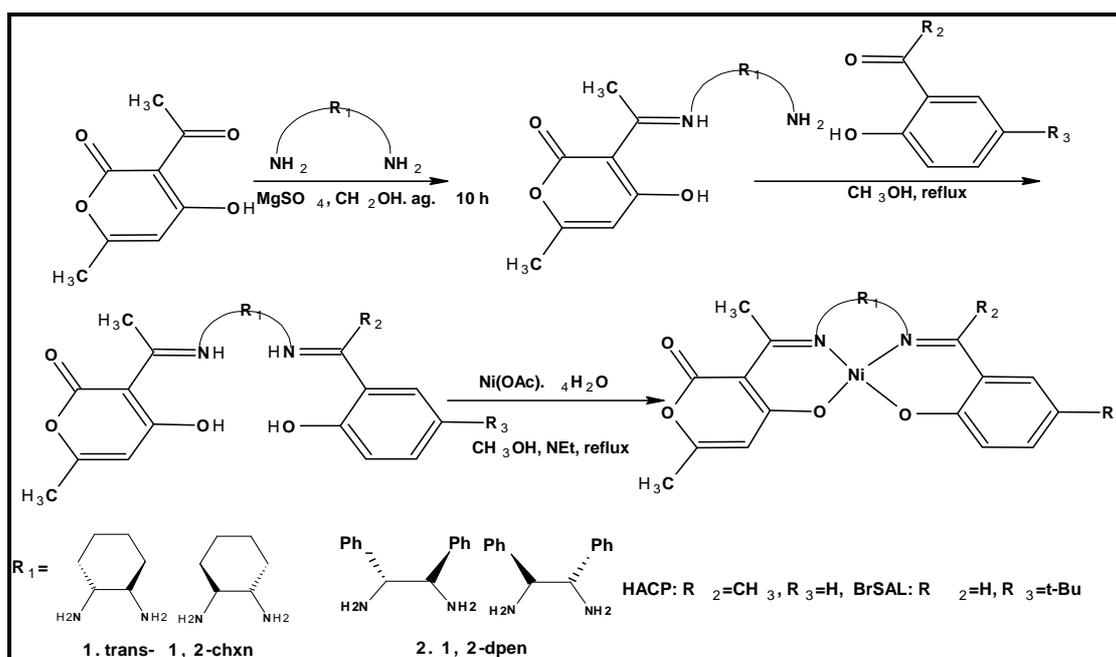


**Figure I.5:** Structure de HACP-RR-chxn et leurs complexes Ni(II).

#### IV.2.1.b-Synthèse de complexes asymétriques à partir de ligands chiraux

La plupart des complexes chiraux rapportés dans la littérature sont de structure symétriques. Cependant, il faut signaler qu'au cours de ces dernières années des complexes chiraux géométriquement non symétriques ont fait l'objet de quelques publications<sup>48</sup>. Ces complexes asymétriques ont montré des efficacités diverses dans l'induction asymétrique suivant la structure de l'oléfine utilisée ajouté à cela des efficacités catalytiques et électrocatalytiques. A cet effet, il nous paraît important de noter que ces composés présentent quelques difficultés sur le plan synthèse en particulier lorsque le laboratoire est sous-équipé. Ainsi, il semble alors nécessaire de trouver une méthode commode permettant de distinguer entre les complexes asymétriques et symétriques. Dans ce cas, la détermination structurale par la méthode cristallographique utilisant les rayons X est fréquemment employée dans le cas présent. En conséquence, il est important de déterminer leur configuration absolue par autre méthode telle que la spectroscopie de CD.

Ci-dessus, deux séries de complexes de nickel(II) schéma I.5, avec des bases de Schiff tétradentate chirales non symétrique ont été préparées par **L. Ding et al**<sup>48</sup> à partir de la condensation de 2-hydroxyacétophenone (HACP), de DHA, de BuSAL, et de bromosalicylaldehyde (BrSAL) avec trans-cyclohexane-1,2-diamine (chxn), 1,2-diphenyléthylènediamine (dpen) optiquement actif. Ces complexes ont été synthétisé et caractérisé par AE, IR, UV-Visible, et spectroscopie de CD. Les configurations absolues de ces complexes ont été déterminées d'après leurs spectres de CD.



**Schéma I.5:** Synthèse des complexes bases de Schiff chiral asymétrique.

#### IV.2.2-Les complexes bases de Schiff non symétrique

Les complexes non symétriques comportent soit une seule liaison imine, soit deux liaisons imine différentes ou deux liaisons imine identiques provenant de deux synthons carbonyles différents. L'obtention de ces complexes non symétriques nécessite la synthèse de demi-unités ligands ou demi-unités complexes. A ce niveau, on note fondamentalement l'existence de trois voies de synthèse différentes permettant l'accès à ces complexes bases de Schiff non symétriques.

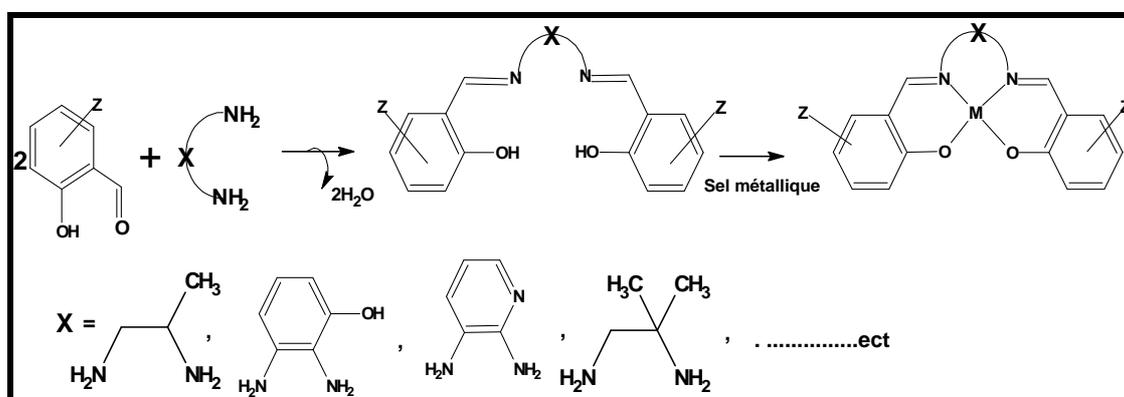
La première implique l'utilisation d'un pont non symétrique, elle représente techniquement la méthode la plus facile à mettre en œuvre.

La seconde voie consiste à faire réagir une demi-unité d'un ligand sur un deuxième carbonyle faisant en sorte que le ligand résultant réagisse avec le sel métallique pour donner le complexe correspondant. Il est à noter que cette voie est assez limitée à cause des difficultés de retour à la formation des espèces symétriques.

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

#### IV.2.2.a-Synthèse des complexes base de Schiff avec un pont non symétrique

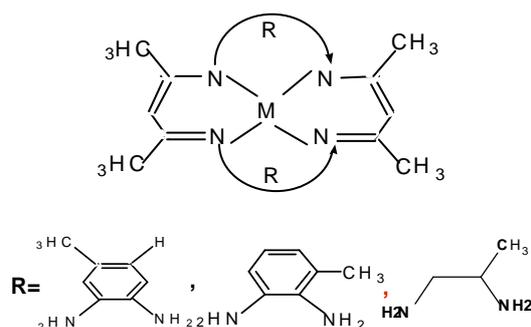
Ces complexes peuvent être synthétisés selon la réaction suivante :



**Schéma I.6:** Chemin réactionnel présentant la préparation des complexes bases de Schiff non symétriques à partir d'un pont non symétrique.

Concernant cette catégorie de composés, on peut citer les travaux suivants :

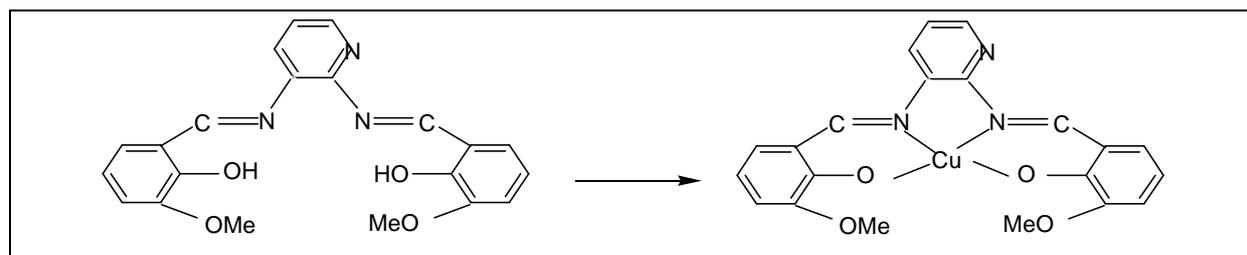
**K.H.Reddy et al**<sup>49</sup> ont synthétisé une série de complexes macrocycliques de Ni(II) et Cu(II), en utilisant l'acétylacétone (acac) avec différentes diamines non symétriques comme 1,2-diaminotoluène, 3,4-diaminotoluène et 1,2-diamino propane.



**Figure I.6 :** Complexe de Ni, décrit par K.Hussain, Reddy et al<sup>49</sup>.

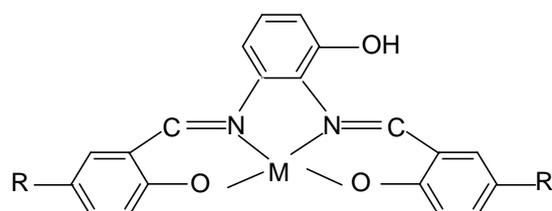
De nouvelles bases de Schiff préparées en utilisant 2,3-diamino pyridine et O-Vanilline a été exploré pour la préparation de complexes Cu<sup>2+</sup> utilisé comme catalyseur chimique.

Ces composés sont préparés par les méthodes rapportées par **L.P.Singh et al.**<sup>50</sup>, et sont caractérisés par IR, RMN<sup>1</sup> H et analyse élémentaire.



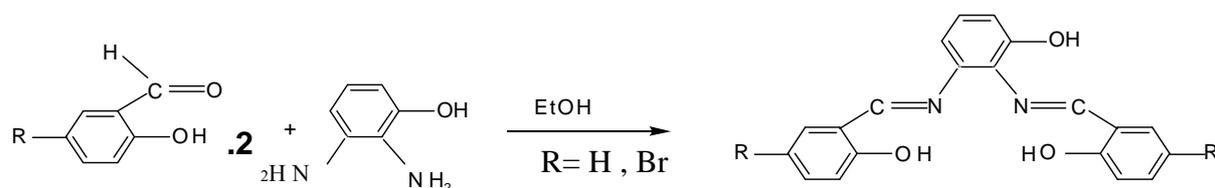
**Figure.I.7:** Base de Schiff préparée selon LOK. P.Singh et al<sup>50</sup>.

Très récemment, **A.Ourari et al<sup>51</sup>**, ont préparé de nouvelles bases de Schiff non symétriques utilisant le 2,3-diaminophénol comme pont. Les complexes sont utilisés dans plusieurs applications comme la modification des monomères (pyrroles, thiophènes et aniline) pour former, par l'oxydation anodique, des polymères utilisés pour construire des électrodes modifiées. Ainsi, la structure proposée du complexe obtenue est donnée ci- dessous :



**Figure I.8:** Structure de complexes base de Schiff selon A.Ourari<sup>51</sup>.

Les ligands sont préparés selon schéma suivant :

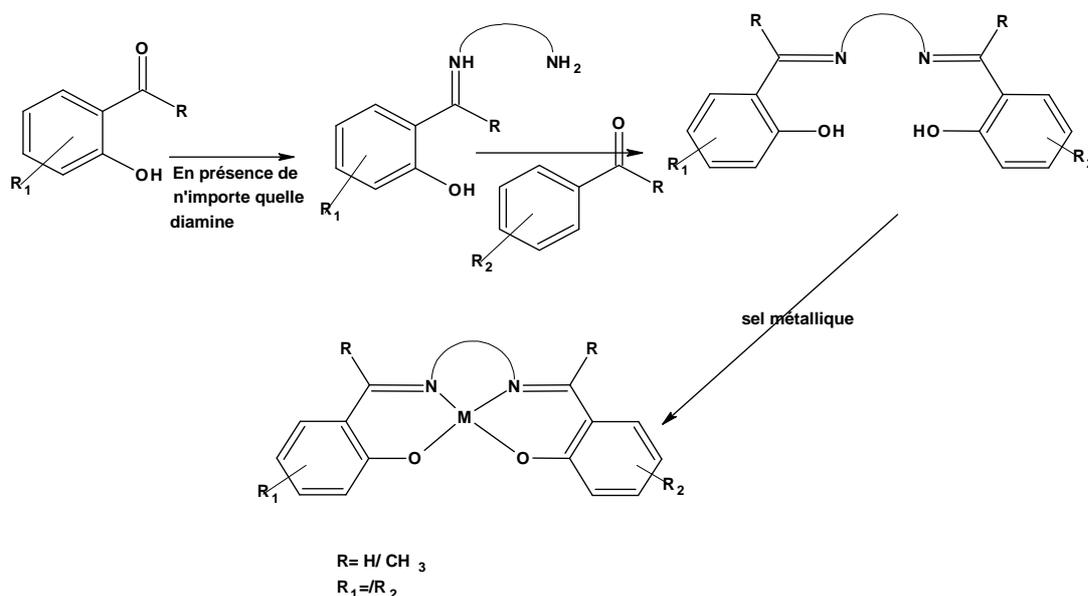


**Schéma I.7:** Chemin réactionnel pour la préparation des ligands.

#### IV.2.2.b-Synthèse des complexes base de Schiff non symétrique dérivés d'une demi unité ligand

Cette voie de synthèse est basée sur la cinétique de réaction des fonctions amines. En effet, la formation d'une liaison imine implique une attaque nucléophile de la fonction amine sur un dérivé carbonylé. L'utilisation d'une diamine nécessite alors deux attaques

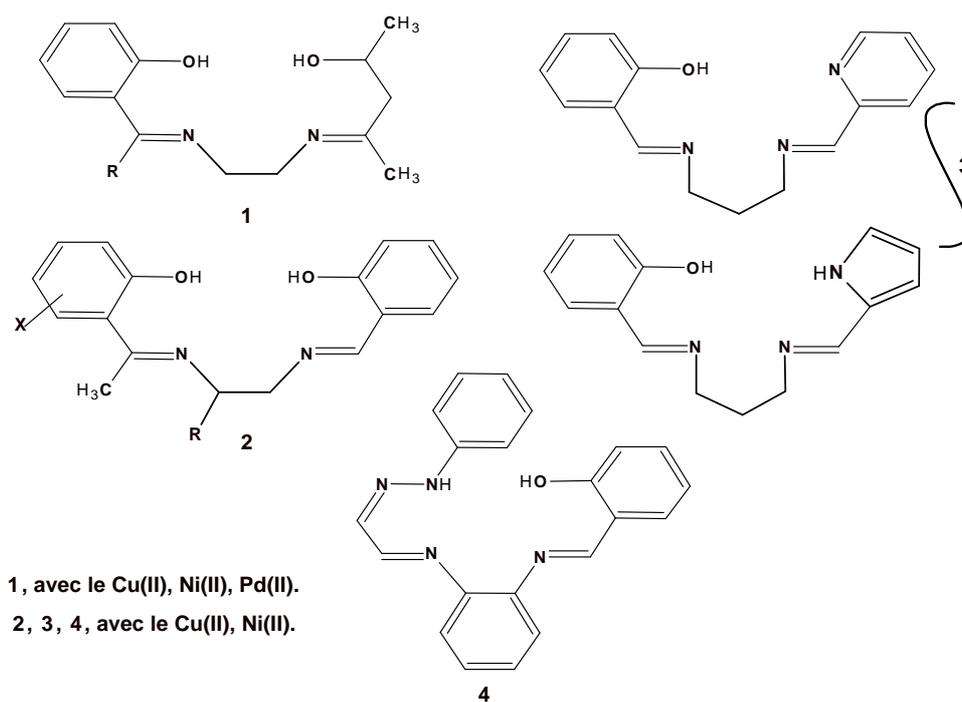
statistiquement improbable la deuxième rencontre de la diamine vis-à-vis du dérivé carbonyle (effet statique). La réaction est schématisée sur le schéma I.8.



**Schéma I.8:** Chemin réactionnel présentant la préparation des complexes base de Schiff non symétriques à partir d'une demi unité ligand.

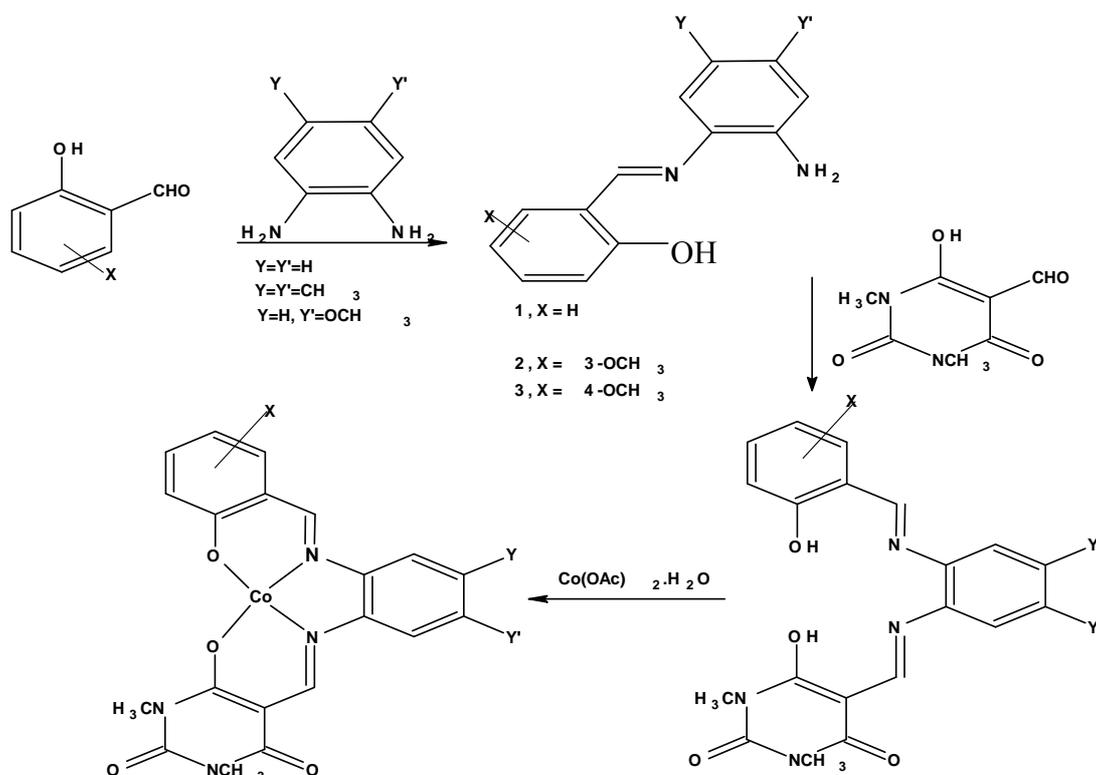
Beaucoup de publications décrivant la préparation des demi unités ligands semblables ou différentes ont récemment fait leur apparition dans littérature. Par conséquent de nombreux travaux ont été orienté sur l'obtention des bases de Schiff dissymétriques à partir de ces demi unités ligands<sup>52, 53</sup>. Jusqu'ici, il n'y a pas une procédure générale détaillée et simple permettant l'obtention de telles demi unités. Dans cette partie, nous allons faire un compte rendu visant la préparation générale pour ces demi unités en donnant quelques exemples pour leur utilisation comme précurseurs de base de Schiff nonsymétrique.

Nous considérons les travaux de recherche entrepris par **R. Atkins et al**<sup>54</sup>. en 1985 qui sont les pionniers dans la synthèse de ces nouveaux complexes bases de Schiff non symétriques dérivant de la condensation de différents aldéhydes et cétones sur différents amines dans le méthanol. Les aldéhydes et les cétones réagissent avec une seule fonction amine laissant la seconde fonction amine intacte et donnent ainsi les demi unités ligands correspondants. Ces demi unités peuvent réagir avec une série de salicylaldéhydes substitués pour former des ligands non symétriques. Ces derniers réagissent avec les sels métalliques entre autres les acétates de Cu(II) et de Ni(II) pour donner les complexes bases de Schiff non symétriques. Ceci est donc schématisé ci-après :



**Figure I.9:** Complexes base de Schiff non symétrique d'après R. Atkins<sup>54</sup>.

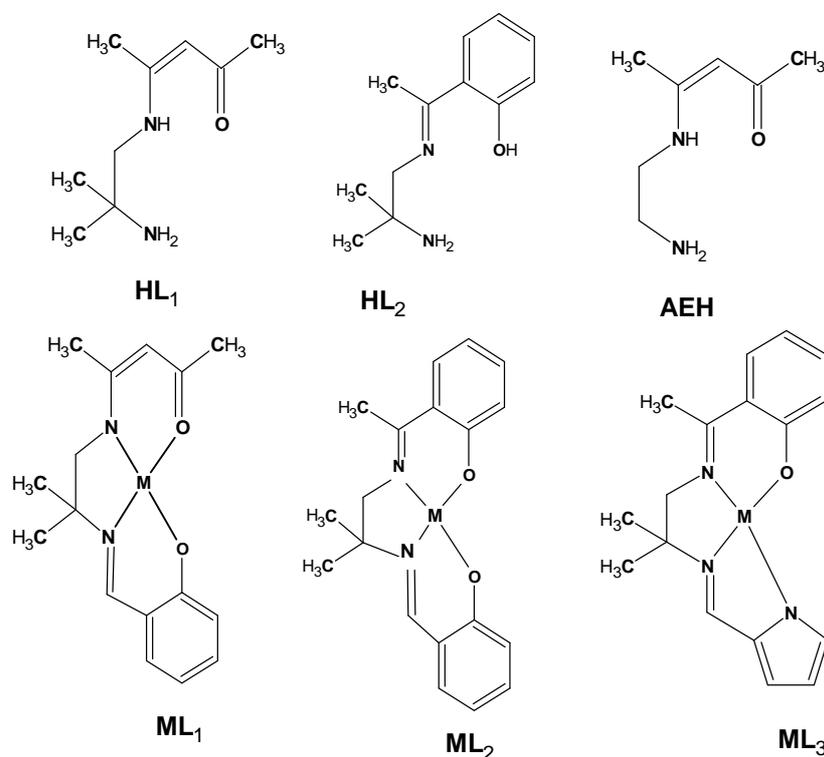
En 1987, **S.d.Pujol et Gaudemer**<sup>55</sup> ont préparé une série des complexes base de Schiff non symétriques de Co(II) avec la méthode suivante:



**Schéma I.9:** Complexes base de Schiff de cobalt synthésé par la méthode de S.d.Pujol et Gaudemer<sup>55</sup>.

Ces complexes bases de schiff non symétrique ont été obtenus par la réaction de (demi-unité) avec l'acide 5-formyl-1,3-diméthylbarbiturique dans l'éthanol à température ambiante. Les complexes de Co(II) correspondants ont été synthétisés et étudiés vis-à-vis de leurs activités catalytiques de l'oxydation de 2,6-di-t-butylphénol par l'oxygène moléculaire (O<sub>2</sub>).

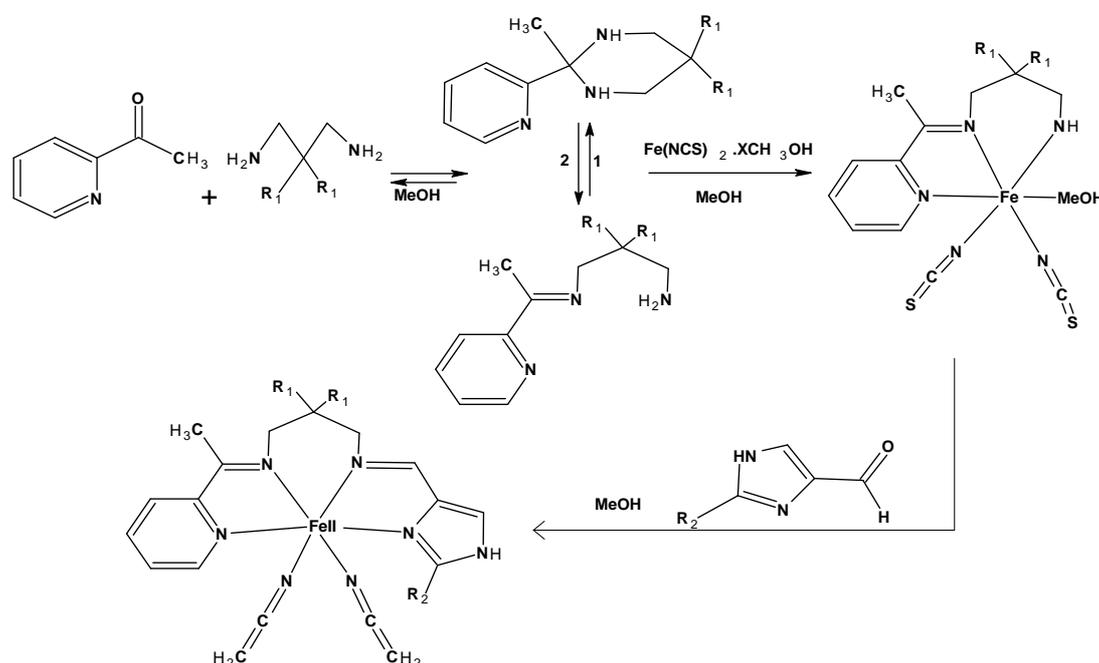
**J.P.Costes et al**<sup>56</sup> ont étudié la réaction de demi-condensation des entités salicylaldehydique conduisant à la formation des demi-unités bases de Schiff en utilisant les dérivés des 3-dicétones. Dans ces composés, on note qu'un groupe amine est récupéré intact après réaction offrant la possibilité de se condense avec un autre dérivé salicylaldehydique pour enfin aboutir à des ligands possédant une dissymétrie géométrique. En effet, le 1,2-diamino-2-méthylpropane possède une fonction amine présentant des gênes stériques causée par les deux méthyles géminés ce qui induit alors une différence de réactivité entre les deux groupes amine permettant la formation de la fonction imine seulement sur un seul côté et donnant ainsi la demi-unité. L'essentiel de ces travaux de recherche est résumé dans la figure I.10 donnée cidessous.



**Figure I.10:** Complexes bases de Schiff non symétrique d'après J.P.Costes<sup>56</sup>

Les complexes bases de Schiff de Fe(II) non symétriques dérivés du 2-acétylpyridine

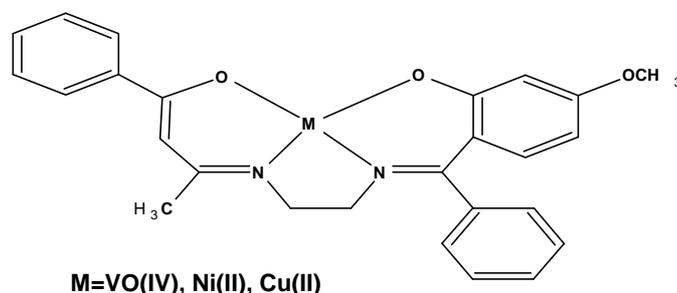
et imidazole-4-carboxaldehyde et le 2,2-diméthyl-1,3-diaminopropane ont rapporté par **N. Bréfuel et al**<sup>57</sup> selon le schéma réactionnel suivant:



**Schéma. I.10:** Voie synthétique pour la famille des complexes  $[FeLCx(NCS)_2]$  basés sur les ligands base de Schiff tétradentate dissymétrique ( $R_1 = H, Me$  /  $R_2 = H, Me, PH$ ).

D'autres travaux concernant la synthèse des complexes base de Schiff non symétrique de Cu(II), Ni(II), et V(II) ont été réalisés par **A. A. Osowole**<sup>58</sup>.

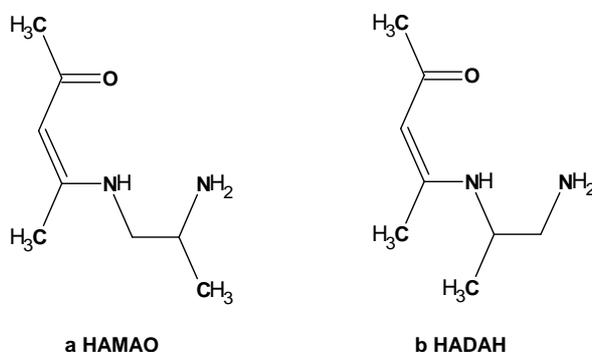
Le ligand a été préparé par un mélange d'une mmole d'éthylènediamine, une mmole de 2-hydroxy-4-méthoxybenzophénone et une mmole du benzoylacétone. Une série de complexes ont été préparés par l'addition d'une mmole de  $Ni(CH_3COO)_4 \cdot 4H_2O$ , de  $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$  ou  $VO(SO_4)_2 \cdot H_2O$  à une mmole de ligand dans le méthanol à la température ambiante.



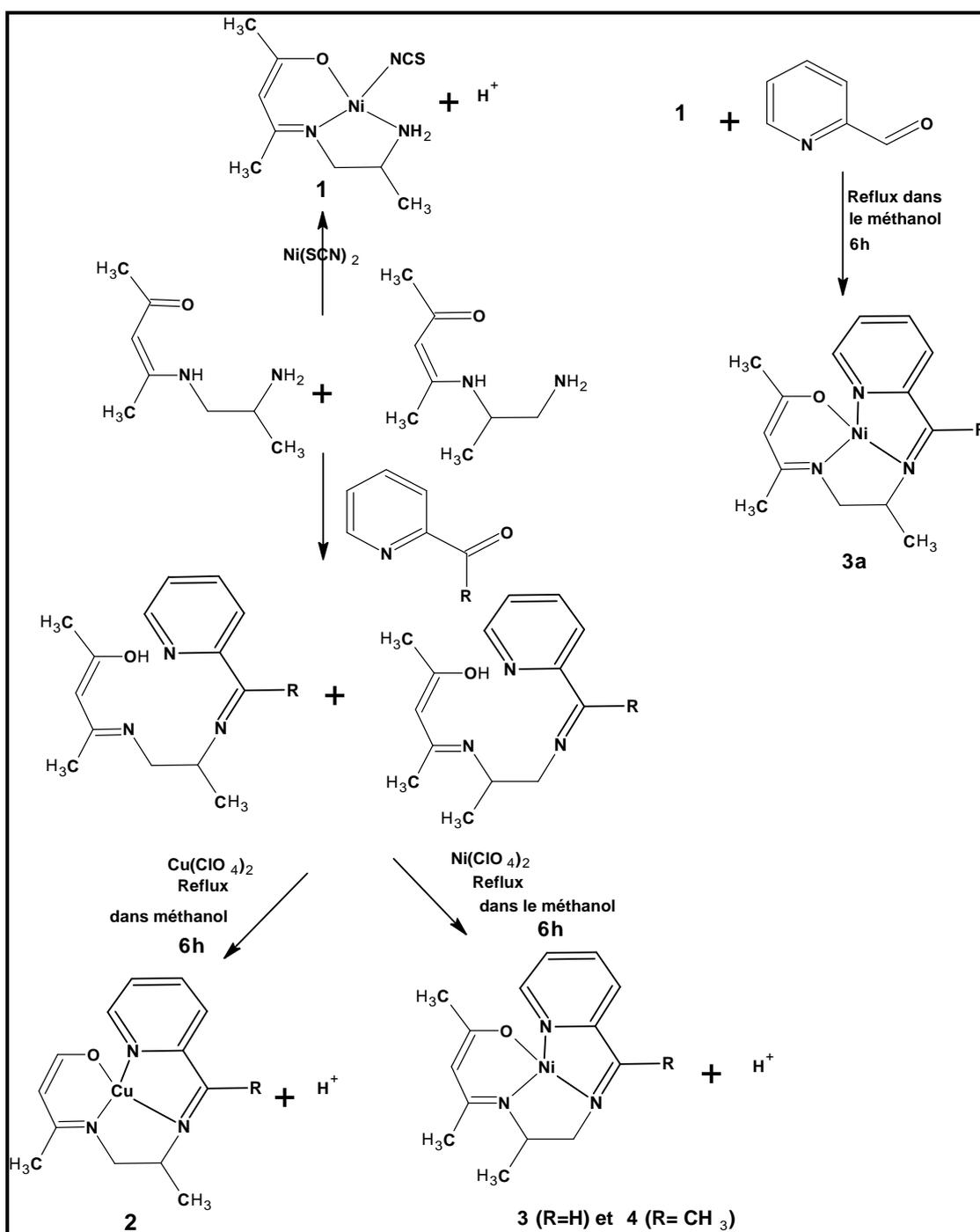
**Figure I.11:** complexes base de Schiff de VO(IV), Ni(II), Cu(II) non symétrique selon **A. A. Osowole**<sup>58</sup>.

Les deux demi unité HAMA O et HADAH ont été synthétisé par **Shouvik Chattopadhyay et al**<sup>59</sup>, selon la réaction de 2,4-Pentanedione (1mmole) qui était ajouté

goutte à goutte à une solution de 1,2-diaminopropane (1mmole) dans le chloroforme. Après la fin de l'addition, la solution est agitée pour 3 h de reflux, et le chloroforme a été évaporé sous pression réduite, un mélange de deux produits HAMA0 et HADAH ont été obtenus sous forme de liquides visqueux.

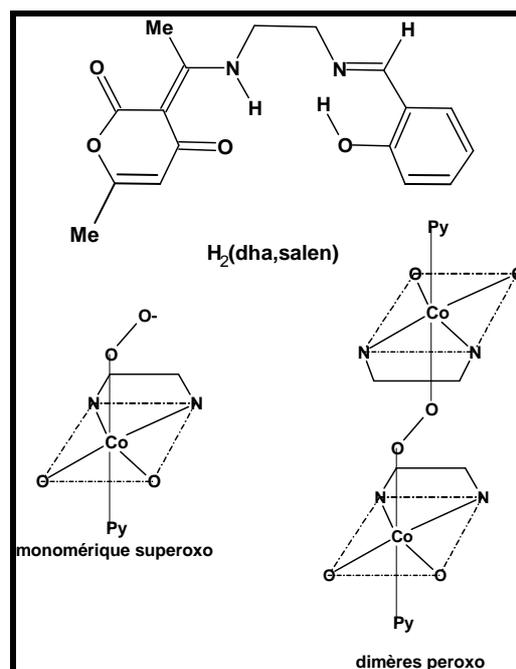


Ces demi unités ligands (HAMA0, HADAH) sont utilisées pour la formation des complexes illustrée dans le (schéma I.11). Le ligand HAMA0 séparément condensé réagit aisément avec Sulfocyanate de Ni(II) pour donné le complexe 1. La condensation du groupe d'amine libre de HAMA0 avec pyridine-2-carboxaldehyde ou 2-acetylpyridine conduit à la formation des deux isomères (types c et d) ligands bases de Schiff tétradentates non symétrique. Les formes isomériques de ces deux ligands tétradentates réagissent avec le perchlorate de Ni(II) pour produire immédiatement un mélange des complexes isomériques. Cette synthèse est réalisée en opérant sous reflux pendant 6 h. Ainsi, les complexes 3 et 4 (type d) ont pu être isolés et identifiés par la diffraction des Rayon X et spectrométrie RMN. Sous les même conditions réactionnelles, les isomères des ligands tétradentates (contenant pyridine-2-carboxaldehyde) réagissent avec le perchlorate de Cu(II) en formant le complexe 2 du type c. D'autre part, quand le groupe amine libre du ligand tétradentate du complexe 1 est condensé avec pyridine-2-carboxaldehyde conduit à la formation d'un précipité avec le perchlorate de sodium, et donne le complexe 3a (type c), l'isomère de position, est le seul produit obtenu dont la structure moléculaire est caractérisée par RMN.



**Schéma.I.11:** formation des complexes base de Schiff non symétrique de Cu et de Ni.

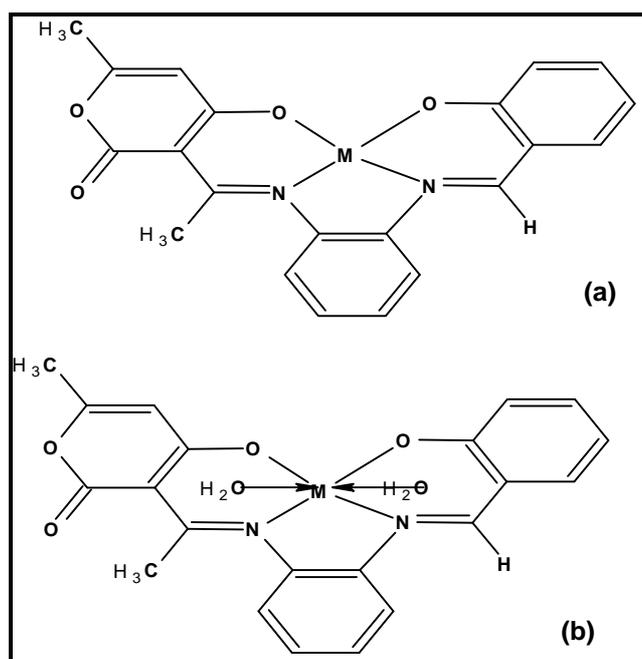
Il est noté que le complexe base de Schiff de cobalt (II) non symétrique  $Co(dha, salen)$ , qui a été préparé par **S.F.Tan et al**<sup>60</sup>, en présence de la pyridine se présente sous la forme monomérique de type superoxo et de dimère peroxy avec l'oxygène moléculaire à 10 °C ou à des températures plus basses. Le produit qui précipité par l'addition de toluène est principalement peroxy comme le montre les mesures d'analyse élémentaire, la spectroscopie IR, les mesures magnétiques et thermogravimétriques.



