

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITÉ SETIF 1 - FERHAT ABBAS

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

THÈSE

Présentée au Département de Génie des Procédés

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

Domaine : Sciences et Technologie

Filière: Génie des Procédés

Option: Génie Électrochimique

Par

Ikram BOUCEKINE

THÈME

**'Elaboration de Complexes Catalyseurs Précurseurs
des Réactions d'Oxydation de Substrats Organiques'**

Soutenue le 14 /12/ 2024 devant le jury:

ZOUAOUI Ahmed	Professeur	Univ. F. Abbas Sétif 1	Président
OUARI Kamel	Professeur	Univ. F. Abbas Sétif 1	Directeur de thèse
MERZOUGUI Moufida	MCB	Univ. M.B. Ibrahimi-BBA	Co-Directrice
BENDIA Sabrina	MCA	Univ. F ^{res} Mentouri Constantine1	Examinatrice
SOLTANI El Khamsa	MCA	Univ. F. Abbas Sétif 1	Examinatrice
HANNACHI Douniazed	Professeure	Univ. F. Abbas Sétif 1	Invitée

Dédicace

Je dédie ce modeste travail spécialement à l'esprit de
mon cher père BOUCEKINE YAZID

Allah Yerahmo

Je souhaite de tout mon cœur s'il était avec moi
aujourd'hui

À la femme qui m'aide dans tous mes pas de ma vie
pour compléter mes études, je te dis c'est pour toi
ma chère mère

À mes frères Abdelhak ,

Djamel et son épouse

À mes sœurs Khaoula ,Amel et ces époux

À mes neveux et mes nièces,

A tous mes collègues et amis (es)

Tables des matières

Introduction générale	1
Références bibliographiques	3
I. Halogénéation Biomimétique : Innovations Inspirées par Enzymes Dépendantes du Vanadium	4
I.1. Introduction	4
I.2. Systèmes naturels en catalyse d'oxydation	5
I.2.1. Classification des halopéroxydases	5
I.2.2. Halopéroxydases à vanadate	6
I.2.2.1. Isolation et découverte	6
I.2.2.2. Structure du site actif	6
I.2.2.3. Mécanisme réactionnel	7
I.3. Modèles fonctionnels des enzymes V–HPOs	8
I.3.1. Halogénéation biomimétique catalysée par des complexes de métaux de transition	8
I.3.1.1. Hypothèse de l'halogénéation biomimétique catalysée par les métaux de transition	8
I.3.1.2. Halogénéation biomimétique catalysée par les vanadates	10
a) Halogénéation biomimétique des gaz naturels	10
b) Halogénéation biomimétique du salicylaldéhyde	10
c) Halogénéation biomimétique du thymol	12
d) Halogénéation biomimétique du rouge de phénol	14
I.3.1.3. Complexes de cuivre	17
a) Halogénéation du rouge de phénol	17
b) Halogénéation des différents substrats organiques	19

I.4. Conclusion	20
I.5. Références bibliographiques I	22
II. Design et Exploration des Propriétés Fonctionnelles et Structurales des Complexes Métalliques	26
II.1. Introduction	26
II.2. Réactifs et produits	26
II.3. Synthèse des ligands base de Schiff et des complexes métalliques	27
II.3.1. Synthèse des ligands base de Schiff H_2L^1 et H_2L^2	27
II.3.2. Synthèse des complexes métalliques	28
II.3.3. Paramètres physico-chimiques	29
II.4. Identification de la structure des composés obtenus	30
II.4.1. Analyse vibrationnelle par spectroscopie infrarouge	30
II.4.2. Analyse par spectroscopie UV-Vis	33
II.4.3. Caractérisation structurale des ligands par RMN.....	35
II.4.4. Microanalyse	38
II.4.5. Analyse thermogravimétrique (ATG) pour le complexe VOL ¹	39
II.4.6. Détermination de la structure du complexe VOL ¹ par DR-X sur monocristal	40
II.4.6.1. Collecte des données par rayons X et résolution de la structure	40
II.4.6.2. Description de la structure du complexe VOL ¹	42
II.4.6.3. Unité asymétrique	42
II.4.6.4. Polyèdre de coordination de l'ion métallique	43
II.4.6.5. Interactions intermoléculaires	44
II.5. Calculs théoriques	45
II.5.1. Choix des techniques de calcul par DFT	45
II.5.2. Optimisation de la géométrie moléculaire	47
II.5.3. Indices de réactivité	48

II.5.4. Propriétés Optiques.....	49
II.6. Conclusion	54
Références bibliographiques II	55
III. Investigation électrochimique des complexes métalliques	58
III.1. Introduction	58
III.2. Description des conditions opératoires	58
III.2.1. Équipements expérimentaux	58
III.2.2. Conditions opératoires générales	59
III.2.3. Voltamétrie cyclique	59
III.3. Investigation électrochimique par voltampérométrie cyclique	60
III.3.1. Comportement électrochimique des ligands	60
III.3.2. Comportement des complexes	62
III.3.2.1. Complexes d'oxovanadium VOL ¹ et VOL ²	62
a) Effet de la vitesse de balayage sur le potentiel	65
b) Effet de la vitesse de balayage sur les intensités des courants	65
III.3.2.2. Complexes de fer FeCIL ¹ et FeCIL ²	66
a) Effet de la vitesse de balayage sur le potentiel	68
b) Effet de la vitesse de balayage sur les intensités de courant	69
III.3.2.3. Complexes de cuivre CuL ¹ et CuL ²	70
a) Effet de la vitesse de balayage sur le potentiel	71
b) Effet de la vitesse de balayage sur les intensités des courants	72
III.4. Conclusion	72
Références bibliographiques III	74
IV. Bromation oxydante du rouge de phénol catalysée par les complexes VOL et CuL	75
IV.1. Introduction	75

IV.2. Évaluation des performances catalytiques des complexes préparés	75
IV.2.1. Choix des conditions expérimentales	76
IV.2.2. Etude préliminaire	76
IV.3. Exploration des propriétés catalytiques des catalyseurs VOL et CuL	78
IV.4. Étude cinétique de la bromation oxydante du rouge de phénol	81
IV.4.1. Évaluation de la constante de vitesse pour la réaction étudiée	83
IV.4.2. Mécanisme catalytique proposé	85
IV.5. Évaluation de l'activité antibactérienne du Ligand H ₂ L ¹ et du complexe VOL ¹	86
IV.6. Conclusion	88
Références bibliographiques IV	89
Conclusion générale	90
Publication et communications scientifiques	
Résumé	

Liste des figures

Chapitre I

Figure I. 1. Structure du site actif des V-HPOs.	7
Figure I. 2. Mécanisme général de l'halogénéation catalysée par les V-HPOs inspiré	7
Figure I. 3. Cycle catalytique proposé pour l'halogénéation biomimétique catalysée par différent métaux de transition.	9
Figure I. 4. Bromation du TMB catalysée par NH_4VO_3	10
Figure I. 5. Structures des catalyseurs d'oxovanadium utilisés pour la bromation oxydante étudiés par Mauria et al.	11
Figure I. 6. Bromation oxydante du salicyaldéhyde étudiée par l'équipe de Maurya	11
Figure I. 7. Bromation oxydante catalysée du thymol.	13
Figure I. 8. Structures générales des complexes de vanadium utilisés dans la catalyse de bromation du thymol et préparés par Dutta	13
Figure I. 9. Représentation ORTEP des complexes d'oxovanadium, VOL^1	15
Figure I. 10. Processus réactif de la réaction de bromation oxydante du rouge de phénol catalysée par les complexes d'oxovanadium VOL^1 et VOL^2	16
Figure I. 11. Données spectrales de la bromation oxydante du rouge de phénol catalysée par les complexes d'oxovanadium VOL^1 et VOL^2 préparés par Balakrishnan [18].	16
Figure I. 12. Structures générales des complexes d'oxovanadium utilisés dans la catalyse de bromation du rouge de phénol [19].	17
Figure I. 13 Structures générales des complexes de cuivre-pyrazolyl préparés par Feng [10].	18
Figure I. 14. Oxydation du cyclooctène par H_2O_2 en présence des catalyseurs d'oxovanadium. A : Effet du rapport H_2O_2 / Cyclooctène, B : Effet du catalyseur.	19
Figure I. 15. Représentation ORTEP des structures des Catalyseurs d'oxovanadium VOL^1 et de dioxovanadium VOL^2 préparés par le groupe de Monfared [57].	19

Chapitre II

Figure II. 1. Procédure de synthèse des ligands base de Schiff H_2L^1 et H_2L^2	27
Figure II.2. Procédure de Synthèse des complexes métalliques	29

Figure II. 3. . Spectre infrarouge du ligand H ₂ L ¹ dans le KBr.....	30
Figure II. 4 Spectres IR du ligand H ₂ L ¹ et du complexe VOL ¹	32
Figure II.5. Spectres électroniques des ligands et des complexes métalliques dans le DMF.....	34
Figure II. 6. Structure proposée avec numérotation des protons du ligand H ₂ L ¹	35
Figure II. 7. Spectre RM N- ¹ H (500MHz) de H ₂ L ¹ dans le CDCl ₃	36
Figure 8. Structure proposée avec numérotation des protons du ligand H ₂ L ¹	37
Figure II. 9 Spectre RMN ¹³ C (500MHz) de H ₂ L ¹ dans le CDCl ₃	37
Figure II. 10. Superposition des spectres RMN ¹³ C et DEPT-135 du ligand H ₂ L ¹	38
Figure II. 11. Thermogrammes ATG et ATD du complexe VOL ¹	40
Figure II. 12. Représentation ORTEP-POV-Ray de la structure du complexe VOL ¹	43
Figure II. 13. Polyèdre de coordination du vanadyle.....	43
Figure II. 14. Représentation de l'interaction intermoléculaire par liaison d'hydrogène C—H...O et C—H...π présente dans le cristal du complexe VOL ²	45
Figure II. 15. Superposition atome par atome de la structure aux rayons X (bleu) sur la géométrie calculée (rouge) pour VO ^{IV}	48
Figure II.16. Géométrie optimisée des complexes étudiés	48
Figure II.17. Spectres d'absorption UV–Vis calculés des complexes étudiés.....	50
Figure II.18. Cartes de différence de densité électronique du complexe VO ^{IV} de l'état fondamental (S ₀) à l'état excité crucial S _n (n= 1,5,8,11,19 et 39)	52
Figure II. 19. Cartes de différence de densité électronique du complexe VO ^V de l'état fondamental (S ₀) à l'état excité crucial S _n (n= 1, 4, 9, 17 et 25)	52
Figure II.20. Cartes de différence de densité électronique du complexe VO ^{III} de l'état fondamental (S ₀) à l'état excité crucial S _n (n= 1, 4, 9, 17 et 25).....	53

Chapitre III

Figure III. 1. Allure générale d'une courbe de voltampérométrie cyclique et ces grandeurs caractéristiques.....	60
Figure III. 2. Voltamogramme cyclique du ligand H ₂ L ¹ (10 ⁻³ M) dans DMF/ LiClO ₄ (10 ⁻¹ M), sous azote à 100 mV/s.	61
Figure III. 3. Voltamogramme cyclique du ligand H ₂ L ² (10 ⁻³ M) dans DMF/ LiClO ₄ (10 ⁻¹ M), sous azote.	61

Figure III. 4. Voltamogramme cyclique du complexe VOL ¹ (10 ⁻³ M) dans DMF/ LiClO ₄ (10 ⁻¹ M), sous azote à 100 mV/s.....	62
Figure III. 5. Voltamogramme cyclique du complexe VOL ² (10 ⁻³ M) dans DMF/ LiClO ₄ (10 ⁻¹ M), sous azote à 100 mV/s.....	63
Figure III. 6. Voltamogrammes cycliques des complexes VOL ¹ et VOL ² (10 ⁻³) sous azote à différentes vitesses de balayage.	64
Figure III. 7. Evolution des potentiels E _{pc} de et E _{1/2} des complexes VOL ¹ et VOL ² en fonction de la vitesse de balayage.....	65
Figure III. 8. Evolution du courant I _{pc} des complexes VOL ¹ et VOL ² en fonction de la vitesse de balayage..	66
Figure III. 9. Voltamogrammes cycliques des complexes FeCIL ¹ et FeCIL ² (10 ⁻³ M) dans DMF/ LiClO ₄ (10 ⁻¹ M), sous azote à 100 mV/s.....	67
Figure III. 10. Voltamogrammes cycliques des complexes FeCIL ¹ et FeCIL ² (10 ⁻³) sous azote à différentes vitesses de balayage.....	67
Figure III. 11. Evolution des potentiels E _{pc} de et E _{1/2} des complexes VOL ¹ et VOL ² en fonction de la vitesse de balayage.....	69
Figure III. 12. . Evolution des courants cathodiques I _{pc} des complexes FeCIL ¹ et FeCIL ² en fonction des vitesses de balayage..	69
Figure III. 13. Voltamogrammes cycliques des complexes CuL ¹ et CuL ² (10 ⁻³) sous azote à différentes vitesses de balayage. [†]	70
Figure III. 14. Evolution des potentiels -E _{pc} ΔE et E _{1/2} des complexes CuL ¹ et CuL ² en fonction de la vitesse de balayage.....	72
Figure III. 15. Evolution des courants cathodiques I _{pc} pour les complexe CuL ¹ et CuL ² en fonction des vitesses de balayage.....	72

Chapitre IV

Figure IV. 1. Catalyse de bromation oxydante du rouge de phénol par des complexes de d'oxovanadium.....	76
Figure IV. 2. . Spectres électroniques du rouge de phénol et du bleu de bromophénol dans H ₂ O/DMF.	77
Figure IV. 3. Bromation oxydante du rouge de phénol (10 ⁻⁴ mol/L) catalysée par VOL ¹ et CuL ¹ , Conditions de réaction : tampon phosphate (pH 5,8), KBr (0,4 mol/L) et H ₂ O ₂ (30%, 1mol/L).....	79

Figure IV. 4. Bromation oxydante du rouge de phénol (10^{-4} mol/L) catalysée par VOL^2 et CuL^2 , Conditions de réaction : tampon phosphate (pH 5,8), KBr (0,4 mol/L) et H_2O_2 (30%, 1mol/L).....	80
Figure IV. 5. Effet de la concentration du catalyseur VOL^1 sur la conversion du rouge de phénol. Conditions de réaction : Rouge de phénol (10^{-4} mol/L), tampon phosphate (pH 5,8), KBr (0,4 mol/L) et H_2O_2 (30%, 1mol/L).....	81
Figure IV. 6. Dépendance de l'absorbance mesurée en fonction du temps pour différentes concentrations du catalyseur VOL^1	82
Figure IV. 7. Dépendance $-\log(dC/dt)$ en fonction de $(-\log(C))$ pour différentes concentrations du catalyseur VOL^1 dans les mêmes conditions précédentes.....	82
Figure IV. 8. Cycle catalytique proposé du mécanisme de bromation oxydative du rouge de phénol par les catalyseurs de cuivre.	86
Figure IV. 9. Zones d'inhibition (en mm) des composés rapportés et des antibiotiques contre les souches de bactéries Gram (+) et Gram (-)	87

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1. Bromation oxydante du salicylaldéhyde, dans l'eau, à température ambiante et en présence de HClO ₄ , étudiée par l'équipe de Maurya [65-71]	12
Tableau I.2. Résultats de bromation oxydante du thymol dans l'eau en présence HClO ₄ à température ambiante [55-58].....	14
Tableau I.3. Données cinétiques pour les complexes CuL ¹ , CuL ² et CuL ³ dans DMF-H ₂ O à 30 °C	18
Tableau I.4. Bromation oxydante de divers substrats organiques catalysée par le catalyseur de cuivre supporté sur le polystyrène.	20