**Figure I.12:** Complexes de Co(II) non symétrique synthétisé par **S.F.Tan**<sup>60</sup>.

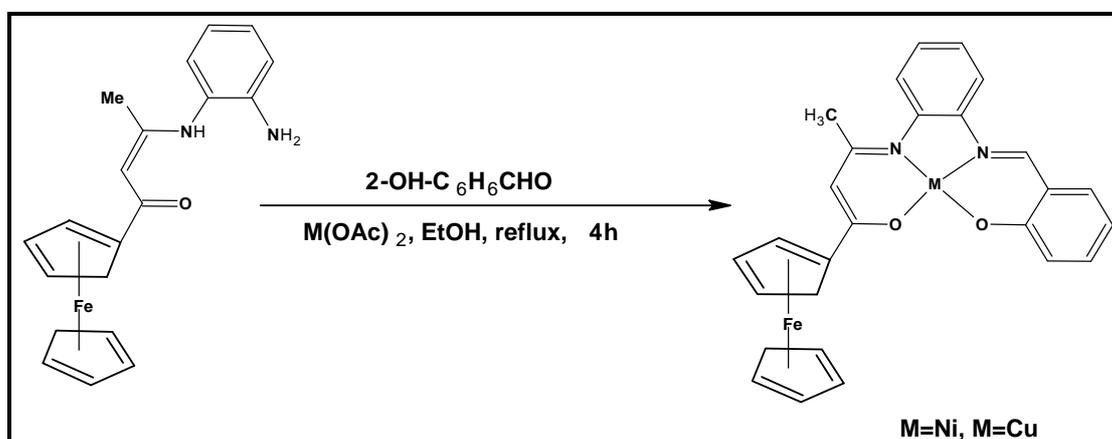
Les complexes de Cu(II), Ni(II), Co(II), Mn(II) et Fe(III) de 4-hydroxy-3-(1-{2-(2-hydroxybenzylidene)-aminophenylimino}-ethyl)-6-méthyl-pyran-2-one, obtenu à partir de l'ortho-phénylènediamine, 3-acétyl-6-méthyl-(2H)pyran,2,4(3H)-dione (acide déhydroacétique ou DHA) et salicylaldéhyde ont été synthétisés et caractérisés par **A. S. Munde et al**<sup>61</sup>. Ces auteurs ont étudié l'activité antimicrobienne de ces composés. Les données spectrales suggèrent que le ligand se comporte comme ligand tétradentate dibasique dont les dents impliquées dans la coordination du métal sont ONNO.

Dans ce cas, les données physico-chimiques suggèrent que la géométrie de ces complexes est de type carrée plan notamment pour ceux du Cu(II) et du Ni(II) et la géométrie octaédrique est observée pour Les complexes de Co(II), de Mn(II) et de Fe(III). Les données de diffraction de rayons X suggèrent le système cristallin est orthorhombique pour le système de Cu(II) et monoclinique pour Ni(II), Co(II) et le Fe(III) et tétragonal pour le complexe de Mn(II). Le ligand et leurs complexes en métal ont été examinés pour l'activité antibactérienne contre *Staphylococcus aureus* et *Escherichia coli* et l'activité fongique contre *l'aspergille noire* et *le Trichoderma*.



**Figure I.13:** La structure proposée des complexes: (a) quand  $M = \text{Cu(II)}$  et  $\text{Ni(II)}$  ;(b) quand  $M = \text{Co(II)}$ ,  $\text{Mn(II)}$  et  $\text{Fe(III)}$ .

Très récemment **Alexander Trujillo et al**<sup>62</sup> ont synthétisé des complexes bases de Schiff non symétriques binucléaires de  $\text{Cu(II)}$  et de  $\text{Ni(II)}$  dérivés de demi unités de ligands comme cela est montré dans la (figure I.14) ci-dessous :



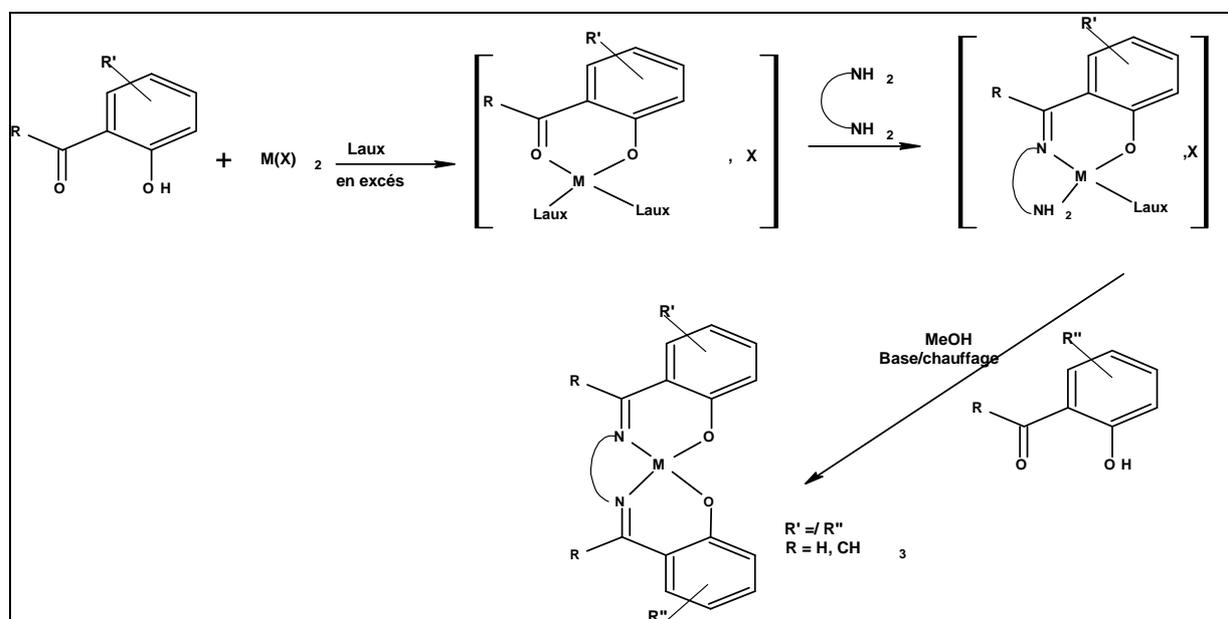
**Figure I.14:** Synthèse des complexes base de Schiff binucléaire non symétrique neutres.

#### IV.2.2.c-Synthèses de demi unités complexes base de Schiff et leurs utilisations comme précurseurs dans la synthèse des complexes base de Schiff non symétrique

Cette voie repose sur le fait que lorsqu'un équivalent de salicylaldéhyde, ou de l'un de ses dérivés, est mélangé avec un équivalent de sel métallique, il se forme un complexe dans

lequel un seul dérivé carbonyle est lié au centre métallique<sup>63</sup>. En saturant la coordinence du métal par des ligands auxiliaires (pyridine ou imidazole), il devient ensuite possible de faire réagir l'aldéhyde avec un équivalent de diamine<sup>64</sup> (Schéma I.12). Cette voie est généralisable à toutes les diamines, mais un facteur stéréochimique facilite la mono-condensation lorsque l'on utilise une diamine dissymétrique : la liaison imine se forme toujours sur l'amine la moins encombrée.

Cette demi unité complexe réagit avec un co-ligand qui doit comporter une fonction aldéhyde ou cétone et posséder une fonction azotée déprotonnée pour satisfaire l'équilibre des charges. En effet, le co-ligand réagit pour former l'imine mais il se substitue également au ligand auxiliaire. La demi-unité complexe réagit avec le co-ligand en présence d'une base dans le méthanol, à température assez élevée, pour former le produit attendu comme cela est montré dans le schéma I.12 donné ci après.

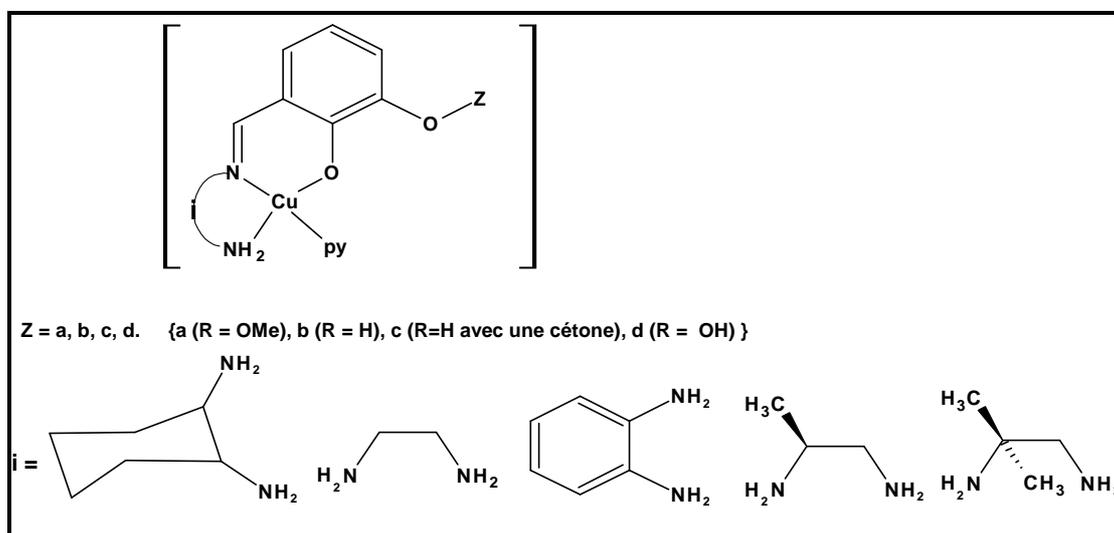


**Schéma I.12:** Schéma de réaction entre une demi-unité complexe et un dérivé carbonyle pour former un complexe base de Schiff non symétrique.

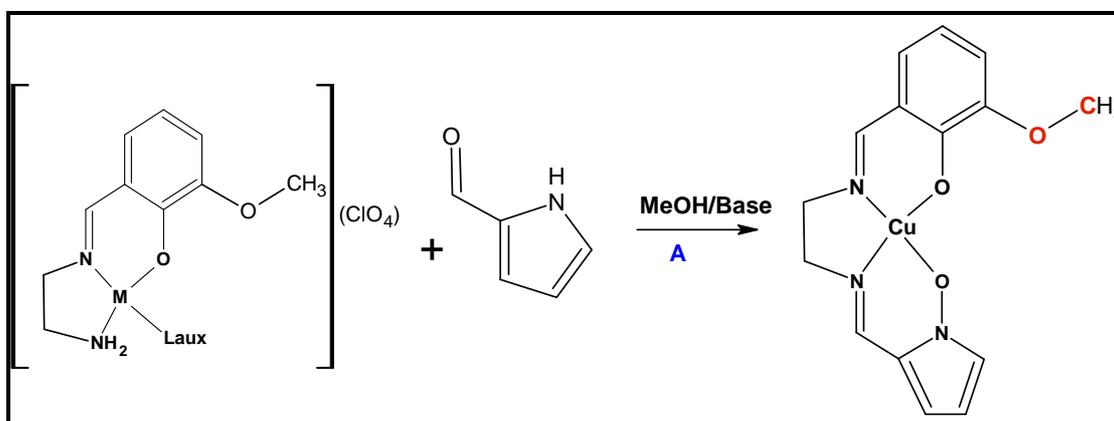
En dépit d'une intense recherche bibliographique sur la préparation des demi unités complexes, nous n'avons pas pu relever de travaux sur le sujet à l'exception d'un travail réalisé par **F. Z. CHIBOUB FELLAH**<sup>65</sup> qui a été traité dans sa thèse la synthèse de « demi-unités » complexe et de « demi-unités » ligand, ainsi que les différentes stratégies utilisées pour l'obtention des complexes de base de Schiff non symétriques de cuivre et de nickel.

Huit complexes de ce type ont été synthétisés par **F. Z. CHIBOUB FELLAH** ayant pour formule  $\text{Cu(Lzi)(Laux)(X)}$ , avec ( $z = a, b, c$  avec  $a : (R = \text{OMe})$ ,  $b : (R = \text{H})$ ,  $c : (R = \text{OH})$ ) et  $i$  désigne le type de diamine utilisée. Ils ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge afin de repérer les bandes d'absorption caractéristiques de la liaison imine, la fonction  $\text{NH}_2$  et la présence d'anions.

À partir des différentes demi-unités complexes qu'elle vient de décrire et des demi-unités ligands, deux séries de complexes mononucléaires ont été préparées, la première est formée de complexes de cuivre de demi-unités comportant une seule imine (figure I.15), la deuxième est formée de complexes de bases de Schiff dissymétriques comportant deux fonctions imine (schéma I.13).



**Figure I.15:** Demi-unités complexes cuivre comportant une seule imine selon **F.Z.Chiboub**<sup>64</sup> et son collaborateur.



**Schéma I.13:** Complexe bases de Schiff non symétriques comportant deux fonctions imine.

#### **IV.2.2.3.1-Synthèse des demi unité complexes base de Schiff de Cu(II), Ni(II), Fe(II), Mn(II) dérivé de l'acide déhydroacétique (DHA)**

##### **IV.2.2.3.1.a -L'acide déhydroacétique**

L'acide déhydroacétique ou le DHA et ses homologues hétérocycliques contenant le 4-hydroxy-2-pyrone, sont des composés souvent étudiés, cela est dû au fait que leurs utilisations en synthèse organique, et leurs propriétés complexantes intéressantes, en plus des études ont montré que ces composés et leurs complexes ont des propriétés biologiques intéressantes, notamment leur activité croissante vis-à-vis des infections fongiques, bactérienne ajoutée à cela leurs propriétés<sup>[54,55,67,68]</sup> catalytiques.

Cela a motivé notre étude pour la synthèse et la caractérisation structurale des demi unités en s'orientant sur la synthèse des complexes géométriquement non symétriques en utilisant comme point de départ l'acide déhydroacétique.

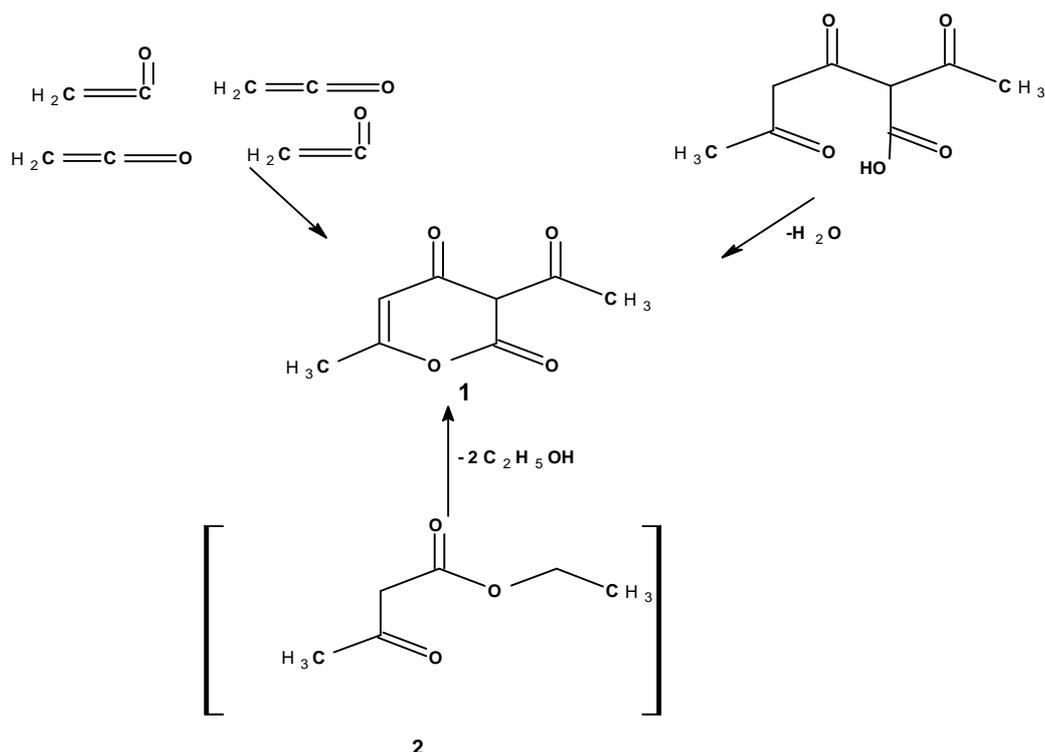
##### **IV.2.2.3.1.b-Synthèse de l'acide déhydroacétique**

L'acide déhydroacétique est un composé monocyclique à six chaînons renfermant un atome d'oxygène. Sa formule brute est  $C_8H_8O_4$ <sup>66</sup> et correspond :

a- à la polymérisation de quatre molécules de cétènes.

b- ou à une déshydratation de l'acide 2,4-diacétyl-3-oxo-butanoïque.

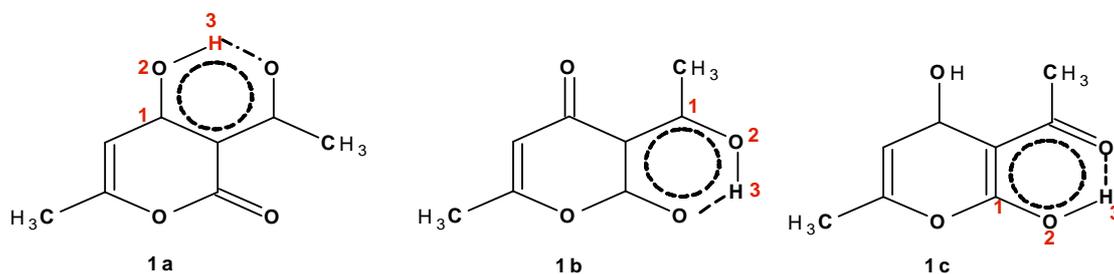
c- ou éventuellement à la condensation de l'acide de deux molécules de l'acétoacétate d'éthyle (en utilisant un catalyseur), et c'est la voie la plus utilisée ; mais en utilisant un acide comme catalyseur, l'auto condensation donne le : 4,6-diméthyl-2H-pyran-2-one-5-acide



**Schéma I.14:** Schéma représentant les différentes voies de la synthèse de l'acide dehydroacétique.

#### IV.2.2.3.1.c-Structure de l'acide dehydroacétique

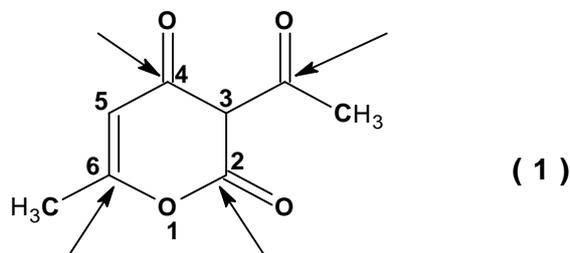
La structure (1) ou 3-acétyl-6-méthyl-2,4-dione-5-dihydropyran a été suggérée depuis longtemps par FEIST<sup>67</sup>. On observe la position privilégiée de l'hydrogène en position 3 qui est entre trois groupements carbonyles permet envisager trois énolisations possibles : 1a, 1b, 1c, selon le (Schéma I.15), les protons des hydroxydes peuvent alors s'ioniser et donner à ce composé un caractère acide, d'où son nom courant.



**Schéma I.15:** Représentant les différentes structures possibles du DHA.

La forme 1a montre bien la position privilégiée de l'hydrogène en position 3, dont l'énolisation avec les trois carbonyles voisins, conduit théoriquement aux trois autres formes. L'existence de ces structures qui se convertissent l'une dans l'autre et qui ne diffèrent que par la position d'un hydrogène et la répartition électronique, illustre bien le phénomène

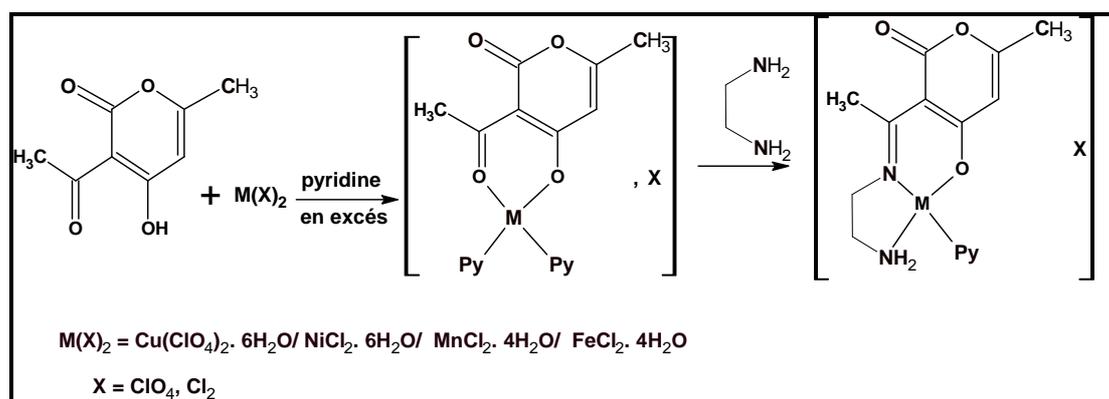
connu sous le nom de prototropie. La structure prédominante a été possible grâce aux résultats spectroscopiques réalisés en RMN, IR, et UV-Visible. En effet, celles-ci ont prouvé sans ambiguïté que l'acide déhydroacétique possède la structure d'une 3-acétyl-4-Hydroxy-6-méthyl-2-pyrone (1). Cette dernière structure, présente plusieurs sites d'attaque nucléophile :



Le carbonyle du groupement acétyle de la chaîne latérale en position 3 ; le carbone qui porte la double liaison en position 6 ; le carbonyle de la fonction lactone situé en position 2 et enfin le carbone du groupement carbonyle en position 4.

#### IV.2.2.3.2-Synthèse des demi-unités complexe base de Schiff

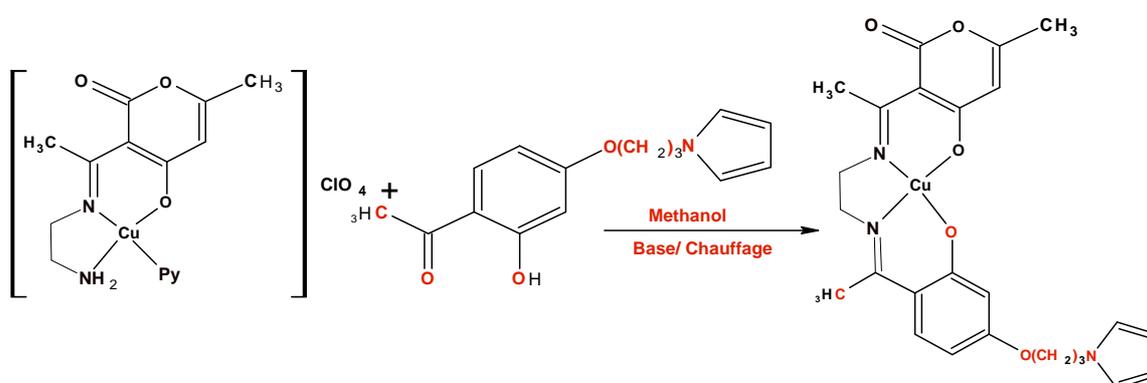
L'étape déterminante de notre travail consiste en la synthèse de demi-unités complexes contenant une fonction imine et une fonction amine, cette dernière susceptible de réagir avec un deuxième carbonyle. Avec la méthode de gabarit cité précédemment nous avons synthétisé des demi-unités complexes de Cu, Ni, Fe, Mn dérivé à partir de l'acide déhydroacétique, l'éthylène diamine, la pyridine, et le chlorure de nickel, perchlorate de cuivre, le chlorure de manganèse, et le chlorure de fer comme schématisées ci-dessous.



**Schéma I.16:** Synthèse des demi unités complexes selon la méthode de –gabarit–

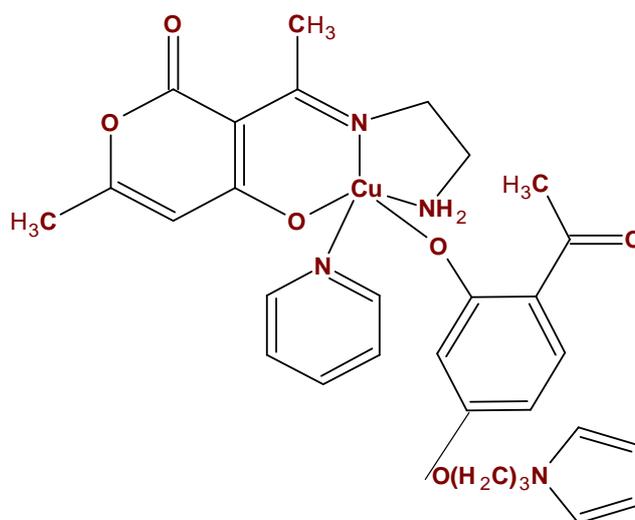
### IV.2.2.C.3-Synthèse de complexes base de Schiff non symétrique à partir de demi unité complexe de Cu

Cette partie consiste en la synthèse de nouveaux complexes tétradentates associant les deux atomes d'azote des fonctions imine, l'atome d'oxygène phénolato du ligand qui vient compléter la sphère de coordination du cuivre. La demi-unité complexe CuDHAEt(py)(ClO<sub>4</sub>) réagit avec le dérivé salicylaldéhyde contenant un motif pyrrolique préalablement greffé sur le dérivé salicylaldéhyde. Ce greffage covalent de l'entité pyrrolique est réalisé en présence d'une base dans le méthanol, et mis sous reflux pendant des heures pour former le produit attendu selon le Schéma I.17 donnée ci-après.



**Schéma I.17:** Synthèse de complexe base de Schiff de Cu non symétrique

Mais malheureusement d'après notre expérience et d'après le spectre de masse nous ne sommes pas parvenus au résultat attendu mais plutôt le produit obtenu est celui schématisé ci-dessous par la figure I.16.



**Figure I.16:** Complexes base de Schiff de Cu non symétrique pentadentate.

### V-L'application des complexes base de Schiff

La chimie des métaux a trouvé un grand nombre d'applications, grâce à l'immense potentiel des propriétés physico-chimiques des métaux de transition qui offre par conséquent une multitude d'applications. Les propriétés de ces complexes varient en fonction du centre métallique et du ligand utilisé. Notons que ces deux éléments (ligand, métal) peuvent être diversifiés à volonté afin d'obtenir les caractéristiques désirées. Au cours de ces dernières années, l'importance des complexes métalliques s'est accrue dans plusieurs directions comme la synthèse organique, la catalyse, les médicaments (accumulation du cuivre dans le foie, le cerveau et les reins ou certaines formes de cancer), activités biologique (activité antifongique, antibactérienne)<sup>53-62</sup>.

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à quelques nouvelles applications des complexes métalliques dans le domaine de catalyse.

Les études récentes ont montré que les complexes bases de Schiff de métaux de transitions ont été utilisés comme catalyseurs efficaces dans les différents champs de synthèse et d'autres réactions. Les chimistes cherchent quelquefois à imiter l'efficacité et l'élégance des mécanismes biosynthétiques en imitant les réactions biologiques qui se produisent dans les systèmes vivants. Probablement les réactions biomimétiques les plus étonnantes sont des processus, qui combinent plusieurs transformations dans l'ordre et produisent des structures compliquées à partir des produits de départ relativement simples. Ceci est souvent très difficile à réaliser dans un réacteur de laboratoire. **Matsumoto et al**<sup>68</sup> ont utilisé les complexes Co(II), Mn (II) et Fe (II) avec le ligand base de Schiff, bis (salicylaldehyde) ethylenediimine (salen) comme catalyseur pour la synthèse de la carpanone par l'action de l'oxygène moléculaire sur le trans-2-(1-propenyl)-4,5-methylnedioxyphenol.

**Genet et al**<sup>69</sup>, ont rapporté l'utilisation de complexes de palladium chiraux avec les bases de Schiff dans la synthèse stéréosélective des acides aminées. Le complexe de palladium de benzophenoneimine de méthyle glycine ester a agi comme nucléophile prochiral dans les réactions d'alkylations allyliques.

Une application catalytique très convoitée par les chercheurs « la réduction électrochimique de chlorure thionyle » a été entreprise par **Kim et al**<sup>70</sup> qui ont modifiée la surface des électrodes de carbone vitreux et de molybdène par des complexes de Co (II), Fe (II), Ni (II) ou Cu (II) base de Schiff tétradentate binucléaire, (3,3',4,4'-teterasalicyldineimino-1,1-biphenyl).

**Llobet et al**<sup>71</sup> ont annoncé le développement d'un catalyseur sélectif pour l'oxydation de 3,5-di-t-butylcatechol en 3,5-di-t-butyl-1,2-benzoquinone. Ils ont synthétisé un nouveau complexe du type hexaazamacrocyclique contenant des fonctions imines et deux centres métalliques. Le ligand de ce complexe a été obtenu par la condensation directe de m-phthalaldehyde et le 3,3'-iminobis(propylamine). Ce ligand macrocyclique a permis d'accéder à un complexe de Cu(I) binucléaire. Ces auteurs ont montré que ce complexe est un catalyseur efficace et sélectif pour l'oxydation de 3,5-di-t-butylcatechol en 3,5-di-t-butyl-1,2-benzoquinone.

En ce qui concerne la catalyse asymétrique en utilisant les complexes de bases de Schiff type cis-salen, bis-(salicylaldehyde)éthylènediimine ont été développés par le groupe Katsuki<sup>72</sup> en vue d'étudier l'efficacité de l'induction asymétrique dans la réaction d'époxydation des oléfines.

**Ourari et al**<sup>73</sup> ont synthétisé et caractérisé des complexes H<sub>2</sub>Salen de Mn(III) qui ont été utilisés comme catalyseurs dans les réactions d'époxydation des isomères E- et Z-stilbene. Dans ce travail, la stéréochimie de la réaction d'époxydation a été discutée.

En 1990, Jacobsen et Katsuki ont publié, indépendamment, leurs premiers articles sur l'époxydation asymétrique en utilisant les complexes de salène-Mn(III). Dès lors, l'utilisation des complexes salène-Mn(III) a continué à être étudiée et s'est avérée être un outil efficace pour la synthèse asymétrique.

**Références :**

- (1) Greig, L. M.; Philp, D. *Chem. Soc. Rev.*, 30: 287–302, **2001**.
- (2) Garnovskii, A. D.; Nivorozhkin, A. L.; Minkin, V. I. *Coord. Chem. Rev.* 126, **1993**.
- (3) D.N. Robertson, U. S. P, 2 : 920-101, **1960**.
- (4) K. N. Campbell, H. Sommers et B. K. Campell, J. Am. Chem. Soc. 66, 82, **1944**.
- (5) Cozzi, P.G. *Chem. Soc. Rev.* 33, 410-421, **2004**.
- (6) Fessenden.R.J.;Fessenden,J.S. *Organic Chemistry*, Ed.6<sup>th</sup>, Brooks/Cole Publishing Company, USA, pp 563-564 **1998**.
- (7) Streitwieser, A.; Heathcock, C. H.; Kosower, E. M. Introduction to organic Chemistry, Ed. 4<sup>Th</sup>. Prentice hall. New Yersey USA. **1998**.
- (8) C. Ettlign, Ann. Chem. Pharm. 35. 241, **1840**.
- (9) H. Schiff, Ann. Chem. Pharm.Suppl, 3, 343, **1864**.
- (10) F. Basolo et R. C. Johnson, 'Coordination Chemistry', The Chemistry of Metal complexes, Benjamin, p. 8, **1964**.
- (11) H. Schiff, Ann. Chem. Pharm., 150, 193, **1869**.
- (12) H. Schiff, Ann. Chem. Pharm., 150, 186, **1869**.
- (13) M. Delepine, Bull. Soc. Chim., 21, 943, **1899**.
- (14) P. Pfeiffer, E. Buchholz et O. Baver, J. prakt, Chem., 129, 163, **1931**.
- (15) P. Pfeiffer, E Breith, E. Lubbe et T.Tsumaki, Ann. Chem. Pharm., 503, 84, **1933**.
- (16) P. Pfeiffer, et H. Pfitzinger, J. prakt, Chem., 145, 243, **1936**.
- (17) P. Pfeiffer, T. Hesse, H. Pfitzinger, W. Scholl et H. Thielert, J. prakt. Chem., 149, 217, **1937**.
- (18) P. Pfeiffer et H. Thielert, Chem. Ber., 71B, 119, **1938**.
- (19) P. Pfeiffer et H. Thielert, and H. Glaser, J. prakt. Chem., 152, 145, **1939**.
- (20) P. Pfeiffer et H. Krebs, J.Prakt. Chem.,155, 77,**1940**.
- (21) P. Pfeiffer et S.Saure, Chem. Ber., 74B, 935, **1941**.
- (22) P.Pfeiffer, W.Offerman et H. Werner, J.prakt. Chem., 159, 313, **1942**.
- (23) H. Thielrt et p. Pfeiffer, Chem. Ber., 71, 1399, **1938**.
- (24) F.Zetsche, H. silberman et G. Vieli, helv. Chim. Acta, 8, 596, **1925**.
- (25) J.V. Dubbsky et A. Sokol, Coll. Czech. Chem. Commun., **1931**, 3, 548.
- (26) Cotton, F. Albert, Wilkinson, Geoffrey, GAUSS, Paul L. *Basic Inorganic Chemistry*, second edition, John Wiley & Sons Editions, **1987**.
- (27) José A. García-Vázquez, Manuel López-Becerra, and José R. Masaguer; Transition metal Chimestry., 8, 4, **1983**.

- (28) P. Viswanathamurthi, R. Karvembu, V. Tharaneeswaran and K. natarajan. *Chemical Science.*, 117, 3, **2005**.
- (29) M. J. MacLachlan, M. K. Park and L. K. Thompson, *Inorg. Chem.*, 35, 5492, **1996**.
- (30) A.H. Kianfar et S. Mohebb. Jennifer. *J. Iran. Chem. Soc.*, Vol. 4, No. 2, June, pp. 215–220, **2007**.
- (31) Ousmane Diouf, Diariatou Gningue Sall, Mohamed Lamine Gaye, Abdou Salam Sall. *C. R. Chimie* 10: 473-481, **2007**.
- (32) D. E. Fenton, S. I. Kitchen and C. M. Spencer, *J. Chem. Soc., Dalton Tran.* 685-689, **1988**.
- (33) Huan Liu , Hong Zhou , Zhi-Quan Pan , Dan Hu , Qi-Mao Huang , Han-Ping Zhang, Xue-Lei Hu, Xiang-Gao Meng, *Inorganic Chemistry Communications* 10 (**2007**) 805–807.
- (34) Tony R.L. Dadamos, Marcos F.S. Teixeira, *Electrochimica Acta* 1016:03-045, **2009**.
- (35) Jason P. Holland, Peter J. Barnard, Simon R. Bayly, Jonathan R. Dilworth, Jennifer C. Green, *Inorganica Chimica Acta* 362: 402–406, **2009**.
- (36) A. Anthonysamy, S. Balasubramanian / *Inorganic Chemistry Communications* 8: 908–911, **2005**.
- (37) Samantha Gakias, Colin Rix, Alan Fowless, Malcolm Hobday, *Inorganica Chimica Acta* 359: 2291–2295, **2006**.
- (38) L. Saikia, D. Srinivas / *Catalysis Today* 141: 66–71, **2009**.
- (39) Santo Di Bella, Ignazio Fragal, Annalisa Guerri, Paolo Dapporto, Keitaro Nakatani, *Inorganica Chimica Acta* 357: 1161–1167, **2004**.
- (40) Monica Revenga-Parra, Tania Garcia, Encarnacion Lorenzo, Félix Pariente. *Sensors and Actuators B* 130: 730–738, **2008**.
- (41) Ana Rosa Silva, Jose Luis Figueiredo Cristina Freire, Baltazar de Castro, *Microporous and Mesoporous Materials* 68: 83–89, **2004**.
- (42) Sofia M. Bruno, Salette S. Balula, Anabela A. Valente, Filipe A. Almeida Paz, Martyn Pillinger, Carla Sousa, Jacek Klinowski, Cristina Freire, Paulo Ribeiro-Claro, Isabel S. Goncalves, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 270: 185–194, **2007**.
- (43) Glaico Chiericato Junior, Ana Paula Saldanha Silva, Luciana Simionatto Guinesi, *Polyhedron* 23: 1953–1960, **2004**.
- (44) Jonathan L. Sessler, Tarak D. Mody, Maria T. Dulay, Roberto Espinoza, Vincent Lyncha, *Inorganica Chimica Acta* 246 : 23-30, **1996**.

- (45) Jacobsen, E. N.; Zhang, W. A.; Muci, A. R.; Ecker, J. R.; Deng, L. J. *Am. Chem. Soc.*, 113, 7063–7064, **1991**.
- (46) Larrow, J. F.; Jacobsen, E. N.; Gao, Y.; Hong, Y. P.; Nie, X.Y.; Zepp, C. M. *J. Org. Chem.*, 59: 1939–1942, **1994**.
- (47) Fang Wang, Hui Zhang, Li Li, Hong-Qing Hao, Xian-Ying Wang and Jian-Gu Chen *Tetrahedron: Asymmetry* 17: 2059–2063, **2006**.
- (48) Lei Ding, Fang Wang, Leiqi Chen, Hui Zhang, YuFen Zhao, *Tetrahedron: Asymmetry* 19: 2653–2658, **2008**.
- (49) K.H.Reddey, M.Radha, K.K.Reddey, M.Raju, *polyhydron*, vol, 16. No 15: 2673-2679, **1997**.
- (50) L.P.Singh, M.Jitendra, B.Hatnagar, *Talanta* , Article in press, **2004**.
- (51) A.Ourari, K.Ouari, W.Moumeni,L.Sibous , *transion Metal Chemistry*,31: 169-157, **2006**.
- (52) P. Leoni, E. Crilli, M. Pasquali and M. Tomassini, *J. Chem. Soc.,Dalton Trans* 879, **1986**.
- (53) E. Kwiatkowki, M. Kwiatkowski, A. Olechnowicz, S. Mrozinski, D.M.Ho and E. Deutsch, *Inorg. Chim. Acta*, 158, 37, **1989**.
- (54) R. Atkins, G. Brewer, E. Kokot, G.M. Mockler and E. Sinn, *Inorg.Chem*, 24: 127-134, **1985**.
- (55) Sasaki, D. Pujol and A. Gaudemer, *Inorg. Chim. Acta*, 134: 53-57, **1987**.
- (56) J.-P. Costes. *M.L Fernandez-Garcia / Inorganica Chimica Acta* 237: 57-63, **1995**.
- (57) Nicolas Brefuel, Isabelle Vang, Sergiu Shova, Franc,oise Dahan, Jean-Pierre Costes,Jean-Pierre Tuchagues. *Polyhedron* 26 : 1745–175, **2007**.
- (58) A. A. OSOWOLE *E-Journal of Chemistry* Vol. 5, No. 1: 130-135, **2008**.
- (59) Shouvik Chattopadhyay, Mau Sinha Ray, Siddhartha Chaudhuri, Gurucharan Mukhopadhyay, Gabriele Bocelli, Andrea Cantoni, Ashutosh Ghosh, *Inorganica Chimica Acta* 359: 1367–1375, **2006**.
- (60) Sau-Fun Tan, Kok-Peng Ang, Lai-Har Ng, Alwyn G. Davies and Dan Opreseu. *Transition Met. Chem.*, 15: 459-464, **1990**.
- (61) A. S. Munde, A. N. Jagdale, S. M. Jadhav, and T. K. Chondhekar *Journal of the Korean Chemical Society*, Vol. 53, No. 4. **2009**.
- (62) Alexander Trujillo, Mauricio Fuentealba, David Carrillo, Carolina Manzur, Isabelle Ledoux-Rak, Jean-Rene Hamon, and Jean-Yves Saillard. *Inorg. Chem.*49, 2750–2764, **2010**.

- (63) E. Rotondo, F. C. Priolo, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1825, **1982**.
- (64) T. I. Danilova, V. I. Rozenberg, E. V. Vorontsov , Z. A. Starikova, H. Hopf. *Tetrahedron. Asymmetry.*, 14, 1375, **2003**.
- (65) F. Z. Chiboub Fellah, J.P. Tuchagues, L. Boukli Hacene, Synthèse et détermination structurale de complexes de métaux detransition et d'entités 3d-4f, UAB Tlemcen, **2008**.
- (66) J.H. Biliamen, C.M. Smith; *J.Amer. Chem.* 74: 3174, **1952**.
- (67) T.L. Gilchrist (*Heterocyclic Chemistry*).296, 1985.
- (68) Matsumoto, Masakatsu; Kuroda, Keiko., *Tetrahedron Lett.* 22: 4437- 4440, **1981**.
- (69) Genet J.P., Ferroud D., Juge S. and Montes J.R., *Tetrahedron Lett.*, 27: 4573-4577, **1986**.
- (70) Woo-Seong Kim, Yong-Kook Choi, Chan-Young Kim, Ki-Hyung Chjo and Jong-SoonKim., *Journal of the Korean Chemical Society*, 37: 8, **1993**.
- (71) Llobet A., Martell A. E. and Martinez M. A., *J. Mol.Catal.*, 129: 19-26, **1998**.
- (72) Tsutomu Katsuki., *Chem. Soc. Rev.*, 33, **2004**.
- (73) A.Ourari, L.Baameur, M.A.Khan, G.Bouet. *Electrochemistry Communications* 10: 1736-1739, **2008**.

## Chapitre II: Synthèse et caractérisation des complexes base de Schiff non symétrique

## Synthèse et caractérisation des complexes base de Schiff non symétriques

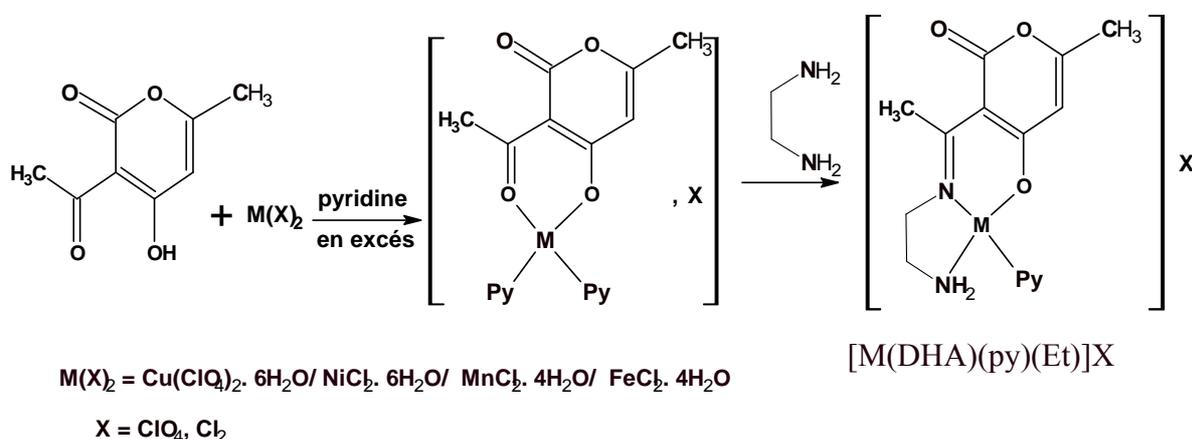
Dans ce chapitre sont regroupées les données relatives à l'obtention et à la caractérisation des éléments constitutifs des matériaux étudiés dans ce mémoire:

- La synthèse et la caractérisation des demi unités complexes d'une part.
- Puis la synthèse et l'étude d'un dérivé salicylaldéhyde greffé par unité pyrrolique d'autre part.
- Enfin, la synthèse d'un complexe base de Schiff de Cuivre non symétrique contenant un noyau pyrrolique dans sa structure.

### I- Synthèses des demi unités complexes

Le complexe  $[M(DHA)(py)(Et)]X$  est obtenu d'après la procédure décrite dans la littérature<sup>1</sup>. Il est formé en ajoutant à des quantités équimolaires d'acide déhydroacétique et de sel métallique (1mmole) avec un excès de base monodentate (pyridine) puis une mmole d'éthylènediamine, préalablement dissoute dans le méthanol absolu, est additionnée au mélange réactionnel. Au bout de deux heures d'agitation, un précipité abondant est formé. Ce dernier est séparé par filtration et lavé au méthanol puis à l'éther diéthylique.

C'est ainsi que nous avons procédé la préparation des quatre demi unités complexes de Ni(II), Cu(II), Mn(II), Fe(II) dont les structures sont schématisées ci-dessous :



#### I.1-Mode opératoire

Dans un ballon à une tubulure de 50 ml, on place 10 ml de méthanol absolu. Ensuite, on verse dans la solution méthanolique 0,168g (1 mmole) d'acide déhydroacétique. A cette solution, on ajoute 1mmole du sel métallique dissous dans 10 ml de méthanol absolu. Notons que dans ce cas nous avons utilisés divers sels métalliques tels que le perchlorate de cuivre [0.373g,  $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ], le chlorure de nickel (0.238g,  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ ), le chlorure de manganèse

(0.198g,  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) et enfin, le chlorure de fer (0.199g,  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ). Le mélange réactionnel est soumis à une agitation magnétique à la température ambiante. Ensuite, on ajoute 0.150g (2mmole) de pyridine qui provoque aussitôt une coloration du milieu réactionnel en bleu pour le cuivre, en vert pour le Nickel, en jaune pour le Manganèse et en rouge pour le Fer. A la fin de ce processus réactionnel, on ajoute goutte à goutte 0.06g (1mmole) d'éthylenediamine dissous dans 5ml de méthanol absolu. Après 2h d'agitation à température ambiante, le mélange réactionnel évolue vers un précipité de couleur mauve pour le Cu, bleu clair pour le Ni, brun pour le Mn et marron rougeâtre pour le Fe. Ce précipité est alors filtré sur fritté et le solide récupéré est rincée plusieurs fois avec le méthanol puis à l'éther diéthylique, puis séché sous pression réduite pendant 12 heures. Les rendements et les points de fusion des produits obtenus pour chacune des demi unités complexes sont calculés et mesurés. Les résultats ainsi obtenus sont regroupés dans le tableau II.1 suivant :

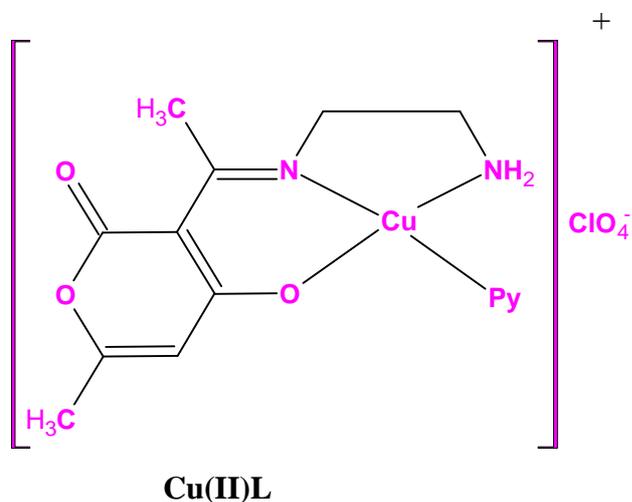
**Tableau:II. 1 :** Couleur, Rendement, Pf, des demi unités complexes de Cu, Ni, Mn, Fe.

$[\text{M}(\text{DHA})(\text{py})(\text{Et})]\text{X}$	Couleur	Rendement	Point de fusion
$[\text{Cu}(\text{DHA})(\text{py})(\text{Et})]\text{ClO}_4$	Mauve	67.70%	$>260^\circ\text{C}$
$[\text{Ni}(\text{DHA})(\text{py})(\text{Et})]\text{Cl}_2$	Bleu clair	40%	$>260^\circ\text{C}$
$[\text{Mn}(\text{DHA})(\text{py})(\text{Et})]\text{Cl}_2$	Brun	48%	$>230^\circ\text{C}$
$[\text{Fe}(\text{DHA})(\text{py})(\text{Et})]\text{Cl}_2$	Marron	63.10%	$>230^\circ\text{C}$

## I.2- Caractérisations chimiques

### I.2.A- Demi unité complexe de Cu $[\text{Cu}(\text{DHA})(\text{py})(\text{Et})]\text{ClO}_4$

#### I.2.A.1- Structure proposée



**I.2.A.2-Chromatographie sur couche mince**

La pureté du produit Cu(II)L est vérifiée par chromatographie sur couche mince (CCM) en utilisant des plaques en gel de silice, l'éluant étant un mélange éthanol /dichlorométhane avec un rapport de 9/1 (V/V), une tache mauve concentrée relative au demi unité complexe est observée avec facteur de rétention de 0,82.

**I.2.A.3-La spectroscopie infrarouge**

Les bandes d'absorption caractéristiques du Cu(II)L synthétisé sont données sur le tableau II.2, et les spectres infrarouges correspondants sont illustrés sur la figure II.1.

*Tableau: II.2 : Principales bandes d'absorption IR de Cu(II)L synthétisé.*

<b>Fonction</b>	<b>Bande d'absorption (cm-1)</b>	<b>Intensité</b>
$\nu_{\text{NH}_2}$	3406, 3200	Moyenne
$\nu_{\text{CH}}$ (aliphatique)	2930, 2956	Faible
$\nu_{\text{C=O}}$ (carbonyl de lactone)	1723	Moyenne
$\nu_{\text{C=N}}$	1641	Moyenne
$\nu_{\text{C=C}}$	1559	Forte
$\nu_{\text{CH}}$ (aliphatique)	1475, 1427	Moyenne
( $\nu_{\text{C-N}}$ , $\nu_{\text{C-O}}$ )	1393, 1343	Faible
$\nu_{\text{ClO}_4}$	1050, 997	Faible
( $\nu_{\text{N-Cu}}$ , $\nu_{\text{O-Cu}}$ )	783, 667, 535	Faible

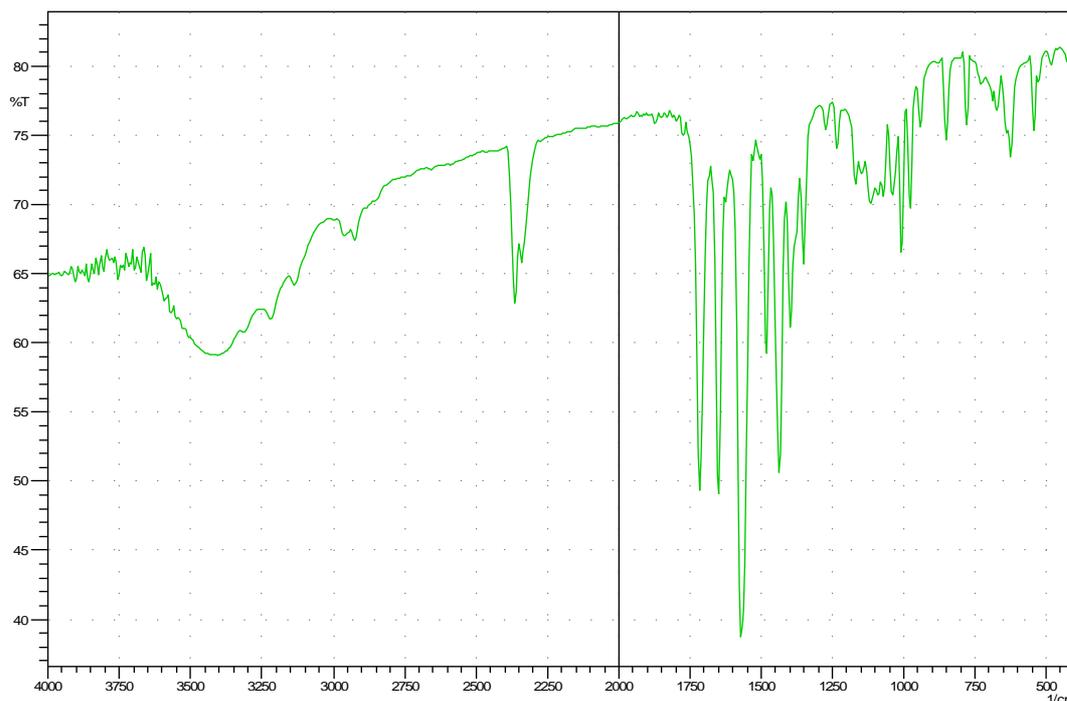


Figure.II.1 : Spectre Infra-rouge de demi unité complexe de Cu base de Schiff.

#### I.2.A.4-La spectroscopie uv-visible

Le spectre de Cu(II)L montre deux bandes d'absorption l'une intense à  $\lambda=336$  nm ( $\epsilon = 3250 \text{ mole}^{-1}\text{Lcm}^{-1}$ ) qui est attribué au transition  $n \rightarrow \pi^*$  du groupement azoméline<sup>2</sup> (C=N), et l'autre large à  $\lambda=620$  nm, ( $\epsilon = 250 \text{ mole}^{-1}\text{Lcm}^{-1}$ ) qui caractérise la demi unité complexe de Cu cette bande est due au transition d-d d'une espèce de Cu(II)<sup>3</sup> dont l'absorbance est de ( $A=0.25$ ) et ce qui est montré au niveau de la figure (II.2).

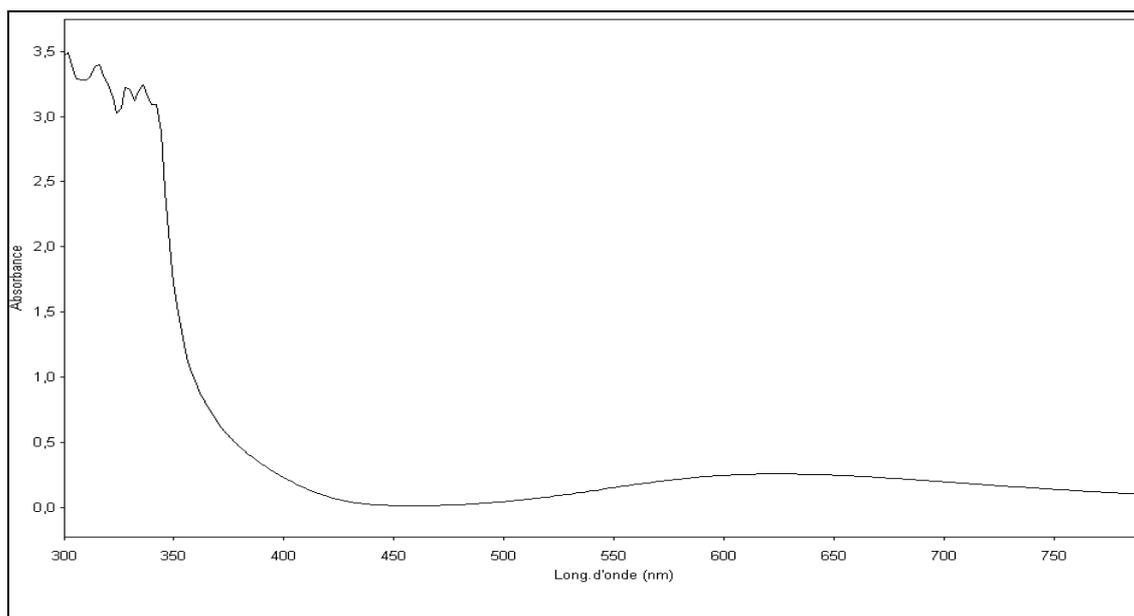
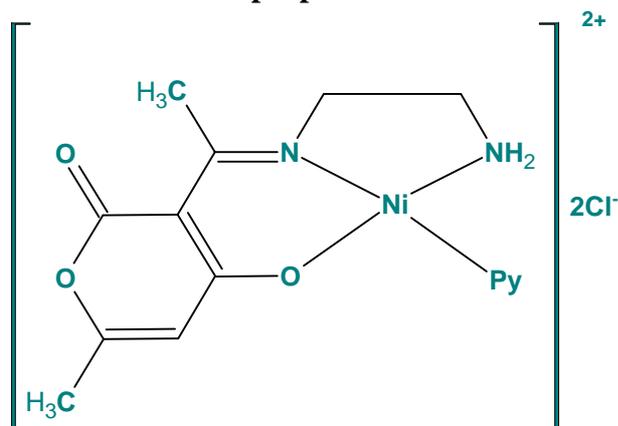


Figure.II.2: Spectre UV-Visible de DCCu dans le DMF

## I.2.B-Demi unité complexe de Ni [Ni(DHA)(py)(Et)]Cl<sub>2</sub>

### I.2.B.1-Structure proposée



Ni(II)L

### I.2.B-2-Chromatographie sur couche mince

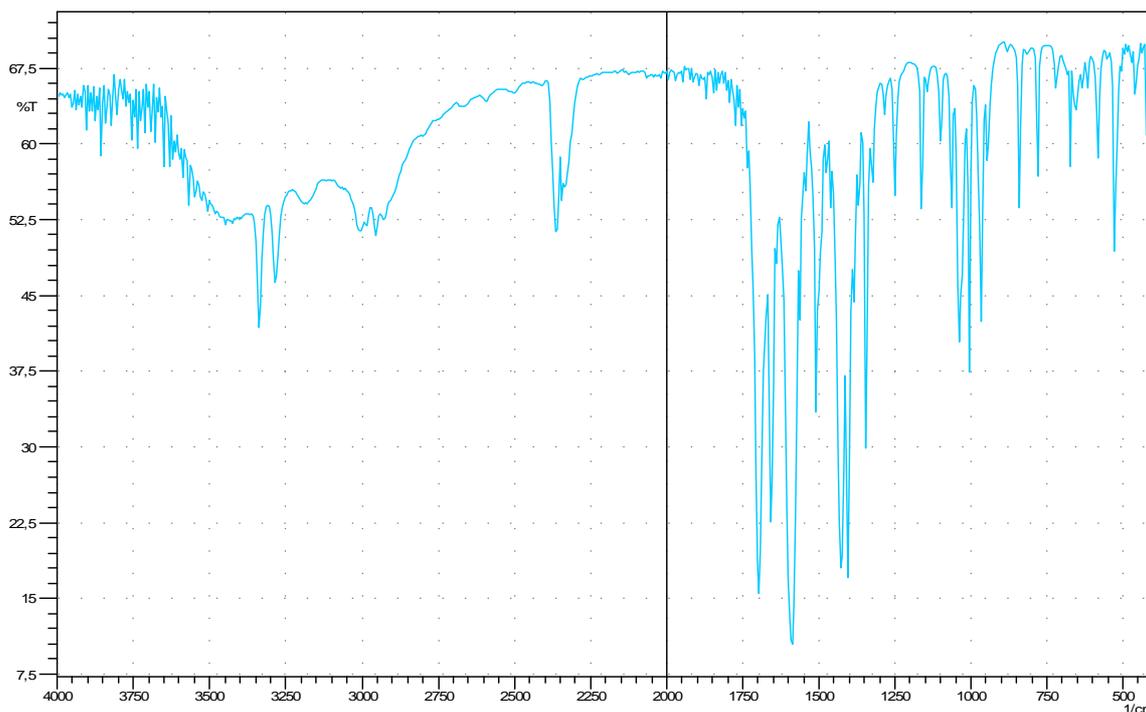
La pureté de Ni(II)L a été contrôlée par CCM en utilisant le même éluant précédent, on a dans ce cas obtenu un facteur de rétention de 0.81.

### I.2.B.3-La spectroscopie infrarouge

Les bandes d'absorption caractéristiques pour la demi unité complexe Ni(II)L sont représentées dans le tableau II.3.

*Tableau.II. 3 : Principales bandes d'absorption IR de Ni(II)L synthétisé.*

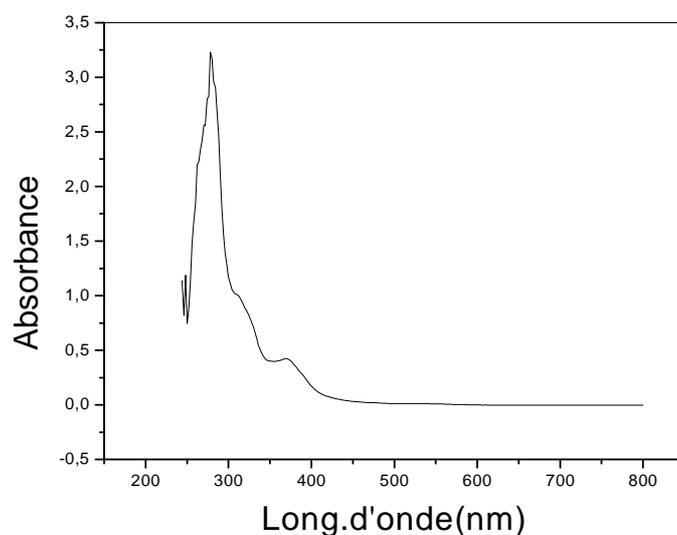
Fonction	Bande d'absorption (cm-1)	Intensité
$\nu_{\text{NH}_2}$	3338, 3274	moyenne
$\nu_{\text{CH}}$ (aliphatique)	2926, 2976	Forte
$\nu_{\text{C=O}}$ (carbonyl de lactone)	1723	Forte
$\nu_{\text{C=N}}$	1641	Forte
$\nu_{\text{C=C}}$	1575	Forte
$\nu_{\text{CH}}$ (aliphatique)	1443	Moyenne
$\nu_{\text{ClO}_4}$	1031, 997	Faible
( $\nu_{\text{N-Mn}}$ , $\nu_{\text{O-Mn}}$ )	783, 651, 551	Faible



**Figure.II.3:** Spectre Infra-rouge de demi unité complexe de Ni base de Schiff.

### I.2.B.3-La spectroscopie uv-visible

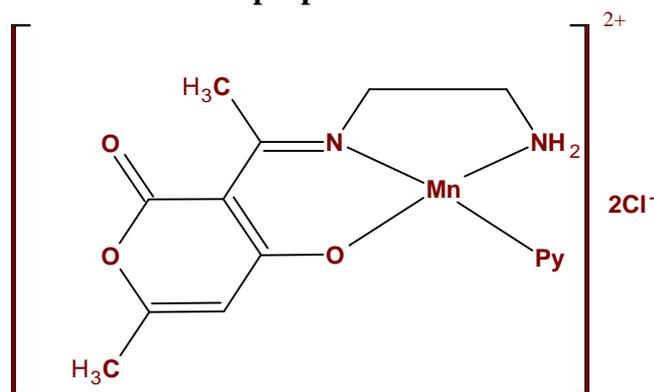
Le spectre de Ni(II)L montre deux bandes d'absorption à  $\lambda = 279$  nm ( $\epsilon = 131260$  mole<sup>-1</sup>Lcm<sup>-1</sup>) et à  $\lambda = 312$  nm ( $\epsilon = 40650$  mole<sup>-1</sup>Lcm<sup>-1</sup>) qui sont attribués à la transition  $n \rightarrow \pi^*$  du groupement azoméline (C=N), et la troisième bande à  $\lambda = 378$  nm ( $\epsilon = 16951$  mole<sup>-1</sup>Lcm<sup>-1</sup>), qui caractérise la demi unité complexe de Ni cette bande est due à la transition<sup>4</sup> d-d ce qui est montré au niveau de la figure (II.2).



**Figure.II.4:** Spectre UV-Visible de Ni(II)L dans le DMF

### I.2.C-Demi unité complexe de Mn [Mn(DHA)(py)(Et)]Cl<sub>2</sub>

#### I.2.C.1-Structure proposée



Mn(III)L

#### I.2.C.2-Chromatographie sur couche mince

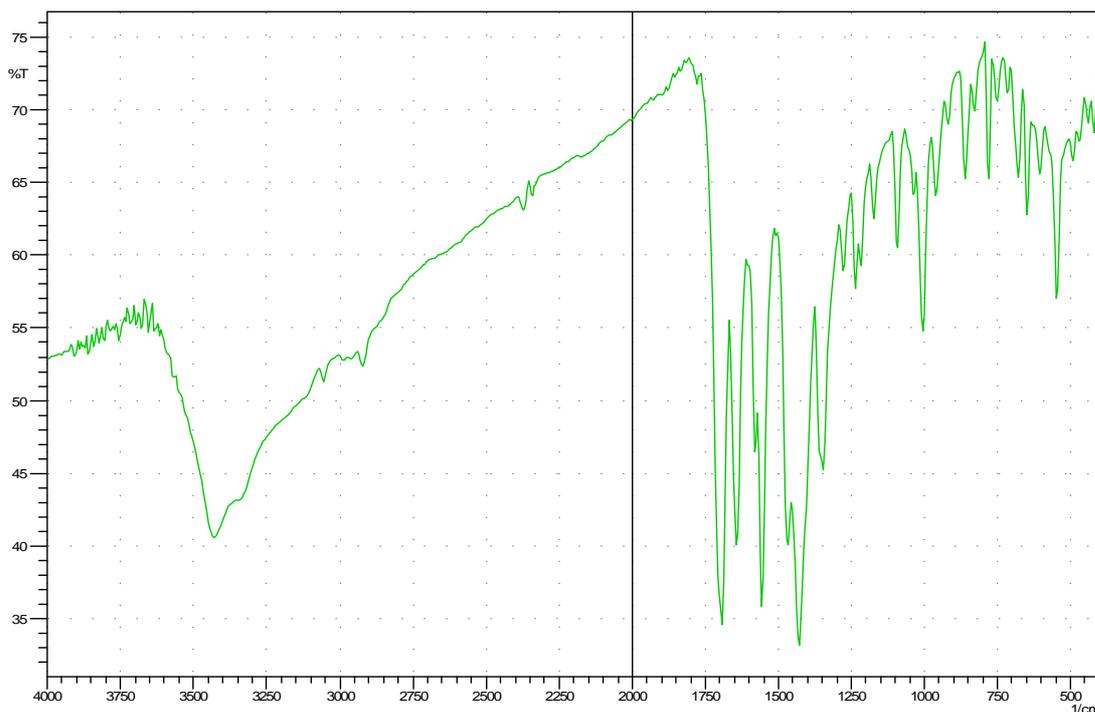
La pureté du Mn(II)L obtenu est vérifiée par Chromatographie sur couche mince, l'éluant utilisé est le même, le facteur de rétention dans ce cas est de 0,77.

#### I.2.C.3-La spectroscopie infrarouge

Les données spectroscopiques d'IR pour la Mn(II)L (tableau II.4)

**Tableau.II.4** : Principales bandes d'absorption IR de Mn(III)L synthétisé.

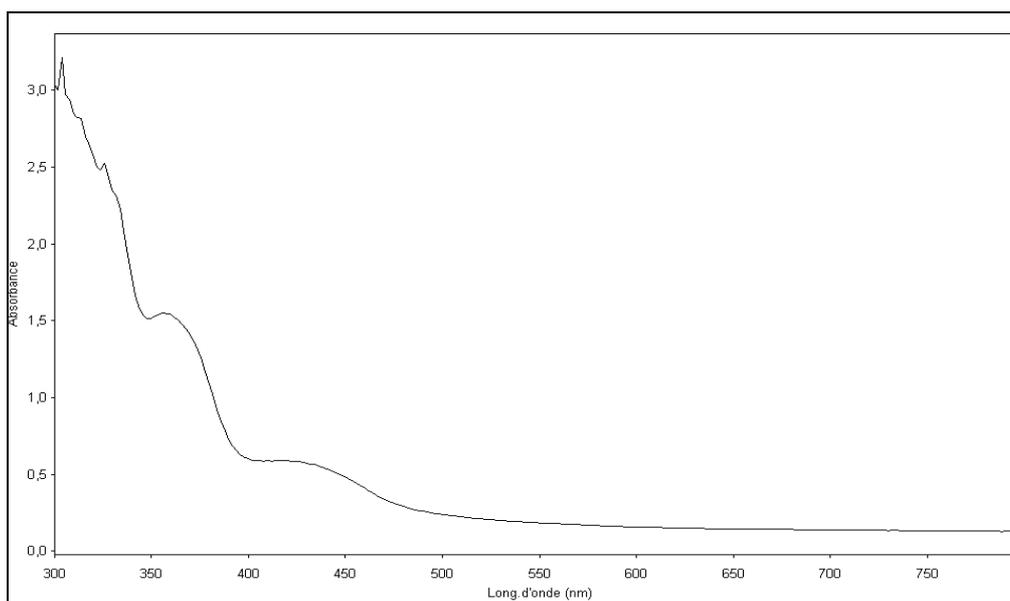
Fonction	Bande d'absorption (cm-1)	Intensité
$\nu_{\text{NH}_2}$	3422, 3300	Moyenne
$\nu_{\text{CH}}$ (aliphatique)	2920	Forte
$\nu_{\text{C=O}}$ (carbonyl de lactone)	1707	Forte
$\nu_{\text{C=N}}$	1641	Forte
$\nu_{\text{C=C}}$	1559	Forte
$\nu_{\text{CH}}$ (aliphatique)	1427	Moyen
( $\nu_{\text{C-N}}$ , $\nu_{\text{C-O}}$ )	1327, 1329	Faible
$\nu_{\text{Cl}_2}$	1000, 997	Faible
( $\nu_{\text{N-Mn}}$ , $\nu_{\text{O-Mn}}$ )	783, 651, 551	Faible



*Figure.II.5: Spectre Infra-rouge de demi unité complexe de Mn base de Schiff.*

#### I.2.C.4-La spectroscopie uv-visible

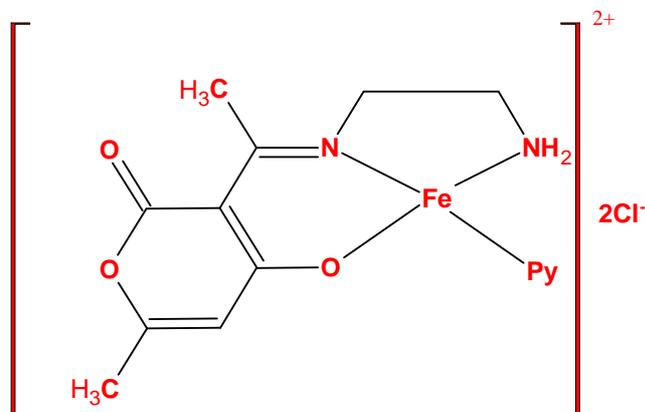
Le spectre électronique d'absorption présente 2 bandes UV intense à 358 nm ( $\epsilon = 1600 \text{ mole}^{-1}\text{Lcm}^{-1}$ ) qui peut être attribué au transition  $n \rightarrow \pi^*$  du groupe azométhine  $\text{C}=\text{N}$ , et la deuxième bande visible qui apparaisse à 434 nm ( $\epsilon = 700 \text{ mole}^{-1}\text{Lcm}^{-1}$ ) faible caractérise la transition  $^5 d \rightarrow d$  du demi unité complexe de Mn.



*Figure.II.6 : Spectre UV-Visible de DCMn dans le DMF.*

### I.2.D-Demi unité complexe de Fe [Fe(DHA)(py)(Et)]Cl<sub>2</sub>

#### I.2.D.1-Structure proposée



Fe(II)L

#### I.2.D.2-Chromatographie sur couche mince

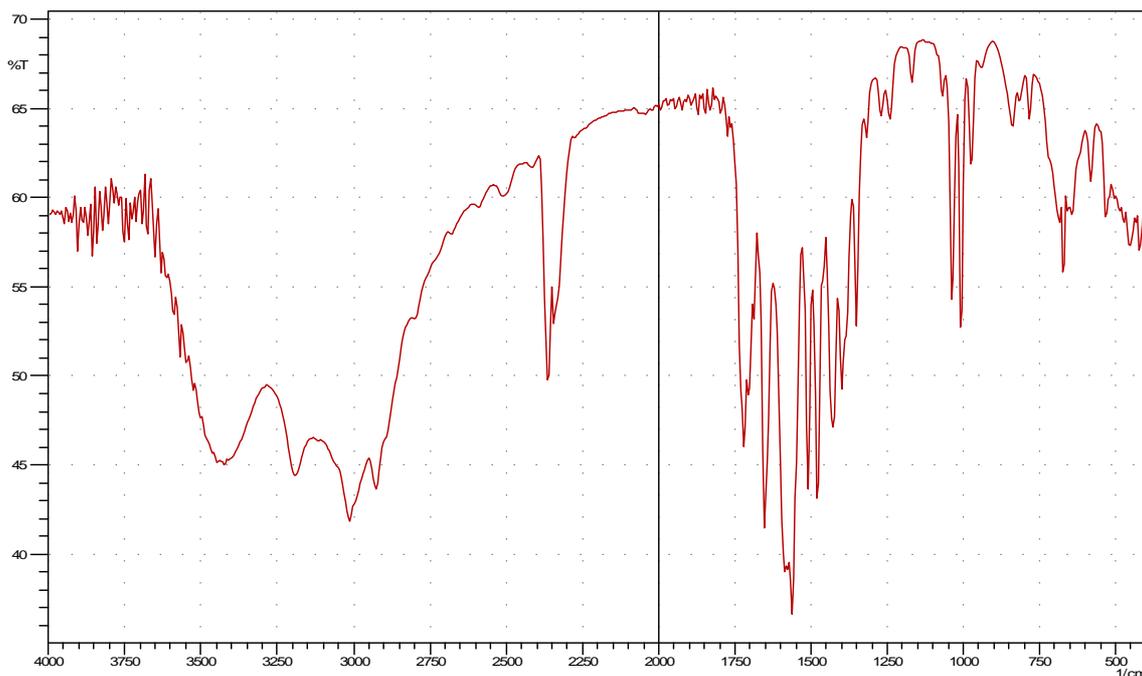
La pureté du Fe(II)L a été contrôlée par CCM en utilisant le même éluant précédent, on a dans ce cas obtenu un facteur de rétention de 0,74.

#### I.2.D.3-La spectroscopie infrarouge

Les données spectroscopiques d'IR pour la Fe(II)L (tableau II.5)

*Tableau.II.5 : Principales bandes d'absorption IR de Fe(II)L synthétisé.*

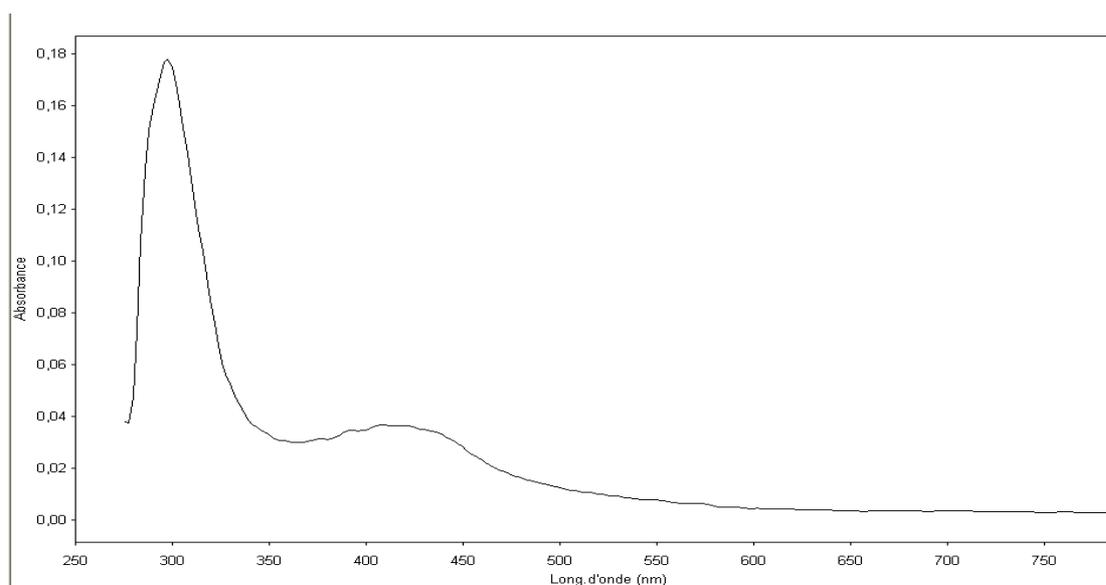
Fonction	Bande d'absorption (cm-1)	Intensité
$\nu_{\text{NH}_2}$	3438, 3208	Moyenne
$\nu_{\text{CH}}$ (aliphatique)	2992, 2910	Forte
$\nu_{\text{C=O}}$ (carbonyl de lactone)	1723	Moyenne
$\nu_{\text{C=N}}$	1657	Moyenne
$\nu_{\text{C=C}}$	1575	Forte
$\nu_{\text{CH}}$ (aliphatique)	1475, 1427	Moyenne
( $\nu_{\text{C-N}}$ , $\nu_{\text{C-O}}$ )	1393, 1327	Moyenne
$\nu_{\text{ClO}_4}$	1079, 1013	Moyenne
( $\nu_{\text{N-Fe}}$ , $\nu_{\text{O-Fe}}$ )	635	Faible



*Figure.II.7 : Spectre Infra-rouge de demi unité complexe de Fe base de Schiff.*

#### I.2.D.4- La spectroscopie uv-visible

Le spectre d'absorption de demi unité complexe de Fe dans le DMF présente deux épaulements intense et faible le premier à 300nm ( $\epsilon = 175 \text{ mole}^{-1}\text{Lcm}^{-1}$ ) qui peut être attribué au transition  $n \rightarrow \pi^*$  du groupe azométhine C=N, et le deuxième visible qui apparaisse à 424 nm ( $\epsilon = 35 \text{ mole}^{-1}\text{Lcm}^{-1}$ ) caractérise la transition  $d \rightarrow d$  d'une espèce<sup>6</sup> de Fe.