Chapitre II

Tableau II. 1. Paramètres physico-chimiques des composés préparés	30
Tableau II. 2. Principales bandes de vibration en IR des ligands et des complexes métalliques	33
Tableau II. 3. Bandes d'absorption dans UV-Vis des ligands et des complexes métalliques.....	34
Tableau II.4. Déplacements chimiques (en ppm) des protons et des carbones 13 des ligands H ₂ L ¹ et H ₂ L ² dans CDCl ₃ (Bruker 500MHz)	38
Tableau II.5. Résultats de la microanalyse des complexes métalliques	39
Tableau II. 6. Critères d'appréciation de la qualité de la structure d'un composé suite d'un affinement atomique	41
Tableau II. 7. Paramètres structuraux et d'affinement du complexe VOL ¹	41
Tableau II .8. Longueurs de liaisons et angles dans le polyèdre de coordination	44
Tableau II.9. Longueurs de liaisons (Å) angles (°) des complexes VO ^V , VO ^{IV} et VO ^{III} obtenus avec des calculs DFT, les valeurs expérimentales sont entre parenthèses.....	47

Tableau II.10. Indices de réactivité et paramètres thermodynamiques calculés pour les complexes VO ^V , VO ^{IV} et VO ^{III} au niveau ωB97XD/6-311G**/SDD	49
--	-----------

Tableau II.11. Paramètres optiques calculés avec la méthode ωB97XD/6-311G**/SDD pour les complexes étudiés VO ^V , VO ^{IV} et VO ^{III} (valeurs expérimentales entre parenthèses).....	51
---	-----------

Chapitre III

Tableau III.1. Caractéristiques électrochimiques des complexes d'oxovanadium VOL ¹ et VOL ² à différentes vitesses de balayage sous azote	64
--	-----------

Tableau III.2 suivant rassemble les différentes caractéristiques électrochimiques des complexes de fer étudiés à différentes vitesses de balayage.....	68
---	-----------

Tableau III.3. Caractéristiques électrochimiques des complexes de cuivre CuL ¹ et CuL ² à différentes vitesses de balayage sous azote.....	71
---	-----------

Chapitre IV

Tableau IV.1. Données de l'activité antibactérienne du ligand H ₂ L ¹ et du complexe VOL ¹	84
--	-----------

Tableau IV.2. Données de l'activité antibactérienne du ligand H ₂ L ¹ et du complexe VOL ¹	88
--	-----------

Introduction générale

La chimie des complexes a fait l'objet de plusieurs recherches. Parmi elles, celle concernant la complexation des ions métalliques par des molécules organiques tels les ligands bases de Schiff [1,2]. Ces ligands, ayant des sites coordinats de nature variée, se définissent comme un ensemble comportant un ou plusieurs groupements *imines*. Ces bases de Schiff ont une structure chélatante et sont très sollicitées grâce à la facilité de leur synthèse et la diversité de leurs structures qui leur confère des propriétés particulières et adéquates dans les applications en médecine pour le traitement de certaines maladies [3,4], également en industrie dans la lutte contre la corrosion [5,6].

Parmi les bases de Schiff communément utilisées comme ligands, les salen représentent une classe considérable de ligands tétradentates de type **N₂O₂**. Bien que le terme salen a été introduit pour désigner les bases de Schiff obtenues par condensation du salicylaldéhyde et de la 1,2-éthylènediamine. Cette approche a donné lieu à de nombreuses nouvelles structures dont les symétriques connaissent un vif intérêt.

Récemment, de nombreux groupes de recherche à travers le monde ont focalisé leurs efforts à la conception, la synthèse et la caractérisation des complexes de métaux de transition avec des ligands non symétriques. La plupart de ces derniers sont des complexes bases de Schiff synthétisés par condensation des diamines avec deux différents composés carbonylés [7,8]. Ces complexes servent souvent de modèles pertinents comme espèces biologiquement importantes [9] ou comme catalyseurs pour diverses transformations organiques [10].

Les complexes issus de ces ligands ont aussi joué des rôles très importants dans la chimie de coordination en raison de leur utilisation en catalyse homogène souvent supportée [11,12], en photoluminescence [13] et en biologie comme agents antibactériens [14], antifongiques [15], anti tumoraux [16] et antioxydants [17].

D'autre part, les halopéroxydases à vanadate (**V-HPOs**) sont des enzymes principalement détectées chez les algues marines. Elles sont capables d'accélérer l'halogénéation oxydative des composés organiques en présence d'un oxydant.

Les enzymes naturelles sont des protéines présentant de sérieux inconvénients tels qu'une dénaturation facile sous l'effet des changements environnementaux. Afin de mieux

comprendre le mécanisme de catalyse enzymatique des métalloenzymes sur la réaction de bromation oxydative, de nouveaux catalyseurs d'oxydation performants capables de reproduire l'activité enzymatique ont été développés, ces catalyseurs possèdent une structure différente des sites actifs enzymatiques.

Le présent travail a pour objet la synthèse, la caractérisation spectroscopique, l'étude électrochimique et l'activité catalytiques des complexes d'oxovanadium et de cuivre, à partir d'un ligand base de Schiff non symétrique, cette thèse est organisée comme suit :

Le premier chapitre met en lumière la synergie entre la compréhension des mécanismes naturels et le développement de systèmes catalytiques pour la bromation oxydante des substrats organiques.

Le deuxième chapitre décrit la synthèse de deux ligands base de Schiff tétradentates non symétriques et de leurs complexes métalliques d'oxovanadium, de fer et de cuivre, suivie d'une caractérisation structurale par des techniques spectroscopiques usuelles. La géométrie d'un complexe d'oxovanadium, confirmée par des calculs théoriques, offre une compréhension claire des interactions métal-ligand.

Le troisième chapitre s'articule sur l'investigation du comportement électrochimique par voltamétrie cyclique des composés préparés.

Le quatrième chapitre concerne l'évaluation de l'efficacité catalytique des complexes préparés dans la bromation oxydante du rouge de phénol.

Références bibliographiques

[1] S. Dekar, M. Merzougui, J. Weiss, K. Ouari, *J. Mol. Struct.* 1261 (2022) 132888.

DOI: [10.1016/j.molstruc.2022.132888](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.132888)

[2] P. Middy, A. Saha, S. Chattopadhyay, *Inorg. Chim. Acta* 1016 (2022) 121246.

DOI: [10.1016/j.ica.2022.121246](https://doi.org/10.1016/j.ica.2022.121246)

[3] K. Kar, D. Ghosh, B. Kabi, A. Chandra, *Polyhedron* 222 (2022) 115890.

DOI: [10.1016/j.poly.2022.115890](https://doi.org/10.1016/j.poly.2022.115890)

[4] H. Abdeldjebar, C. Ait-Ramdane-Terbouche, A. Terbouche, H. Lakhdari, *Comput. Toxicol.* 23 (2022) 100231. DOI: [10.1016/j.comtox.2022.100231](https://doi.org/10.1016/j.comtox.2022.100231)

[5] H. M. Abd El-Lateefa, K.A. Solimanc, M.A. Al-Omaira, M. Shaker, S. Adam, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 120 (2021) 391–408. DOI: [10.1016/j.jtice.2021.04.003](https://doi.org/10.1016/j.jtice.2021.04.003)

[6] K. Zakaria, N.A. Negm, E.A. Khamis, E.A. Badr, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 61 (2016) 316–326. DOI: [10.1016/j.jtice.2016.01.019](https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.01.019)

[7] M. Khosravan, L. Abdolahi, S. Yousef Ebrahimipour, *Inorg. Chem. Commun.* 128 (2021) 108561. DOI: [10.1016/j.inoche.2021.108561](https://doi.org/10.1016/j.inoche.2021.108561)

[8] T. Erkenez, M. Tümer, *A.J. Chem.* 12 (2019) 2618. DOI: [10.1155/2019/4862618](https://doi.org/10.1155/2019/4862618)

[9] O. Ozdemir, *J. Mol. Struct.* 1179 (2019) 376. DOI: [10.1016/j.molstruc.2018.09.048](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.09.048)

[10] V. Rangaswamy, R.S., V.I., *Mater. Today: Proc.* 51 (2022) 1810. DOI: [10.1016/j.matpr.2021.12.253](https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.12.253)

[11] I.S. Oliveira, C.M. Manzano, D.H. Nakahata, M.B. Santiago, N.B.S. Silva, C.H.G. Martins, F.P. Respíndula, D.H. Pereira, P.P. Corbi, *Polyhedron* 225 (2022) 116073.

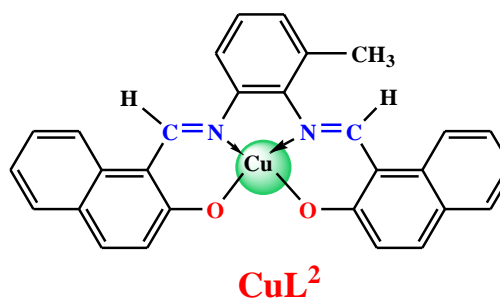
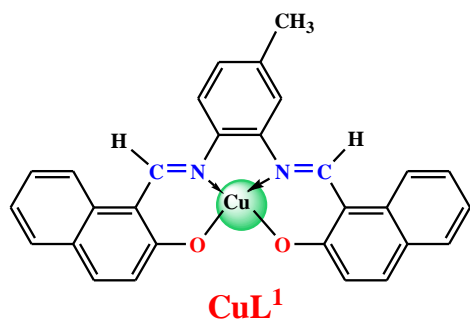
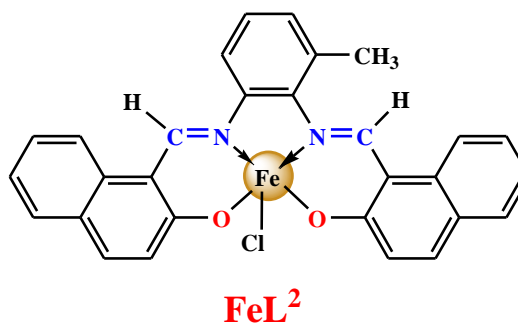
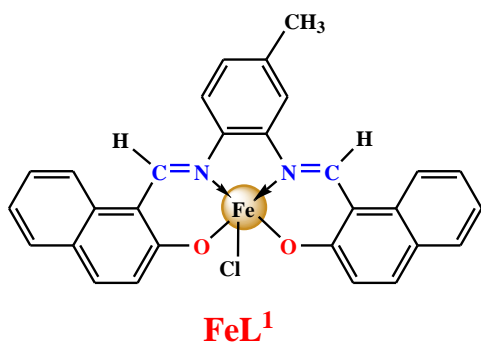
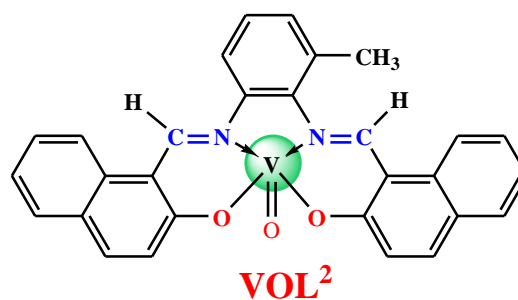
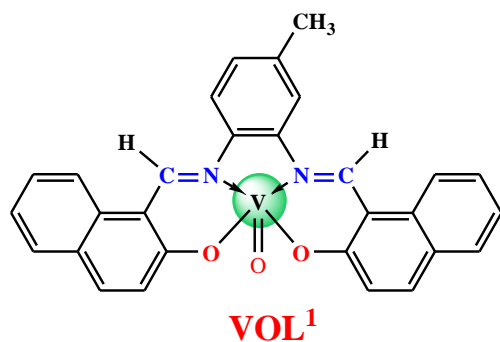
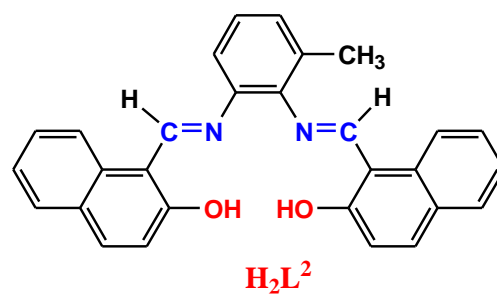
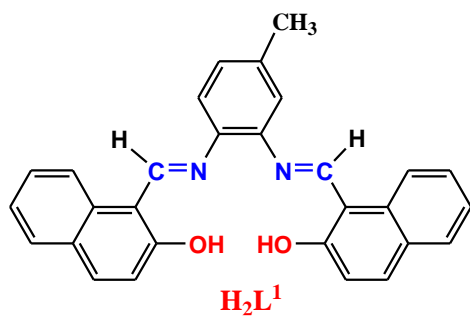
DOI: [10.1016/j.poly.2022.116073](https://doi.org/10.1016/j.poly.2022.116073)

[12] M. Chen, X. Chen, G. Huang, Y. Jiang, Y. Gou, J. Deng, *J. Mol. Struct.* 1268 (2022) 133730. DOI: [10.1016/j.molstruc.2022.133730](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.133730)

[13] N. Turana, K. Buldurun, E. Bursal, G. Mahmoudi, *J. Organomet. Chem.* 970–971 (2022) 122370. DOI: [10.1016/j.jorganchem.2022.122370](https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2022.122370)

- [14] H. Kargar, M. Fallah-Mehrjardi, R. Behjatmanesh-Ardakani, M. Bahadori, M. Moghadam, M. Ashfaq, K.S. Munawar, M.N. Tahir, *Inorg. Chem. Commun.* 142 (2022) 109697. DOI: [10.1016/j.inoche.2022.109697](https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109697)
- [15] S.N. Shukla, P. Gaur, M. Raidas, B. Chaurasia, *J. Mol. Struct.* 1202 (2020) 127362. DOI: [10.1016/j.molstruc.2019.127362](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.127362)
- [16] S. Meghdadi, M. Amirnasr, M. Majedi, M. Bagheri, A. Amiri, S. Abbasi, K. Mereiter, *Inorg. Chim. Acta* 437 (2015) 64. DOI: [10.1016/j.ica.2015.08.005](https://doi.org/10.1016/j.ica.2015.08.005)
- [17] M. Payam, H. Kargar, M. Fallah-Mehrjardi, *Inorg. Chem. Commun.* 145 (2022) 109951. DOI: [10.1016/j.inoche.2022.109951](https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109951)

Structures des composés étudiés



I. Halogénéation Biomimétique : Innovations Inspirées par Enzymes Dépendantes du Vanadium

I.1. Introduction

Les organohalogénés sont des composés organiques essentiels en chimie organique et constituent l'un des motifs étant largement présents dans diverses molécules bioactives, matériaux organiques et agrochimiques. L'introduction d'un atome d'halogènes dans les composés organiques repose principalement sur des méthodes traditionnelles d'halogénéation électrophile en utilisant le **Br₂**, **I₂** et **Cl₂**, particulièrement dans la production industrielle. Ce procédé génère inévitablement des sous-produits indésirables et nuisibles pour l'environnement (comme le **HBr** provenant de **Br₂**) [1].

En revanche, dans la nature, les halopéroxydases produisent des composés halogénés organiques dans des conditions douces tout en assurant une économie atomique remarquable [2-3]. Le site actif des enzymes halopéroxydases comprend un motif vanadate adoptant une géométrie bipyramidale trigonale ou pyramidale à base carrée, lequel est lié de manière covalente à un résidu d'histidine [4-9]. L'halogénéation enzymatique demeure une approche potentiellement efficace et respectueuse de l'environnement, mais elle n'a pas encore été commercialisée à grande échelle en raison de la faible stabilité opérationnelle des enzymes halopéroxydases qui présentent des inconvénients tels que le coût élevé, une portée de substrat limitée et des conditions de fonctionnement spécifiques [10]. Par conséquent, la conception de complexes d'oxovanadium(V) et (IV) avec une sphère de coordination mixte d'atomes donneurs d'oxygène et d'azote peut être envisagée comme des modèles structurels des halopéroxydases dépendantes du vanadate [10].

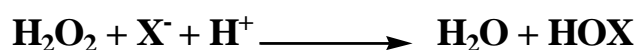
L'halogénéation biomimétique inspirée par la nature offre théoriquement une solution potentielle à ces limitations, constituant ainsi une approche alternative plus écologique [1]. Afin de mieux comprendre le mécanisme d'interaction du centre métallique avec les molécules biogéniques, des efforts considérables ont été déployés pour développer de nouveaux complexes artificiels stables de vanadium et de métaux de transition, dérivés de ligands appropriés [11-16]. L'utilisation de complexes de type base de Schiff dans ce type de réaction [17-19] peut permettre un contrôle précis des étapes de réaction, ouvrant ainsi la voie à des applications innovantes dans la synthèse de composés organiques et la fabrication de produits chimiques.