*Figure.II.8 : Spectre UV-Visible de Fe(II)L dans le DMF.*

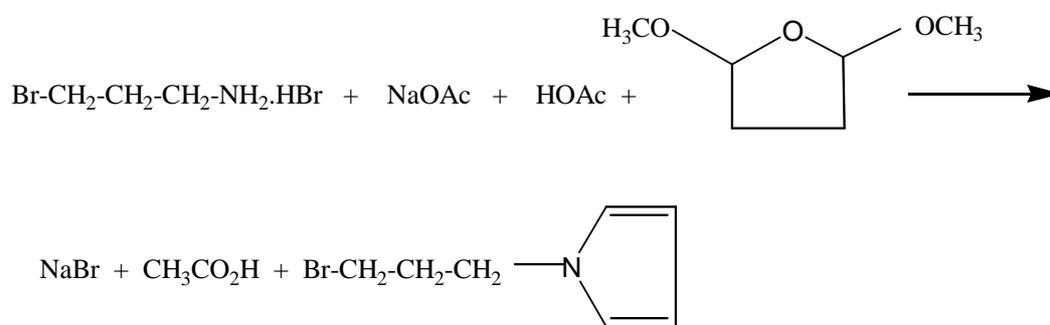
## II- Synthèse et caractérisation du produit 2-hydroxy-4-[3-(1*H*-pyrrol-1-yl)propoxy]acétophénone

La synthèse de 2-hydroxy-4-[3-(1*H*-pyrrol-1-yl)propoxy]acétophénone se fait en deux étapes :

1. La synthèse de produit pyrrolique (bromopropylepyrrole).
2. Le greffage de bromopropylepyrrole sur la position 4 de 2,4-dihydroxy acétophénone.

### II.1.A-Synthèse de produit pyrrolique

Le bromopropylpyrrole a été synthétisé au sein de notre laboratoire par le groupe Ourari selon le protocole décrit dans la littérature<sup>7, 8</sup>. Il a été synthétisé par la réaction de 3-bromopropylaminehydrobromé, le 2,5-diméthoxy tétrahydrofurane en présence de l'acétate de sodium et l'acide acétique selon la réaction globale suivante :



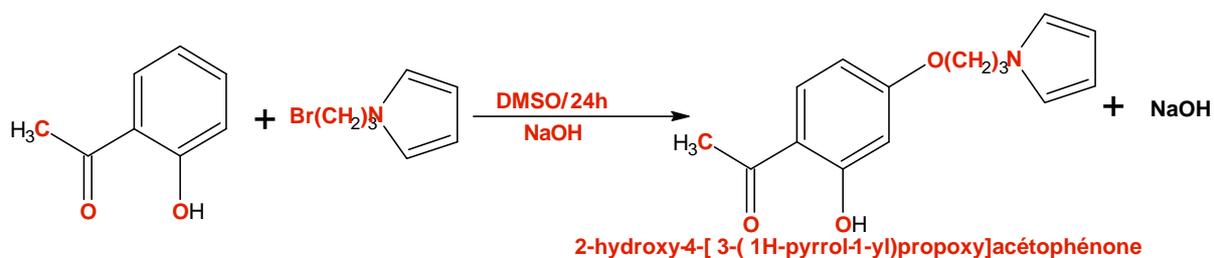
**Schéma II.1** : Réaction conduisant à la formation du 3-bromopropyl-N-pyrrole.

#### II.1.A.1-Mode opératoire

On dissout 60g de bromure de 3-aminopropyle hydrobromé dans 50ml d'acide acétique placé dans un ballon de 200 ml. Cette solution est soumise à une agitation magnétique puis on ajoute 34g d'acétate de sodium (NaOAc), 36g de 2,5-méthoxy tétrahydrofurane. Le mélange réactionnel est porté au reflux pendant 2h. Le milieu réactionnel, initialement de couleur blanche, évolue vers une coloration noire qui confirme la formation du produit pyrrolique, et on remarque la formation d'un précipité blanc sur les parois du ballon indiquant la formation de NaBr. A la fin de la réaction, le produit obtenu est séparée par filtration, et subi une série de traitements pour sa purification. Le mélange a été traité par une solution saturée de NaCl suivi par une extraction par l'ajout de 150 ml de dichlorométhane, la solution obtenue est neutralisée par une solution de carbonate de sodium Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, saturée jusqu'à pH basique. La CCM de ce dernier montre trois taches indiquant un mélange composé de trois produits. Ce mélange a été séparé par une « flash chromatographie » pour aboutir au produit pyrrolique attendu (N-3-bromopropylpyrrole).

**II.1.B- Synthèse de produit 2-hydroxy-4-[3-(1H-pyrrol-1-yl)propoxy]acétophénone**

Par o-alkylation sur la fonction hydroxyle localisée en position 4 du 2,4-dihydroxyacétophénone, nous avons introduit le 3-bromopropyl-N-pyrrole sur le composé dihydroxylé indiqué selon la procédure décrite par littérature<sup>9</sup>. Le schéma réactionnel ci-dessus présente la procédure générale de la synthèse du produit greffe.



*Schéma II.2 : la procédure générale de la synthèse du produit 2-hydroxy-4-[3-(1H-pyrrol-1-yl)propoxy]acétophénone .*

**II.1.B.1-Mode opératoire**

Dans un ballon tricol, nous avons introduit 1mmol (0.181g) de NaOH l'hydroxyde de sodium dissout dans 5ml de DMSO. Ensuite, on ajoute à la solution obtenue 5ml de DMSO contenant 1mmol (0.152g) de 2,4-dehydroxyacétophénone. Après 3h d'agitation, nous avons ajouté une solution de 1mmole (0.187g) de 3-bromopropyl-N-pyrrole avec 2 ml de DMSO. Le mélange réactionnel est porté au reflux pendant 24h sous atmosphère d'azote comme est présenté dans le dispositif expérimental (figure II.1). A la fin de la réaction, on filtre le mélange et le filtrat récupéré est un liquide jaune qui purifié par chromatographie sur colonne en utilisant comme agent adsorbant le gel de silice de faible granulométrie comme phase stationnaire et le dichlorométhane comme phase mobile. Le produit 2-hydroxy-4-[3-(1H-pyrrol-1-yl)propoxy]acétophénone obtenue est un liquide blanc très pure.

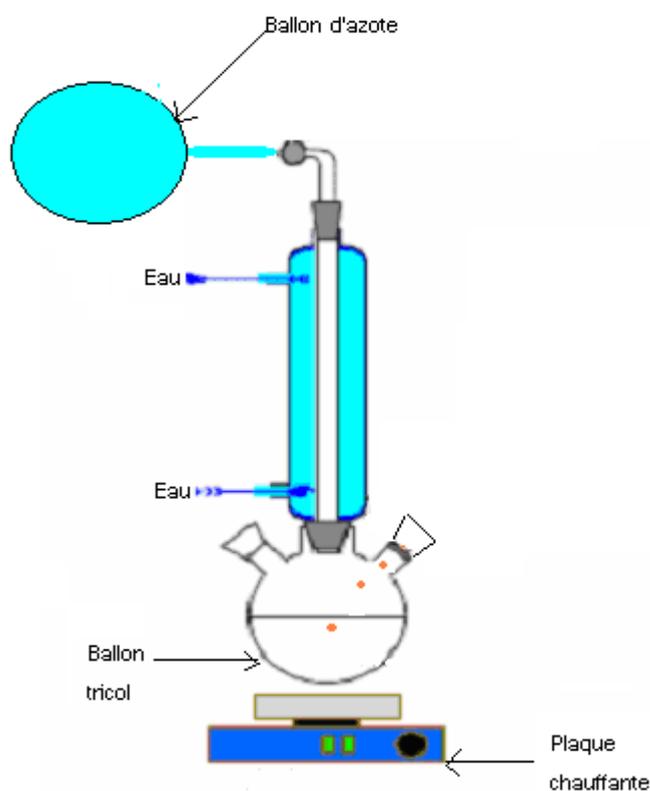


Figure II.9 : Schéma du dispositif expérimental de la synthèse.

## II.2-Caractérisation du 2-hydroxy-4-[3-(1H-pyrrol-1-yl)propoxy]acétophénone

### II.2.1-Caractérisation de 3-bromopropyl-N-pyrrole

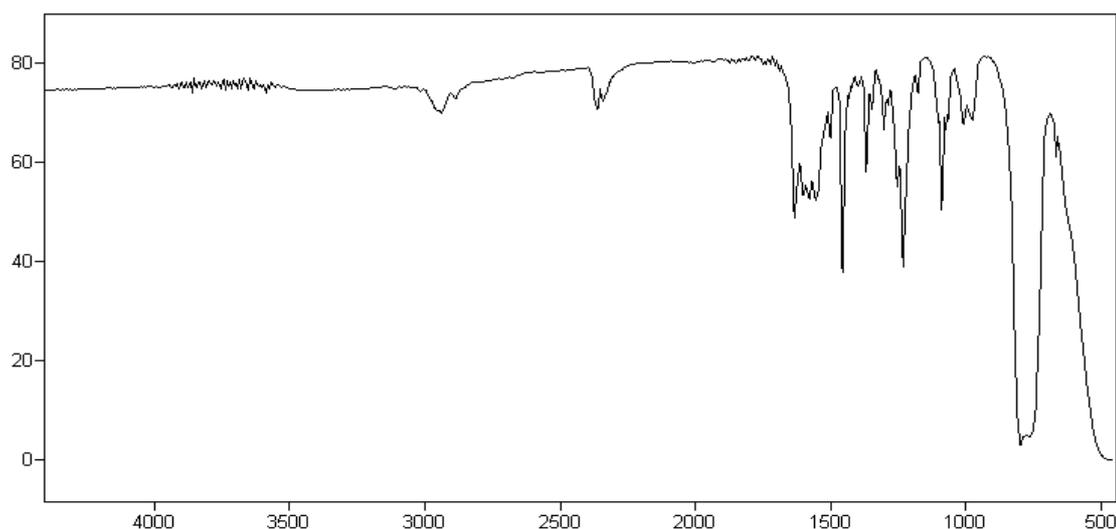
Rendement: 84%,  $R_f = 0.95$  ; IR :  $\nu(\text{cm}^{-1})$ ;  $\nu_{\text{C}=\text{C}} = 1422(\text{M})$  ;  $\nu_{\text{C}-\text{N}} = 1499(\text{F})$ ;  $\nu_{\text{C}-\text{H}} = 2931(\text{M})$ ;  $\nu_{\text{C}-\text{Br}} = 742(\text{f})$ . UV-Visible;  $\lambda(\text{nm})$ ;  $\lambda_{\pi-\pi^*} = 253(\text{F})$ ; RMN  $^1\text{H}$  ;  $\text{CDCl}_3$ ;  $\delta(\text{ppm})$ ; 2.3 (qt, 2H; - $\text{CH}_2$ -); 3.4 (t; 2H; - $\text{CH}_2$ -NH-); 4,2(t; 2H; Br- $\text{CH}_2$ -); 6.3 et 6.8 (2t; 2x2H; pyrrole).

### II.2.2-Caractérisation du 2-hydroxy-4-[3-(1H-pyrrol-1-yl)propoxy]acétophénone

Le 2-hydroxy-4-[3-(1H-pyrrol-1-yl)propoxy]acétophénone est un liquide blanc obtenue avec un rendement de 76%, et un facteur de rétention de  $R_f = 0.74$ .

#### II.2.2.1-La spectroscopie infra rouge

Le spectre IR de 2-hydroxy-4-[3-(1H-pyrrol-1-yl)propoxy]acétophénone est représenté par la figure II.9.



**Figure II.10:** Spectre IR du 2-hydroxy-4-[3-(1H-pyrrol-1-yl)propoxy]acétophénone.

Sur le spectre IR, il apparaît des bandes d'absorption d'intensité moyenne à 1629; 1228.89 et 1086.36  $\text{cm}^{-1}$  attribuées respectivement aux vibrations  $\nu(\text{C}=\text{O})$ ;  $\nu(\text{C}-\text{OH})$  phénolique et  $\nu(\text{R}-\text{O}-\text{R})$  et une bande d'absorption  $\nu_{\text{CH}}$  de déformation de C-H aliphatique à 2935  $\text{cm}^{-1}$  qui confirmé par deux bandes de vibration d'élongation  $\delta_{\text{CH}(\text{sym}, \text{asym})}$  vers 1365.93-1452.63  $\text{cm}^{-1}$ .

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

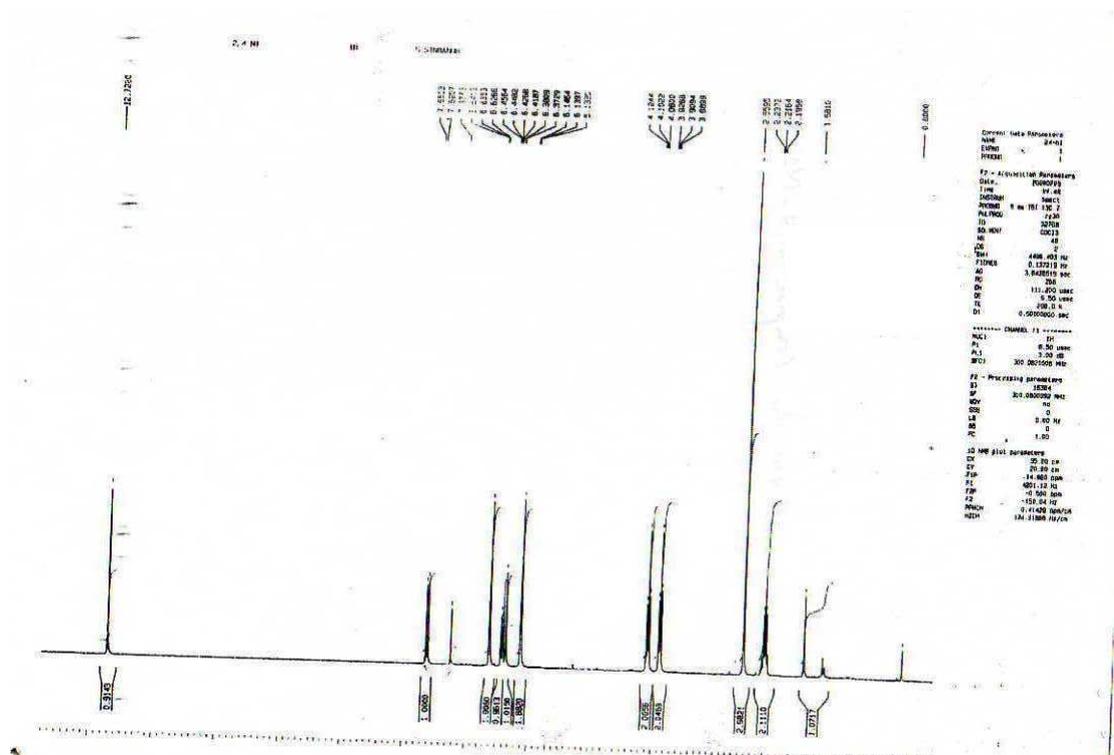
**Tableau.II.7 :** Principales bandes d'absorption IR de produit greffe synthétisé.

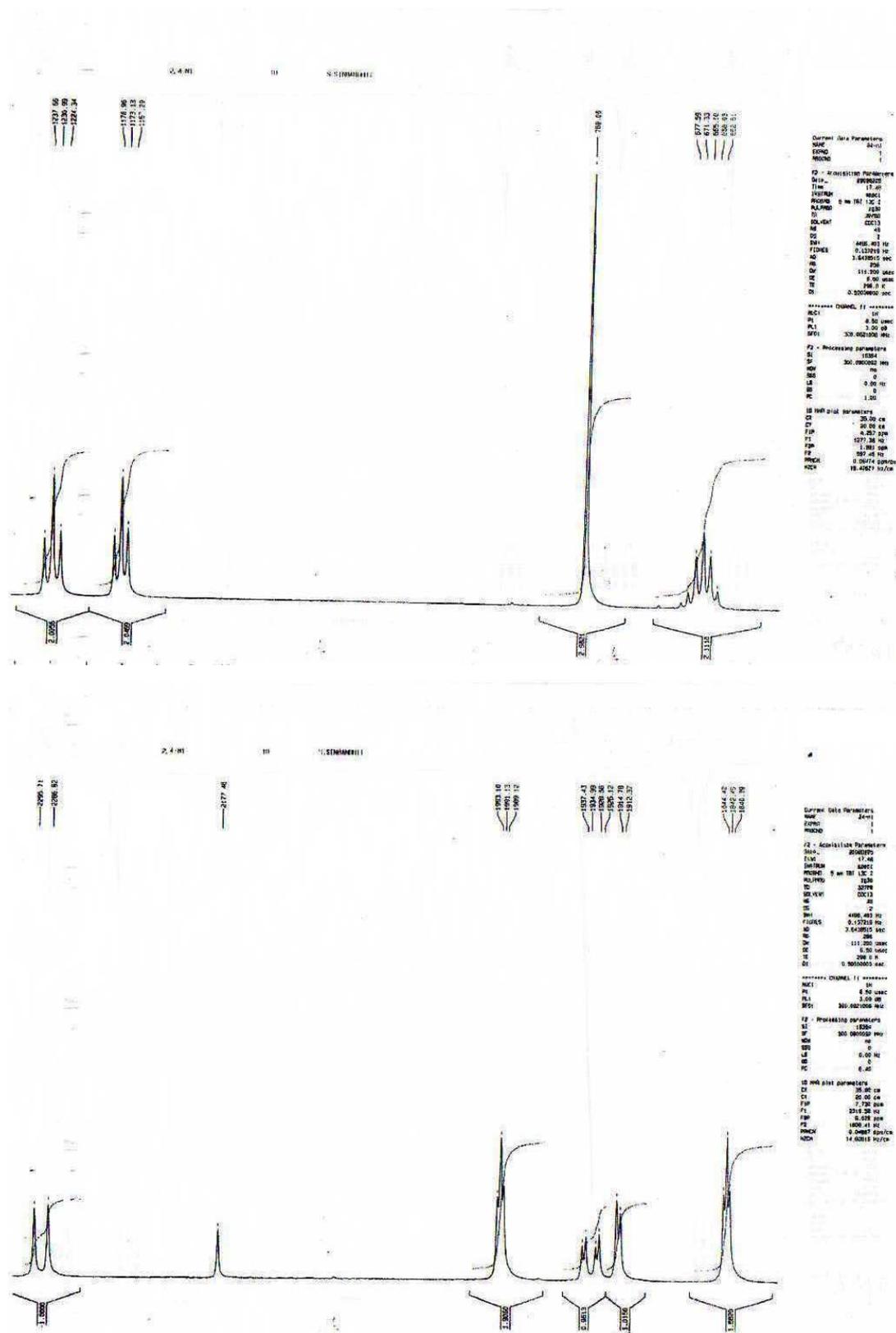
Fonction	Bande d'absorption ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensité
$\nu_{\text{CH}_2}$ d'élongation	2935	Faible
$\nu_{\text{C}=\text{O}}$	1629	Moyenne
$\nu_{\text{R}-\text{O}-\text{R}}$	1086	Moyenne
$\nu_{\text{CH}_2(\text{s}, \text{as})}$ de déformation	1452-1365	Forte
$\nu_{\text{C}-\text{OH}}$	1228	Forte

### II.2.2.2 : Résonance magnétique nucléaire

Le spectre RMN<sup>1</sup>H a été enregistré dans une solution de CDCl<sub>3</sub> avec 300MHz à T 297K et  $\delta_{\text{H}}/\text{ppm}$ , il possède 2H <sub>$\beta, \beta'$</sub>  (pyr.) (t,  $\delta = 6.139$ ;  $^3J_{\text{HH}}=2.02$  Hz), 2H <sub>$\alpha, \alpha'$</sub>  (pyr.) (t,  $\delta = 6.635$ ,  $^3J_{\text{HH}}=2.01$  Hz), N-CH<sub>2</sub>- (t,  $\delta = 4.102$ ,  $^3J_{\text{HH}}=6.66$  Hz), C-CH<sub>2</sub>-C(qt,  $\delta = 2.216$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.26$  et 6.32 Hz), -CH<sub>2</sub>-O (t,  $\delta = 3.909$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 5.84$  Hz), 3H<sub>arom.</sub> (m,  $\delta = 7.011$ ), OH (s,  $\delta = 12.722$ ), CH<sub>3</sub> (s,  $\delta = 2.559$ ).

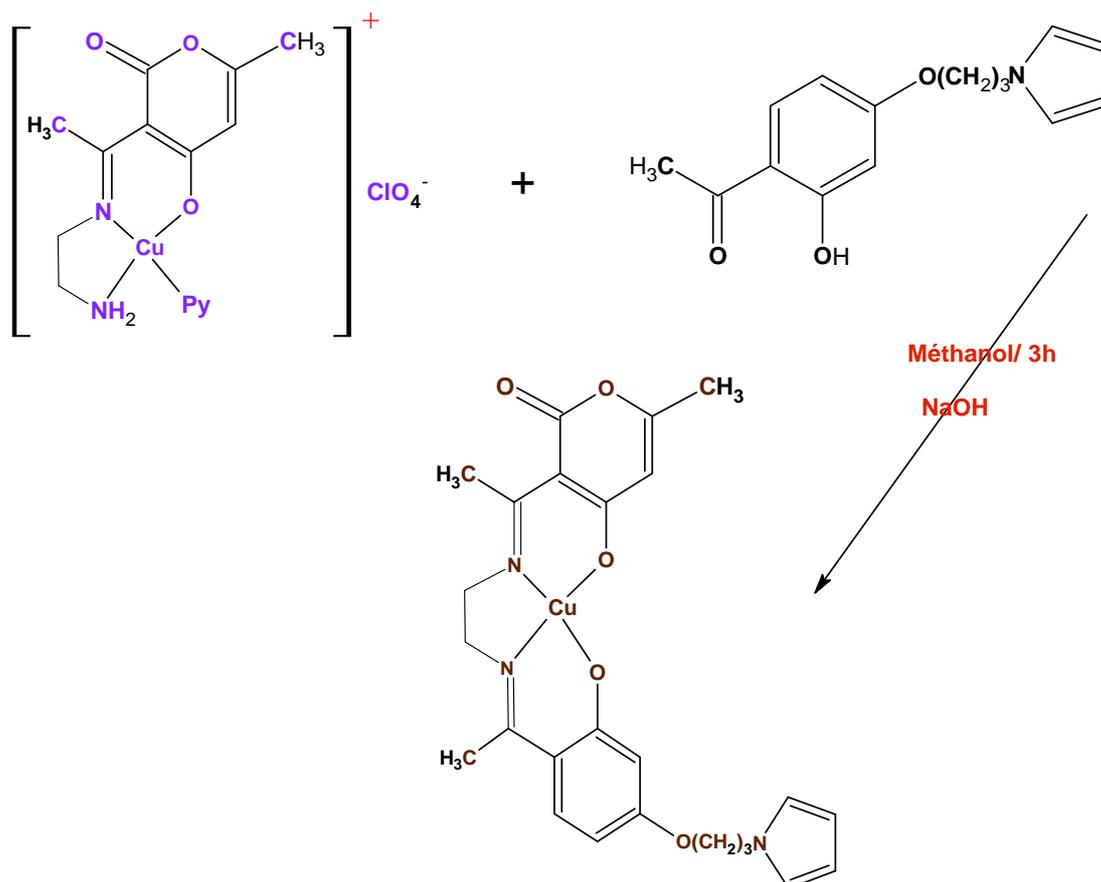
Le triplet qui apparait à 6,139 ppm est attribué aux deux protons de la position  $\beta$  du pyrrole et le triplet qui apparait à 6.635 ppm est attribué aux deux protons de la position  $\alpha$  du pyrrole. Le signal des protons N-CH<sub>2</sub>- sort à 4,102 ppm sous forme de triplet. Le quintuplet qui apparait à 2,216 ppm correspond aux deux protons C-CH<sub>2</sub>-C. A côté de lui, à 2, 559 ppm se trouve le signal des protons de CH<sub>3</sub>. Le signal des deux protons -CH<sub>2</sub>-O est retrouvé à 3.909 ppm. Le signal multiplet des protons aromatique est repéré à 7.011 ppm. Et enfin le singulet du proton phénolique se trouve à 12.722 ppm.





### III-Synthèse de complexe de Cu non symétrique

Le complexe de Cu non symétrique a été synthétisé selon la méthode<sup>10</sup> de **F.Z. CHIBOUB FELLAH**. La demi unité complexe de Cu (DCCu) réagit avec le produit greffe (2-hydroxy-4-[3-(1H-pyrrol-1-yl)propoxy]acétophénone) dans le méthanol en présence de NaOH comme base à température assez élevé. Comme schématisé ci-dessous schéma (II.3).



*Schéma II.3 : présente la synthèse de complexe base de Schiff non symétrique de Cu.*

#### III.1-Mode opératoire

On introduit dans un ballon de 50ml 15 ml de méthanol absolu dans lesquels sont dissouts 2 mmoles (0,97 g) de demi unité complexe de Cuivre. A cette suspension de couleur mauve, on ajoute une solution de 15ml de méthanol contenant 3 mmoles (0,285 g) de 2-hydroxy-4-[3-(1H-pyrrol-1-yl)propoxy]acétophénone avec 3 mmoles (0,12 g) de NaOH. Aussitôt, on observe la formation d'un précipité vert. Le mélange réactionnel est ensuite chauffé pendant 3 heures pour donner un précipité marron qui est recueilli par filtration. Le solide obtenu est lavé plusieurs fois au méthanol puis à l'éther diéthylique et enfin séché sous vide.

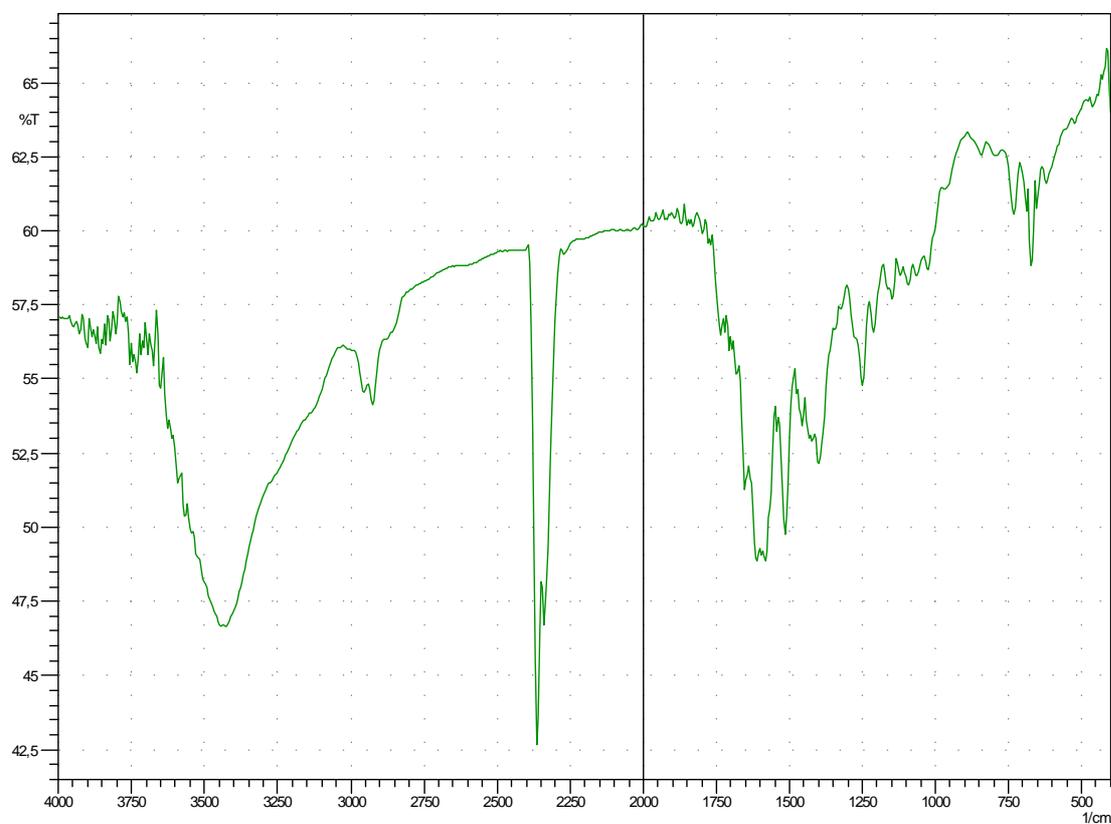
### III.2-Caractérisation de complexe base de Schiff non symétrique de Cu

Le complexe de Cu non symétrique de couleur marron est obtenu avec un rendement de 45%, et son point de fusion est supérieur à 260°C.

#### III.2.1-Chromatographie sur couche mince

La pureté du complexe obtenu est vérifiée par chromatographie sur couche mince, l'éluant utilisé est l'éthanol. La tache est révélée sous lumière ultraviolette. Le facteur de rétention dans ce cas est de 0,50.

#### III.2.2-La spectroscopie infrarouge



*Figure.II.12 : spectre IR du complexe de Cu non symétrique.*

**Tableau.II.8** : Principales bandes d'absorption IR de complexe de Cu non symétrique synthétisé.

Fonction	Bande d'absorption (cm-1)	Intensité
$\nu_{\text{NH}_2}$	3438, 3350	Moyenne
$\nu_{\text{CH}}$ (aliphatique)	2926, 2010	Forte
$\nu_{\text{C=O}}$ (carbonyl de lactone)	1707	Moyenne
$\nu_{\text{C=N}}$	1657- 1641	Moyenne
$\nu_{\text{C=C}}$	1559	Forte
$\nu_{\text{CH}}$ (aliphatique)	1427	Moyenne
( $\nu_{\text{C-N}}$ , $\nu_{\text{C-O}}$ )	1393-1327	Moyenne
( $\nu_{\text{N-Cu}}$ , $\nu_{\text{O-Cu}}$ )	717, 651	Faible

### III.2.3-La spectroscopie de masse

La masse moléculaire du complexe est donnée par le spectre de masse (Figure III.13). Le spectre de masse du complexe indique une masse moléculaire  $m/z$  égale à 609.879. Cette masse est identique à la masse molaire du complexe proposé. Le fragment de masse  $m/z = 350$  correspondent aux fragments  $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3$ . Le fragment de masse moléculaire  $m/z = 272.06$  est obtenu, suite au départ de deux entités moléculaires ; la pyridine et le 2-hydroxy-4-[3-(1H-pyrrol-1-yl)propoxy]acétophénone comme montre dans le Schéma II.4.

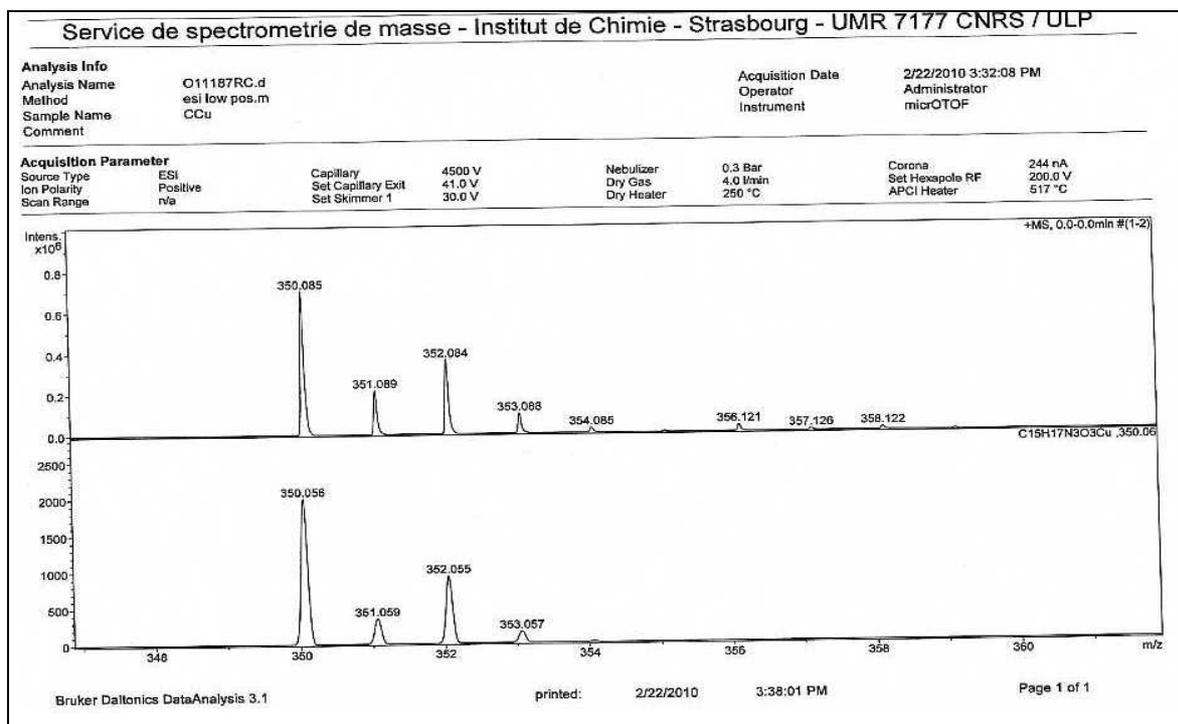
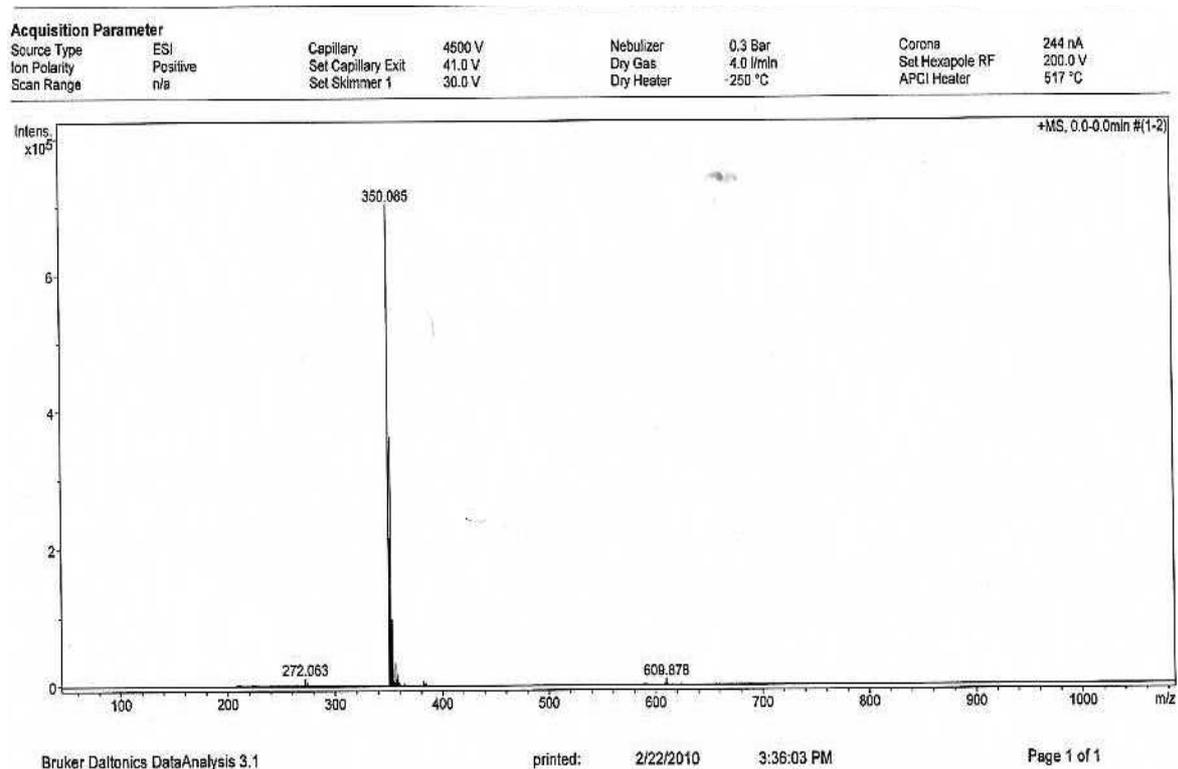
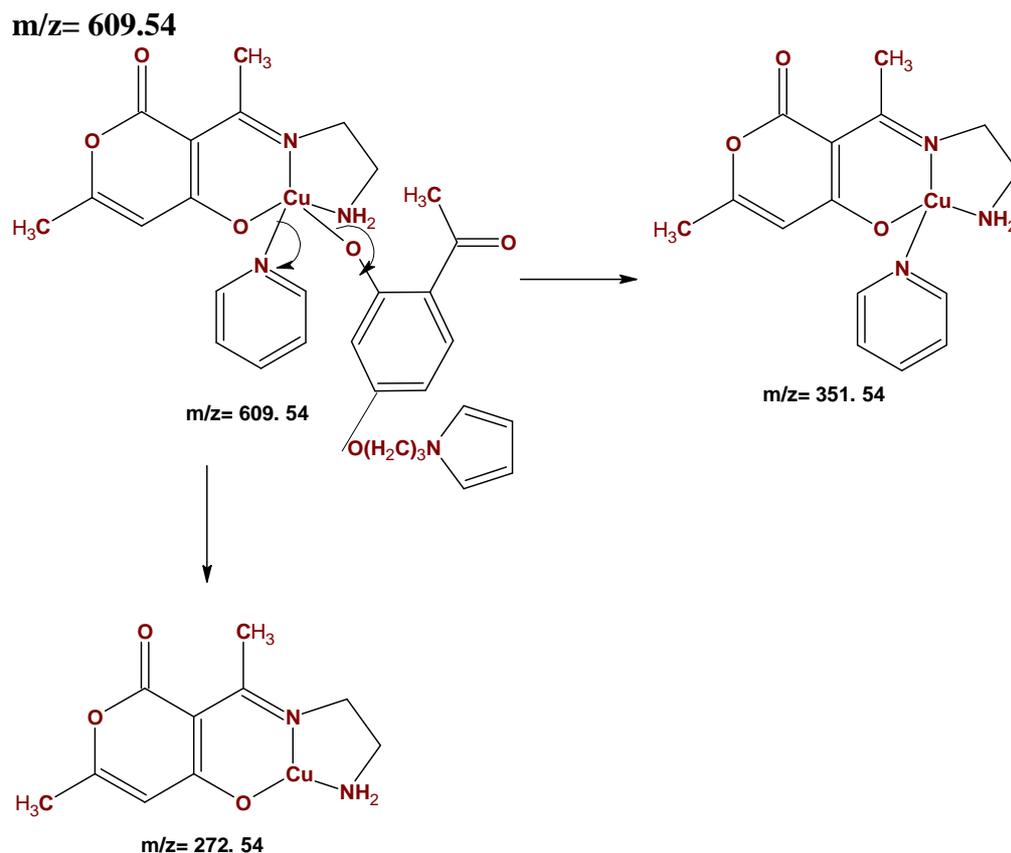


Figure II.13 : Spectre de masse du CCu non symétrique.