Le présent chapitre sera consacré à la synthèse bibliographique nécessaire à la bonne compréhension des travaux présentés dans ce manuscrit, et décrit brièvement les systèmes naturels en catalyse de bromation oxydante des substrats organiques ainsi leurs modèles fonctionnels bioinspirés.

I.2. Systèmes naturels en catalyse d'halogénéation des substrats organiques

Dans la nature, de nombreux composés organiques intègrent des atomes d'halogène, ce qui constitue souvent une étape cruciale pour les propriétés biologiques des antibiotiques, médicaments ou molécules de signalisation halogénés [20]. Les produits naturels halogénés sont principalement chlorés ou bromés, tandis que les composés iodés et fluorés sont relativement rares. Tous les types de structures chimiques sont représentés, des composés phénoliques simples et aliphatiques aux alcaloïdes complexes, polykétides et oligopeptides [21-22]. Une grande majorité des composés halogénés d'origine biologique ont été isolés dans des organismes marins, en particulier les macro-algues marines, qui semblent jouer un rôle clé dans le transfert d'iode et de brome dans l'environnement marin côtier [23-25].

Parmi les enzymes halogénantes, les halopéroxydases utilisent le peroxyde d'hydrogène pour l'halogénéation électrophile, par l'oxydation des halogénures selon la réaction suivante [26-32]:



Avec : X^- représente un ion halogénure et peut être Cl^- , Br^- ou I^- .

1.2.1. Classification des halopéroxydases

Les halopéroxydases ont été classées plusieurs groupes, selon la nature de leur cofacteur vanadium ou hème (porphyrine contenant du fer) [26, 33-36]:

- Les **HPOs** sans co-facteur métallique, principalement retrouvées chez les bactéries, comme la **CIPO** de *Pseudomonas pyrrocinia* [37].
- Les **HPOs à hème**, principalement présentes chez les organismes terrestres, réalisent des oxydations par transfert monoélectronique. Parmi elles, on peut citer la **CIPO** de *Caldariomyces fumago* [38], ainsi que la myéloperoxydase (**CIPO**) et la lactopéroxydase (**BrPO**) des mammifères [39].
- Les **HPOs à vanadate (V-HPOs)** ont été principalement identifiées chez les algues marines et certains champignons terrestres. Elles catalysent l'oxydation des halogénures via un transfert diélectronique [36].

Dans la suite de ce chapitre, nous porterons notre attention sur les **V-HPOs**, la seule famille d'enzymes identifiée chez les laminaires.

I.2.2. Halopéroxydases à vanadate

Les halopéroxydases (**V-HPOs**) sont des enzymes spécialisées dans l'oxydation des halogénures en utilisant le peroxyde d'hydrogène comme co-substrat [2-3]. Leur étude est d'un grand intérêt en raison de leur capacité à faciliter l'halogénéation, souvent de manière régio- et/ou stéréo-sélective, et à oxyder divers substrats organiques utiles dans l'industrie pharmaceutique [40-42]. Les **V-HPOs** se classifient en fonction de l'halogénure le plus électronégatif qu'elles peuvent oxyder : les chloropéroxydases (**ClPOs**) oxydent les ions **Cl⁻**, **Br⁻** et **I⁻** ; les bromopéroxydases (**BrPOs**) oxydent les ions **I⁻** et **Br⁻** ; tandis que les iodopéroxydases (**IPOs**) oxyderont spécifiquement les ions **I⁻** [43].

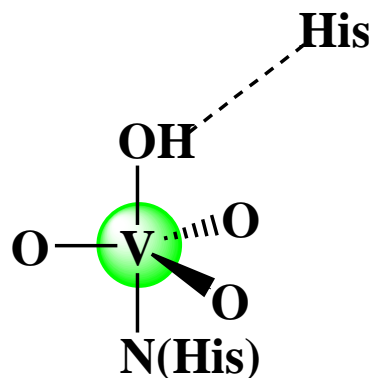
I.2.2.1. Isolation et découverte

Les halogénases ont été découvertes dès les années **1950**. Hager a décrit la chloration décarboxylative de l'acide β -cétoadipique, catalysée par la chloroperoxydase de *Caldariomyces fumago* (**Cf-ClPOs**) en présence de **H₂O₂** et de chlorure [44]. La première peroxydase dépendante du vanadium, spécifiquement **V-BrPO**, a été isolée en **1984** chez *Ascophyllum nodosum* (**An-VHPO**) par Vilter [45-46] et Wever [47], chacun de leur côté. De nombreuses activités **V-HPOs** ont été découvertes ultérieurement chez diverses algues vertes, rouges et brunes, tandis que quelques activités strictes de **V-IPOs** ont été détectées principalement chez des laminaires [48-49]. En revanche, aucune activité **V-ClPO** n'a été isolée chez les eucaryotes marins, bien que des **ClPOs** aient été identifiées chez des champignons hyphomycètes [50], ainsi qu'une **BrPO** chez le lichen *Xanthoria parietina* [51].

I.2.2.2. Structure du site actif

Indépendamment de leur origine d'algues brunes, d'algues rouges ou de champignons, les **V-HPOs** présentent un haut degré d'homologie d'acides aminés dans leur centre actif et ont des caractéristiques structurelles identiques. Le site actif des **V-HPOs** est constitué d'un atome de vanadium dans une géométrie trigonal-bipyramidal **NO₄** qui est liée de manière covalente à trois atomes d'oxygène dans le plan équatorial, et de l'histidine et un groupement hydroxyde en position axiale [4], *Figure 1.1*.

Figure I.1. Structure du site actif des V-HPOs.



1.2.2.3. Mécanisme réactionnel

Les V-HPOs produisent un acide hypohalueux (HOX, donneur de X^+). Ces enzymes catalysent l'oxydation à deux électrons des halogénures en présence de peroxyde d'hydrogène. Initialement, le cofacteur vanadate, dans son état d'oxydation (V), réagit avec le peroxyde d'hydrogène pour former un intermédiaire stable appelé peroxyvanadate comme il est montré dans la Figure I.2. Cet intermédiaire stable peut ensuite interagir avec diverses espèces halogénées (principalement X^-) pour produire l'acide hypohalueux. Cet acide, extrêmement réactif, peut ensuite réagir avec un substrat approprié (indiqué par R sur la Figure I.2.). Les études sur les V-HPOs suggèrent généralement que cette réaction se produit après la diffusion de l'acide hypohalueux dans une réaction non dépendante de l'enzyme [43]. En l'absence de substrat, l'acide hypohalueux réagit avec un second équivalent de peroxyde d'hydrogène pour former l'halogénure correspondant et du dioxygène.

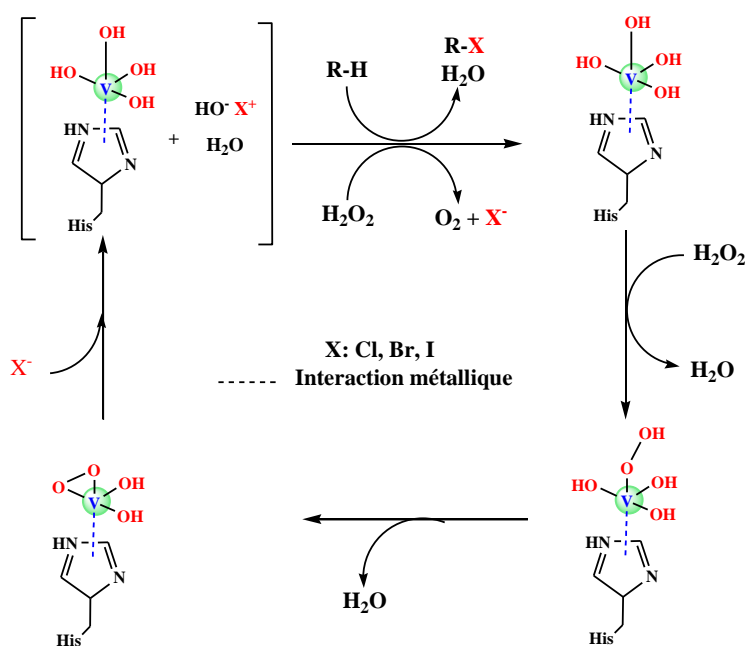


Figure I.2. Mécanisme général de l'halogénéation catalysée par les V-HPOs inspiré de [43].

I.3. Modèles fonctionnels des enzymes V–HPOs.

Les modèles biomimétiques des halopéroxydases sont des systèmes conçus pour imiter les mécanismes catalytiques des halopéroxydases naturelles. En s'inspirant des enzymes biologiques, ces modèles visent à reproduire les processus d'halogénéation en utilisant des structures et des principes similaires à ceux des enzymes naturelles [14-19]. Leur objectif est de mieux comprendre les mécanismes enzymatiques, de développer des applications industrielles et de créer des catalyseurs efficaces pour des réactions spécifiques.

Ces modèles biomimétiques peuvent inclure des complexes métalliques ou des molécules organiques qui imitent le site actif des halopéroxydases, en particulier le rôle du vanadium [16-19]. Ils permettent d'étudier les mécanismes de réaction, les interactions avec les substrats ainsi les conditions optimales pour les réactions d'halogénéation, offrant ainsi des perspectives pour la conception de nouveaux catalyseurs et la synthèse de composés halogénés.

I.3.1. Halogénéation biomimétique catalysée par des complexes de métaux de transition

Afin de mieux comprendre le mécanisme de fonctionnement catalytique de **V-BrPO**, de déterminer le rôle du vanadium et d'explorer la relation entre la structure et l'activité catalytique, il est nécessaire de synthétiser des complexes de vanadium bio-inspirés contenant de sites donneurs d'oxygène et d'azote comme modèles fonctionnels pour le **V-BrPO**. En effet, les composés organiques bromés sont essentiels en chimie organique, car ils constituent des intermédiaires précieux pour de nombreuses transformations [1]. De plus, ils présentent souvent des propriétés biologiques et pharmaceutiques importantes [52]. Ainsi, la bromation oxydante catalysée par des métaux et réalisée dans des conditions douces, est une méthode prometteuse pour remplacer les agents de bromation toxiques et corrosifs, tels que **Br₂**, améliorant ainsi la durabilité des réactions. Une variété de ligands plus stables, actifs et sélectifs qui donnent des systèmes modèles fonctionnels actifs pour le **V-BrPO**, y compris les ligands de base de Schiff, ont été bien développés dans la chimie de coordination du vanadium [14-19].

I.3.1.1. Hypothèse de l'halogénéation biomimétique catalysée par les métaux de transition

Étant donné que le vanadate se transforme facilement en intermédiaire **V- η^2 -peroxo** en présence de **H₂O₂**, l'halogénéation biomimétique devrait fonctionner en utilisant des catalyseurs à base de vanadate. Cette approche a été réalisée et bien démontrée dans des études mécanistiques antérieures sur les **V-HPOs** [53]. D'un point de vue théorique, il est également possible de supposer que tout autre métal de transition, capable de former un intermédiaire **M- η^2 -peroxo** (**M** = catalyseur métallique) avec le **H₂O₂** [54] et de libérer l'hypohalite, pourrait

accomplir la fonction des **V-HPOs**. Selon cette hypothèse, le mécanisme de l'halogénération biomimétique catalysée par les métaux de transition, inspiré des **V-HPOs**, peut être décrit comme suit :

L'espèce métal-oxo **M-oxo (TM-1)** forme d'abord **M- η^2 -péroxo (TM-2)** en présence de **H₂O₂** ; ensuite, l'halogénure attaque le groupe peroxyde dans **M- η^2 -péroxo** pour produire l'espèce halogénée électrophile (**TM-5**), qui est ensuite capturée par le substrat **R-H** pour donner un halogénure organique **R-X**. L'additif acide **HA** facilite l'halogénération par liaison hydrogène (**TM-4**) et neutralise les hydroxydes formés durant la réaction. Le remplacement direct de l'halogénure dans le complexe **TM-3** pourrait également générer l'hypohalite **HO-X**, *Figure I.3.*

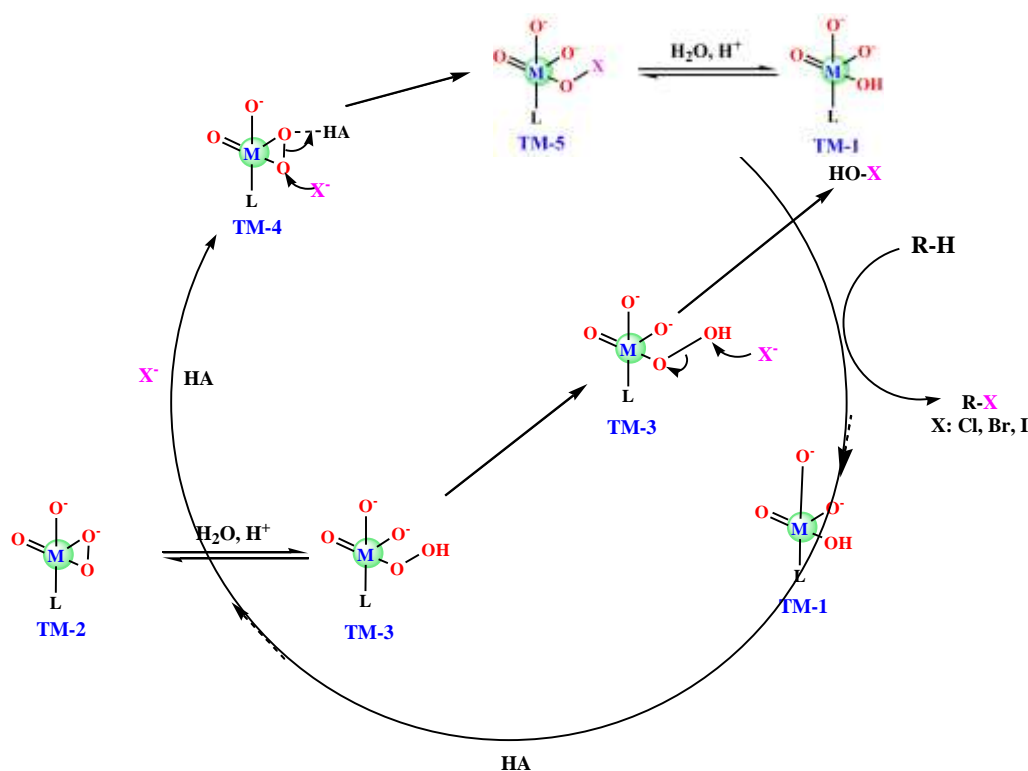


Figure I.3. Cycle catalytique proposé pour l'halogénération biomimétique catalysée par différents métaux de transition.

Parmi les nombreux métaux de transition potentiels, les métaux **d¹⁰**, tels que le vanadate **V⁵⁺**, le molybdate **Mo⁶⁺**, le tungstate **W⁶⁺** et le rhenate **Re⁷⁺**, qui peuvent facilement se convertir en intermédiaires **M- η^2 -peroxo** en présence de **H₂O₂**, ont suscité une attention particulière [14, 55-58]. En raison de leur position dans différents groupes et périodes du tableau périodique, leur coordination, typiquement bipyramide trigonale pour **V⁵⁺**, bipyramide tétraédrique pour **Mo⁶⁺**, **W⁶⁺** et **Re⁷⁺**, leur rayon et leur basicité de Lewis dans les intermédiaires **M- η^2 -peroxo**

présentent des différences notables, ce qui contribue de manière significative à la diversité de leurs activités.

I.3.1.2. Halogénération biomimétique catalysée par les vanadates

En 1992, Butler a utilisé le métavanadate d'ammonium NH_4VO_3 comme imitation fonctionnelle du **V-BrPO**, ce qui a permis de catalyser avec succès la bromation oxydante de 1,3,5-triméthoxybenzène **TMB** avec **KBr** et H_2O_2 dans des conditions acides, *Figure I.4* [59]. Cependant, la chloration s'est avérée lente dans les mêmes conditions, et aucun autre substrat n'a été testé.