*Schéma II.4 : Les principaux fragments du complexe de cuivre pentadentate.*

#### IV-Discussion des résultats

D'après les résultats exposés ci-dessus, les spectres IR des demi unités complexes de cuivre, nickel, manganèse et fer montrent presque les mêmes bandes d'absorption. Ainsi, les deux bandes d'absorption d'intensité moyenne que l'on observe à  $3338$  et à  $3274\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations  $\nu_{(\text{NH}_2)}$ <sup>11</sup>. Aussi, les bandes d'absorption d'intensité moyenne à  $1723$ ,  $1641$ ,  $1559$ ,  $1475$ ,  $1393$ ,  $1327\text{ cm}^{-1}$  attribuées respectivement aux vibrations  $\nu_{(\text{O}=\text{C}-\text{O})}$  de la fonction lactone,  $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$  azomethine,  $\nu_{(\text{C}-\text{H})}$  aliphatique,  $\nu_{(\text{C}-\text{N})}$  et  $\nu_{(\text{C}-\text{O})}$  phénolique<sup>12-15</sup>. L'absence de la bande cétonique du DHA, attendue à  $1668\text{ cm}^{-1}$  et confortée par la présence de la bande d'intensité moyenne attribuable à  $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$  à  $1641\text{ cm}^{-1}$  et celle de  $\nu_{(\text{NH}_2)}$  de l'amine primaire à  $3200\text{ cm}^{-1}$  montrent que la réaction de condensation a eu lieu d'un seul coté du 1,2-diaminoéthane.

Sur le spectre de masse du complexe de cuivre non symétrique (voir schéma II.4), on observe la non condensation de la fonction amine libre de la demi unité complexe de cuivre avec la fonction cétone de 2-hydroxy-4-[3-(1H-pyrrol-1-yl)propoxy]acétophénone ainsi que le non départ de la molécule de pyridine. Donc, on observe qu'il y a uniquement la chélation du doublet libre du groupement phénolique de 2-hydroxy-4-[3-(1H-pyrrol-1-yl)propoxy]acétophénone avec l'atome de cuivre comme est illustré par le Schéma II.4 indiqué plus-haut. Cette observation est corroborée par les données du spectre IR Figure.II.12 qui montre l'apparition de la bande de vibration  $\nu_{(C=O)}$  cétonique non condensée à  $1658\text{ cm}^{-1}$ . Donc, on peut constater que la non condensation de la fonction amine libre de la demi unité complexe de cuivre avec la fonction cétone de 2-hydroxy-4-[3-(1H-pyrrol-1-yl)propoxy]acétophénone est essentiellement due aux gênes stériques autour de l'atome du carbone du groupement carbonyle de ce dernier. A cet effet, il semblerait que le carbonyle aldéhydique réagit<sup>10</sup> mieux sur ces espèces que les dérivées cétoniques correspondants.

## **V-Conclusion**

Les spectres UV-visible confirment la complexation des métaux de transition par la présence des bandes d'absorption de transition d—d.

Les spectres IR des quatres demi unité complexes et le spectre IR du complexe de cuivre non symétrique montrent que ces complexes base de Schiff non symétriques ne sont pas neutres, donc se sont des complexes à caractère ionique.

Les résultats du spectre de masse du complexe de cuivre non symétrique corrélés avec les résultats du spectre IR montrent que nous avons synthétisé un complexe base de Schiff de cuivre pentacoordiné.

### Références

- (1)- J.P. Costes, F. Duhan, M.B. Fernandez Fernandez, M.I. Fernandez Garcia, A.M. Garcia Deibe, J. Sanmartin, *Inorg. Chim. Acta.* 274, 73, **1998**.
- (2)- A.A.Soliman, W. Linert, *Thermochimica Acta* 338: 67-75, **1999**.
- (3)- Jean-Pierre Costes, Maria Isabel Fernandez-Garcia. *Inorganica Chimica Acta* 237: 57-63, **1995**.
- (4)- A.R.Silva, C.Freire, B. De Castro, M.M.A. Freitas, J.L. Figueiredo. *Microporeuse and Microporeuse Materials* 46: 211-221, **2001**.
- (5)- Subhendu Biswas, Kamala Mitra, C.H. Schwalbe, C. Robert Lucas, Shyamal K. Chattopadhyay, Bibhutosh Adhikary, *Inorganica Chimica Acta* 358: 2473–2481, **2005**.
- (6)- Juan C. Noveron, Marilyn M. Olmstead, and Pradip K. Mascharak, *J. Am. Chem. Soc.* 123: 3247-3259, **2001**.
- (7)- S.Doux, P.Audebert, J.Bagetti et M.Roche, *New J.chem.*24: 877, **2000**.
- (8)- J.Claude Moutet et A.Zouaoui, *Electrochimica Acta* 46: 4035, **2001**.
- (9)- *Org.Synthesis.coll.Vol3*, 280, **1955**.
- (10)- F. Z. Chiboub Fellah, J.P. Tuchagues, L. Boukli Hacene, Synthèse et détermination structurale de complexes de métaux de transition et d'entités 3d-4f, UAB Tlemcen, **2008**.
- (11)- D.A.Garnovskii, M.F.C. Guedes da Silva, M.N. Kopylovich, A.D. Garnovskii, J.J.R. Frausto da Silva, A.J.L. Pombeiro, *Polyhedron* 22: 1335-1340, **2003**.
- (12)- Xiu R. Bu et Eric A. Mintz, Xiao Z. You, Rei X. Wang, Yue Qi, Qin j. Meng et Yun J. Lu. Donald Van Derveer, *S0277: 5387-00220*, **1996**.
- (13)- Daver M. Boughaei et Sajjad Mohabi, *Tetrahedron* 58: 5357-5366, **2002**.
- (14)- Suparna Banerjee, Jaydip Gangopadhyay, Can-Zhong Lu, Jiu-Tong Chen, et Ashutosh Ghosh, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2533-2541, **2004**.
- (15)- Chandan Adhikary, Dasarath Mal, Ken-Ichi Okamoto, Siddharatha Chaudhuri et Subratanath Koner, *Polyhedron* 25: 2191-2197, **2006**.

## **Chapitre III: Etude électrochimique des complexes synthétisés**

### I- Introduction

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

Cependant, il est à noter que le potentiel d'oxydoréduction (ou rédox) exprime la tendance ou l'aptitude d'une molécule ou d'un groupe de molécules à perdre ou gagner des électrons. La valeur du potentiel rédox donne également des renseignements précieux sur l'état oxydé ou réduit d'une molécule, comme le pH en détermine les caractères acide ou basique<sup>1</sup>. Selon Nernst, le potentiel rédox d'un milieu contenant un couple oxydant/réducteur ( $ox + ne \rightarrow red$ ) se traduit par l'équation suivante<sup>2</sup>:

$$E_h = E_0 + \frac{RT}{nF} \times \ln\left[\frac{[ox]}{[red]}\right] \quad (1)$$

$E_h$  = potentiel rédox (en V)

$E_0$  = potentiel redox standard du couple oxydé/réduit (en V)

$R$  = constante des gaz parfaits ( $8,314570 \text{ J.K}^\circ \cdot \text{mol}^{-1}$ )

$T$  = température absolue (en  $\text{K}^\circ$ )

$n$  = nombre d'électrons transférés

$F$  = constante de Faraday ( $96485 \text{ coulombs} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

$[ox]$  et  $[red]$  = concentration molaire des formes oxydées et réduites respectivement

A  $25^\circ\text{C}$ , la loi de Nernst s'écrit :

$$E_h = E_0 + 0,059/nx \log\left[\frac{[ox]}{[red]}\right] \quad (2)$$

Ainsi, le potentiel rédox dépend de la concentration en formes oxydées et réduites des espèces électroactives présentes dans le milieu électrolytique.

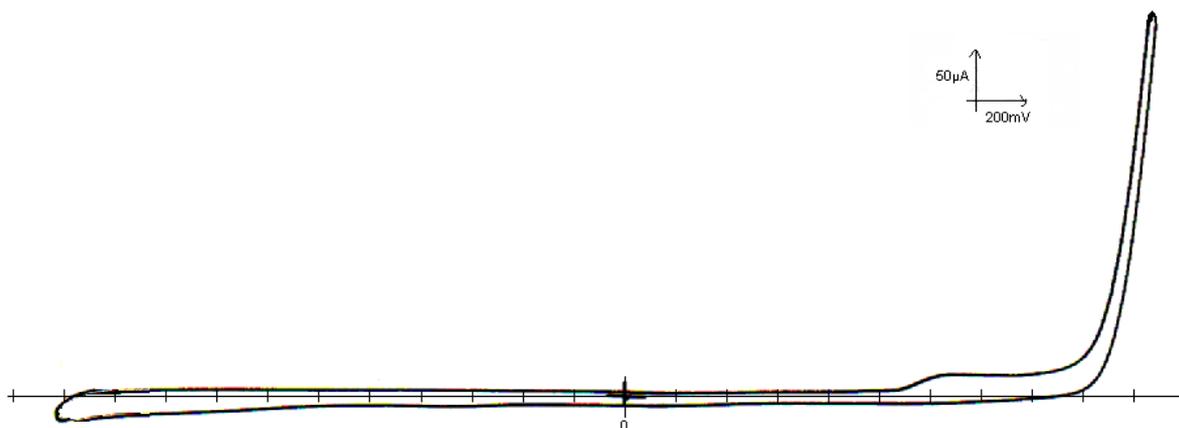
Parmi ces espèces électroactives, on peut avoir affaire aux substances jouant le rôle de catalyseur. Dans ce cas, la réaction électrochimique est catalysée par une espèce catalytique induisant souvent une importante accélération de la cinétique du processus électrochimique étudié.

L'étude électrochimique par voltammétrie cyclique des complexes synthétisés est réalisée dans une cellule à un seul compartiment en utilisant trois électrodes conventionnelles.

L'électrode de travail (ET) est une électrode de carbone vitreux de 3 mm de diamètre, elle est polie avant chaque utilisation et rincée abondamment à l'eau puis au DMF, l'électrode auxiliaire (EA) est constituée d'un fil de platine et comme électrode de référence (ER), nous avons utilisé une électrode au calomel saturée (ECS). Dans ce cas, le solvant utilisé est le DMF ou l'eau distillé. Les électrolytes supports sont le tétrabutylammonium (TBAP) et le chlorure de sodium (NaCl). Le complexe à étudier est dissous dans une solution de l'un des solvants précédemment indiqués contenant le sel de fond. Les caractéristiques électrochimiques sont alors enregistrées dans le domaine d'électroactivité qui est préalablement défini pour chaque manipulation. Enfin, nous précisons ici que la technique d'investigation pour l'étude électrochimique de nos complexes est la voltammétrie cyclique.

## II- Domaine d'électroactivité

Le domaine d'électroactivité du milieu de travail a été enregistré dans une cellule qui est constituée d'un seul compartiment et munie d'un couvercle à plusieurs orifices servant à l'entrée des électrodes et du tube de dégazage, nous avons fait dissoudre  $10^{-1}M$  de TBAP dans 10 ml de DMF pour obtenir notre solution électrolytique. Ainsi le voltamogramme suivant est obtenu:



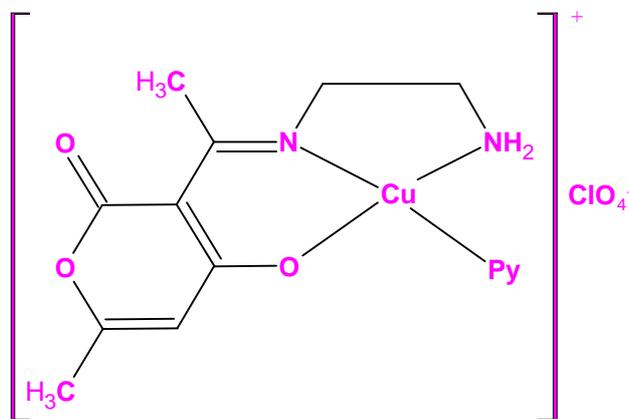
**Figure III.1:** *Domaine d'électroactivité du DMF + TBAP  $10^{-1} M$  (après 15 mn de barbotage à l'azote) entre +2000 et -2200 mV/ECS à 100 mV/s*

## III- Propriété rédox des demi unités complexes de Cu(II), Ni(II), Mn(II), Fe(II)

Dans le présent travail, nous allons essayer d'étudier les propriétés rédox des composés (demi-unités) à base d'une série de métaux de transition comme le cuivre, le nickel, le manganèse et le fer. Ainsi, nous commencerons alors par la demi-unité

complexe de cuivre Cu(II)L, L = DHAPyEt dont la structure moléculaire est exhibée ci-dessous :

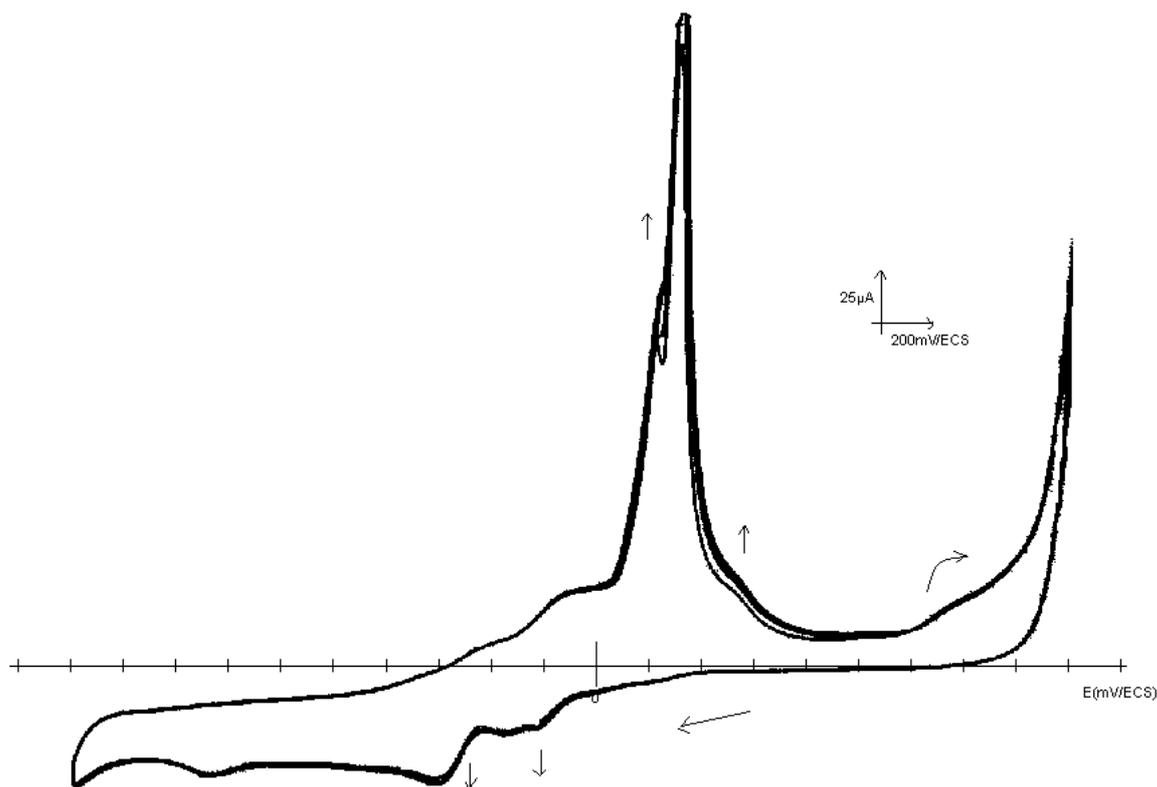
### III.1-Propriétés rédox de Cu(II)L



Cu(II)L

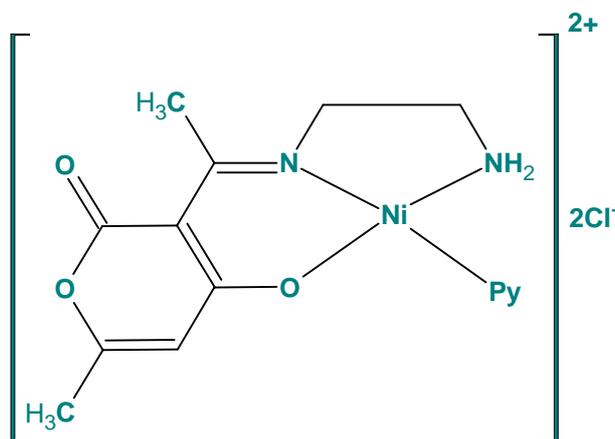
La figure III.2 suivante représente le voltamogramme de demi unité complexe de cuivre en présence de  $10^{-1}$ M de TBAP comme sel de fond après barbotage de quinze minutes sous atmosphère d'azote. Il est enregistré entre +1800 et -2000 mV/ECS avec une vitesse de balayage de 100 mV/s.

Dans ce cas, on observe du côté anodique lors du balayage aller, cinq vagues d'oxydation à  $E_{pa1} = -126$ ,  $E_{pa2} = +217$ ,  $E_{pa3} = +307$ ,  $E_{pa4} = +542$  et  $E_{pa5} = +1356$  mV/ECS. Les vagues d'oxydation  $E_{pa1}$ ,  $E_{pa2}$  peuvent être attribuées aux oxydations successives du cuivre<sup>3</sup>,  $Cu(0)$  en  $Cu(I)$  et  $Cu(I)$  en  $Cu(II)$  respectivement. Pour la vague  $E_{pa3}$ , elle exprime la dissolution du cuivre alors que  $E_{pa4}$  reste non attribuée. Enfin,  $E_{pa5}$  est une vague que l'on peut probablement assigner à l'oxydation de la fonction pseudo-phénol ou au groupement amine ( $NH_2$ ). Au balayage retour, nous avons observé quatre vagues de réduction successives correspondant à  $E_{pc1} = -217$ ,  $E_{pc2} = -343$ ,  $E_{pc3} = -615$  et  $E_{pc4} = -1465$  mV/ECS. La première vague  $E_{pc1} = -217$  mV/ECS n'a pu être attribuée alors que la seconde et la troisième  $E_{pc2}$  et  $E_{pc3}$  peuvent être assignées aux réductions successives du cuivre  $Cu(II)$  en  $Cu(I)$  et  $Cu(I)$  en  $Cu(0)$ <sup>5</sup>. En ce qui concerne la vague  $E_{pc4}$ , elle est attribuable à la réduction du ligand notamment la fonction azométhine (imine).



**Figure III.2 :** Voltamogramme de  $\text{Cu(II)L}$  ( $10^{-3} \text{ M}$ ) dans le  $\text{DMF} + \text{TBAP}$  ( $10^{-1} \text{ M}$ ) sous  $\text{N}_2$  entre  $+1800$  et  $-2000 \text{ mV/ECS}$  à une vitesse de balayage de  $100 \text{ mV/s}$ .

### III.2-Propriétés rédox de $\text{Ni(II)L}$



$\text{Ni(II)L}$

En ce qui concerne l'enregistrement du voltamperogramme de  $\text{Ni(II)L}$ , La figure III.3 ci-dessous montre au balayage aller, dans la gamme de potentiels  $-800$  à  $+1000 \text{ mV}$ , seulement une vague d'oxydation à  $E_{pa} = +585 \text{ mV/ECS}$  qui représente, à notre sens, l'oxydation des espèces nickel (II) selon l'équation (3) suivante<sup>6</sup>.



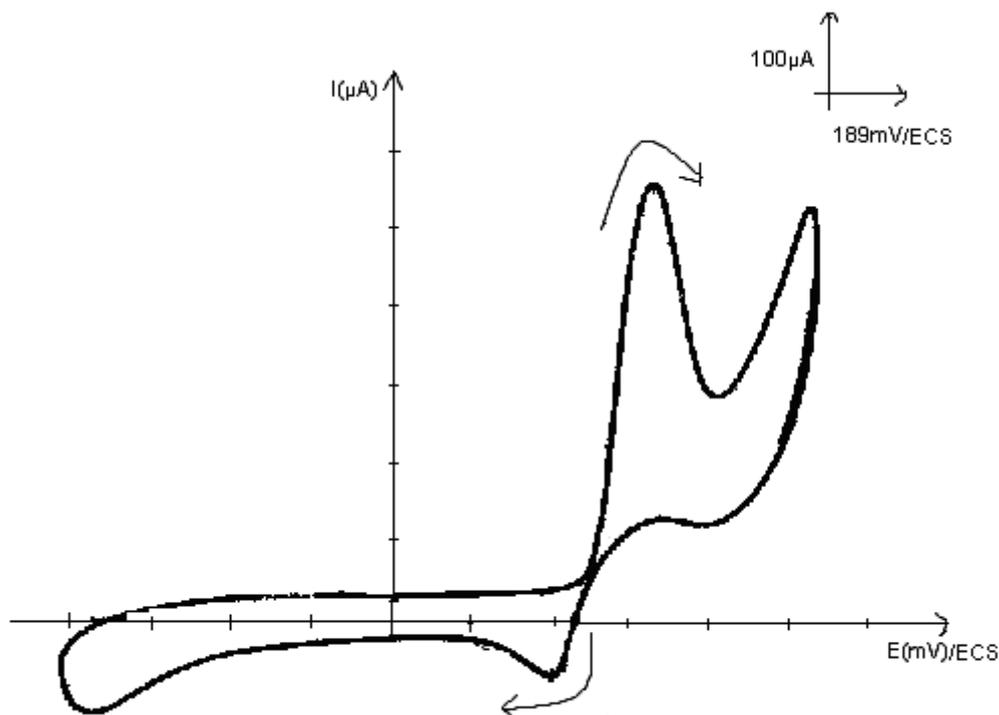
Au balayage retour, on observe trois vagues de réduction qui apparaissent à  $E_{pc1} = +803$ ,  $E_{pc2} = +389$  et  $E_{pc3} = -718$  mV/ECS. La première vague est attribuée probablement à la réduction des espèces pseudo-phénoliques ou amine (NH<sub>2</sub>) alors que la seconde, elle exprime la réduction des espèces Ni(III) en Ni(II) comme est illustrée par l'équation<sup>7</sup> 4 suivante :



Quant à la troisième vague à  $-718$  mV/ECS, elle représente la réduction des espèces Ni(II) en Ni(I) ou en Ni(0) comme cela est représenté par les réactions électrochimiques<sup>8</sup> suivantes (Equations 5 et 6).

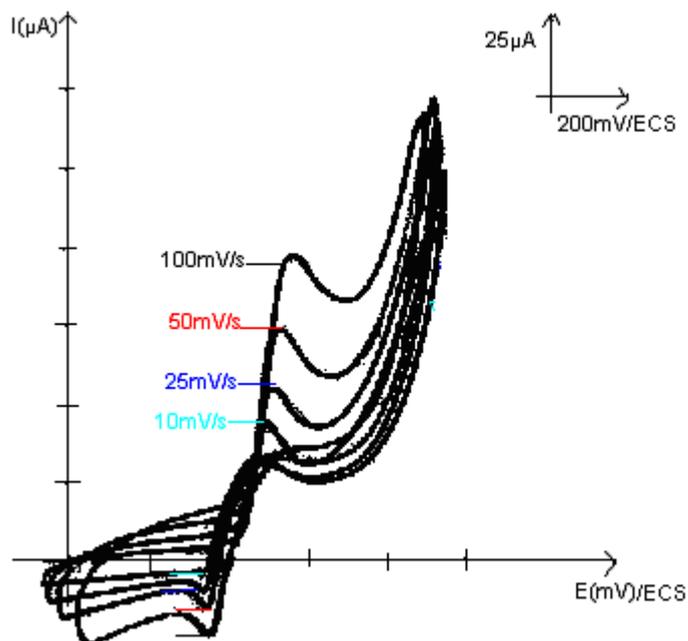


Ces processus électrochimiques nécessitent une étude plus détaillée entre autres des électrolyses permettant de quantifier le nombre d'électrons impliqués dans la réaction pour que l'on puisse départager les deux propositions précédentes. Enfin, le potentiel de demi-vague localisé à  $E_{1/2} = +487$  mV/ECS correspond selon la littérature<sup>6, 8</sup> à un couple rédox Ni(III)/Ni(II).



**Figure III.3:** Voltammogramme de Ni(II)L ( $10^{-3}$  M) dans le H<sub>2</sub>O distillé + NaCl ( $10^{-1}$  M) et NaOH ( $2 \cdot 10^{-1}$  M) sous N<sub>2</sub> entre +1000 et -800 mV/ECS à une vitesse de balayage de 100 mV/s.

Après avoir cerné le système rédox du centre métallique Ni(III)/Ni(II) dans la figure III.4 pour qui le potentiel de demi-vague a été déterminé comme  $E_{1/2} = +487$  mV, nous avons tenté de suivre l'évolution des potentiels et des rapports des courants anodiques et cathodiques en fonction de la variation de la vitesse de balayage. Dans ce cas, nous observons l'augmentation successive des intensités de courant des pics  $I_{p_a}$ ,  $I_{p_c}$  au fur et à mesure que la vitesse de balayage augmente. Les valeurs des paramètres électrochimiques de ce composé sont enregistrées en fonction de la vitesse de balayage dans le domaine des potentiels allant de 0 à +900 mV comme est montré sur la figure III.4 suivante.



**Figure III.4 :** Voltammogrammes de Ni(II)L ( $10^{-3}$  M) dans l'eau distillée + NaCl ( $10^{-1}$  M), et ( $2.10^{-1}$  M) NaOH sous atmosphère d'azote entre 0 et +900 mV/ECS à différentes vitesses de balayage : 100, 50, 25, 10 mV/s.

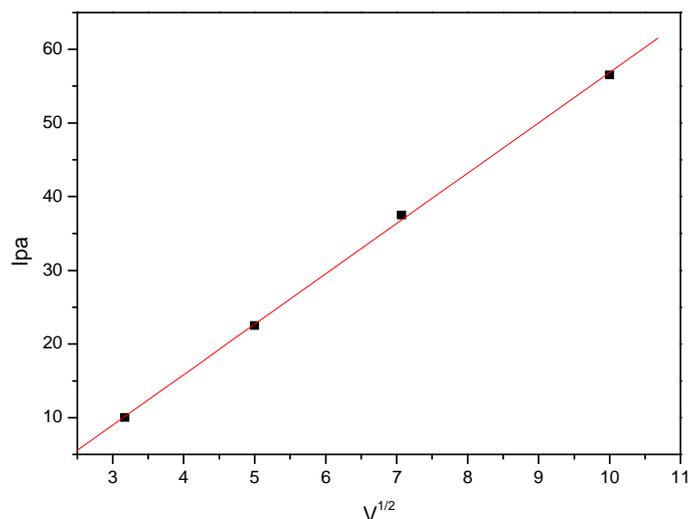
Les caractéristiques électrochimiques récoltées à partir des ces voltammogrammes sont regroupées dans le tableau III.1.

**Tableau III.1:** Caractéristiques électrochimiques du Ni(II)L à différentes vitesses de balayage dans le domaine de potentiel allant de 0 à +900 mV/ECS.

V(mv/s)	$E_{Pa}$ (mv)	$E_{Pc}$ (mv)	$ \Delta E $ (mv)	$E_{1/2}$ (mv)	$I_{Pa}$ ( $\mu$ A)	$I_{Pc}$ ( $\mu$ A)	$I_{Pa}/I_{Pc}$
<b>100</b>	580	340	220	460	55	35	1.57
<b>50</b>	540	340	200	440	37.5	25.5	1.5
<b>25</b>	520	340	180	430	22.5	15	1.5
<b>10</b>	500	340	160	420	10	7.5	1.33

L'évolution des potentiels et des rapports des courants anodiques et cathodiques en fonction de la variation de la vitesse de balayage est illustrée par les courbes  $I_{pa}=f(V^{1/2})$ ,  $E_{pa}=f(\log V)$ .

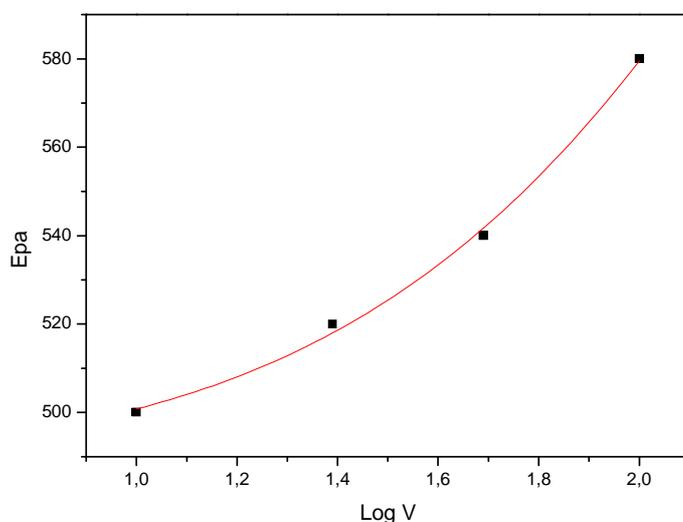
Le courant de pic varie linéairement par rapport à la racine carrée de la vitesse de balayage, ce qui prouve qu'on est en présence d'un processus de diffusion<sup>9</sup>.



**Figure III.5 :** Evolution des courants cathodiques  $I_{pa}$  Pour la  $Ni(II)L$  en fonction des vitesses de balayage.

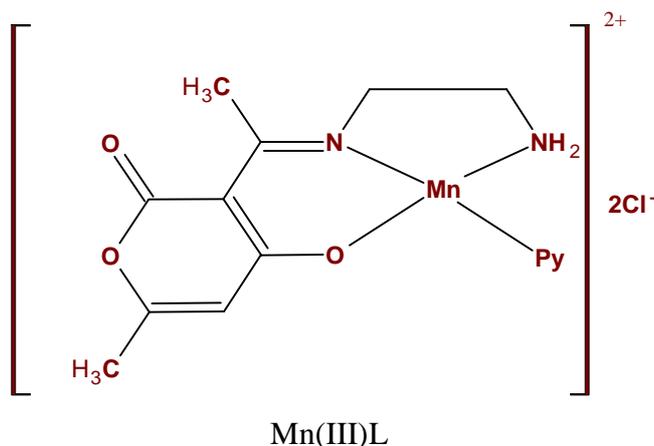
Le tracé du potentiel des pics en fonction du logarithme de la vitesse (figure III.6) donne une courbe avec  $I_{pa}$  en fonction de la racine carrée de la vitesse est une droite qui passe par l'origine, cela indique que le système est semi rapide.

On remarque d'après le tableau (III.1) que les  $\Delta E_p$  sont loin de 80 mV et que les rapports  $I_{pa}/I_{pc}$  sont également loin de l'unité. Ces résultats nous permettent de considérer que le système rédox  $Ni(II)/Ni(III)$  correspond à un système semi rapide.

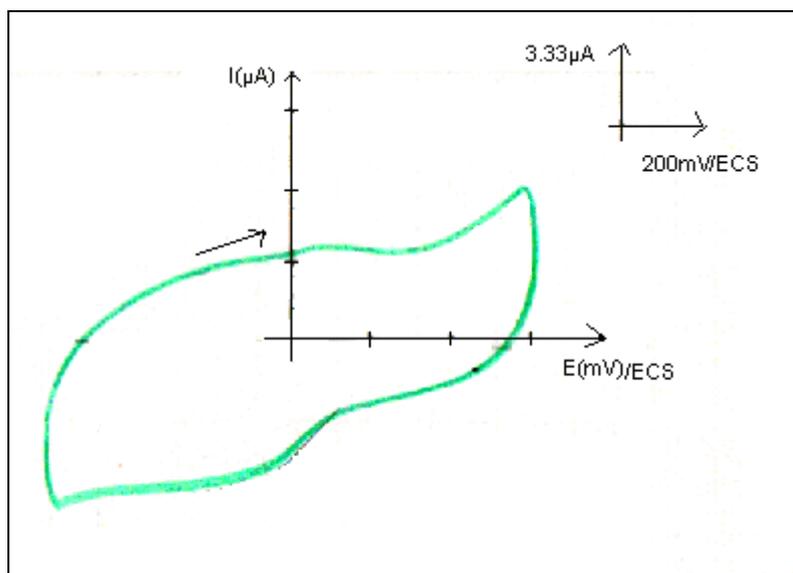


**Figure III.6:** Représentation graphique de la fonction  $E_{p_a} = f(\log V)$ .

## III.3-Propriétés rédox de Mn(III)L



Pour la demi unité complexe du Mn(III)L base de Schiff, nous avons enregistré le voltamperogramme de ce complexe entre -600 et +600 mV/ECS à 100 mV/s. Ce dernier est représenté dans la figure III.7 donnée ci-après.

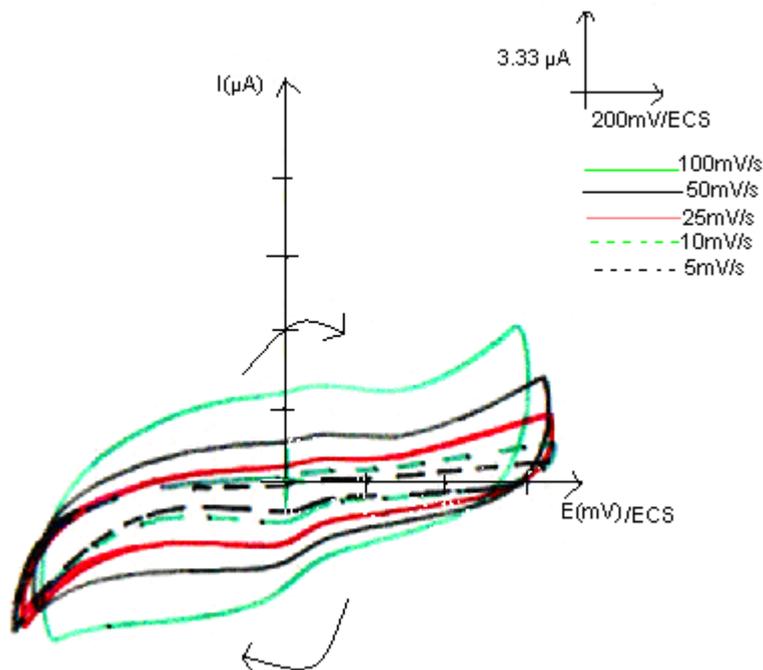


**Figure III.7 :** Voltamogramme de Mn(III)L, ( $10^{-3}$  M) dans la DMF+ TBAP ( $10^{-1}$  M) sous  $N_2$  entre -600 et + 600 mV/ECS à une vitesse de balayage de 100 mV/s

Sur cette figure III.7, au balayage allé, nous observons une vague d'oxydation à un potentiel de + 40 mV alors que au balayage retour, une vague de réduction à un potentiel de - 40 mV/ECS. On peut ainsi considérer que les deux vagues d'oxydation et de réduction, situées à 40 mV et -40 mV, soient attribuées au couple rédox Mn(III)/Mn(II)<sup>10, 11, 12</sup>. Notons à

cet effet que ce centre métallique, largement impliqué dans les réactions d'oxydation, a par conséquent suscité de nombreuses études notamment en catalyse et en électrocatalyse.

La figure III.8 donnée ci-dessous montre le système rédox du centre métallique Mn(II)/Mn(III). Ce dernier a été étudié à différentes vitesses de balayage sous atmosphère d'azote. Dans ce cas, nous observons l'augmentation successive des intensités de courant des pics  $I_{pa}$ ,  $I_{pc}$  au fur et à mesure que la vitesse de balayage augmente.



**Figure III.8 :** Voltammogrammes de  $Mn(III)L$  ( $10^{-3} M$ ) dans le  $DMF+ TBAP$  ( $10^{-1} M$ ), sous atmosphère d'azote entre  $-600$  et  $+600$  mV/ECS à différentes vitesses de balayage : 100, 50, 25, 10, 5 mV/s.

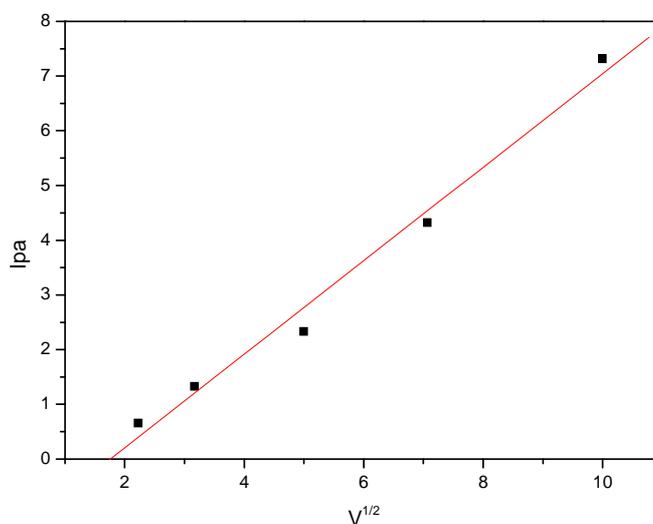
Les caractéristiques électrochimiques du complexe de manganèse obtenues à partir du présent voltammogramme sont rassemblées dans le tableau III.2 donné ci-après :

**Tableau III.2:** Caractéristiques électrochimiques du  $Mn(III)L$  à différentes vitesses de balayage dans le domaine de potentiel allant de  $-600$  à  $+600$  mV.

V(mv/s)	$E_{Pa}(mV)$	$E_{Pc}(mV)$	$ \Delta E_p $	$E_{1/2}(mV)$	$I_{Pa} (\mu A)$	$I_{Pc} (\mu A)$	$I_{Pa}/I_{Pc}$
<b>100</b>	40	-40	80	40	7.32	8.65	0.84
<b>50</b>	60	-20	80	40	4.32	4.99	0.86
<b>25</b>	80	0	80	40	2.33	2.66	0.87
<b>10</b>	100	20	80	40	1.33	1.68	0.80
<b>5</b>	120	40	80	40	0.66	0.99	0.66

L'évolution des potentiels et des rapports des courants anodiques et cathodiques en fonction de la variation de la vitesse de balayage est illustrée par les courbes  $I_{pa}=f(V^{1/2})$ ,  $E_{pa}=f(\log V)$ .

Le courant de pic anodique évolue de façon linéaire en fonction des vitesses de balayage en passant par l'origine ce qui prouve qu'on est en présence d'un processus de diffusion ainsi que le rapport des courants anodiques et cathodiques  $I_{pa}/I_{pc}$  qui tend vers l'unité expriment également la convergence du système rédox totalement réversible correspondant à un système parfaitement Nernstien, comme le montre la figure III.9 donnée ci-dessous.



**Figure III.9 :** Evolution des courants cathodiques  $I_{pa}$  Pour la  $Mn(III)L$  en fonction des vitesses de balayage.

Le centre métallique fournit un couple rédox dont le potentiel de demi vague  $E_{1/2} = 40$  mV/ECS et la différence des potentiels de pic  $|\Delta E| = |E_{pc} - E_{pa}|$   $\Delta E = 80$  mV sont

invariable en fonction de la vitesse de balayage (de 100 à 5 mV/s). Ce qui fait converger le système à un couple rédox réversible. La figure III.10 suivante montre l'évolution des

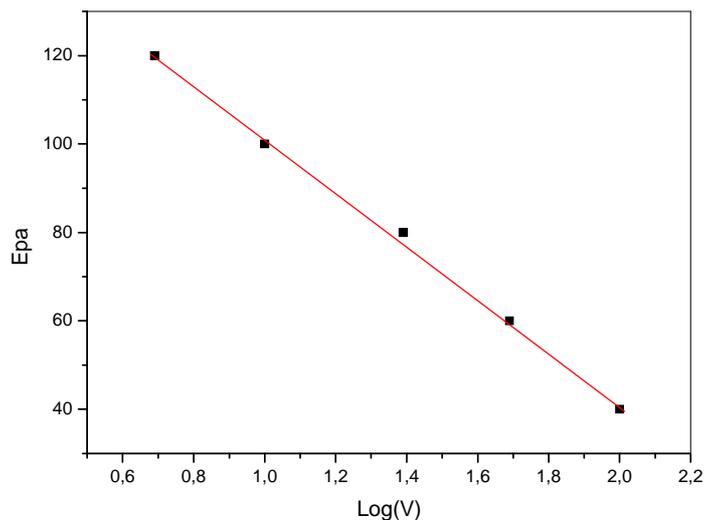
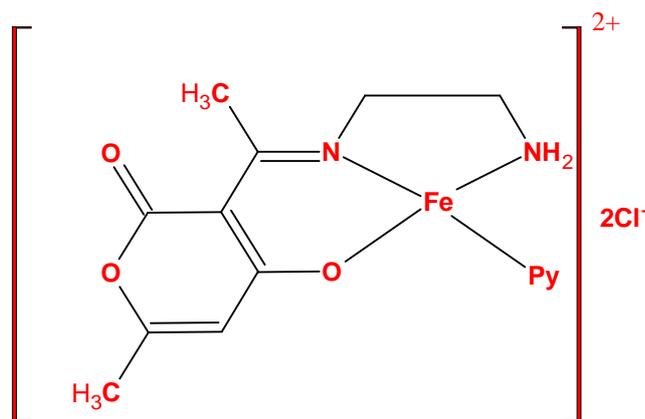


Figure III.10: Représentation graphique de la fonction  $E_{p_a} = f(\log V)$ .

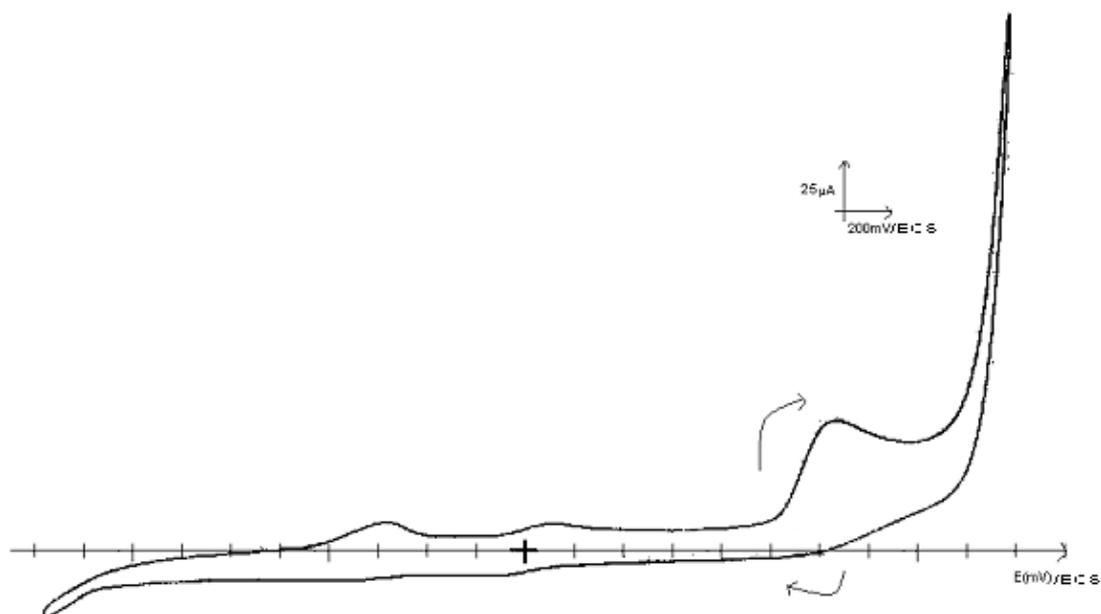
### III.3-Propriétés rédox de Fe(II)L



Fe(II)L

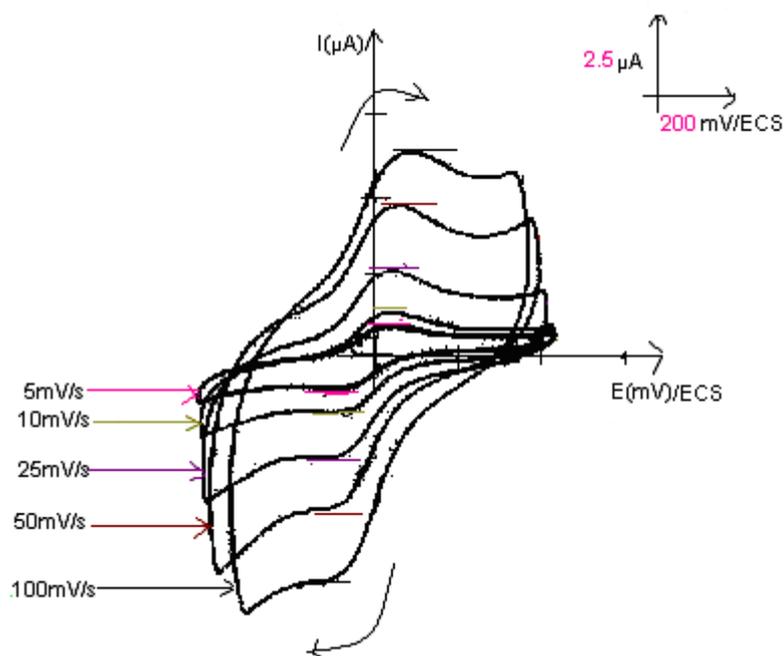
Au balayage aller du côté anodique, on note trois vagues d'oxydation se produisant à  $E_{p_1} = -567$ ,  $E_{p_2} = 80$  et  $E_{p_3} = 1134$  mV. La première vague n'a pas été attribuée. La deuxième vague représente l'oxydation de Fe(II) en Fe(III),  $[Fe(II) + e^- \rightarrow Fe(III)]^{13,14}$ , la dernière est irréversible et elle peut être attribuée à l'oxydation de Fe(III) en Fe(IV)<sup>15</sup>.

Au balayage retour, nous avons observé une seule vague de réduction à  $E_{pc_1} = -120$  mV/ECS que nous avons attribués à la réduction des espèces Fe(III) en Fe(II)<sup>16, 17</sup>. Le voltamogramme du complexe est représenté dans la Figure III.11 suivante :



**Figure III.11 :** Voltammogramme de  $Fe(II)L$  ( $10^{-3} M$ ) dans le  $DMF+ TBAP$  ( $10^{-1} M$ ) sous  $N_2$  entre  $-1800$  et  $+1800$  mV/ECS à une vitesse de balayage de  $100$  mV/s.

La figure III.12 suivante montre l'évolution des voltammogrammes entre  $-400$  et  $+400$  mV en fonction de la variation de la vitesse de balayage de  $100$  à  $5$  mV/s.



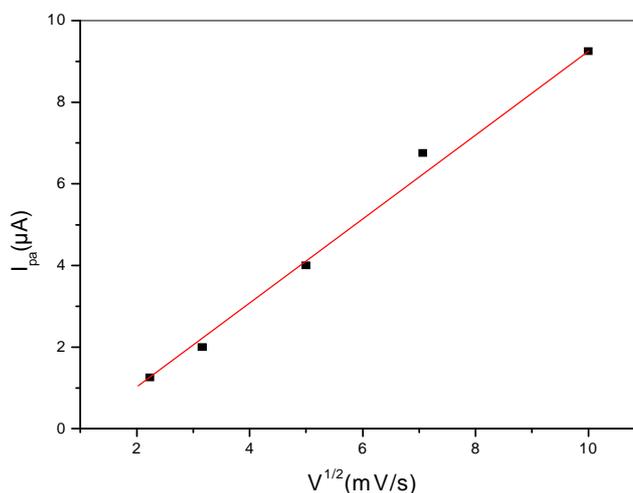
**Figure III.12 :** Voltammogrammes de  $Fe(II)L$  ( $10^{-3} M$ ) dans le  $DMF+ TBAP$  ( $10^{-1} M$ ), sous atmosphère d'azote entre  $-400$  et  $+400$  mV/ECS à différentes vitesses de balayage :  $100$ ,  $50$ ,  $25$ ,  $10$ ,  $5$  mV/s.

Pour ce complexe, on remarque que l'intensité de courant des pics d'oxydation et de réduction ( $I_{pa}$ ,  $I_{pc}$ ) augmente au fur et à mesure que la vitesse de balayage devient de plus en plus élevée. Les valeurs des paramètres électrochimiques caractéristiques du système rédox Fe(III)/Fe(II), enregistrées dans le domaine des potentiels allant de -400 à +400 mV sont regroupées dans le tableau III.11 ci-dessous :

**Tableau III. 3:** Caractéristiques électrochimiques du Fe(II)L à différentes vitesses de balayage dans le domaine de potentiel allant de -400 à +400 mV.

V(mv/s)	$E_{pa}(mv)$	$-E_{pc}(mv)$	$ \Delta E_p $	$-E_{1/2}(mv)$	$I_{pa}(\mu A)$	$I_{pc}(\mu A)$	$I_{pa}/I_{pc}$
<b>100</b>	80	120	200	20	9.25	9.25	1
<b>50</b>	40	80	120	20	6.75	6.75	1
<b>25</b>	30	60	90	15	4	4	1
<b>10</b>	20	50	70	15	2	2	1
<b>5</b>	20	50	70	15	1.25	1.25	1

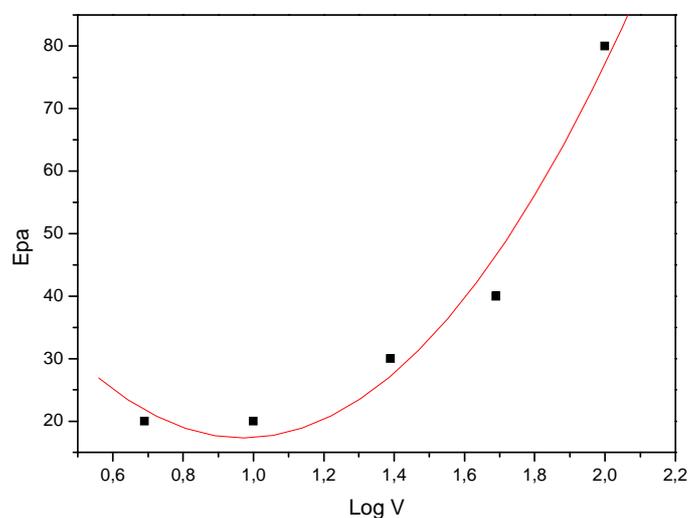
Les courants de pic cathodique évoluent linéairement en fonction de la racine carrée de vitesse balayage en décrivant une droite  $I_{pc} = f(v^{1/2})$  qui passe pas par l'origine. Ceci est en parfait accord avec la présence d'un processus de diffusion comme le montre la figure III.13 donnée ci-dessous.



**Figure III.13 :** Evolution des courants anodiques  $I_{pa}$  pour la Fe(II)L en fonction des vitesses de balayage.

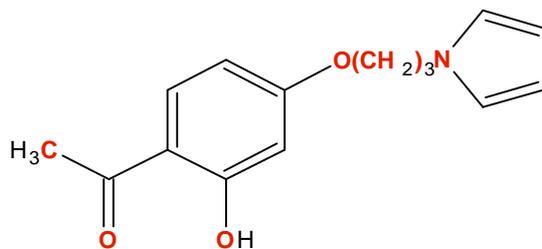
En ce qui concerne le rapport des courants anodiques et cathodiques  $I_{pa}/I_{pc}$  qui convergent vers l'unité exprime suggérant que ce système rédox est réversible selon les conditions de la relation de Nernst. Pour ce complexe, les potentiels de réduction du centre

métallique  $E_{pc}$  sont déplacés vers les potentiels les plus cathodiques lorsque la vitesse de balayage augmente. De même pour les potentiels de la vague d'oxydation qui sont eux aussi déplacés vers les potentiels les plus anodiques. Quant aux valeurs de différence des deux potentiels Ox/Réd  $\Delta E_p$ , elles vont en diminuant au fur et à mesure que la vitesse de balayage décroît (de 100 à 5 mV/s) : à 100mV/s,  $\Delta E_p$  est de 200 mV alors qu'à 5mV/s,  $\Delta E_p$  est de 70mV. Enfin, en conclusion, nous pouvons retenir que les différences de potentiels  $\Delta E = |E_{pa} - E_{pc}|$ , du couple rédox converge vers un système totalement réversible pour lequel  $\Delta E_p = 70$  mV à des vitesses de balayage faibles (5 et 10mV/s). Ce résultat peut donc être approché au système Nernstien.



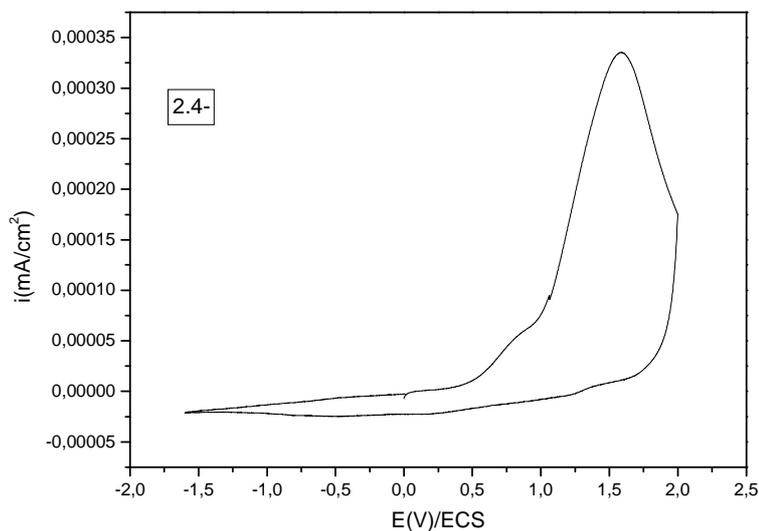
**Figure III.14:** Représentation graphique de la fonction  $E_{pa} = f(\log V)$

#### IV- Propriétés rédox de 2-hydroxy-4-[3-(1H-pyrrol-1-yl)propoxy]acétophénone



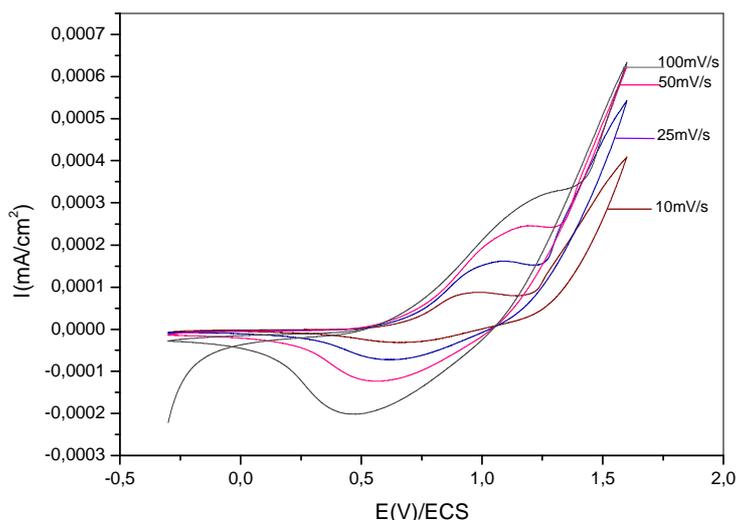
L'étude électrochimique du 2-hydroxy-4-[3-(1H-pyrrol-1-yl)propoxy]acétophénone (produit greffe alkylé) en milieu  $\text{CH}_3\text{CN}$  a été effectuée sur une plage de potentiel allant de -

1800 à +2000 mV/ECS. Dans le domaine anodique, nous observons sur le voltammogramme (VC) un pic d'oxydation à  $E_{p1} = 1552$  mV/ECS représentant la vague d'oxydation du noyau pyrrolique<sup>17, 18</sup>. Ce voltammogramme est illustré sur la figure III.15 et montre une vague d'oxydation irréversible correspondant à un transfert monoélectronique<sup>18,19</sup>.



**Figure III.15.** Voltammogramme de 2-hydroxy-4-[3-(1H-pyrrol-1-yl)propoxy]acétophénone ( $10^{-3}$  M) dans le  $CH_3CN + TBAP$  ( $10^{-1}$  M) sous  $N_2$  entre -1800 et +2000 mV/ECS à une vitesse de balayage de 100 mV/s.

En limitant le balayage des potentiels à la gamme -300 à +1600 mV/ECS, nous avons réussi dans ce cas à observer l'augmentation successive de l'intensité de courant des pics d'oxydation et de réduction ( $I_{pa}$ ,  $I_{pc}$ ) et ce, au fur et à mesure que la vitesse de balayage augmente comme on peut le constater sur la figure III.16 suivante :



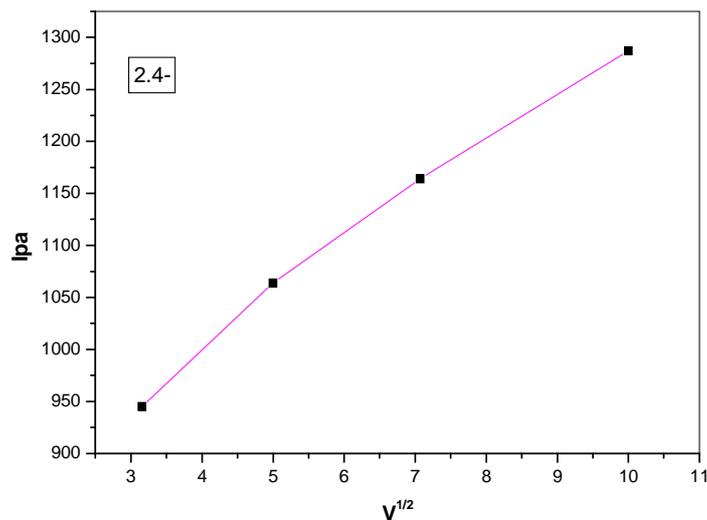
**Figure III.16:** Voltammogrammes de 2-hydroxy-4-[3-(1H-pyrrol-1-yl)propoxy]acétophénone ( $10^{-3}$  M) dans le  $\text{CH}_3\text{CN}$  + TBAP ( $10^{-1}$  M), sous atmosphère d'azote entre -300 et +1600 mV/ECS à différentes vitesses de balayage : 100, 50, 25, 10 mV/s.

Les valeurs des paramètres électrochimiques caractéristiques du voltammogramme précédent sont regroupées dans le tableau III.4.

**Tableau III.4:** Caractéristiques électrochimiques du 2-hydroxy-4-[3-(1H-pyrrol-1-yl)propoxy]acétophénone à différentes vitesses de balayage dans le domaine de potentiel allant de -300 à +1600 mV/ECS.

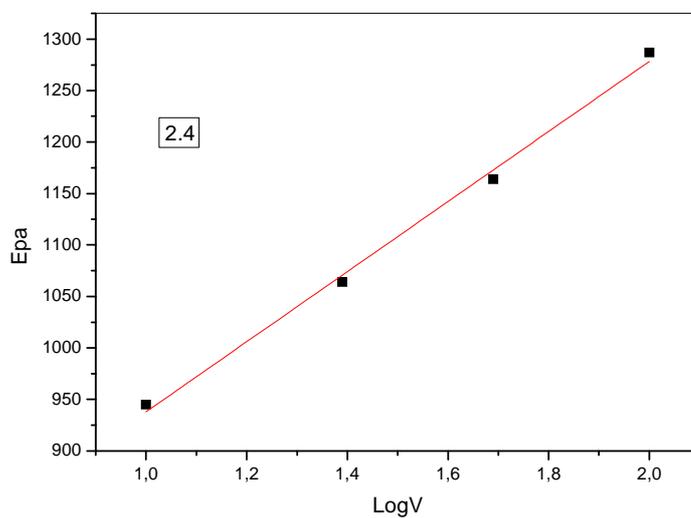
V(mv/s)	$E_{Pa}$ (mV)	$-E_{Pc}$ (mV)	$ \Delta E_p $	$E_{1/2}$ (mV)	$I_{Pa}$ ( $\mu\text{A}$ )	$I_{Pc}$ ( $\mu\text{A}$ )	$I_{Pa}/I_{Pc}$
<b>100</b>	1287	485	802	886	3.28	2	1.64
<b>50</b>	1164	566	598	865	2.45	1.22	2
<b>25</b>	1064	617	447	840	1.57	0.73	2.39
<b>10</b>	945	662	283	803	0.87	0.34	2.55

La représentation graphique d' $I_{pa}$  en fonction de la racine carrée de vitesse nous montre une courbe ayant une concavité tournée vers l'axe des vitesses. Ceci signifie qu'une réaction chimique est associée au transfert de charge.



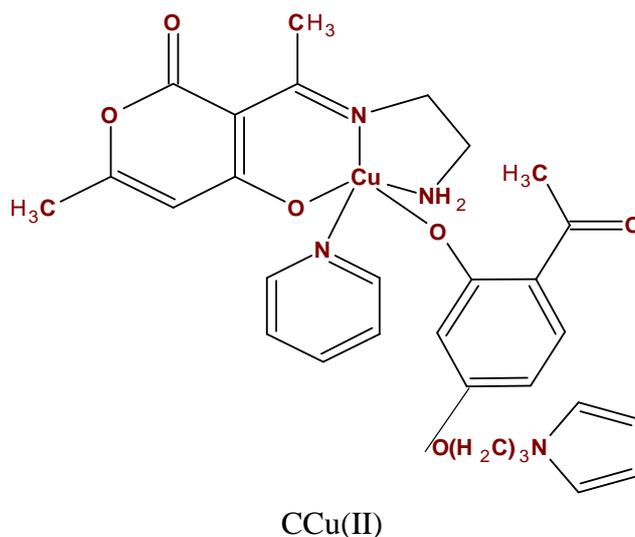
**Figure III.17:** Evolution des courants anodiques  $I_{pa}$  pour le 2-hydroxy-4-[3-(1H-pyrrol-1-yl)prooxy]acétophénone en fonction des vitesses de balayage.

En ce qui concerne le tracé du potentiel des pics en fonction du logarithme de la vitesse de balayage, cette figure montre que le potentiel varie linéairement en fonction de  $\log(V)$ , ce qui implique que le système électrochimique est semi rapide.

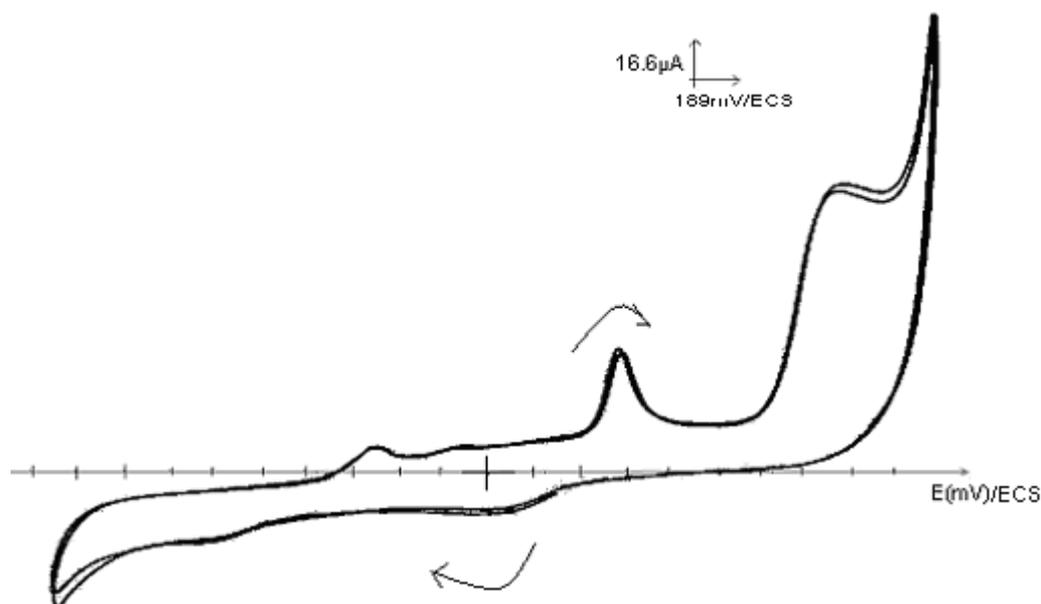


**Figure III.18:** Représentation graphique de la fonction  $E_{p_a} = f(\log V)$

## V- Propriétés rédox de complexe de cuivre non symétrique



Le voltampérogramme du complexe non symétrique de Cu (II), étudié dans un domaine de potentiel compris entre -1800 à +1800 mV/ECS (Figure III.19), donne les pics d'oxydation et de réduction suivants : Deux pics cathodiques situés respectivement à - 1134 et à + 113 mV/ECS et quatre pics anodiques situés respectivement à - 472, - 94.5, + 548, et +1455 mV/ECS. Ce dernier pic est dû à l'oxydation irréversible du groupement pyrrolique<sup>17, 18</sup>. Le pic observé à +548 mV/ECS est attribué à l'oxydation des espèces Cu(II) en Cu(III)<sup>3,4</sup> alors que celui observé à - 1134mV, il exprime l'oxydation des espèces Cu(I) en Cu(II)<sup>20, 21</sup>.

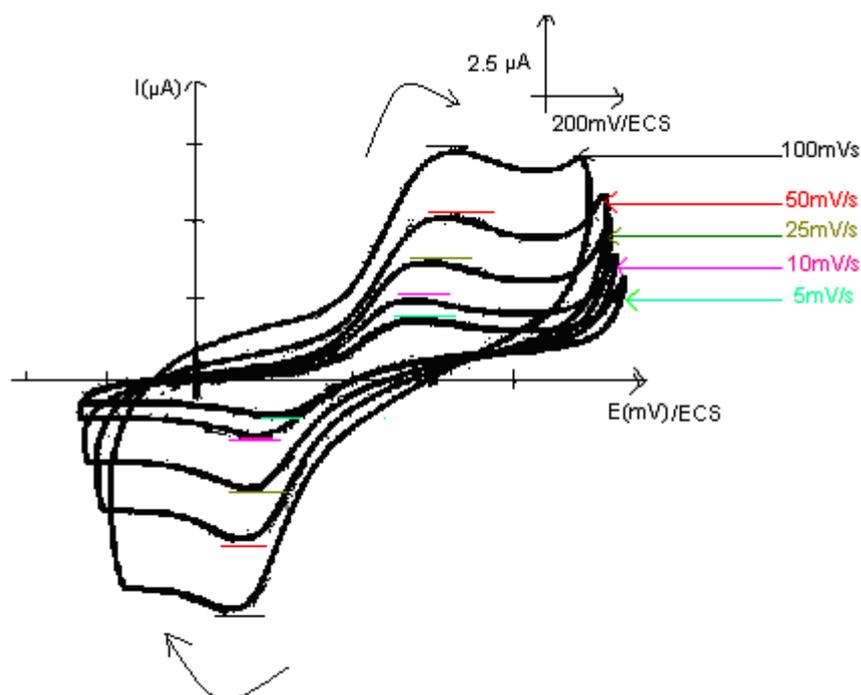


**Figure III .19** : Voltamogramme de complexe de cuivre non symétrique ( $10^{-3}$  M) dans le DMF+ TBAP ( $10^{-1}$  M) sous  $N_2$  entre -1800 et +1800 mV/ECS à une vitesse de balayage de 100 mV/s.

### V.1-Système rédox 1 [Cu<sup>III</sup>/Cu<sup>II</sup>]

En limitant le balayage de -200 à 900 mV/ECS comme dans la figure III.15, on peut noter la présence d'un pic situé à 94.5 mV/ECS que l'on attribue à la réduction du complexe du Cu (III) en Cu (II)<sup>3,4</sup>.

L'effet de la vitesse de balayage sur l'allure du voltampérogramme du complexe montre une augmentation de l'intensité des pics en fonction de l'élévation de la vitesse de balayage (Figure III.20).



**Figure III.20 :** Voltammogrammes de CCu ( $10^{-3}$  M) dans le DMF+ TBAP ( $10^{-1}$  M), sous atmosphère d'azote entre -200 et +900 mV/ECS à différentes vitesses de balayage : 100, 50, 25, 10 mV/s.

Les valeurs des paramètres électrochimiques caractéristiques du voltammogramme correspondant à l'oxydation du complexe étudié sont regroupées dans le tableau III.5.

**Tableau III.5:** Caractéristiques électrochimiques du CCu à différentes vitesses de balayage dans le domaine de potentiel allant de -200 à +900 mV.

V(mv/s)	E <sub>Pa</sub> (mv)	E <sub>Pc</sub> (mv)	/ΔE <sub>p</sub> /	E <sub>1/2</sub>	I <sub>Pa</sub> (µA)	I <sub>Pc</sub> (µA)	I <sub>Pa</sub> /I <sub>Pc</sub>
<b>100</b>	600	100	500	350	6	7.5	0.8
<b>50</b>	580	120	460	350	4.75	5.25	0.90
<b>25</b>	560	140	420	350	3	3.25	0.92

<b>10</b>	540	160	380	350	1.75	1.75	1
<b>5</b>	520	180	360	350	1	1	1

Le courant de pic anodique évolue de façon linéaire en fonction des vitesses de balayage en passant par l'origine ainsi que le rapport des courants anodiques et cathodiques  $I_{pa}/I_{pc}$  qui varient pour atteindre l'unité en suggérant ainsi la convergence de ce système rédox vers une réversibilité d'un système Nernstien. Ceci peut être vérifié sur la figure III.21 donnée ci-dessous.

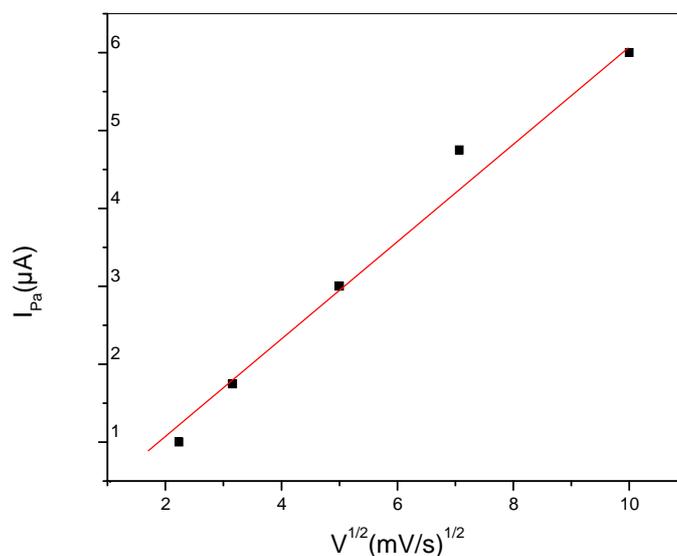
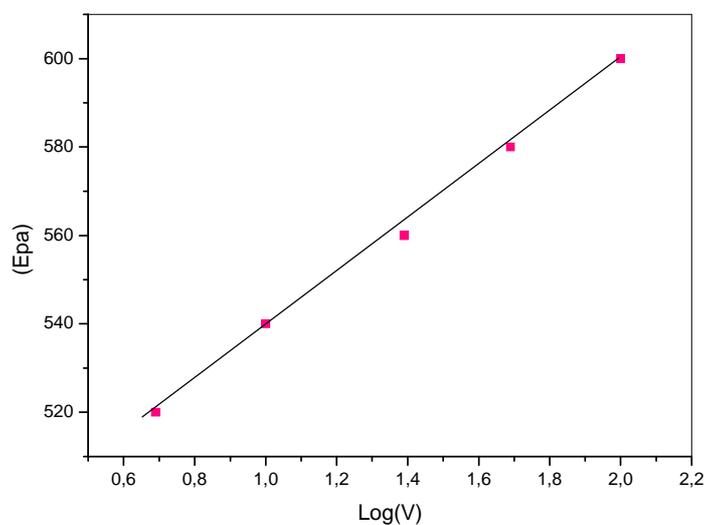


Figure III.21 : Evolution des courants anodiques  $I_{pa}$  pour le complexe de cuivre non symétrique en fonction des vitesses de balayage.

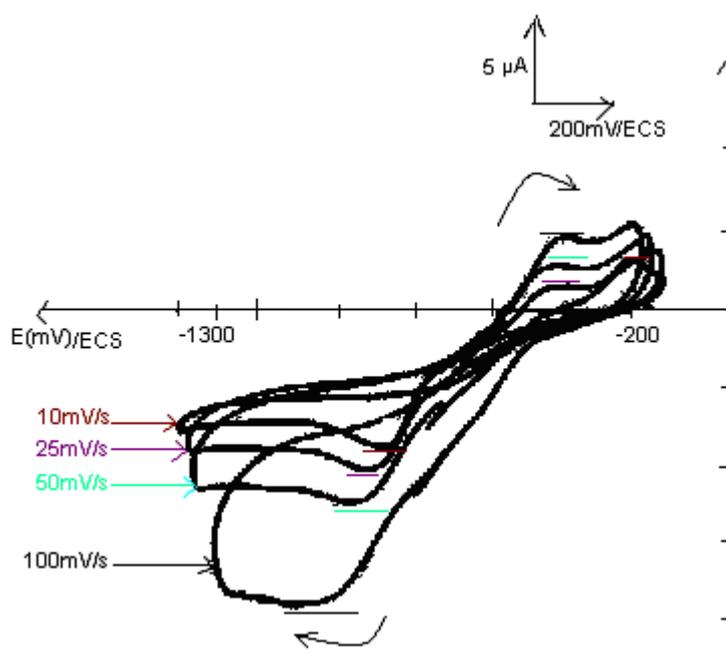


Figures III.22: Représentation graphique de la fonction  $E_{pa}=f(\log V)$

### V.2-Système redox 2 [Cu<sup>II</sup>/Cu<sup>I</sup>]

Lorsque nous avons limité le domaine d'exploitation du potentiel entre -200 et -1300mV/ECS, nous avons constaté que le pic situé à -1134mV/ECS est attribué à la réduction du complexe du Cu (II) en Cu (I)<sup>20, 21</sup>.

L'effet de la vitesse de balayage sur l'allure du voltampérogramme du complexe de Cu (II) montre une augmentation de l'intensité des pics en fonction de l'élévation de la vitesse de balayage comme il peut être observé sur la figure III.23 suivante.



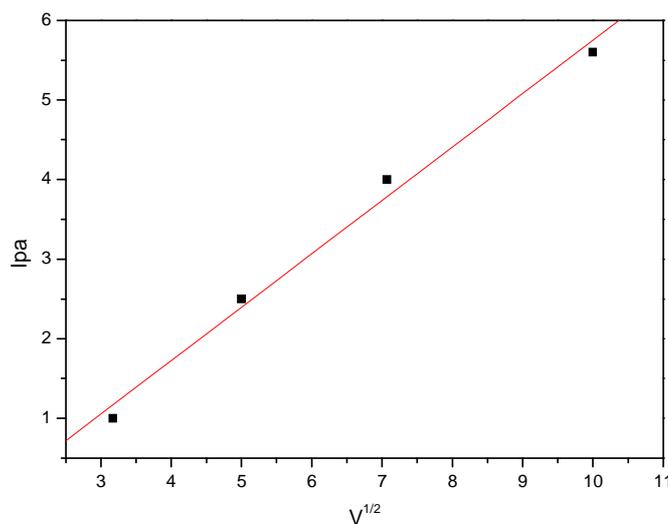
**Figure III.23 :** Voltammogrammes de  $CCu$  ( $10^{-3} M$ ) dans le  $DMF+ TBAP$  ( $10^{-1} M$ ), sous atmosphère d'azote entre -200 et -1300 mV/ECS à différentes vitesses de balayage : 100, 50, 25, 10 mV/s.