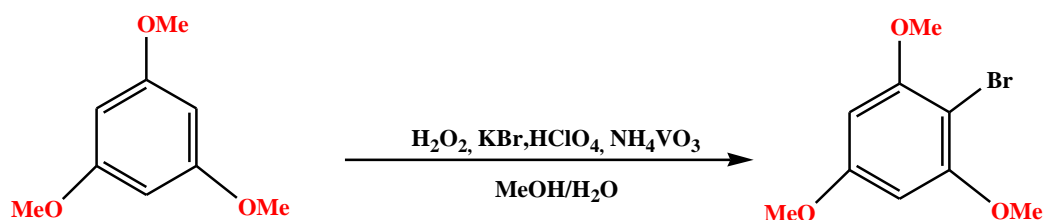


Figure I.4. Bromation du TMB catalysée par NH_4VO_3 [59].

a) Halogénération biomimétique des gaz naturels

Certains groupes de recherche se concentrent récemment sur la bromation oxydante du méthane et d'autres alcanes. Bien que la fonctionnalisation de ces gaz naturels permette la synthèse de produits à forte valeur ajoutée, ces réactions se déroulent à des températures extrêmement élevées (jusqu'à **600 °C**), nécessitent des concentrations élevées de **HBr** et font appel à des catalyseurs métalliques coûteux et lourds homogènes et souvent hétérogènes tels que **RuO₂**, **FePO₄**, **EuOBr**, **(VO)₂P₂O₇**, **CeO₂** supporté sur **SiO₂**, **SiC**, **Al₂O₃**, **ZrO₂** ou **MgO** et bien d'autres) [60-64].

b) Halogénération biomimétique du salicyaldéhyde

Depuis les années **2000**, plusieurs complexes de vanadium ont été synthétisés et utilisés comme catalyseurs pour imiter le site actif de l'enzyme **V-BrPO**. Des études préliminaires visant à tester l'activité de ces catalyseurs ont été réalisées en utilisant le salicyaldéhyde comme substrat modèle. À titre d'exemple, Maurya et ses collaborateurs ont rapporté la synthèse d'une série de complexes d'oxovanadium issus de différents ligands [65-71], *Figure I.5*.

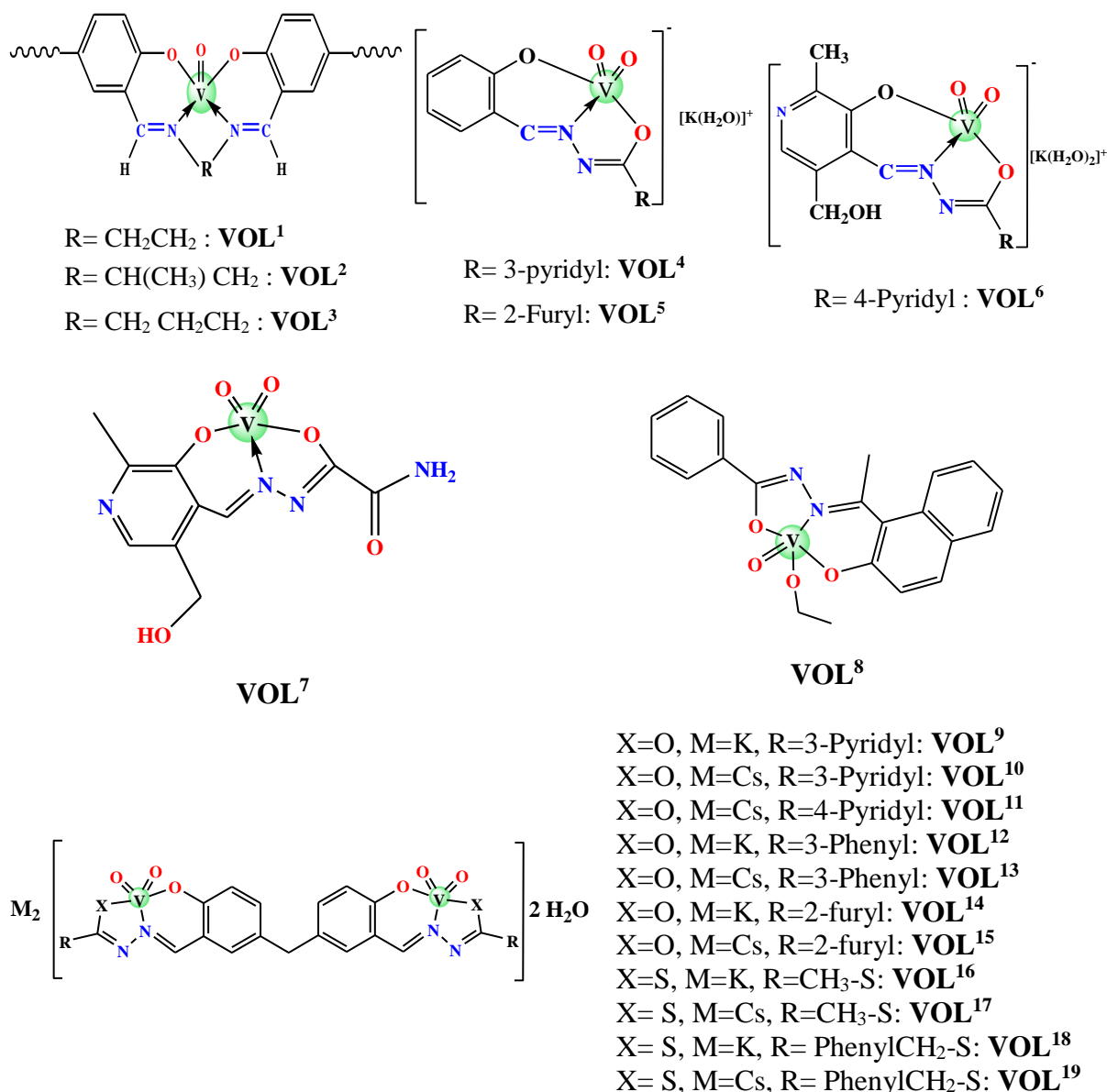


Figure I.5. Structures des catalyseurs d'oxovanadium utilisés pour la bromation oxydante étudiés par Mauria et al. [65-71].

Ces complexes ont montré de bons résultats dans la bromation oxydante du salicylaldéhyde en produisant le **5-bromosalicylaldéhyde (5-bromoS)**, et le **3,5-dibromosalicylaldéhyde (3,5-dibromoS)** en fonction des conditions de réaction, **Figure I.6**.

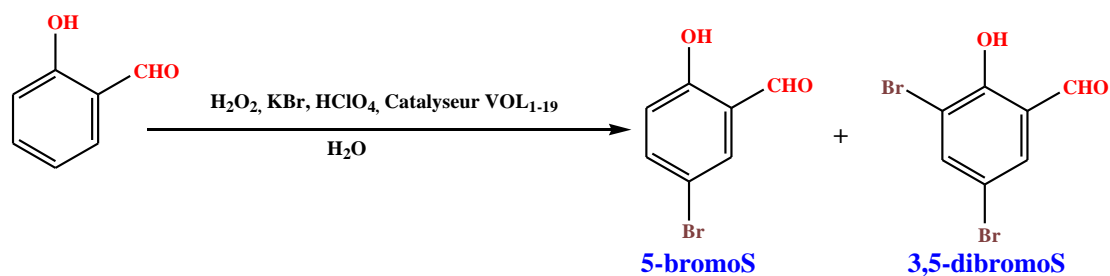


Figure I.6. Bromation oxydante du salicylaldéhyde étudiée par l'équipe de Maurya [65-71].

Le *Tableau I.1*. ci-après regroupe quelques résultats de ces études, les auteurs ont montré que bien que des valeurs de **pH** très acides soient nécessaires, les réactions se déroulent dans des conditions douces avec des réactifs non toxiques. En effet, l'eau a été utilisée comme solvant, **H₂O₂** comme oxydant principal et le **KBr** comme source de bromure, à température ambiante.

Tableau I.1. Bromation oxydante du salicyaldéhyde, dans l'eau, à température ambiante et en présence de HClO₄, étudiée par l'équipe de Maurya [65-71].

Catalyseur	H ₂ O ₂	KBr	Temps h	Conv. %	sélect. %			TOF	Réf.
					5-bromoS	3, 5-dibromoS	Autres		
VOL ¹	5	2	2	89	31	55	14	32	[65]
VOL ²	5	2	2	86	25	67	8	32	[65]
VOL ³	5	2	2	92	28	65	7	34	[65]
VOL ⁴ / VOL ⁵	7.5	2.	4	51	85.8	9	5.2	5	[66]
VOL ⁶	7.5	2	4	40	86.6	8.8	4.3	/	[67]
VOL ⁸	2	3	3	99	74	5	21	1375	[71]
VOL ⁹	2	2.5	7	87.2	78.1	19.8	2.1	120	[68]
VOL ⁹	4	2.5	7	93.1	50.4	41.3	8.3	128	[68]
VOL ¹⁰	2	2.5	7	86.8	76.3	19.1	4.6	119	[68]
VOL ¹⁰	4	2.5	7	91.8	57.3	39.2	3.5	126	[68]
VOL ¹¹	2	2.5	7	89.4	71.5	26.3	2.1	122	[68]
VOL ¹¹	6	2.5	7	94.5	12.9	64.9	22.2	129	[68]
VOL ¹²	2	2.5	7	86.1	77.6	20.6	1.8	90	[69]
VOL ¹²	4	2.5	7	91.7	52.6	42.3	5.1	96	[69]
VOL ¹³	2	2.5	7	82.4	78.3	20.4	1.3	108	[69]
VOL ¹³	6	2.5	7	95.7	11.6	64.5	23.9	126	[69]
VOL ¹⁴	2	2.5	7	84.6	72.4	25.3	2.3	86	[69]
VOL ¹⁴	4	2.5	7	89.7	51.6	42.3	6.1	91	[69]

c) Halogénération biomimétique du thymol

Récemment, l'intérêt de certains groupes de recherche s'est porté sur la bromation du thymol, un composé terpénoïde naturel, *Figure I.7*. En effet, des études biologiques ont montré

que les dérivés bromés du thymol présentent une activité antibactérienne et antifongique très élevée, même supérieure à celle du thymol [72-73].

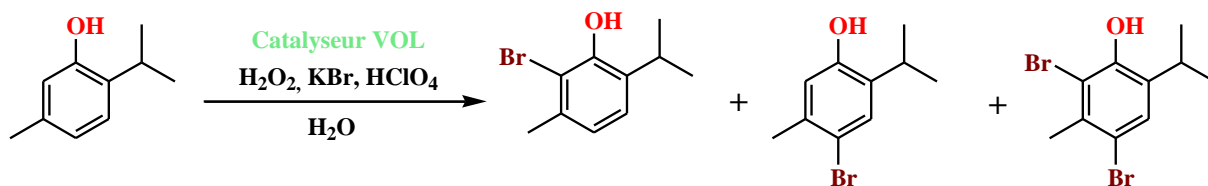


Figure I.7. Bromation oxydante catalysée du thymol.

Dans ce contexte, Maurya et al. ont rapporté la synthèse d'une série de complexes de vanadium et leur application dans la bromation oxydante du thymol, les structures de ces complexes catalyseurs sont montrées dans la Figure I.8 [55, 58].

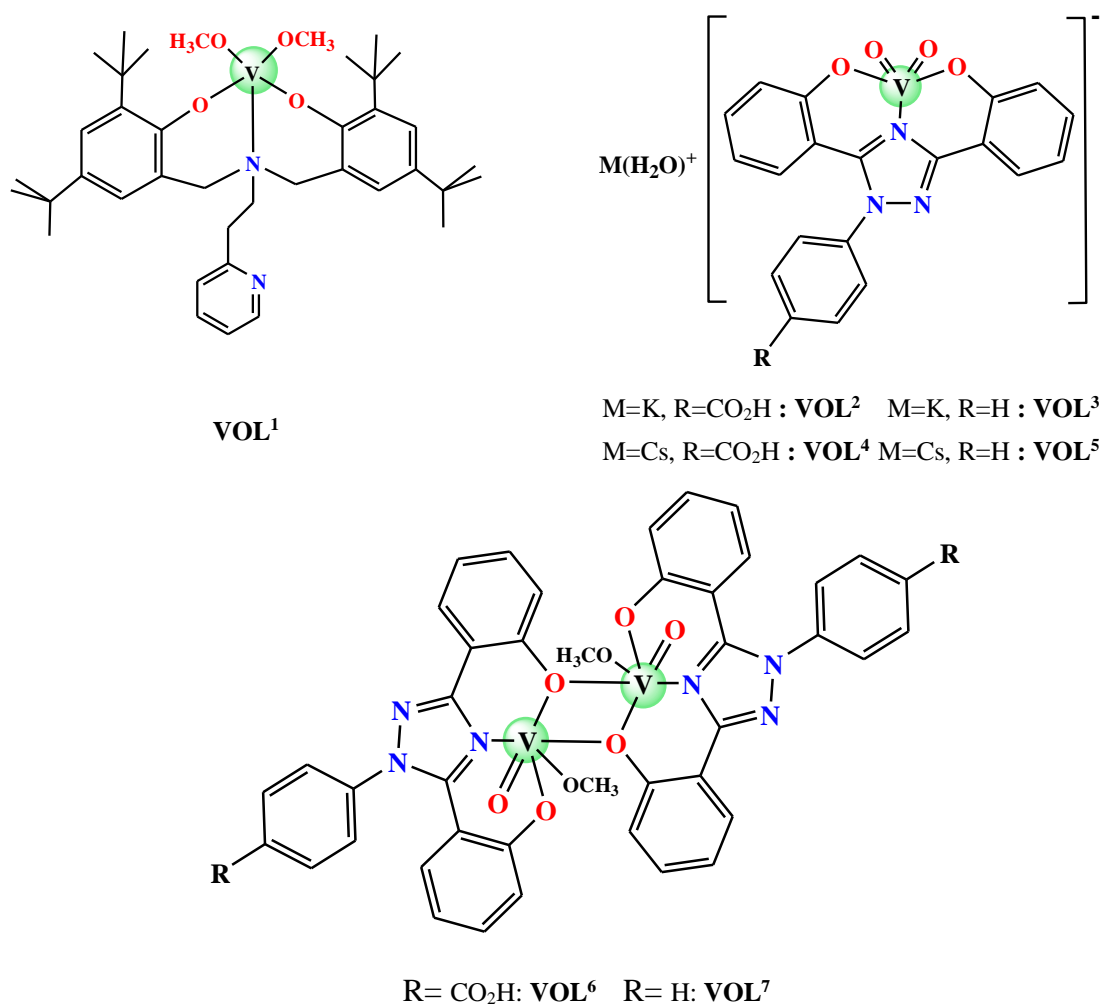


Figure I.8. Structures générales des complexes de vanadium utilisés dans la catalyse de bromation du thymol [55-58]

Certains résultats de ces études, regroupés dans le Tableau I.2, montrent que les complexes de vanadium étudiés se sont révélés être des catalyseurs très efficaces pour la

bromation de ce substrat, thymol, dans des conditions douces. En particulier, toutes les réactions ont été réalisées dans l'eau (à des valeurs de **pH** très basses), en présence de **H₂O₂**, de **KBr** et d'une quantité catalytique des complexes synthétisés. Les réactions se sont déroulées avec des conversions très élevées du substrat (**94–99%**) en **2** ou **3** heures, et elles ont généralement montré une sélectivité vers la formation du produit dibromé en utilisant **2** équivalents de **KBr**. En effet, il est rapporté que les réactions effectuées avec seulement **1** équivalent de bromure ont conduit à des conversions très faibles du substrat, bien qu'une bonne sélectivité pour le **4-bromothymol** ait été observée [57]. Les réactions réalisées avec le catalyseur **VOL¹** (**VOL^{1*}**) ont montré de très haut turnovers, **TOF : 2393 h⁻¹ et 3568 h⁻¹**, respectivement) [55].

Tableau I.2. Résultats de bromation oxydante du thymol dans l'eau en présence **HClO₄** à température ambiante [55-58].