Les valeurs des paramètres électrochimiques caractéristiques du voltammogramme correspondant à l'oxydation du complexe, enregistré dans la gamme des potentiels allant de -200 à -1300 mV sont regroupées dans le tableau III.6 donné ci-après.

**Tableau III.6:** Caractéristiques électrochimiques du CCu à différentes vitesses de balayage dans le domaine de potentiel allant de -200 à -1300 mV/ECS.

V(mv/s)	-E <sub>Pa</sub> (mv)	-E <sub>Pc</sub> (mv)	/ΔE <sub>p</sub> /	E <sub>1/2</sub> (mv)	I <sub>Pa</sub> (μA)	I <sub>Pc</sub> (μA)	I <sub>Pa</sub> /I <sub>Pc</sub>
<b>100</b>	400	1000	600	700	5.5	8	0.68
<b>50</b>	460	940	480	700	4	5	0.8
<b>25</b>	460	940	480	700	2.5	3.5	0.83
<b>10</b>	240	900	660	570	1.5	1.5	1

Les courants de pic cathodique évoluent linéairement en fonction des vitesses de balayage. Ces courants (soit I<sub>pa</sub> ou I<sub>pc</sub>) vont en augmentant au fur et à mesure que la vitesse de balayage croît (de 10 à 100 mV/s). Dans ce cas, il est à noter que les valeurs I<sub>pc</sub> sont toujours relativement plus élevées que celles de I<sub>pa</sub>. Ainsi, la droite I<sub>pc</sub> = f(v<sup>1/2</sup>) passe par l'origine, ce qui montre que nous sommes en présence d'un processus de diffusion. En ce qui concerne le rapport des courants I<sub>pa</sub>/I<sub>pc</sub>, il diminue en fonction de la vitesse de balayage.



**Figure III.24:** Evolution des courants anodique I<sub>pa</sub> pour le complexe de cuivre non symétrique CCu en fonction des vitesses de balayage.

Cependant, l'allure de la courbe E<sub>pa</sub> = f(LogV), représentée sur la figure III.25, est en faveur d'un système quasi-réversible.

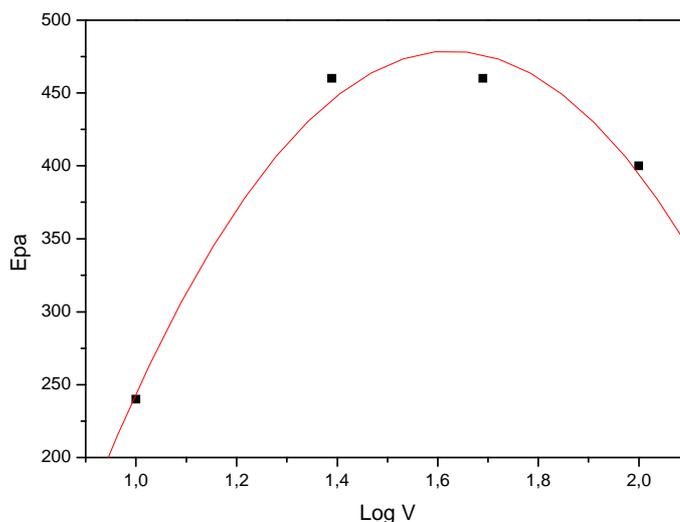
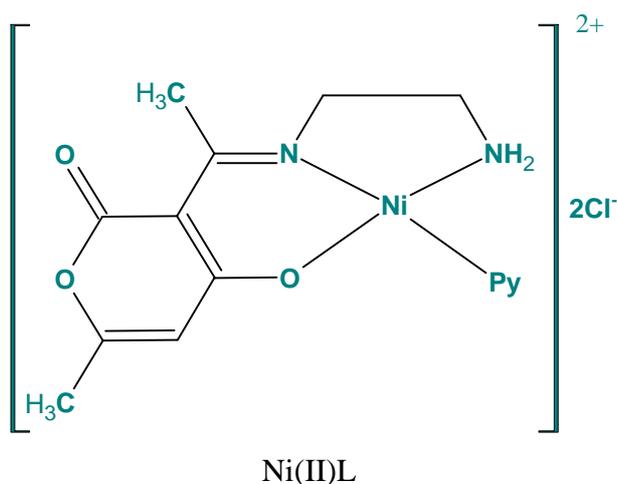


Figure III.25: Représentation graphique de la fonction  $E_{pa} = f(\log V)$

## VI- ELECTRODES MODIFIEES ELABOREES PAR OXYDATION ANODIQUE DE LA DEMI-UNITE DE COMPLEXES DE NICKEL(II)-BASE DE SCHIFF

Les études électrochimiques par voltammétrie cyclique ont été réalisées sur la demi unité complexe de Ni  $[\text{Ni}(\text{DHA})(\text{py})(\text{Et})]\text{Cl}_2$ . Cette étude a montré qu'il est possible d'envisager l'électropolymérisation des complexes dont la formule développée est schématisée ci-dessous :



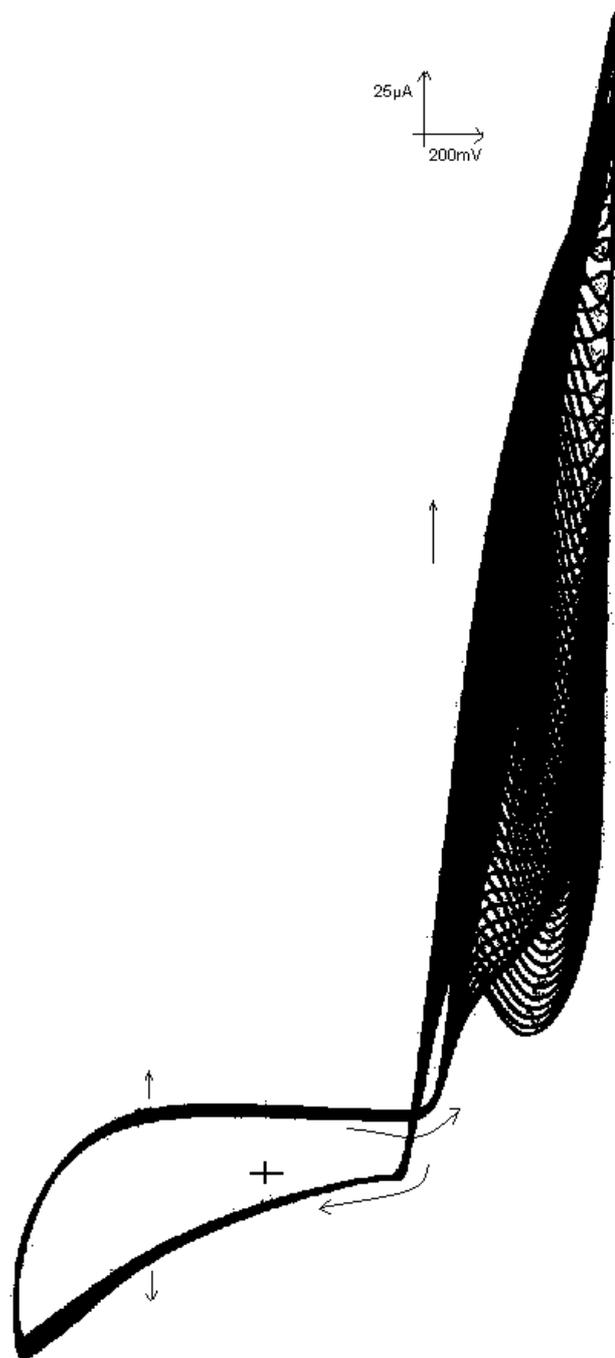
Ce type de complexes a pu être polymérisé par oxydation anodique sur la surface du carbone vitreux (CV), et également la surface de l'électrode d'oxyde de titane dopé par l'indium (ITO). La modification chimique de la surface des électrodes a été réalisée dans

différentes conditions de pH et de vitesse de balayage et les électrodes modifiées ont pu être testées après leur transfert dans une solution électrolytique ne contenant pas le monomère ayant généré l'électrode. Sur ces EMs, nous avons mis en évidence la présence des pics d'oxydation et de réduction caractéristiques du couple rédox Ni(II)/Ni(III)<sup>22</sup>. Selon les voltamogrammes obtenus, les meilleures conditions opératoires permettant la préparation de ces EMs ont été déterminées, à savoir, pH 11 et une vitesse de balayage de 100 mV/s comme cela est représenté sur les figures III.26 et III.29 suivantes.

### VI.1- Electropolymérisation sur carbone vitreux

Les essais préliminaires que nous avons effectués nous ont permis de déterminer les meilleurs paramètres pour l'enregistrement des voltamogrammes et de définir les conditions optimales pour l'obtention d'électropolymérisation désirée. Le voltamogramme ci-dessous (*figure III.26*) correspond à la formation d'un film de complexe de Ni(II) à partir d'une solution électrolytique contenant le chlorure de sodium comme sel de fond, l'eau distillé comme solvant et une quantité convenable de l'hydroxyde de sodium servant à fixer le pH de notre milieu aux environs de 11. Le voltamogramme a été réalisé sur une plage des potentiels comprise entre -800 et +1000 mV/ ECS en opérant à une vitesse de balayage de 100mV/s.

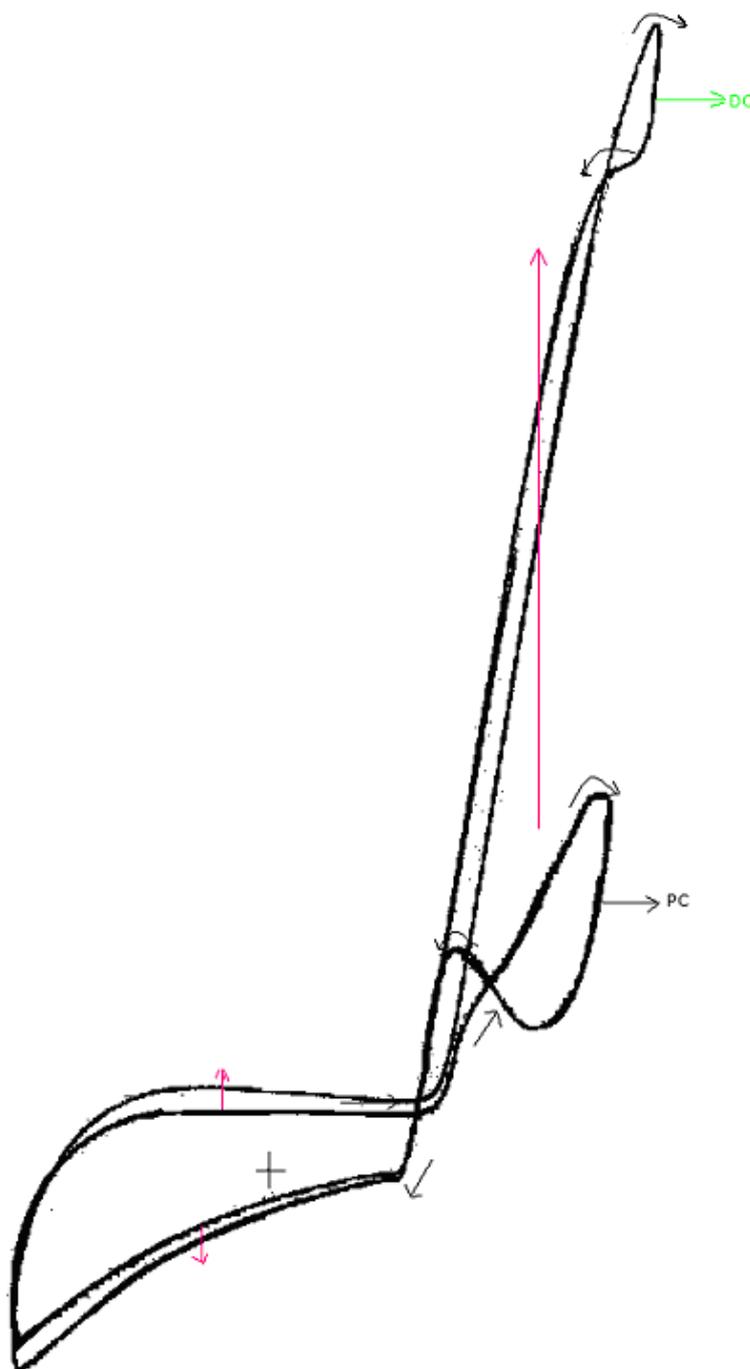
Des balayages successifs entre -800 et 1000 mV/ECS permettent d'électrodéposer aux environs de + 650 mV/ECS des films du complexe de nickel par oxydation anodique autour du système rédox Ni(III)/Ni(II). Ce processus d'électrodéposition conduit à la formation de



**Figure III.26:** Electropolymérisation du monomère de Ni(II)L par balayage répétitif entre -800 +1000mV/ECS, 60 cycle à pH = 11, V=100mV/s, solution de  $10^{-3}$ M de Ni(II)L,  $2 \cdot 10^{-1}$ NaOH,  $10^{-1}$ M NaCl, 0.4 Méthanol, sur carbone vitreux.

Sur cette figure, on observe l'augmentation progressive des pics d'oxydation et de réduction au cours du processus de dépôt expliquant la croissance du film de polyNi(II)L à la surface de l'électrode.

Nous illustrons l'allure du premier et de dernier cycle du voltamogramme sur la courbe globale (figure III-27) qui permet de voir le comportement initial et final du phénomène d'électropolymérisation.

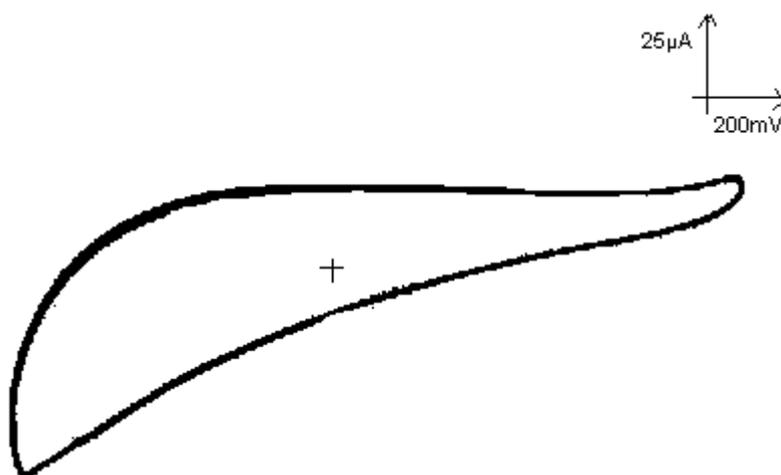


**Figure III-27 :** Voltampérogramme relatif à l'électropolymérisation de Ni(II)L sur le carbone vitreux à une vitesse de 100 mV/s à partir d'une solution aqueuse contenant  $10^{-3} M$  de Ni(II)L<sub>2</sub>,  $2 \cdot 10^{-1} M$  NaOH,  $10^{-1} M$  NaCl, 0.4 Méthanol, pour le premier Cycle (PC) et le dernier cycle (DC).

À première vue, on observe un large pic d'oxydation qui apparaît à un potentiel d'environ +700mV/ECS<sup>22</sup> au premier cycle lors du balayage aller. Au balayage retour, on observe un pic de réduction à +600mV/ECS. Ces deux pics sont attribués au couple rédox

Ni(II)/Ni(III). Au dernier cycle, nous avons observé les deux pics d'oxydoréduction du Ni(III) à  $E_{pa} = +1040$  mV/ECS et Ni(II) à  $E_{pc} = +940$  mV/ECS. Sur cette figure, nous avons noté un déplacement du potentiel pour les deux vagues anodique et cathodique vers des potentiels plus cathodiques respectivement.

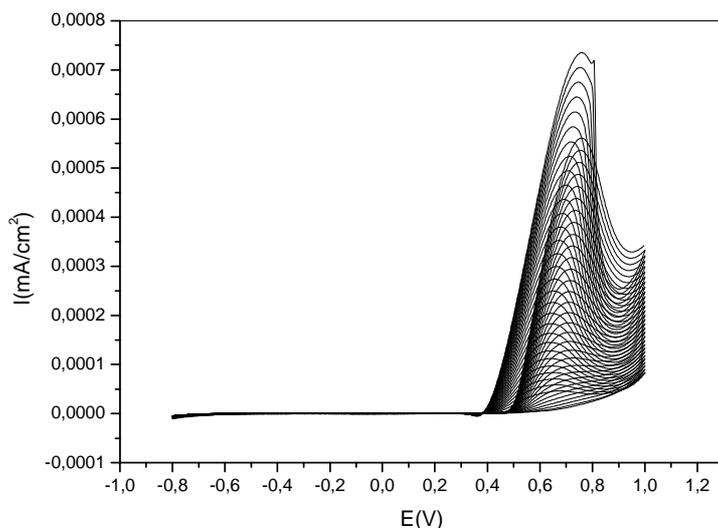
La modification de la surface de l'électrode par un film de polyNi(II)L est confirmé par la réponse électrochimique de l'électrode après son transfert dans un électrolyte exempt de monomère comme est montré sur la figure III.28 donnée ci-après.



**Figure III.28:** Courbes de voltamétrie cyclique d'électrode modifiée, obtenues dans une solution exempt du monomère et contenant seulement l'eau distillée,  $10^{-1}$  en NaCl sur électrode de carbone vitreux (Diam = 3mm), entre -800 et +1000 mV/ECS, vitesse de balayage 100 mV/s. (Le transfert est après 60 cycles).

### III.2- Electropolymérisation sur ITO

Pour vérifier la stabilité de l'électrode modifiée que nous avons obtenue à partir de l'électropolymérisation de Ni(II)L, nous avons appliqué les mêmes conditions expérimentales précédentes, appliquées à l'électropolymerisation du monomère de Ni(II)L par balayage répétitif entre -800 +1000 mV/ECS, à  $V=100$  mV/s. Cette expérience a été réalisée dans une solution de  $10^{-3}$  M de Ni(II)L,  $2 \cdot 10^{-1}$  en NaOH,  $10^{-1}$  M en NaCl et enfin 0.4 ml de Methanol. Le dépôt est effectué sur une plaque d'ITO. Les réponses électrochimiques sont reproduites sur la figure III.29 suivante:

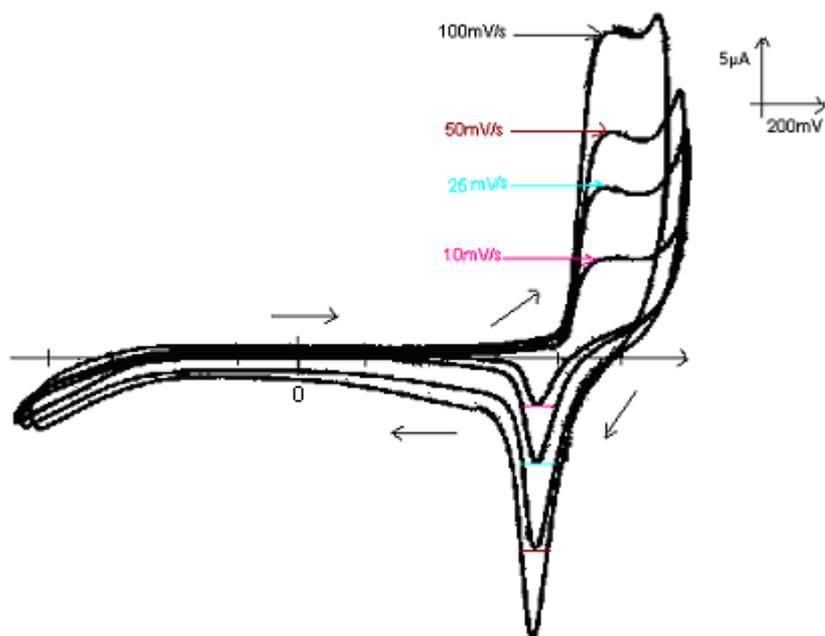


**Figure III.29:** Electropolymérisation du monomère de Ni(II)L par balayage répétitif entre -800 +1000mV/ECS, 30 cycle à  $V=100\text{mV/s}$ , solution d'eau distillé,  $10^{-3}\text{M}$  de Ni(II),  $2.10^{-1}\text{M}$  NaOH,  $10^{-1}\text{M}$  NaCl, 0.4 Methanol, sur l'ITO.

Après environ un quinze minutes, trente (30) cycles, on obtient un film de couleur bleu foncé. Ce dernier semble présenter une très bonne adhérence puisqu'il a été abandonné dans la même solution électrolytique pendant plusieurs jours et le signal du système rédox Ni(II)/Ni(II) n'a pas montré une perte significative du signal attestant une bonne stabilité de l'EM.

Ces vérifications de la non perte du signal de cette électrode modifiée a été réalisée en variant aussi la vitesse de balayage. Cet effet n'a pas d'influence néfaste vis-à-vis de la stabilité des ces électrodes modifiées (EMs). Les courbes exhibées sur la figure III.30 montrent bien une stabilité élevée du signal caractérisant le couple  $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{III}}$  pour les quatre vitesses investiguées : 100, 50, 25 et 10 mV/ECS.

Sur cette figure, on peut aussi noter que le potentiel de demi vague apparaît à  $E_{1/2} = 790\text{ mV/ECS}^{23, 8}$  (tableau III.7). La différence des potentiels des pics anodique et cathodique  $\Delta E_p$  est constante en dépit de la variation de la vitesse de balayage. Quant aux valeurs des rapports des courants anodique et cathodique ( $i_{pa}/i_{pc}$ ), ils convergent vers l'unité, ceci qui stipule que la cinétique électrochimique de l'électrode modifiée, dans l'eau distillée, obéit à celle d'un système rapide et réversible.



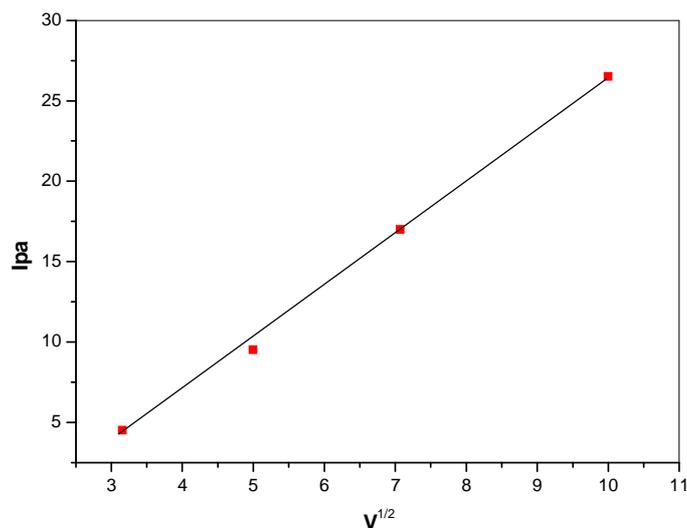
**Figure III.30:** Courbes de voltamétrie cyclique d'électrode modifiée, obtenues dans une solution exempte du monomère et contenant seulement l'eau distillée et  $10^{-1}$  NaCl sur électrode d'ITO, entre -800 et +1100 mV/ECS à différentes vitesses de balayage : 100, 50, 25, 10 mV/s. (Le transfert est après 30 cycles).

Les valeurs des paramètres électrochimiques caractéristiques du voltammogramme correspondant à l'électrode modifiée, obtenue dans la gamme des potentiels -800 à +1100 mV/ECS sont regroupées dans le tableau III.7 suivant :

**Tableau III.7 :** Caractéristiques électrochimiques d'électrode modifiée à différentes vitesses de balayage dans le domaine de potentiel allant de -800 à +1100 mV/ECS.

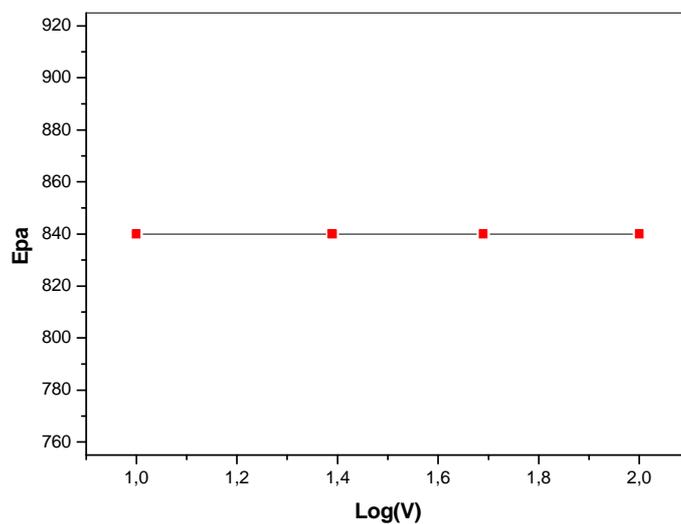
V(mv/s)	$E_{Pa}$ (mV)	$E_{Pc}$ (mV)	$ \Delta E_p $	$E_{1/2}$ (mV)	$I_{Pa}$ ( $\mu$ A)	$I_{Pc}$ ( $\mu$ A)	$I_{Pa}/I_{Pc}$
<b>100</b>	840	740	100	790	26.5	22.5	1.18
<b>50</b>	840	740	100	790	17	14.5	1.18
<b>25</b>	840	740	100	790	9.5	8	1.18
<b>10</b>	840	740	100	790	4.5	3.25	1.23

Les courants de pic  $I_{pa}$  des électrodes modifiées par la demi unité complexe de nickel varient de façon linéaires avec la racine carrée de la vitesse de balayage ( $I_{pa}/V^{1/2}$ , figure III.31), suggérant ainsi que la réaction d'oxydation de Ni(II) sur l'ITO soit un processus contrôlé par diffusion.



**Figure III.31 :** Evolution des courants anodique  $I_{pa}$  pour l'électrode modifiée de complexe de nickel Ni(II)L sur l'ITO en fonction des vitesses de balayage.

Dans ce cas, on note que le potentiel de demi vague ( $E_{1/2} = 790$  mV/ECS) et le potentiel anodique  $E_{pa}$  sont pratiquement stables lorsqu'on fait varier les vitesses de balayage investiguées, 100, 50, 25, 10 mV/s. Ceci permet de confirmer la réversibilité du système rédox Ni(III)/Ni(II) comme est illustrée par la figure III.32 suivante :



**Figure III.32.:** Représentation graphique de la fonction  $E_{p_a} = f(\log V)$

## VII-Application des complexes de demi-unité à la catalyse

Durant la seconde partie du vingtième siècle, de très grands progrès ont été réalisés en science et en technologie en particulier dans électronique, physique nucléaire, biologie et médecine. Un tel développement est imputable, essentiellement à la conjugaison de l'ensemble des développements technologiques précités, en particulier l'utilisation de ressources d'énergie naturelles comme le pétrole. Ainsi, des produits qui étaient impossibles à mettre au point il y a 40 ans sont maintenant commercialisés comme par exemple : le fuel, les fibres synthétiques, les matières plastiques, les détergents, les lubrifiants, les produits chimiques etc... incluant les produits alimentaires et les médicaments, tout cela grâce à l'utilisation, dans la plupart des cas, de catalyseurs.

Ces nouveaux matériaux ayant pour but d'activer et d'accélérer la réaction chimique ont permis de diminuer le coût de différents processus industriels animé d'un souci de préparer des produits avec de très bons rendements, une meilleure pureté et dans certains cas d'accéder à des composés impossibles à préparer par des voies usuelles.

La première définition d'un catalyseur fut donnée par Berzelius en 1836 dans laquelle il l'a qualifié de "catalytic force". Actuellement, un catalyseur est une substance qui augmente la vitesse d'une réaction chimique en introduisant de nouveaux chemins de réaction (mécanisme) et en abaissant son énergie d'activation. Il participe à la réaction mais il ne fait pas partie ni en produits, ni en réactifs et il est intégralement régénéré à la fin de la réaction.

Ainsi, il existe trois grands types de catalyse :

a- homogène : le catalyseur ne forme qu'une seule phase avec les réactifs

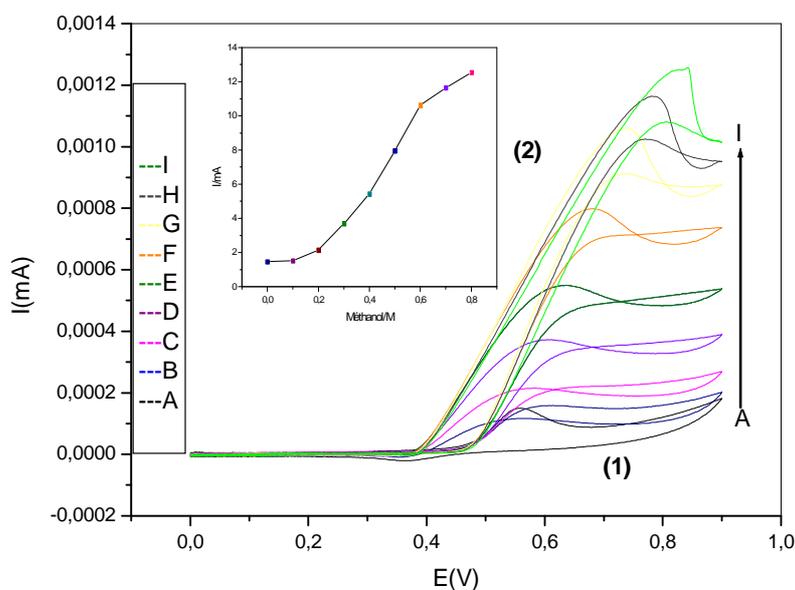
b- hétérogène : le catalyseur est généralement à l'état solide alors que la phase réactive est soit une solution, soit un gaz

c- par transfert de phase : le catalyseur sert à transférer une espèce chimique d'une phase à l'autre.

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

## VII.1-Oxydation du méthanol par le complexe de Ni en catalyse homogène

Dans ce travail, nous allons nous intéressés essentiellement à la catalyse homogène de la réaction d'oxydation du méthanol par la demi unité complexe de Ni (Ni(II)L) en utilisant différentes concentrations en méthanol. Les voltomogrammes obtenus sont rassemblés dans la figure III.33 suivante :



**Figure III.33 :** (1) Courbes de voltammetrie cyclique obtenues dans une solution d'eau distillé,  $10^{-3}$  de Ni(II)L,  $10^{-1}$  NaCl et  $2 \cdot 10^{-1}$  NaOH sur électrode de carbone vitreux, entre 0 et +900 mV/ECS vitesse de balayage : 100 mV/s. avec différentes concentrations du méthanol A : 0.0M, B : 0.1M, C : 0.2M, D : 0.3M, E : 0.4M, F : 0.5M, G : 0.6M, H : 0.7M, I : 0.8M, (2) : Représente l'augmentation du courant de pic anodique en fonction de la concentration du méthanol ajoutée.

Les courbes d'oxydation du méthanol (B-I) indiquent que le potentiel de couple rédox Ni(II)L/ Ni(III)L s'est déplacé de 560 à 840 mV/ECS de la courbe A vers la courbe I. Ce déplacement est proportionnel à la concentration du méthanol. Cela peut être dû à la résistance élevée du transfert d'électrons de Ni(II)L à cause de l'interaction du méthanol avec le centre actif Ni(II)<sup>23,24</sup>.

Dans la figure III.33: (2), on observe l'augmentation non linéaire du pic anodique avec l'augmentation de la concentration du méthanol. On a supposée que cette augmentation est

due à la présence d'un processus catalytique et son taux dépend de la réaction entre le méthanol et les espèces de Ni(III) montrant une aptitude à oxyder les molécules du méthanol présentes dans le milieu réactionnel<sup>25</sup>.

### VIII-Conclusions

Comme conclusions à ce chapitre, nous avons pu noter que les propriétés électrochimiques des différents complexes de métaux de transition étudiés exhibent des comportements spécifiques et propres à la nature du métal en particulier envers la catalyse des réactions chimiques.

Dans le cas du comportement électrochimiques des complexes étudiés Ni, Mn et Fe, il a été montré qu'ils développent tous les trois un comportement identique en matière de transfert électronique : transfert électronique contrôlé par diffusion.

Les propriétés électrochimiques de complexe de cuivre non symétrique montre le pic d'oxydation irréversible du pyrrole et les deux couples rédox  $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{III}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$ . Ces résultats confirment clairement que la réaction entre la demi unité complexe de cuivre et le 2-hydroxy-4-[3-(1H-pyrrol-1-yl)propoxy]acétophénone donne le complexe base de Schiff de cuivre non symétrique.

L'hydrosolubilité de ces complexes de nickel montre certaine aptitude vis-à-vis du processus électrochimique d'électrolymérisation conduisant à la formation de films de poly(Ni(II)L). Ces films de polymère constituent une nouvelle méthode pour la préparation des électrodes modifiées qui peuvent faire l'objet d'une application en catalyse ou en électrocatalyse hétérogène et surtout dans des milieux aqueux.

Notons aussi que l'élaboration de ces électrodes modifiées (EMs) a été réalisée sur deux types de substrats différents, à savoir le carbone vitreux et l'ITO et que ces deux matériaux d'électrode ont montré une activité électrocatalytique très prometteuse vis-à-vis à la réaction de l'oxydation du méthanol.

Concernant le reste des complexes préparés, ils peuvent certainement trouver des applications aussi en catalyse d'autres réactions d'oxydation entre autres celles du cytochrome P450 ou les oxydations courantes de composés organiques.

**Références :**

- (1)- Jacob H.E., Chapter 4 : Redox Potential. Dans *Methods in Microbiology* - Volume 2. Morris J.R., Ribbons D.W., Académie Press : London, p91, **1979**.
- (2)- Tremillon B., Oxydations et réductions. Dans *Electrochimie analytique et réactions en solutions*. Masson : Paris, p88, **1993**.
- (3)- Djahida Haffar, Tahar Douadi, Salah Chafaa, Mustayeen A. Khan, Gilles Bouet, *Transition Metal Chemistry* 29: 245–250, **2004**.
- (4)- Ki-Young Choi, Bo-Ra Kim, Jaejung Ko, *J Chem Crystallogr* 37: 847–852, **2007**.
- (5)- J. Losada, I. del Peso, L. Beyer, *Inorganica Chimica Acta* 321: 107–115, **2001**.
- (6)- Reza Ojani, Jahan-Bakhsh Raoof, Sayed Reza Hosseini Zavvarmahalleh, *Electrochimica Acta* 53: 2402–2407, **2008**.
- (7)- Cristopher.E, Dahm and Dennis G. Peters, *Anal. Chem.* 66: 3117-3123, **1994**.
- (8)- Joseph Obirai, Fethi Bedioui, Tebello Nyokong, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 576: 323–332, **2005**.
- (9)- Seniz Ozalp-Yaman, Veli T. Kasumov, Ahmet M. Onal, *Polyhedron* 24: 1821–1828, **2005**.
- (10)- Joseph A. Bonadies, Michael J. Maroney, Vincent L. Pecorar *Inorganic Chemistry*, 28: 11, **1989**.
- (11)- Subhendu Biswas, Kamala Mitra, C.H. Schwalbe, C. Robert Lucas, Shyamal K, Chattopadhyay, Bibhutosh Adhikary, *Inorganica Chimica Acta* 358: 2473–2481, **2005**.
- (12)- Kamala Mitra, Subhendu Biswas, C. Robert Lucas, Bibhutosh Adhikary, *Inorganica Chimica Acta* 359: 1997–2003, **2006**.
- (13)- Juan C. Noveron, Marilyn M. Olmstead, and Pradip K. Mascharak, *J. Am. Chem. Soc* : 123, 3247-3259, **2001**.
- (14)- Mohammeds Ameerunisha Begum, Sounik Saha, Muniratina Nethaji et Akhil R Chakravarty, *India Journal of Chimestry* 48A: 473-479, **2009**.
- (15)- J.T. Groves, J.A. Gilbert. *Inorg. Chim.*, 25, 125, **1986**.
- (16)- Mauricio Lanznaster, Ademir Neves, Adailton J. Bortoluzzi, Aline M. C. Assumpçüao, Ivo Vencato, Sergio P. Machado, and Sueli M. Drechse, *Inorganic Chemistry*, Vol. 45 :3, **2006**.
- (17)- Christina Ng, Michal Sabat, and Cassandra L. Fraser, *Inorg. Chem*, 38, 5545-5556 **1999**.
- (18)- J.Losada, I.del.Peso, L.Beyer *Journal of Electroanal Chem* 447, 147-154, **1998**.

(19)- Glaico Chiericato Junior, Ana Paula Saldanha Silva , Luciana Simionatto Guinesi, Polyhedron 23:1953–1960, **2004**.

(20)- Ousmane Diouf, Diariatou Gningue Sall, Mohamed Lamine Gaye, Abdou Salam Sall, C. R. Chimie 10: 473-481, **2007**.

(21)- Daver M. Boghaei, Shkouh S. Farvid, Mehrenz Gharagozolou, Spectrochimica Acta Part A 66: 650-655, **2007**.

(22)- Perla Elizondo Martínez, Blanca Nájera Martínez and Cecilia Rodríguez de Barbarín, AZojomo ISSN 1833-122X, **2006**.

(23)- Monica Revenga-Parra, Tania Garcia, Encarnacion Lorenzo, Felix Pariente, Sensors and Actuators B 130: 730–738, **2008**.

(24)- Evelyne Simon, Erick Sable´, H. Handel, Maurice L’Her, Electrochimica Acta 45: 855–863, **1999**.

(25)- Reza Ojani, Jahan-Bakhsh Raoof, Sayed Reza Hosseini Zavvaramahalleh, Electrochimica Acta 53: 2402–2407, **2008**.