Catalyseur	% de conversion	% de sélectivité			Ref.
		Ortho	Para	Dibromo	
VOL¹	67	7	93	-	[55]
VOL^{1*}	99	5	37	57	[55]
VOL²	97	11	19	68	[57]
VOL³	96	14	21	60	[57]
VOL⁴	99	8	14	75	[57]
VOL⁵	98	9	16	72	[57]
VOL⁶	95	16	18	65	[57]
VOL⁷	94	13	16	72	[57]

Conditions : Solvant **H₂O**, Oxydant (**2éq.de H₂O₂**), source de bromure (**2éq. KBr**), temps de réaction (**2h**). Avec **VOL^{1*}** Oxydant (**1éq.de H₂O₂**).

d) Halogénéation biomimétique du rouge de phénol

Le rouge de phénol est un substrat organique fréquemment utilisé dans les études cinétiques en raison de ses propriétés de changement de couleur lors de certaines réactions chimiques. Les études cinétiques visent à déterminer la vitesse des réactions chimiques et à comprendre les mécanismes réactionnels en mesurant l'évolution des concentrations des réactifs et des produits au cours temps. L'une des réactions classiques utilisées dans les études cinétiques

avec le rouge de phénol est la **bromation** du rouge de phénol. Dans ce type de réaction, le brome Br_2 réagit avec le rouge de phénol, et la réaction peut être suivie par le changement de couleur, car le rouge de phénol bromé a un spectre d'absorption différent. En mesurant le changement d'absorbance au cours du temps, on peut déterminer la vitesse de la réaction, qui dépend des concentrations des réactifs, de la température et des conditions expérimentales. Cette méthode est très utile pour déterminer l'ordre de la réaction ainsi la constante de vitesse de réaction [10, 15-16].

En 2017, le groupe de Balakrishnan [18] ont développé deux nouveaux complexes d'oxovanadium, VOL^1 et VOL^2 , préparés à partir des ligands base de Schiff de type salen, afin de les utiliser comme catalyseurs dans la réaction de bromation oxydante du rouge de phénol en présence du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 . Les complexes sont obtenus sous forme de monocristaux, la structure générale de ces complexes d'oxovanadium est représentée dans la *Figure I.9* suivante :

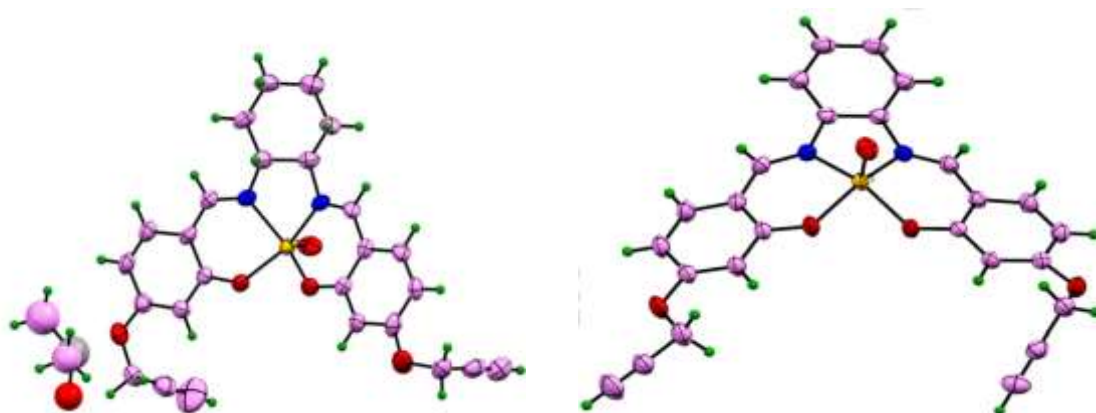


Figure I. 9. Représentation ORTEP des complexes d'oxovanadium, VOL^1 et VOL^2 [18].

La réaction de bromation oxydante du rouge de phénol en bleu de bromophénol, *Figure I.10*, a été réalisée en utilisant ces complexes d'oxovanadium comme catalyseurs. La réaction a été menée à température de 30°C en présence de H_2O_2 et du KBr . Le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 a été ajouté à une solution d'acétonitrile CH_3CN de catalyseur suivie par l'addition du bromure de potassium KBr .

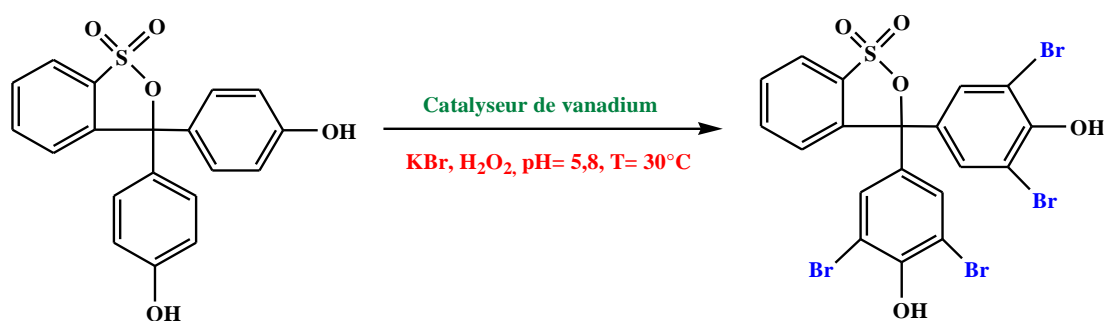


Figure I.10. Processus réactif de la réaction de bromation oxydante du rouge de phénol catalysée par les complexes d'oxovanadium VOL^1 et VOL^2 .

L'activité catalytique du complexe a été suivie par spectroscopie d'absorption UV-Vis, **Figure I.11**, en mesurant l'augmentation de l'absorbance à **592 nm** due à la formation du bleu de bromophénol issue de la bromation oxydante du rouge de phénol observé à **443 nm**.

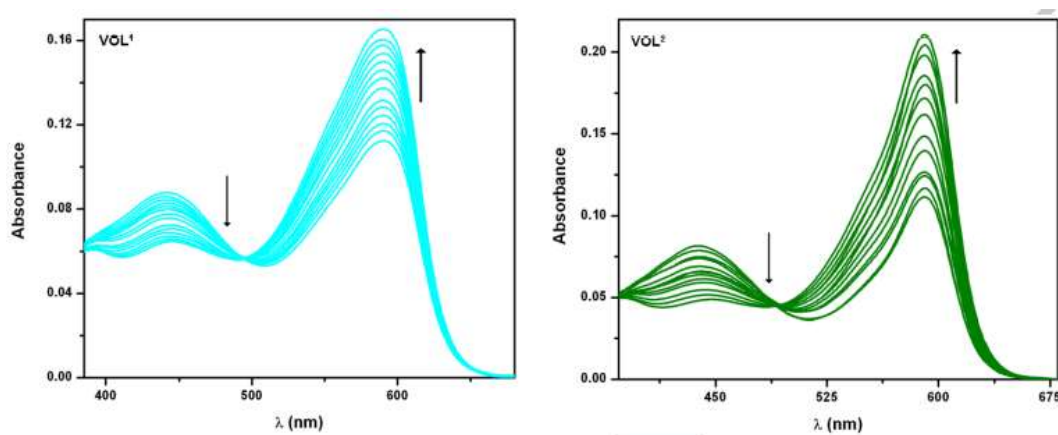


Figure I. 11. Données spectrales de la bromation oxydante du rouge de phénol catalysée par les complexes d'oxovanadium VOL^1 et VOL^2 préparés par Balakrishnan [18].

Ce procédé de bromation oxydante indique que ce type de complexes peut être considéré comme modèle fonctionnel actif de **V-HPOs**.

Dans le cadre du développement de nouveaux catalyseurs de bromation à base d'oxovanadium, notre équipe a décrit dans un travail très récent de deux nouveaux systèmes biomimétiques en utilisant des complexes préparés à partir des ligands base de Schiff tétradentates non symétriques de structures générales illustrés par la **Figure 1.12** [19]. Ces systèmes catalytiques sont ensuite testé dans la bromation oxydante du rouge de phénol et se sont avérés actif à convertir le rouge de phénol en son produit bromé en seulement **30** minutes, en présence du **KBr** et du peroxyde d'hydrogène.

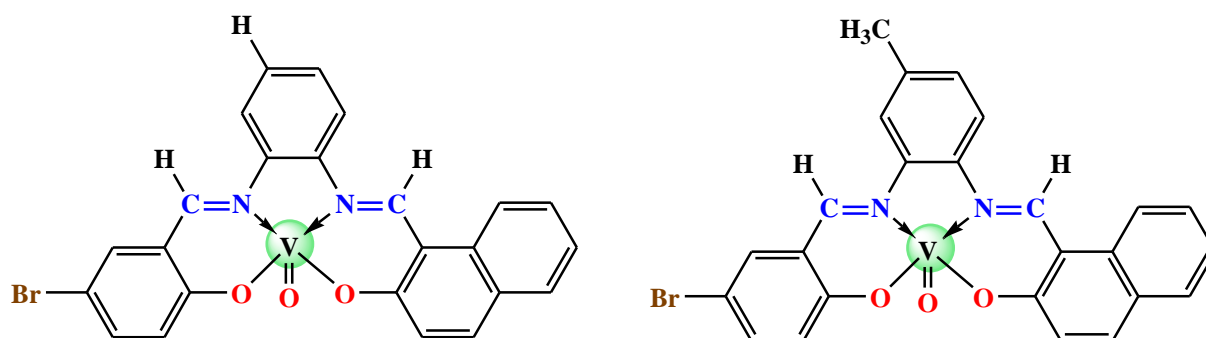


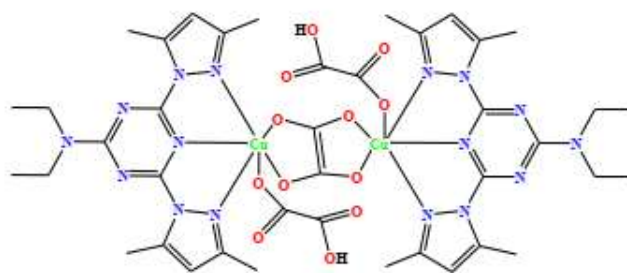
Figure I.12. Structures générales des complexes d'oxovanadium utilisés dans la catalyse de bromation du rouge de phénol [19]

I.3.1.2. Complexes de cuivre

Les catalyseurs à base de vanadium semblent être les plus couramment employés pour la bromation oxydante de divers substrats organiques. Cependant, bien que les systèmes catalytiques à base de cuivre soient particulièrement efficaces pour cette réaction dans des conditions douces, les modèles d'halopéroxydases basés sur cuivre sont peu documentés [10, 74] et méritent d'être davantage explorés.

a) Halogénéation du rouge de phénol

Afin de mimer l'activité bromopéroxydase des enzymes **V-HPOs**, Feng et ses collaborateurs ont synthétisé une série de complexes de cuivre-pyrazolyl de structures générales représentées dans la *Figure I.13*, [10]. Ces complexes se sont révélés actifs dans la bromation du rouge de phénol comme substrat testé en son dérivé tétrabromé, le bleu de bromophénol, en présence de **KBr** et de **H₂O₂** dans un mélange **H₂O : DMF** à **30 °C**.



CuL¹

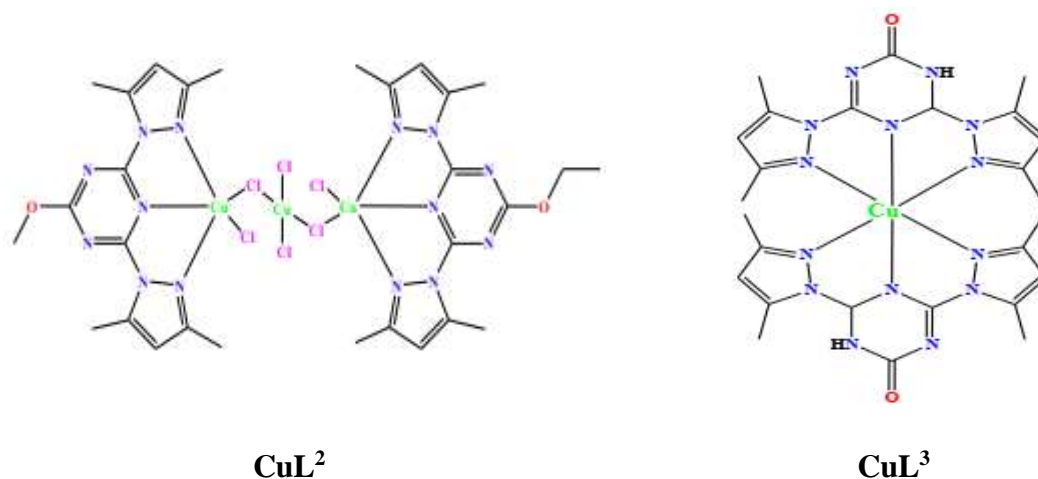


Figure I.13. Structures générales des complexes de cuivre-pyrazolyl préparés par Feng [10]

Le [Tableau I.3](#) résume les données cinétiques du complexe CuL^1 , CuL^2 et CuL^3 dans cette réaction catalytique. On remarque bien que l'ordre des activités catalytiques des trois complexes est proche de l'unité. Les constantes de vitesse suivent la séquence $\text{CuL}^2 > \text{CuL}^1 > \text{CuL}^3$. Les auteurs ont observé que le complexe CuL^2 a montré une vitesse de réaction de $k = 5.64 \times 10^3 \text{ (mol/L)}^{-2}\text{s}^{-1}$, donnant le meilleur catalyseur pour la bromation oxydante du rouge de phénol. Comme nous pouvons le constater, les ligands sont similaires dans la structure des trois complexes, seulement ils présentent différentes coordinations conduisant à différentes espèces intermédiaires, ce qui influence l'activité catalytique. Les complexes CuL^1 et CuL^3 sont difficiles pour former une espèce intermédiaire de transition qui joue le rôle catalytique à cause de l'encombrement stérique autour du métal, ce qui n'est pas le cas du complexe CuL^2 .

Tableau I.3. Données cinétiques pour les complexes CuL^1 , CuL^2 et CuL^3 dans $\text{DMF-H}_2\text{O}$ à 30°C .

Complexe	Pente	b	K $(\text{molL}^{-1})^{-2}\text{s}^{-1}$
CuL^1	1.08	1.20	$1.56 * 10^3$
CuL^2	1.09	0.646	$5.64 * 10^3$
CuL^3	1.08	1.31	$1.20 * 10^3$

La bromation oxydante du rouge de phénol a également été réalisée avec d'autres catalyseurs de cuivre, à ligand base de Schiff non symétriques préparés par notre équipe [Figure I.14](#), en solution aqueuse de N,N-Diméthylformamide à température ambiante [19].

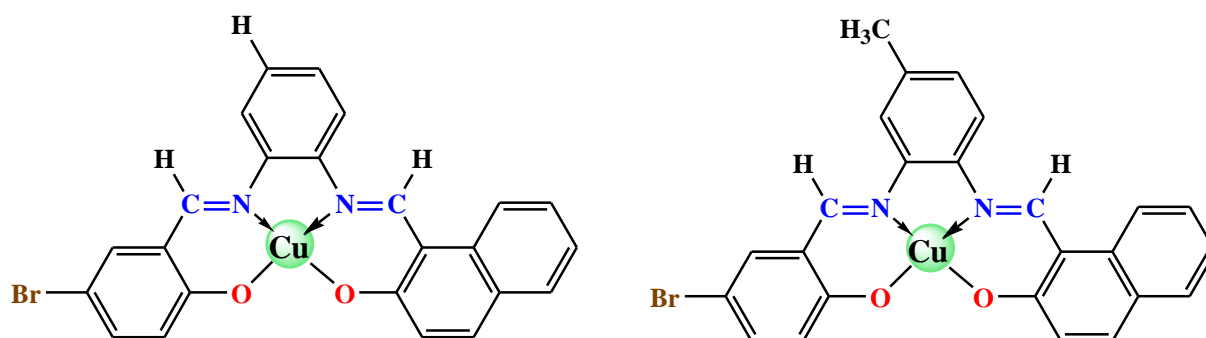


Figure 1.14. Structures générales des complexes de cuivre utilisés dans la catalyse de bromation du rouge de phénol [19]

Ces systèmes peuvent être aussi considérés comme des modèles fonctionnels potentiels des bromopéroxydases. Les auteurs ont montré que ces catalyseurs biomimétiques de cuivre sont plus efficaces que leurs analogues d'oxovanadium préparés par eux même [19].

b) Halogénération des différents substrats organiques

Bien que les catalyseurs homogènes soient utilisés depuis longtemps dans la réaction de bromation des substrats organiques, ils posent des problèmes de séparation et de réutilisation après réaction. Toutefois, ces catalyseurs peuvent être récupérés et réutilisés s'ils sont hétérogénéisés en étant supportés sur un support insoluble [75].

Des systèmes catalytiques à base de cuivre ont été conçus pour évaluer l'activité halopéroxydase en phase hétérogène. À titre d'exemple, l'équipe d'Islam a récemment rapporté l'activité d'un catalyseur de cuivre supporté sur du polystyrène, *Figure 1.15*, dans la bromation oxydante d'une large gamme de composés aromatiques tels que : le résorcinol, l'anisole, le benzène, phénol et aniline et leurs dérivés, dans des conditions douces [76]. Les conversions ainsi les sélectivités sont déterminées par chromatographie en phase gazeuse.

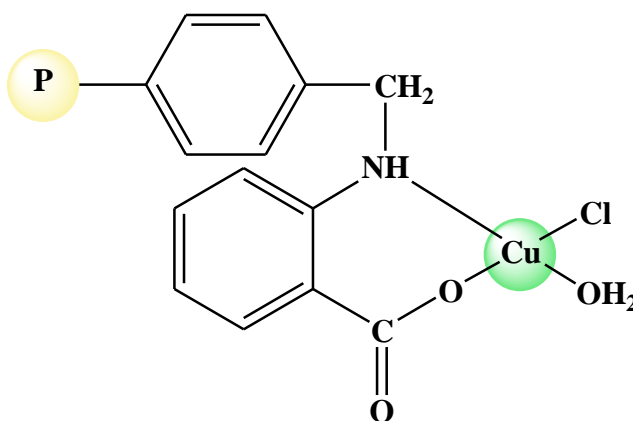


Figure 1.15. Structure du catalyseur de cuivre supporté sur le polystyrène utilisée dans la bromation oxydante des substrats organiques [76].

Les auteurs ont montré qu'en présence du **KBr** comme source de brome, le catalyseur de cuivre supporté sur le polystyrène permet de convertir sélectivement les substrats organiques en composés mono-bromés, *Tableau I.4*. Ce catalyseur offre une excellente activité, une grande sélectivité, et peut être recyclé plus de cinq fois sans perte significative de performance.

Tableau I.4. Bromation oxydante de divers substrats organiques catalysée par le catalyseur de cuivre supporté sur le polystyrène.

Substrat	% Conv.	Temps (h)	% Sélect.
Salicyaldéhyde	95	3	5-bromo-2-hydroxy-benzaldéhyde 100
Phénol	96	2.5	4-Bromophénol 100
Résorcinol	95	2.5	4--bromo-1,3dihydroxy-benzène 100
4-méthylphénol	93	2.5	2-bromo-4-méthylphénol 100
4-nitrophénol	80	6	2-bromo-4-nitrophénol 100
4-aminophénol	76	3	2-bromo-4-aminophénol 100
Anisol	93	3	4-bromoanisol 100
4-méthylanisol	90	3	2-bromo-4-méthylanisol 100
Aniline	96	2.5	4-bromoaniline 83, 2-bromoaniline 10
4-nitroaniline	88	3	2-bromo-4-nitroaniline 100
4-méthylaniline	93	3	2-bromo-4-méthylaniline 85
4-chloroaniline	86	3	2-bromo-4-chloroaniline
Benzène	10	6	Bromobenzène 100

Conditions opératoires : Substrat 2 mmol, KBr 2.2 mmol, acide acétique 5 mL, H₂O₂ (30)% 2.2 mmol, Catalyseur 50 mg, Température ambiante.

I.4. Conclusion

L'accès aux organohalogénés est un enjeu majeur pour l'industrie, car ils sont des intermédiaires essentiels en synthèse organique.

Divers catalyseurs, notamment à base d'oxovanadium, permettent l'halogénéation des substrats organiques. Inspirés des halopéroxydases, ces catalyseurs utilisent des métaux de transition et des ligands, tels que les bases de Schiff, pour efficacement halogéner une large variété de substrats organiques. Dans une étude précédente, notre équipe a mis en évidence le potentiel catalytique des complexes d'oxovanadium et de cuivre issus des bases de Schiff

dérivées du **5**-bromosalicylaldéhyde, du **2**-hydroxy-**1**-naphthaldéhyde et de diamines aromatiques dans la catalyse de la bromation oxydante du rouge de phénol. Afin d'optimiser l'efficacité catalytique, nous avons remplacé le **5**-bromosalicylaldéhyde par un substituant plus volumineux, le **2**-hydroxy-**1**-naphthaldéhyde, dans les ligands base de Schiff, pour évaluer son impact sur les propriétés catalytiques des complexes étudiés.

Les objectifs de ce travail consistent d'abord à synthétiser des complexes bio-inspirés d'oxovanadium et de cuivre à partir de différents ligands bases de Schiff tétradentates non symétriques, puis à les caractériser à l'aide de diverses techniques spectrales et électrochimiques, et finalement à évaluer leurs performances catalytiques dans la réaction de bromation oxydante du rouge de phénol en phase homogène.

I.5. Références du chapitre I

- [1] Z. Chen, *Coord. Chem. Rev.* 457 (2022) 214404. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214404>
- [2] J.L.R. Anderson, S.K. Chapman, *Mol. BioSyst.* 2 (2006) 350–357. <https://doi.org/10.1039/B602694F>
- [3] D.G. Fujimori, C.T. Walsh, *Curr. Opin. Chem. Biol.* 11 (5) (2007) 553–560. <https://doi.org/10.1016/j.cbpa.2007.09.002>
- [4] U. Saha, T.K. Si, P.K. Nandi, K.K. Mukherjea, *Inorg. Chem. Commun.* 38 (2013) 43. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2013.09.032>
- [5] A. Crispini, M. Crucianelli, A.D. Giuseppe, *Appl. Catal.* 378 (2010) 211. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.02.019>
- [6] C. Wikete, P. Wu, G. Zampella, L.D. Gioia, G. Licini, D. Rehder, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 196. <https://doi.org/10.1021/ic061453>
- [7] Y. Shechter, I. Goldwasser, M. Mironchik, M. Fridkin, D. Gefel, *Coord. Chem. Rev.* 237 (2003)3. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(02\)00322-3](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(02)00322-3)
- [8] V. Conte, O. Bortolini, M. Carraro, S. Moro, *J. Inorg. Biochem.* 80 (2000) 41. [https://doi.org/10.1016/S0162-0134\(99\)00180-4](https://doi.org/10.1016/S0162-0134(99)00180-4)
- [9] B.J. Hamstra, G.J. Colpas, V.L. Pecoraro, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 949. <https://doi.org/10.1021/ic9709766>
- [10] X.D. Feng, R. Zhang, X.Y. Wang, X.X. Zhang, J.X. Wang, Y.H. Xing, L.X. Sun, *Polyhedron* 90(2015)69–76. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2015.02.021>
- [11] C.R. Cornman, J. Kampf, M.S. Lah, V.L. Pecoraro, *Inorg. Chem.* 31 (1992) 2035–2043. <https://doi.org/10.1021/ic00036a003>
- [12] N. Pooransingh, E. Pomerantseva, M. Ebel, S. Jantzen, D. Rehder, T. Polenova, *Inorg. Chem.* 42(4)(2003)1256–1266. <https://doi.org/10.1021/ic026048>
- [13] V. Conte, B. Floris, P. Galloni, A. Silvagni, *Adv. Syn. Catal.* 347 (2005) 1341–1344. <https://doi.org/10.1002/adsc.200505017>
- [14] M.R. Maurya, U. Kumar, P. Manikandan, *Dalton Trans.* 2006 (2006) 3561–3575. <https://doi.org/10.1039/B602601A>
- [15] Y. Xing, Y. Zhang, Z. Sun, L. Ye, Y. Xu, M. Ge, B. Zhang, S. Niu, *J. Inorg. Biochem.* 101 (1)(2007)36–43. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2006.07.010>
- [16] X.D. Feng, X.X. Zhang, Z.N. Wang, J. Song, Y.H. Xing, F.Y. Bai, *N. J. Chem.* 40 (2016) 1222–1229. <https://doi.org/10.1039/C5NJ02372A>
- [17] U. Saha, K. Mukherjea, *RSC Adv.* 5 (2015) 94462. <https://doi.org/10.1039/C5RA15964H>

[18] C. Balakrishnan, M. A. Neelakantan, *Inorg. Chim. Acta* 469 (2018) 503–514.

<https://doi.org/10.1016/j.ica.2017.09.050>

[19] D. Boucherabine, M. Merzougui, D. Hannachi, M. Melchiorre, G. Pinto, K. Ouari, *J. Mol.*

Struct. 1291 (2023) 136053. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.136053>

II. Design et Exploration des Propriétés Fonctionnelles et Structurales des Complexes Métalliques

II.1. Introduction

Les complexes de métaux de transition occupent une place clé en chimie de coordination en raison de leur grande diversité structurale et fonctionnelle, en particulier ceux associés à des ligands de type base de Schiff, reconnus pour leurs nombreuses applications. Ces ligands sont obtenus par condensation d'aldéhydes ou de cétones avec des amines primaires [1-2]. Ils possèdent un ou plusieurs doublets électroniques libres sur les atomes d'azote, ce qui leur confère une forte affinité nucléophile, facilitant ainsi la coordination des métaux de transition, qui agissent en tant que centres métalliques accepteurs à faible densité électronique [1-2]. L'exploration des propriétés fonctionnelles et structurales des complexes métalliques à ligands de type base de Schiff est un domaine dynamique. En effet, les interactions métal-ligand ainsi les effets stériques et électroniques influencent la réactivité chimique et les applications en chimie verte, biologie et matériaux [3-5].

Ce chapitre s'intéresse au design et à la conception de nouveaux complexes métalliques d'oxovanadium de fer et de cuivre à ligands base de Schiff non symétriques. Il aborde ensuite l'étude des propriétés physico-chimiques ainsi la caractérisation spectrale des produits élaborés à l'aide des techniques usuelles: Spectroscopie ultraviolet-visible **UV-Vis**, Spectroscopie **IR**, Résonance magnétique Nucléaire (**RMN**), Microanalyse, l'analyse thermogravimétrique (**ATG**) et thermo différentielle (**ATD**) et la Diffraction des rayons **X**. Ce travail vise aussi à établir des corrélations entre les propriétés géométriques et la réactivité chimique. L'objectif est non seulement d'améliorer la compréhension des interactions métal-ligand, mais aussi de développer des stratégies pour concevoir des complexes ayant des propriétés ciblées, adaptées à des applications spécifiques.

II.2. Réactifs et produits

Sigma-Aldrich est l'origine de tous les produits chimiques réactifs et solvants utilisés pour la préparation des ligands base de Schiff et des complexes d'oxovanadium de fer et de cuivre correspondants. Ces produits sont utilisés sans préalable purification. Ils sont les suivants :

Méthanol (**MeOH**)

Ethanol (**EtOH**)

Ether Diéthylique

Diméthyleformamide (DMF)	Diméthylsulfoxyde (DMSO)	Dichlorométhane (CH ₂ Cl ₂)
Acide chlorhydrique HCl	2-hydroxy-1-naphthaldéhyde	3,4-Diamino Toluène
2,3-Diamino Toluène	Acétate de cuivre Cu(CH ₃ COO) ₂	Chlorure de fer (FeCl ₃)
Acétyl-acétonate d'oxovanadium (VO(acac) ₂)		

II.3. Synthèse des ligands base de Schiff et des complexes métalliques

II.3.1. Synthèse des ligands base de Schiff H₂L¹ et H₂L²

Dans cette étude, nous avons synthétisé deux ligands bases de Schiff, H₂L¹ et H₂L², en utilisant la réaction de condensation des amines primaires 2,3-diaminotoluène et/ou 3,4-diaminotoluène avec 2-hydroxy-1-naphthaldéhyde selon les procédures de la littérature [6-10]. Cette réaction conduit à la formation d'un double lien imine, ce qui confère aux ligands, H₂L¹ et H₂L², une structure tétradente capable de coordonner efficacement des métaux de transition. Pour la préparation des ligands, nous avons suivi le chemin réactionnel présenté dans la *Figure II.1* ci-dessous :

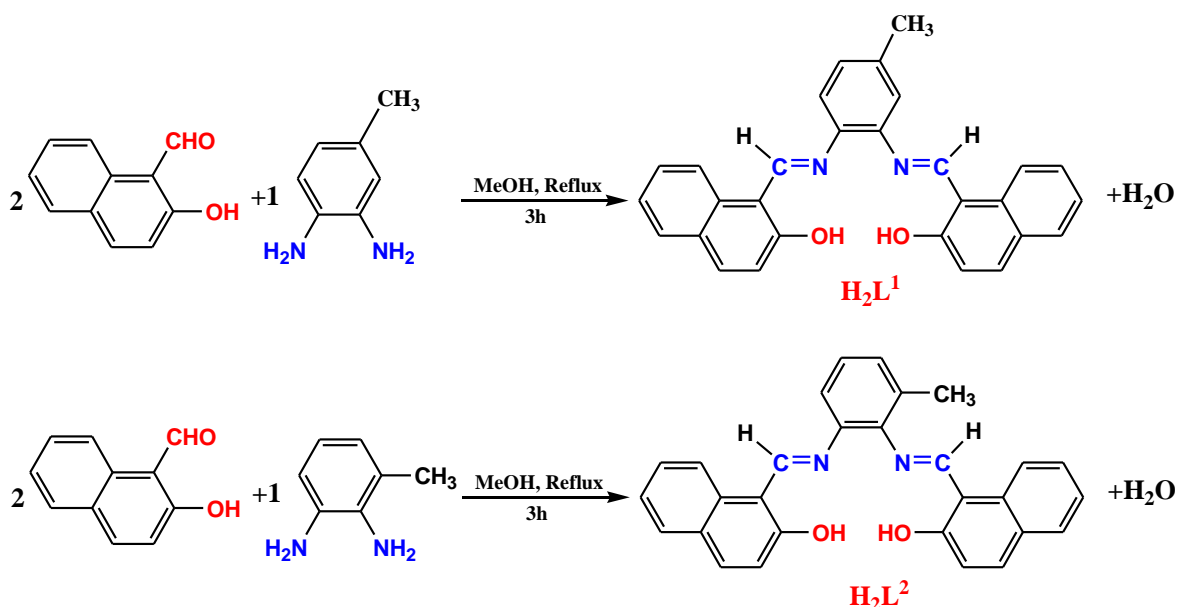


Figure II. 1. Procédure de synthèse des ligands base de Schiff H₂L¹ et H₂L².

Dans un ballon de 50 mL, 0,5 mmol (0,086) de 2-hydroxy-1-naphtaldéhyde dissous dans 5 mL de MeOH est mélangé avec 0,25 mmol (0,03 g) d'amine dissoute dans 5 mL du même solvant. Le mélange est agité au reflux pendant trois heures sous azote. À la fin de la réaction un précipité de couleur orange est observé et filtré. Le brute obtenue est lavé trois fois au MeOH, puis avec de l'éther diéthylique pour dissoudre les amines non réagis. Par la suite, on

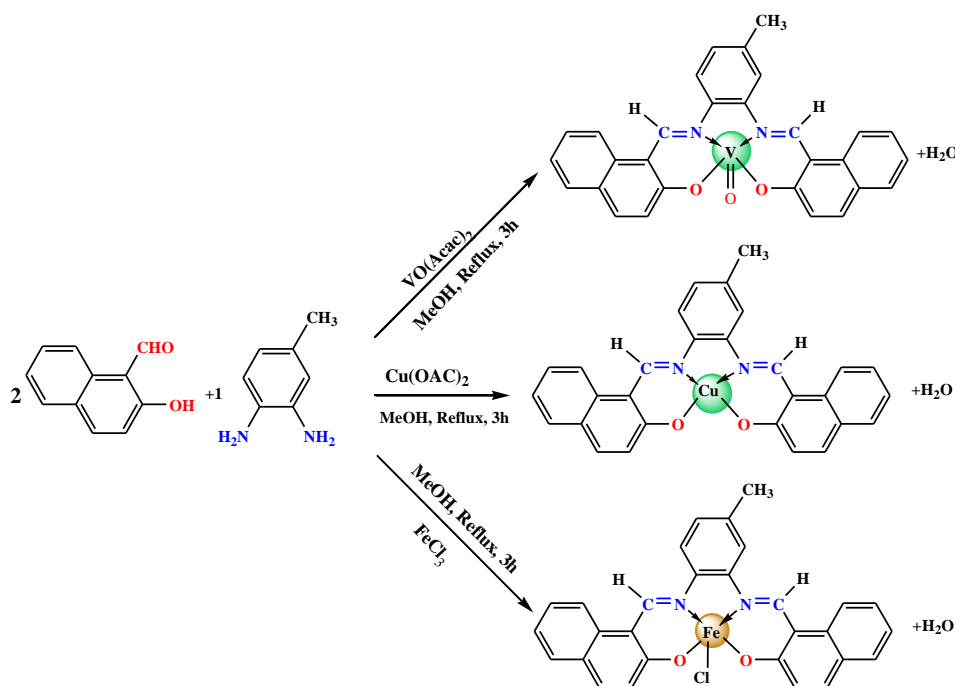
vérifie la pureté du ligand en utilisant une chromatographie sur couche mince (CCM) avec un mélange dichlorométhane/méthanol ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH} : 9,5/0,5, \text{v/v}$) comme éluant.