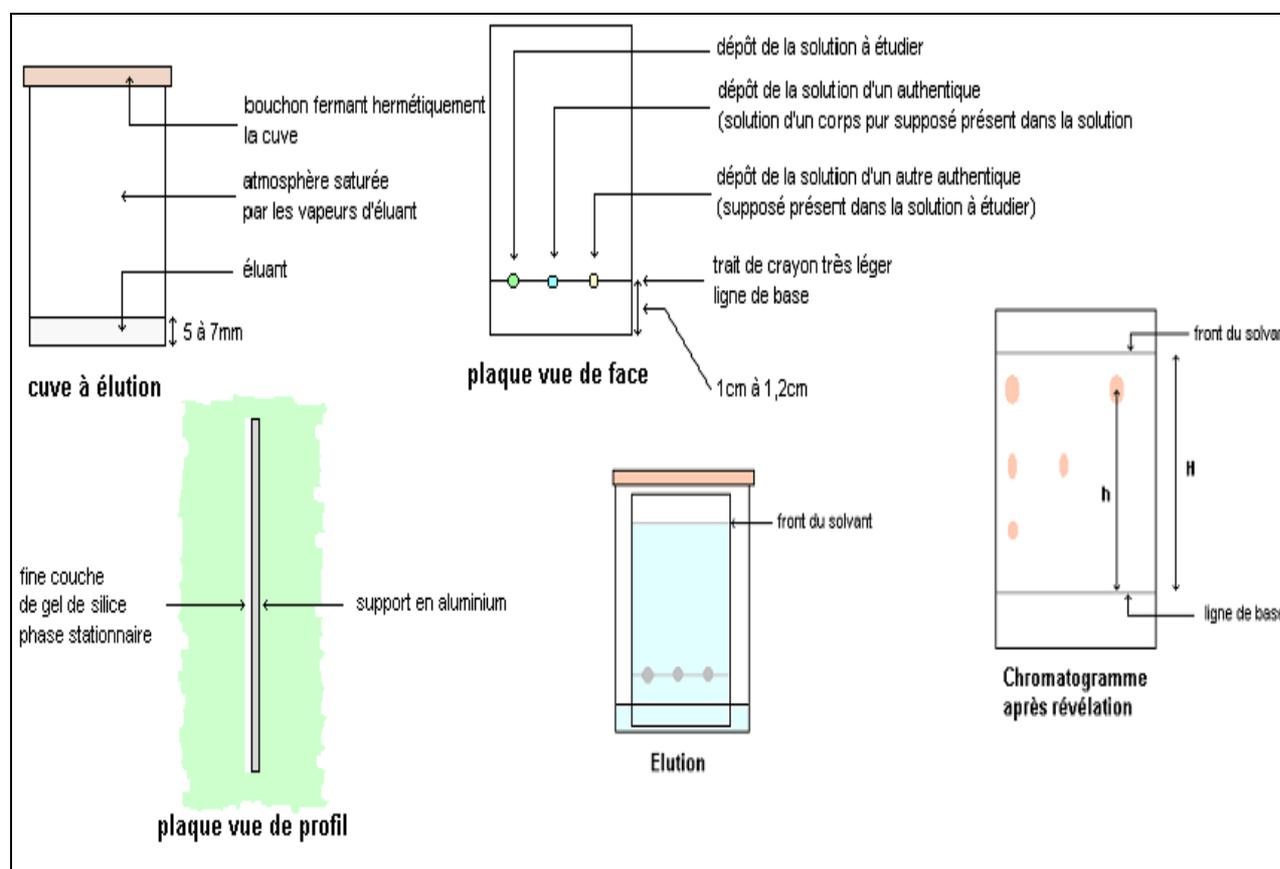
## Chapitre IV : Appareillages, solvants et réactifs

## I-Techniques Chromatographiques

### I.1-Chromatographie sur couche mince

La chromatographie sur couche mince est une méthode d'analyse qui est basée sur le phénomène d'adsorption où la phase mobile est un solvant ou un mélange de solvants (éluant) et une phase stationnaire fixée sur une plaque de verre en gel de silice ou une feuille semi-rigide d'aluminium. Les substances à analyser déposées sur la phase stationnaire migrent à une vitesse qui dépend de leur nature et celle du solvant avec un rapport frontal (Rf) qui est défini par le rapport suivant :<sup>2</sup>

$$R_f = \frac{\text{Distance parcourue par une molécule}}{\text{Distance parcourue par le front du solvant}}$$



*Figure IV.1 : Différentes étapes pour la préparation d'une plaque CCM.*

Les chromatographies sur couche mince (CCM) ont été réalisées sur plaques de silice 60F<sub>254</sub> d'épaisseur 0.2 mm, de référence 5735 Merck. Le solvant d'éluant varie en fonction

des composés et est indiqué pour chaque cas. Les taches sont révélées sous lumière ultraviolette à 254 nm ou en utilisant l'iode sublimé.

### **I.2-Chromatographie sur colonne**

La séparation des différents solutés, résulte dans un système approprié de la migration différentielle de « bandes » dans une colonne de phase stationnaire. Si le mélange initial est complexe les fractions obtenues contiendront plusieurs solutés tandis que des mélanges plus simples pourront être fractionnés en solutés purs.



*Figure IV.2 : Colonne chromatographie*

Généralement, la phase stationnaire (gel de silice) est placée dans une colonne en verre (verre fritté). On place un rond de papier filtre au sommet de la colonne, on ajoute ensuite la phase mobile (solvant) de manière à ce que l'absorbant soit toujours en contact avec le solvant jusqu'ils sont mélangé totalement. Après on laisse le gel de silice sèche sous pression. L'échantillon à fractionner dissous dans un minimum de solvant (généralement le même déjà utilisé) est ajouté au compte gouttes. On ajoute le solvant de développement de manière successive (15 à 20ml) pour développer le chromatogramme. Si l'adsorbant et les solvants sont convenables, les substances à séparer se déplacent vers le bas de la colonne (sous forme de bandes) à des vitesses différentes et apparaissent par extraction dans l'effluent liquide ayant traversé la colonne.

L'effluent peut être analysé souvent par CCM, bon, pour les fractions contenant les mêmes substances sont combinées et ils sont isolés par évaporation du solvant<sup>1,3</sup>.

La vitesse de migration de chaque composant est déterminée par la superposition des forces d'adsorption et de partition caractéristiques du système. Les séparations par chromatographie d'adsorption sur colonne dépendent des interactions entre la surface de l'adsorbant, les solutés et le solvant.

Les chromatographes sur colonne ont été effectués en utilisant les silices Merck, Prolab Si 60 de granulométrie 0,063-0.200mm et 0.040-0.063 mm respectivement pour la chromatographie sur colonne et chromatographie flash. Les solvants d'éluion sont indiqués pour chaque cas.

## **II-Techniques Spectroscopiques**

### **II.1-Spectroscopie d'absorption infrarouge**

L'absorption IR est une technique qui permet de prospecter les niveaux énergétiques de vibration et de rotation au sein d'un édifice moléculaire ou ionique. Elle peut apporter des informations sur la composition d'une substance, sur les positions relatives des groupements actifs et sur sa symétrie. Les données IR permettent aussi de déterminer certaines grandeurs caractéristiques telles que la constante de force et la longueur de liaison.

Un spectre d'absorption IR présente des bandes de vibrations de valence et de déformation.

On distingue deux régions dans un spectre IR:

- Les bandes des vibrations de valence sont retrouvées du côté des fréquences élevées.
- Les bandes de vibration de déformation sont présentes du côté des basses fréquences.

Les vibrations de valence caractérisent, sans ambiguïté, les groupements fonctionnels dans une molécule donnée. Deux composés différents mais possédant exactement les mêmes groupements fonctionnels, ont des spectres à peu près semblables dans la zone de valence. Cette région est appelée région "des empreintes digitales".

Les spectres d'absorption dans l'IR ont été obtenus au moyen d'un appareil FTIR-8400S (Fourier Transform Infrared spectrophotometre) SHIMADZU. Les pastilles ont été préparées en utilisant KBr comme support inerte. Les nombres d'onde sont exprimés en  $\text{cm}^{-1}$ . seuls les pics principaux sont indiqués. Les spectres ont été enregistrés au niveau de l'institut de chimie DES de l'université de Ferhat Abbas Sétif.

## II.2-Spectroscopie UV-visible

P. Bouguer a trouvé en 1729 que des épaisseurs égales de matière absorbent des quantités proportionnelles (et son pas égales) de lumière. Le physicien et astronome allemand J. Lambert qui connaissait les travaux de Bouguer a donné en 1760 une formulation mathématique plus exacte des observations de ce dernier. Ce n'est qu'en 1852 que A. Beer, professeur de mathématique à Bonn, a trouvé la bonne formulation. De plus il a constaté que la loi s'applique également aux solutions.<sup>4</sup>

Lorsqu'un rayonnement monochromatique traverse un milieu (une solution), une partie de son énergie peut être absorbée par ce milieu. A cet effet on trouve la loi de BOUGUER, BEER LAMBERT qui s'exprime par la relation suivante :

$$I=I_0e^{-2.3 \epsilon lc}$$

L'absorbance:  $A=\log (I/I_0) = \epsilon lc$ .

Où :

$\epsilon$  : Coefficient d'extinction molaire.

$L$  : Longueur de la cuve en cm.

$C$  : Concentration du milieu mol/l.

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

Les échantillons ont été solubilisés dans le DMF et les spectres enregistrés dans une appareil UNICAM UV 300 au département de Génie du procédés de l'université Ferhat Abbas de Sétif.

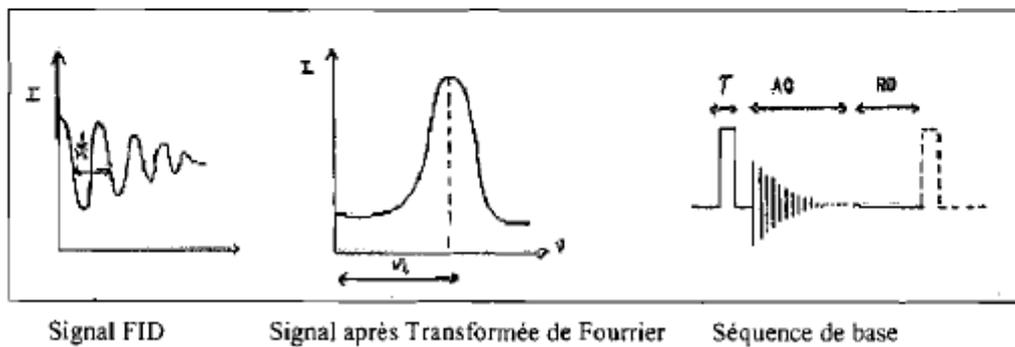
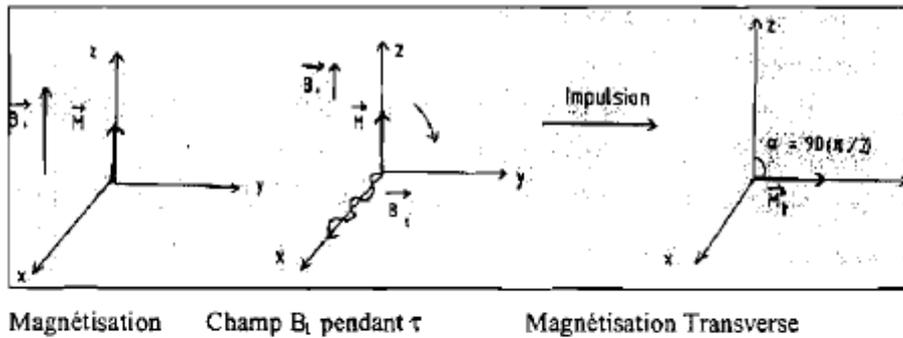
## II.3-Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

Les nouvelles techniques de résonance magnétique nucléaire permettent de déterminer avec certitude la structure des composés.

1-RMN Impulsionnelle par Transformée de Fourier

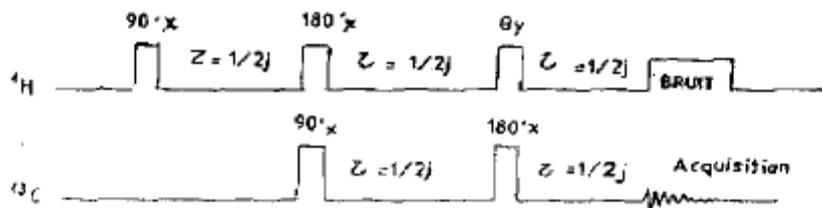
A l'équilibre la résultante de tous les moments magnétiques des noyaux identiques est alignée suivant l'axe z qui porte le champ  $B_0$ . Si on applique un champ de radiofréquence  $B_1$  pendant un temps très court appelé impulsion, le moment global  $M$  bascule suivant un angle  $\alpha$  donné qui dépend à la fois de l'intensité de  $B_1$  et de l'impulsion  $t$  ( $\alpha=y \times B_1 \times t$ , où  $y$  est la constante gyromagnétique du noyau considéré). On obtient alors une magnétisation transverse qui subit une précession sous l'effet de  $B_0$  et de la relaxation qui est représentée par une oscillation amortie appelée FID (Free Induction Decay; Signal de Précession Libre). Quand on applique à ce signal une transformée de Fourier on obtient le signal RMN en fonction de la fréquence. La séquence de base est constituée d'une impulsion, suivie d'une acquisition du signal et d'un

retour à l'état d'équilibre. La séquence de base est répétée plusieurs fois durant l'expérience de RMN.

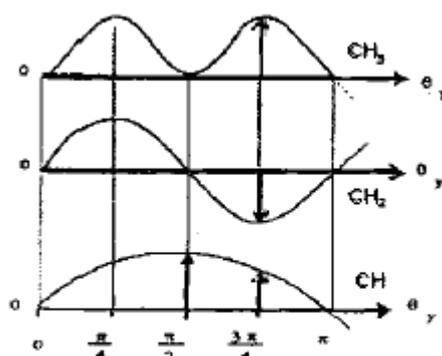


## 2- DEPT (Distorsion Enhancement by Polarisation Transfert)

Cette technique est basée sur un transfert d'aimantation entre deux noyaux présentant des spins non nuls. Pour le couple  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  la séquence impulsionnelle est décrite dans le schéma ci-dessous.



Les caractéristiques des signaux du  $^{13}\text{C}$  (amplitude et phase) sont en fonction de la valeur de  $\theta_y$ , ce qui permet de discriminer les atomes de carbone suivant le nombre de protons qu'ils portent. Le schéma ci-dessous montre la variation de l'intensité des signaux des ( $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_3$ ) en fonction de l'angle  $\theta_y$ ,



La multiplicité de chaque atome de carbone est aisément déterminée. Les atomes de carbone quaternaires n'apparaissent pas en DEPT.

A  $\theta_y = \pi/4$  on observe les signaux de (CH, CH<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub>) dans un même sens.

A  $\theta_y = \pi/2$  on observe uniquement les signaux des CH.

A  $\theta_y = 3\pi/4$  on observe les signaux des (CH et CH<sub>3</sub>) dans un sens et les signaux de CH<sub>2</sub> dans l'autre sens.

En combinant ces différents spectres on arrive aisément à attribuer les différents signaux observés.

3-Dans le spectre APT (Attached Proton Test) on observe en plus les carbones quaternaires qui ont leurs signaux qui apparaissent dans le même sens que ceux des CH<sub>2</sub>.

Les spectres de RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C ont été enregistré sur un appareil Bruker AM 300 WB (300 MHz pour la RMN <sup>1</sup>H et 75 MHz pour la RMN <sup>13</sup>C). le solvant deutéré utilisé est le CDCl<sub>3</sub>. les déplacements chimiques  $\delta$  sont exprimés en partie par million (ppm). Les multiplicités sont exprimées par les abréviations : s(singulet), d (doublet), dd (doublet de doublet), t (triplet), q(quadruplet), m(multiplet).

## II.4-Spectroscopie de masse

### II.4.1-Principe général

Comme son nom l'indique, la spectrométrie de masse s'intéresse à la mesure de la masse de molécules ou atomes présents dans un échantillon étudié. Le principe de la mesure repose sur la possibilité pour un flux d'ions d'être dévié par un champ électrique et/ou magnétique, les trajectoires étant proportionnelles à la masse et à la charge de chacun des ions. Ce principe impose aux molécules et atomes d'un échantillon d'être préalablement

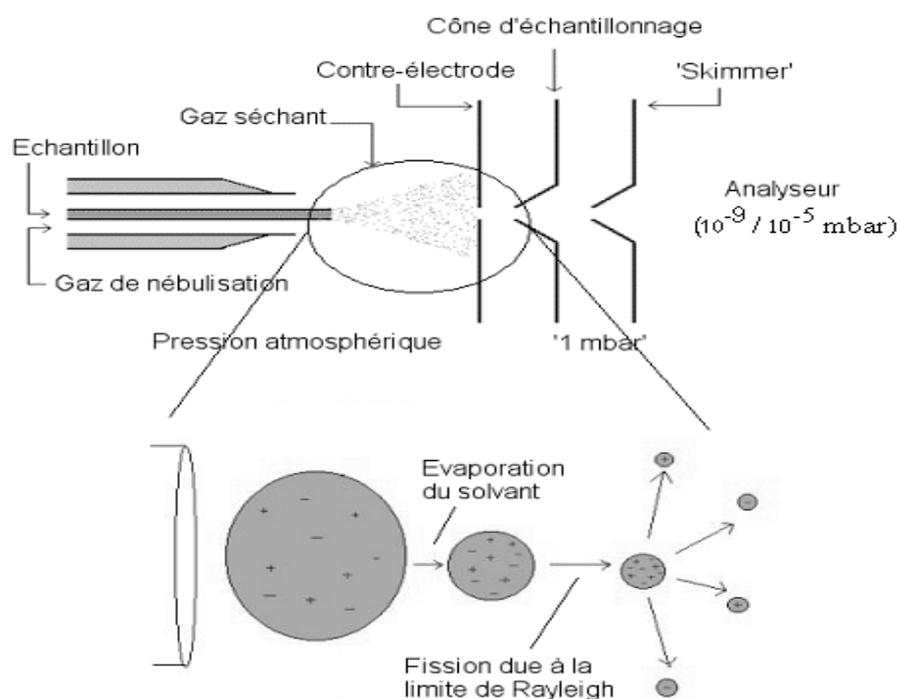
transformés en ions, en phase gazeuse, avant d'être analysés par spectrométrie de masse. Un spectromètre de masse est constitué des éléments suivants :

- 1. Une source d'ionisation** : elle a pour but de produire des ions en phase gazeuse, à partir de l'échantillon étudié.
- 2. Une interface** : elle assure le transport des ions de la source vers l'analyseur.
- 3. Un analyseur (ou filtre de masse)** : il a pour but de trier les ions en fonction de leur masse, et plus spécifiquement en fonction de leur rapport masse/charge.
- 4. Un détecteur** : il permet une détection des ions préalablement triés et fournit un signal électrique proportionnel au nombre d'ions détectés.
- 5. Un système de traitement des données (informatique).**

#### II.4.2-Principe de production des ions

La source d'ionisation par électronébulisation, ou ESI (ElectroSpray Ionisation), a été développée par J.B. Fenn (prix Nobel 2002) et a révolutionné la spectrométrie de masse, notamment dans le domaine de l'analyse de protéines. En effet, elle permet de transformer directement des molécules d'un échantillon liquide en ions en phase gazeuse.

Le principe<sup>5</sup> repose sur la formation, à pression atmosphérique, d'un spray de gouttelettes chargées qui s'évaporent et provoquent l'expulsion d'ions en phase gazeuse. L'échantillon est infusé à débit constant (10 à 100  $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$  pour un ESI conventionnel) à travers un capillaire, auquel est appliquée une différence de potentiel de 4000 à 6000 V à l'aide d'une contre-électrode. Le champ électrique ainsi créé est très élevé, de l'ordre de  $10^6$   $\text{V}\cdot\text{m}^{-1}$ . Ce capillaire est enchâssé dans un tube au travers d'un gaz inerte, appelé gaz de nébulisation ( $\text{N}_2$  la plupart du temps). Il se forme un spray à la sortie du capillaire, c'est-à-dire que l'échantillon liquide est transformé en une multitude de microgouttelettes chargées en suspension dans l'air.).



**Figure IV.3 :** Principes de l'ionisation par électronébulisation (ESI)

Les spectres de masse en ESI (Electrospray Ionisation), mode positif, ont été enregistrés sur un spectromètre Brucker Daltonics (micrOTOF). Les spectres ont été enregistré au niveau de l'institut de chimie -Strasbourg- UMR 7177 CNRS / ULP.

### III- Point de fusion

Le point de fusion est mesuré en utilisant un banc de Koffler de type WME. La détermination du point de fusion d'un composé permet de s'assurer de la pureté du produit.

## VI- Technique électrochimique

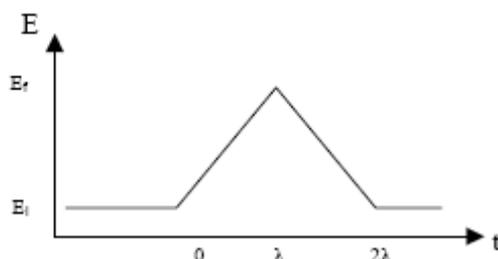
### VI.1-La voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie à balayage en tension ou voltammétrie est une technique d'étude du comportement dynamique d'un système électrochimique<sup>6</sup>. L'objectif est d'étudier la réponse en courant d'un système soumis à l'application d'un potentiel variable responsable de la production de processus électrochimiques. La forme de la courbe courant-potential (voltampérogramme) obtenue nous fournit des informations sur les réactions mises en jeu durant le balayage en potentiel. Il s'agit dans le cas de la voltampérométrie cyclique d'imposer

une variation en fonction du temps de la tension d'électrode  $E(t)$  suivant le système (*Figure II.4*) :

$$E(t) = E_i + v_b t \quad (0 < t \leq \lambda)$$

$$E(t) = E_i + 2v_b \lambda - v_b t \quad (\lambda < t \leq 2\lambda)$$

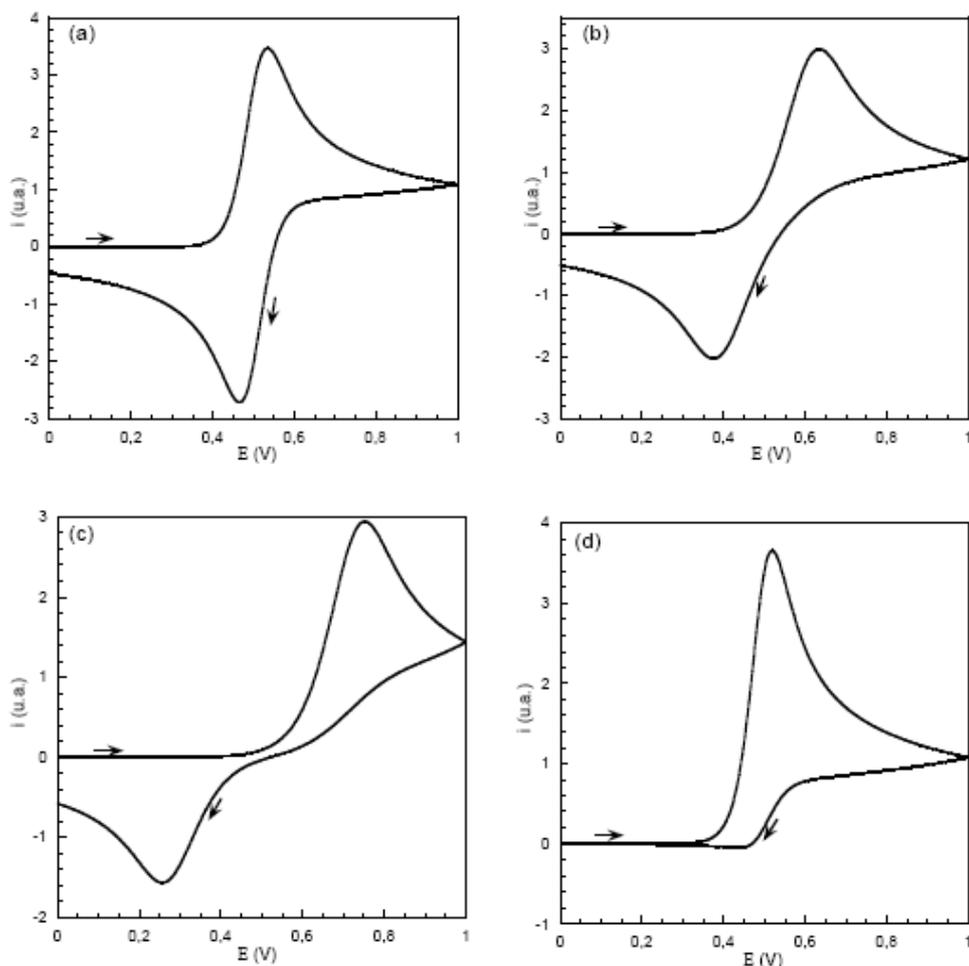


**Figure II.4:** Rampes de potentiel en voltampérométrie à balayage triangulaire en tension.

La modélisation des voltampérogrammes n'est pas évidente. En effet, elle met en jeu un nombre important de paramètres tels que la vitesse de balayage en tension ( $V_b$ ), le potentiel d'inversion du sens de balayage sans compter ceux de la réaction électrochimique elle-même. L'étude théorique de ce type de courbe nécessite la résolution des équations de diffusion par des méthodes intégrales utilisant des transformées de Laplace et des produits de convolution.

Toutefois, la forme générale des voltampérogrammes peut être discutée afin d'en extraire les processus électrochimiques mis en jeu durant le balayage en potentiel. En effet, lors du balayage allé  $E_i < E(t) < E_f$ , des réactions électrochimiques vont se produire. Elles vont développer des courants faradiques qui seront symbolisés par l'apparition de pics en courant sur le voltampérogramme (figure III.2). On va ainsi former une certaine quantité de produit au voisinage de l'électrode. Lors du balayage retour  $E_f < E(t) < E_i$ , il va y avoir inversion du sens des réactions électrochimiques. Ainsi, il est possible reformer le réactif initial si celui-ci n'a pas subi de réactions chimiques irréversibles couplées au processus électrochimique. Cela va s'exprimer par l'apparition ou non de pics durant l'inversion du sens de balayage. On peut ainsi identifier les processus mis en jeu. Par ailleurs, le contrôle de la vitesse de balayage en potentiel nous permet de caractériser la cinétique du système. En effet, si le système est lent, aucun pic n'apparaîtra pour des balayages plus rapides que sa cinétique. Par contre, dans un système rapide composé d'étapes successives, celles-ci pourront être séparées par un balayage plus rapide que leur cinétique.

La figure III.5 représente les aspects des voltampérogrammes obtenus pour différents systèmes. Le sens de balayage en potentiel est représenté par des flèches sur les graphiques.



**Figure III.5** : Différents aspects des voltampérogrammes cycliques\* selon la rapidité du système. (a) Cas d'un système "rapide", (b) Cas d'un système "quasi-rapide", (c) cas d'un système "lent", (d) Cas d'une réaction chimique rapide couplée à la réaction électrochimique. (les flèches sur les courbes indiquent le sens du balayage en potentiel)

De l'observation des courbes de la figure II.5, il est possible de constater que pour un système "rapide" l'écart entre le pic anodique et le pic cathodique est moins important que dans les cas des systèmes plus lents. Dans le cas du système où le produit de la réaction de transfert de charge subit une transformation rapide par réaction chimique, on voit que lors du balayage retour, aucun pic cathodique n'apparaît. En effet, l'espèce produite durant le balayage aller ne peut pas subir la réaction inverse puisqu'elle a déjà été transformée par la réaction chimique.

La voltampérométrie cyclique est donc une technique électrochimique relativement simple à mettre en oeuvre. Elle apporte des informations sur les processus réactionnels en électrochimie. Dans le cadre de notre étude, nous avons utilisé cette technique de façon qualitative afin de mettre en évidence certains paramètres expérimentaux.

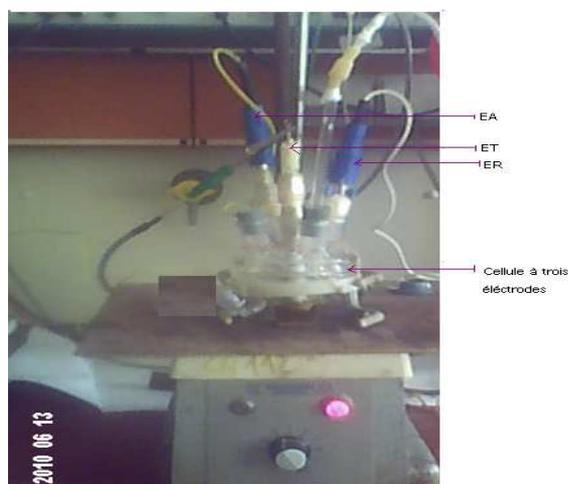
L'enregistrement des courbes intensité-potentiel a été effectué à l'aide d'un montage qui comporte essentiellement les éléments suivants :

- un potentiostat Tacussel type PJT 16-0.6 à temps de réponse rapide.
- un pilote Tacussel type POLYVIT-NUM.
- un enregistreur EGG X-Y Recorder.



*Figure IV.6: Dispositif expérimental présente l'étude électrochimique.*

La cellule est munie de trois électrodes suivant un montage classique :



*Figure IV.7: Dispositif expérimental présente cellule à trois électrodes*

- l'électrode de travail (ET) est une électrode de carbone vitreux de 3 mm de diamètre. Elle est polie avant chaque utilisation à l'aide d'une pâte diamantée, lavée à l'acétone et ensuite à l'eau distillée et essuyée.
- l'électrode auxiliaire (EA) est constituée d'un fil de platine

- comme électrode de référence (ER), nous avons utilisé une électrode au calomel en solution aqueuse saturée en KCl (ECS). Cette électrode est reliée à la solution par l'intermédiaire d'un pont de jonction rempli du même solvant et du même électrolyte support que la solution d'étude. La jonction entre le pont et la solution est réalisée par l'intermédiaire d'une céramique de très faible porosité. Ceci permet de maintenir le potentiel de jonction constant et d'éviter la diffusion de la solution aqueuse de l'électrode vers la solution étudiée.

### V-Les solvants et les produits utilisés

Tous les solvants anhydres ont été obtenus par distillation sur un desséchant approprié (l'éther diéthylique et l'éthanol sur sodium, l'acétonitrile sur  $\text{KMnO}_4$ ). Les autres solvants sont commerciaux (DMF, DMSO, méthanol absolu, dichlorométhane, l'acétone). Les solvants des réactions sont des solvants de qualités (Fluka, Aldrich ou Biochem).

Tous les produits et réactifs commerciaux ont été utilisés sans traitement préalable sauf le TBAP qui a été recristallisé par l'acétate d'éthyle/cyclohexane.

Réactifs	Abréviations
Acide dehydroacétique	DHA
Pyridine	Py
Etylèndiamine	Et
Perchlorate de cuivre	$\text{ClO}_4$
Chlorure de nickel	$\text{NiCl}_2$
Chlorure de manganèse	$\text{MnCl}_2$
Chlorure de fer	$\text{FeCl}_2$
3-bromopropylaminehydrobromide	/
2,5-dimethoxy tetrahydrofurane	/
2,4-dihydroxyacétophénone	/
L'acétate de sodium	NaOAc
l'acide acétique	HOAc
Chlorure de sodium	NaCl
L'hydroxyde de sodium	NaOH
Carbonate de sodium	$\text{Na}_2\text{CO}_3$
Tetrabutylamonium perchlorate	$\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ (TBAP)

**Références**

- (1) G.Charlot, cours de chimie analytique tome II Masson et C<sup>IE</sup> éditeurs 1971.
- (2) J.M.Bobbitt, A.E.Soh Waring, R.J.Grityter, Introduction à la chromatographie, Gauthier-villar Editeur 1972.
- (3) A.C. Riddiford. Advance electrochem. Emg 47, 1966.
- (4) G.Burgot. J.L Burgot. Methodes instrumentales d'analyse et d'applications. Ed. médicales internationales, 2002.
- (5) J. March, Mass Spectrom. 32, 351-369, 1997.
- (6) J. P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, "Cinétique électrochimique", Hermann, Paris (1996).

### **Conclusion générale**

Au cours de ce travail, nous avons synthétisé et caractérisé des nouveaux composés organiques type bases de Schiff. Ainsi, nous avons focalisé nos efforts sur la synthèse et la caractérisation des complexes mononucléaires de cuivre non symétriques contenant un noyau pyrrolique dans leurs structures. Dans ce contexte, nous avons synthétisé quatre demi unités complexes bases de Schiff de cuivre, de nickel, de manganèse et de fer contenant à la fois les fonctions imine et amine d'une part, et d'autre part nous avons également préparé un dérivé du salicyaldehyde sur lequel un noyau pyrrolique a été greffé.

La réalisation de présent travail de recherche nous a permis d'aboutir aux réalisations que nous résumons dans ce qui suit :

1. Développer nos compétences en matière de synthèse de complexes bases de Schiff non symétriques par une nouvelle méthode basée sur un protocole expérimental très précis.
2. Maîtriser les techniques de séparation au moyen de différentes techniques chromatographiques.
3. Apprendre et maîtriser les méthodes d'analyse physicochimiques telles que l'infrarouge à transformé de Fourier (FTIR), l'UV-visible, la résonance magnétique nucléaire du proton (RMN  $^1\text{H}$ ) et la spectroscopie de masse (SM).
4. La mise en oeuvre des techniques d'analyses électrochimique nous a permis de développer nos connaissances en cette matière notamment en voltampérométrie cyclique.
5. Les systèmes rédox réversibles des centres métalliques étudiés comme ceux du Mn et du Fe dans la gamme de balayage -600+600 mV. Dans ce cas, nous avons investigué la réactivité électrocatalytique de l'oxygène moléculaire vis-à-vis la réaction d'oxydation des hydrocarbures.
6. La demi-unité complexe de nickel catalyse l'oxydation de certains alcools primaires comme le méthanol. L'électropolymérisation de ce complexe sur le carbone vitreux et sur l'ITO a été démontrée. Ces nouveaux matériaux sont alors employés comme électrodes modifiées. Ces EMs peuvent ainsi être exploitées dans divers domaines tels que la catalyse, l'électrocatalyse, l'analyse etc.....
7. Quant aux perspectives de ce travail, elles peuvent s'articuler autour des points suivants:

- 7.1- Synthétiser des complexes non symétriques avec d'autres types de diamines comportant des chaînes latérales plus longues (composés tentio-actifs), ou des composés aromatiques polycycliques en vue d'élargir la surface de la délocalisation électronique en vue d'investiguer les effets qui en découlent.
- 7.2- Synthétiser des complexes base de Schiff non symétriques contenant des entités électrolymétrisables comme l'aniline, le thiophène et autres pour l'élaboration d'électrodes modifiées (EMs).
- 7.3- Orienter le travail vers la synthèse de complexes monomères doués de propriétés magnétiques en vue d'élaborer des films ayant des propriétés magnétiques susceptibles d'être appliqués dans le stockage de l'information.

## Résumé :

Quatre demi unités complexes base de Schiff de Cu(II), de Ni(II), de Mn(II), et de Fe(II) ont été synthétisées et caractérisées par les méthodes physicochimiques. Le 2-hydroxy-4-[3-(1H-pyrrol-1-yl)propoxy]acétophénone a été préparé par le greffage covalent du 3-bromopropyl-N-pyrrole sur 2,4-dihydroxyacétophénone et caractérisé par FTIR et la RMN <sup>1</sup>H. La réaction de demi unité complexe de Cu(II) avec le 2-hydroxy-4-[3-(1H-pyrrol-1-yl)propoxy]acétophénone conduit au complexes baes de Schiff de Cu(II) non symétrique. Ce dernier est également caractérisé par FTIR et SM.

Une étude électrochimique de ces composés a été réalisée en utilisant la voltampérométrie cyclique.

**Mots-clés:** Demi-unité complexes, bases de Schiff, complexes non symétriques, étude électrochimique.

## Abstract:

Four half units of Schiff base complexes were synthesized. These compounds are those of Cu(II), Ni(II), Mn(II), and of Fe(II) and they are characterized by physicochemical methods such as FTIR, UV-visible, <sup>1</sup>H, NMR and mass spectroscopy. As well, the 2-hydroxy-4-[3-(1H-pyrrol-1-yl)propoxy]acétophénone was synthesized by the covalent grafting of the 3-bromopropyl-N-pyrrole on 2,4-dihydroxyacétophénone involving a regioselective O-monoalkylation. The resulting product was characterized by the same analysis techniques above mentioned. The reaction giving the half unit complex of Cu(II) obtained with 2-hydroxy-4-[3-(1H-pyrrol-1-yl)propoxy]acétophénone leads to non symmetrical complex Schiff baes of Cu(II). This latter was also characterized.

An electrochemical study of this kind of compounds was studied by cyclic voltammetry.

**Key-word:** half unit complexes, Schiff bases, non symmetrical complexes, electrochemical study.

## ملخص:

أربع أنصاف وحدات معقدات قواعد شيف بالنحاس، بالنيكل، بالمنغنيز و بالحديد تم تحديد بنيتها بواسطة الطرق الفيزيائية و الكيميائية مثل الأشعة تحت الحمراء، الأشعة فوق البنفسجية والمرئية، الرنين النووي المغناطيسي ومطيافية الكتلة. 2-هيدروكسي-4-[3-(1-أبيرو ل-1-يل)بروبيلوكسي]استو فينون تم تشكيله بواسطة تفاعل 3-بروموبروبيل-ن-بيرو ل مع 4,2-ديهيدروكسي استو فينون كما تم تحديد بنيته بنفس الطرق السابقة. يؤدي تفاعل نصف وحدة معقد قاعدة شيف بالنحاس مع 2-هيدروكسي-4-[3-(H1-بيرو ل-1-يل)بروبيلوكسي]استو فينون إلى تشكيل معقد قاعدة شيف بالنحاس لا تناظري. هذا الأخير أيضا تم تحديد بنيته.

الدراسة الكهروكيميائية لهذه المركبات قد تمت عن طريق الفولطمترية الدائرية.

## الكلمات المفتاحية:

نصف وحدة معقد، قواعد شيف، معقدات لا تناظرية، دراسة كهر وكيميائية.