II.3.2. Synthèse des complexes métalliques

Les ligands $\text{H}_2 \text{L}^1$ et $\text{H}_2 \text{L}^2$ permettent de préparer une série de complexes de métaux de transition à base d'oxovanadium, de fer et de cuivre ML^X .

La synthèse des complexes de métaux de transitions ML^X , débute par la dissolution de **0,5 mmol (0,086 g)** de 2-hydroxy-1-naphtaldéhyde dans **5 mL** de méthanol dans un ballon de **50 mL** équipé d'un réfrigérant. À cela, **0,25 mmol (0,03 g)** de l'amine appropriée 3,4-diaminotoluène ou 2,3-diaminotoluène dissoute dans **5 mL** du même solvant, sont ajoutés. Le mélange est ensuite porté au reflux pendant trois heures sous agitation et sous atmosphère d'azote. Ensuite, **0,25 mmol** du sel métallique, acétylacétonate d'oxovanadium ($\text{VO}(\text{acac})_2$) (**0.66g**), Acétate de cuivre (**m= 0.066 g**), chlorure de fer (**m 0.04 g**), dissous dans **5 mL** de méthanol, sont ajoutés goutte à goutte à la solution. Les mélanges réactionnels sont maintenus sous agitation magnétique et reflux pendant une heure. Les précipités formés sont récupérés par filtration, puis lavés trois fois au méthanol et à l'éther diéthylique. La pureté des complexes est vérifiée par chromatographie sur couche mince (CCM), avec un éluant composé de dichlorométhane/méthanol ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH} : 9,5/0,5, \text{v/v}$).

La **Figure II.2** ci-dessous illustre la procédure de préparation des complexes métalliques provenant des ligands base de Schiff $\text{H}_2 \text{L}^1$ et $\text{H}_2 \text{L}^2$.



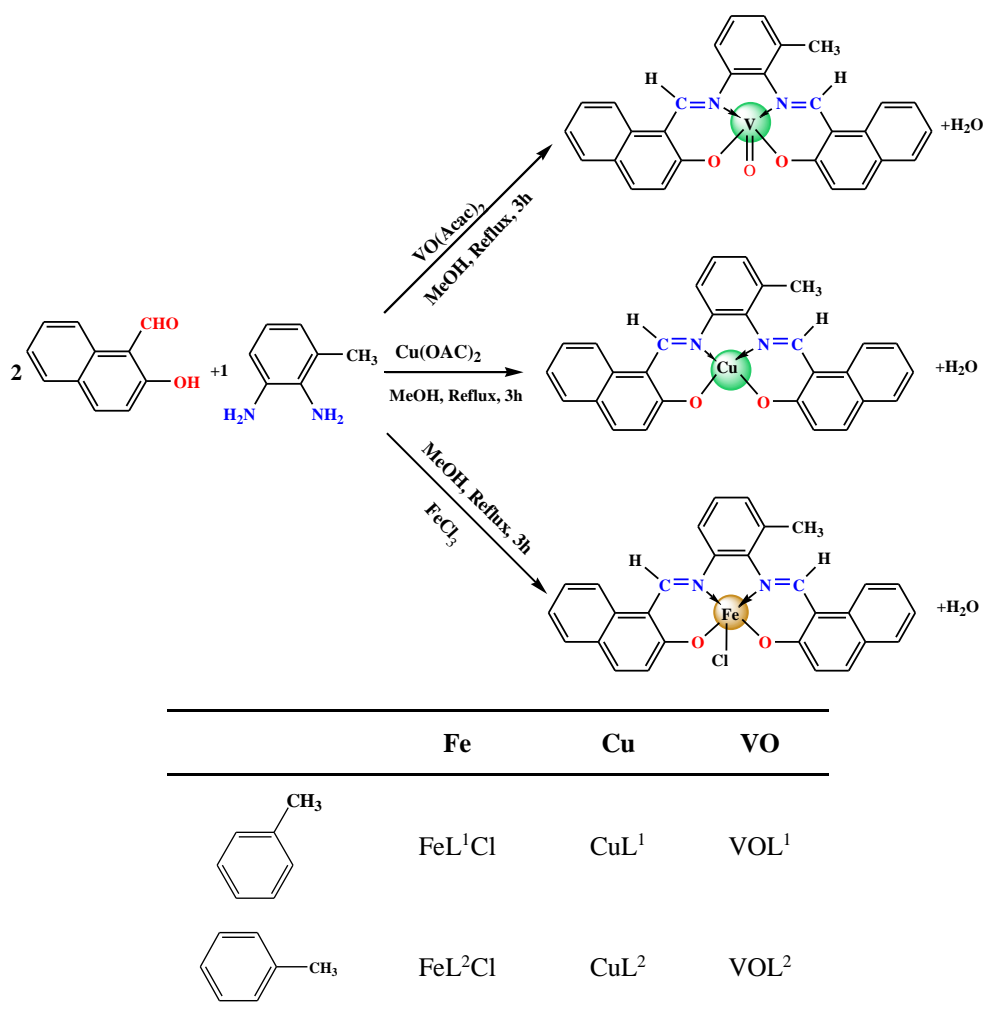


Figure II. 2. Procédure de Synthèse des complexes métalliques

II.3.3. Paramètres physico-chimiques

Les propriétés physiques et chimiques des ligands ainsi que des complexes métalliques préparés sont répertoriées dans le [Tableau II.1](#).

La différence de couleur entre les complexes et le ligand souligne probablement la coordination des ligands avec les centres métalliques de vanadium, de fer et de cuivre. Les rendements des synthèses sont généralement compris entre **48** et **78** %.

Le pont **3,4**-diaminotoluène présente une disposition des groupes amine en positions *mé*ta (**3** et **4**), ce qui réduit l'encombrement stérique autour du site réactif comparé à la **2,3**-diaminotoluène. Dans cette dernière, les groupes amine sont en positions *ortho* (**2** et **3**), c'est-à-dire plus proches l'un de l'autre et de l'aldéhyde. Cela crée un encombrement stérique plus important, rendant plus difficile l'attaque nucléophile du groupe amine sur le groupe carbonyle du **2**-hydroxy-**1**-naphthaldéhyde. Par conséquent, la condensation pour former la base de Schiff est moins efficace, ce qui entraîne un rendement inférieur.

Les températures de fusion, mesurées sur un dispositif ‘**banc Köfler 7779**’, dépassent les **270°C**, ce qui confère une stabilité aux composés préparés. La conductivité molaire des différents composés est mesurée sur un conductimètre : **MeterLab CDM-210** dans le **DMF** à la température ambiante. Les valeurs se situent entre **2** et **5 $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$** , confirmant ainsi la nature non électrolytique de ces composés [6-10].

Tableau II. 1. Paramètres physico-chimiques des composés préparés

Composés	Couleur	Formule brute	M (g mol ⁻¹)	ρ (%)	Λ ($\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$)	Tf °C
H₂L¹	Orange	C ₂₉ H ₂₂ N ₂ O ₂	430.51	78	2.60	>270
VOL¹	Verte	C ₂₉ H ₂₀ N ₂ O ₃ V	495.43	72	3.13	>270
FeCIL¹	Marron	C ₂₉ H ₂₀ N ₂ O ₂ FeCl	519.79	68	4.11	>270
CuL¹	Orange	C ₂₉ H ₂₀ N ₂ O ₂ Cu	492.033	75	4.11	>270
H₂L²	Noir	C ₂₉ H ₂₂ N ₂ O ₂	430.51	50	4.15	>270
VOL²	Verte	C ₂₉ H ₂₀ N ₂ O ₃ V	495.43	48	3.13	>270
FeCIL²	Marron	C ₂₉ H ₂₀ N ₂ O ₂ FeCl	519.79	62	4.11	>270
CuL²	Orange	C ₂₉ H ₂₀ N ₂ O ₂ Cu	492.033	58	3.12	>270

II.4. Identification de la structure des composés obtenus

Après avoir été purifiés et séchés les composés préparés, il était essentiel de procéder à une caractérisation spectroscopique afin d’identifier les structures proposées au moyens des différentes techniques physico-chimiques et spectrales telles que : la spectroscopie d’absorption (**UV-Vis**), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (**IR-TF**), la résonance magnétique nucléaire du proton (**RMN ¹H**) du proton et de carbone **13** (**RMN ¹³C**) ainsi que la diffraction des rayons **X** sur monocristaux **DR-X**.

II.4.1. Analyse vibrationnelle par spectroscopie infrarouge

Les produits synthétisés ont été examinés par spectroscopie infrarouge, les spectres infrarouges **IR** ont été enregistrés à l’aide d’un spectromètre *Shimadzu FTIR IRAffinity-1*, dans une plage de fréquence **4000-400 cm⁻¹**, en utilisant des pastilles de **KBr**. La **Figure II.3** représente le spectre **IR** du ligand **H₂L¹** dans le **KBr**, par ailleurs le **Tableau II.2** résume les principales bandes de vibration des divers chromophores présents dans les structures.

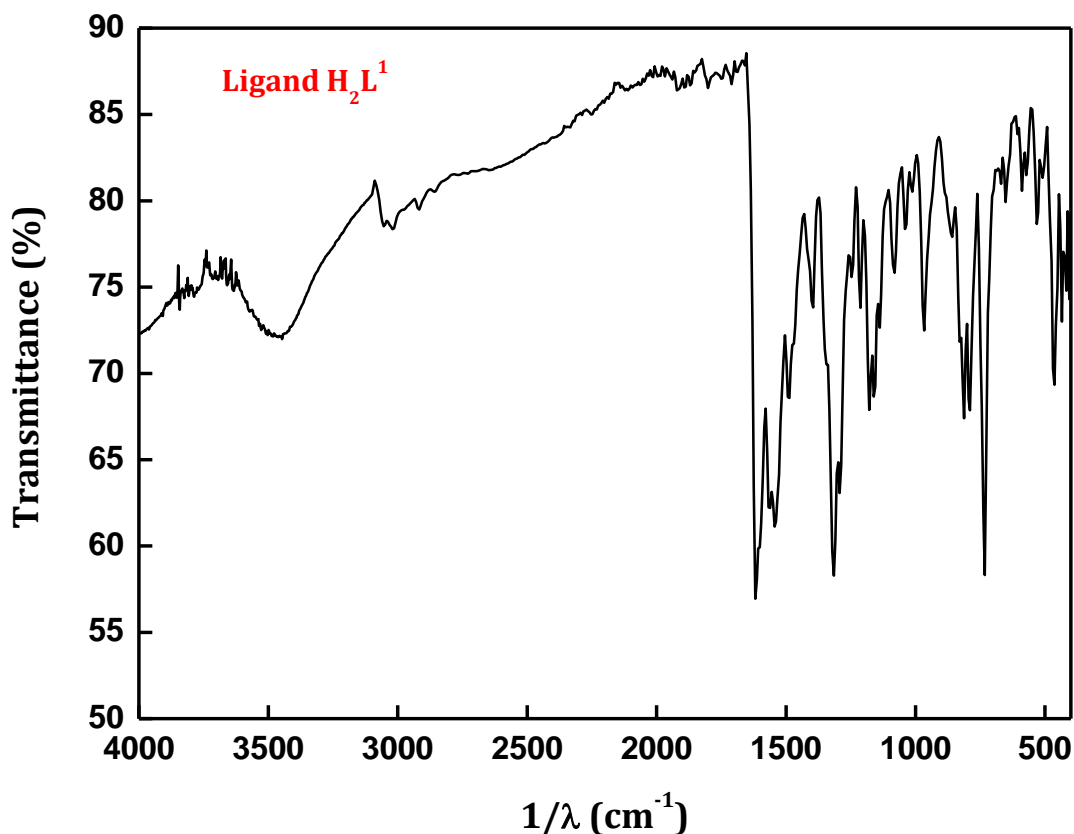


Figure II. 3. Spectre infrarouge du ligand H_2L^1 dans le KBr.

Sur les spectres infrarouge des ligands H_2L^1 et H_2L^2 , on observe de larges bandes intenses situées vers 3400 cm^{-1} . Ces bandes correspondent aux vibrations d'élongation des groupements hydroxyles $O-H$ [11-13].

Les bandes fines situées aux 1620 cm^{-1} et 1660 cm^{-1} pour H_2L^1 et H_2L^2 sont attribuées aux vibrations d'élongation des liaisons imines $C=N$ [14-15]. Ces bandes confirment bien la réaction de condensation entre l'aldéhyde et l'amine. La vibration des groupements carbonyles $C=O$ est liée aux bandes observés entre à 1320 cm^{-1} et 1290 cm^{-1} pour les deux ligands [16].

Les bandes localisées entre 1450 cm^{-1} et 1600 cm^{-1} sont assignées aux vibrations des liaisons $C=C$ des noyaux aromatiques des groupements naphthalène et benzène [6-10]. Les bandes de moyenne intensité situées entre 2900 et 3050 cm^{-1} correspondent aux modes d'élongation symétriques et asymétriques des liaisons $C-H$ aliphatiques des ponts toluènes. Par ailleurs, les bandes présentes dans la région de 3010 à 3060 cm^{-1} sont caractéristiques aux vibrations des liaisons $C-H$ aromatiques, associées au 2-hydroxy-1-naphthaldéhyde ainsi qu'aux noyaux aromatiques des ponts [10].

La vibration parapluie caractérise les groupements méthyle (CH_3) et apparaît dans le spectre infrarouge à des fréquences bien définies, généralement comprises entre 1350 et 1500

cm^{-1} , selon l'environnement chimique du groupe méthyle. Pour les deux ligands H_2L^1 et H_2L^2 , les bandes de vibrations parapluie des liaisons C–H du groupement méthyl du pont toluène apparaissent respectivement à **1397 et 1395 cm^{-1}** .

Dans le cas des complexes métalliques, les spectres infrarouges montrent certaines différences par rapport à ceux des ligands correspondants. La fonction imine (C=N) subit un déplacement bathochrome par rapport aux ligands de base de Schiff, en raison de la coordination du doublet d'électrons libres de l'atome d'azote à l'ion métallique [16]. Cette coordination est également confirmée par la présence de nouvelles bandes M–N entre **400-600 cm^{-1}** [10]. La **Figure II.4** suivante représente une superposition des spectres IR du ligand H_2L^1 et du complexe VOL^1 .

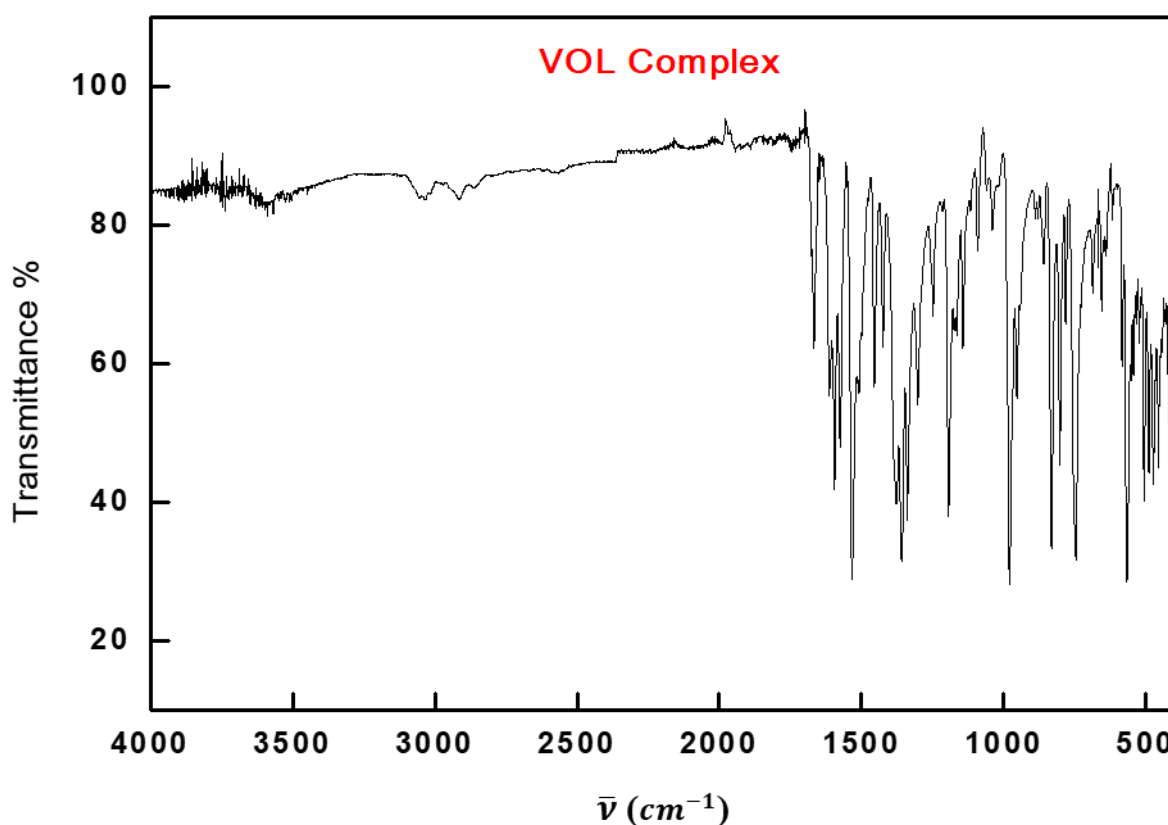


Figure II. 4. Spectres IR du complexe VOL^1 .

Nous observons aussi un déplacement hypsochrome des bandes de vibration de valence des groupements carbonyles C=O par rapport aux ligands, ce qui est attribuable à l'apport en électrons à la liaison C=O. Ceci confirme la présence de liaisons covalentes entre le centre métallique et l'ion naphtholate M–O dans la région de **500 à 750 cm^{-1}** [10].

La fréquence de vibration de la liaison V=O a fait l'objet de nombreuses études dans la littérature afin de différencier sa nature mononucléaire ($\nu\text{V}=\text{O} \approx 980 \text{ cm}^{-1}$) de sa forme

polynucléaire ($\nu \text{V}=\text{O} \approx 860 \text{ cm}^{-1}$) dans les complexes d'oxovanadium avec des ligands de type bases de Schiff. Dans ce cas, la fréquence de vibration de la liaison $\text{V}=\text{O}$ est mesurée à **980 cm^{-1}** , confirmant ainsi le caractère mononucléaire du complexe [17].

Tableau II. 2. Principales bandes de vibration en **IR** des ligands et des complexes métalliques.

Composé	Infrarouge ν (cm^{-1})						
	$\nu \text{O}-\text{H}$	$\nu \text{C}=\text{N}$	$\nu \text{C}=\text{C}$	$\nu \text{C}-\text{O}$	$\text{M}-\text{N}$	$\text{M}-\text{O}$	$\nu \text{V}=\text{O}$
H₂L¹	3400	1666	1600-1450	1275	-	-	-
VOL¹	/	1640	1580-1450	1319	436	640	980
CuL¹	/	1634	1580-1450	1321	445	590	970
FeCIL¹	/	1637	1580-1450	1312	450	610	932
H₂L²	3400	1658	1580-1450	1288	-	-	-
VOL²	/	1638	1580-1450	1300	480	620	880
CuL²	/	1628	1580-1450	1328	500	590	905
FeCIL²	/	1633	1580-1450	1316	510	630	928

II.4. 2. Analyse par spectroscopie UV-Vis

La spectrophotométrie d'absorption **UV-Vis** a été utilisée pour caractériser l'ensemble des composés synthétisés. Les spectres électroniques ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre *Shimadzu UV-1800*. Les analyses ont été réalisées sur des solutions de concentration **10⁻⁴ M** à température ambiante. Ces solutions ont été placées dans des cellules en quartz de **1 cm** d'épaisseur, et les données ont été collectées dans une plage de longueurs d'onde comprise entre **200 et 800 nm**.

Les spectres électroniques des ligands **H₂L¹** et **H₂L²** et des complexes d'oxovanadium, de fer et de cuivre correspondants, dans le solvant **DMF**, sont illustrés dans la *Figure II.5*. Les valeurs des maxima d'absorption caractéristiques et des coefficients d'extinction molaires associés aux ligands et aux complexes métalliques correspondants sont répertoriées dans le *Tableau II.3*.

Le spectre électronique des ligands **H₂L¹** et **H₂L²** révèle des bandes d'absorption inférieures à **400 nm**, attribuées aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ des noyaux aromatiques et des chromophores azométhine [3, 17-19]. D'autres bandes d'absorption, moins intenses, sont

observées entre **400** et **480 nm**, résultant des transitions $n \rightarrow \pi^*$ des chromophores azométhines (C=N) [3, 17-19].

Tableau II. 3. Bandes d'absorption dans UV-Vis des ligands et des complexes métalliques.

Composés	λ_{max} (nm) [ϵ] (L.mol ⁻¹ cm ⁻¹)			
H₂L¹	321 [34800]	372 [39400]	453 [24200]	478 [21000]
VOL¹	348 [35600]	422 [55600]	Epaulement 440-480	
CuL¹	342[30200]	417 [19800]	Epaulement 450-550	
FeCIL¹	334 [15400]	427 [24200]	Epaulement 450-560	
H₂L²	326[22600]	338 [21200]	352[20800]	438[4400]
VOL²	347[19600]	412[18600]	Epaulement 430-580	
CuL²	318[22000]	426[17400]	Epaulement 450-560	
FeCIL²	328 [25200]	421[21600]	Epaulement 450-560	

Les spectres **UV-Vis** des complexes métalliques montrent des différences significatives, par rapport à ceux des ligands correspondants en raison de la coordination qui modifie leurs propriétés électroniques, *Figure II.5*.

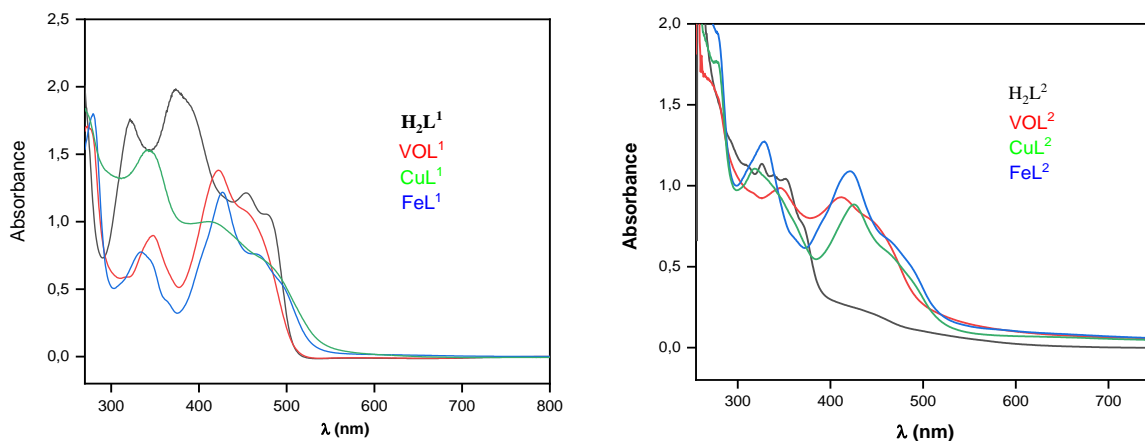


Figure. II. 5: Spectres uv-vis des ligands et des complexes métalliques dans le DMF.

Dans le cas des complexes métalliques, Les bandes d'absorption en dessous de **400 nm** dans les ligands étudiés subissent un déplacement bathochromique dans le cas des complexes en raison de la coordination. De plus, certaines bandes au-delà de **400 nm** disparaissent, tandis que des épaulements apparaissent entre **450** et **580 nm**. Ces épaulements sont liés au transfert de charge entre le ligand et le centre métallique, qu'il s'agisse d'un transfert de charge du métal vers le ligand (**MLCT**) ou du ligand vers le métal (**LMCT**) [10, 20]. L'analyse par **UV-Vis**

fournit des informations sur le mode de coordination, mais reste une technique fonctionnelle. Pour compléter ces résultats, l'analyse par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est utilisée.

II.4.3. Caractérisation structurale des ligands par RMN

La spectroscopie RMN du proton est utilisée pour caractériser les complexes métalliques diamagnétiques. Cependant, les complexes d'oxovanadium, de fer et de cuivre étudiés étant paramagnétiques en raison de la présence d'un électron célibataire dans l'orbitale $3d$, ce qui rend sa caractérisation par RMN difficile. En effet, les spectres de RMN ^1H des molécules paramagnétiques présentent des déplacements chimiques sur une large plage de valeurs, contrairement aux molécules diamagnétiques ordinaires. Étant donné que les complexes étudiés sont paramagnétique, il présentent également ces caractéristiques. D'autres techniques sont donc nécessaires pour caractériser ces complexes.

Les spectres RMN ^1H et ^{13}C des ligands H_2L^1 et H_2L^2 ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre *Bruker Avance de 500 MHz* à Strasbourg, en France. Le CDCl_3 s'est révélé être le solvant deutéré le plus approprié pour nos ligands. De plus, les signaux du résidu de solvant non deutéré apparaissent à des déplacements suffisamment éloignés de ceux de nos échantillons, facilitant ainsi leur distinction. Les déplacements chimiques sont exprimés en parties par million (ppm) par rapport au tétraméthylsilane (TMS) utilisé comme référence interne. La structure globale du ligand H_2L^1 avec numérotation des protons est représentée dans la *Figure II.6* ci-dessous.

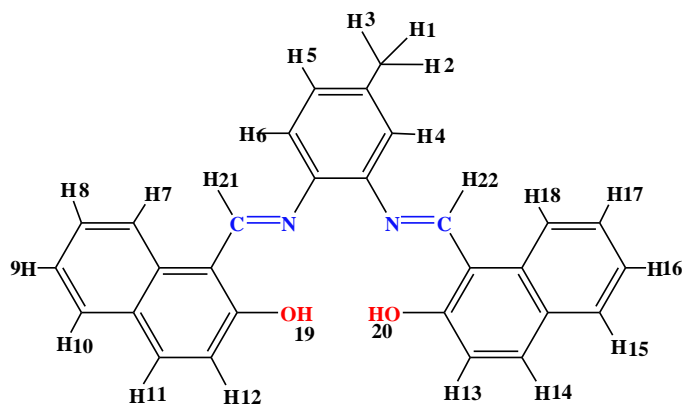


Figure II. 6. Structure proposée avec numérotation des protons du ligand H_2L^1

La *Figure II. 7* représente le spectre RMN ^1H de ligand H_2L^1 dans le CDCl_3 , lequel est tracé dans une plage de 15 ppm.

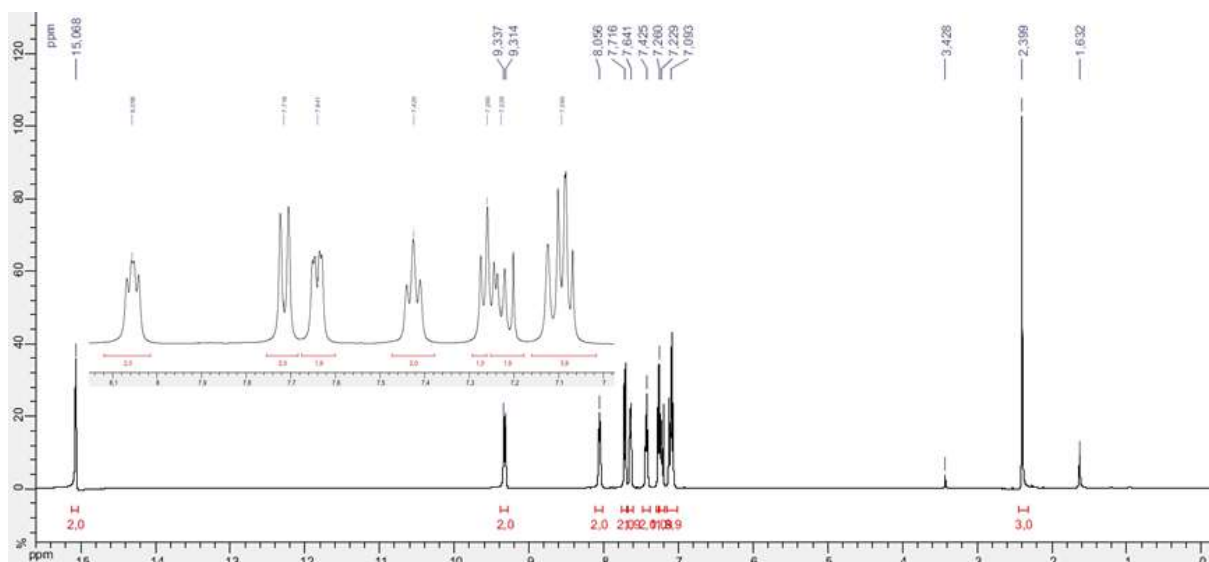


Figure II. 7. Spectre RMN^1H (500MHz) de H_2L^1 dans le $CDCl_3$.

Dans un premier lieu, nous remarquons une correspondance parfaite avec le nombre de protons attendus pour la structure, ce qui indique une grande pureté du ligand. À **2.39 ppm**, un signal est observé, correspondant aux trois protons méthylène (**H1–H3**) du groupe CH_3 sur le pont toluène [8]. Les protons aromatiques (**H4 – H18**) du ligand résonnent sous forme de massif complexe en donnant des signaux entre **7 et 8.50 ppm** [7]. Les protons des groupements imines $H–C=N$ (**H21–H22**) se manifestent sous forme de doublet à **9.31 et 9.34 ppm** [8]. De plus, les protons des groupements hydroxyle $O–H$ des demi-unités de naphthalène (**H19 – H20**) sont détectés en tant que singulet à **15.068 ppm** [21]. Notamment, ces protons présentent un déblindage marqué, attribuable à la formation de liaisons hydrogène intramoléculaires.

Il faut mentionner que le signal du solvant protoné résiduel apparait vers **7.24 ppm** celui de l'eau est présent à **3.33 ppm** [22]. Le spectre RMN^1H du ligand H_2L^2 est enregistré dans les mêmes conditions que son analogue H_2L^1 et présente un spectre similaire à celui-ci. Le [Tableau II.4](#) regroupe les principaux déplacements chimiques des protons qui constituent nos deux ligands.

La [Figure II.8](#) représente la structure globale du ligand H_2L^1 avec numérotation des carbones.

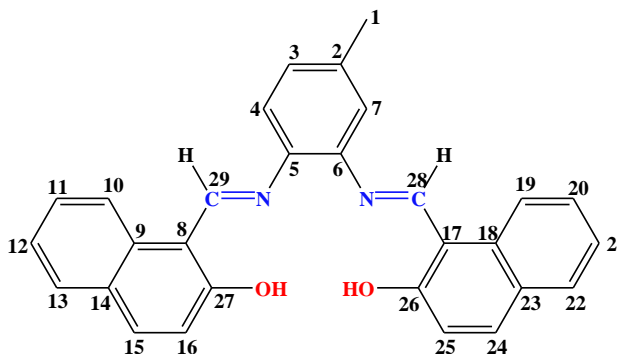


Figure II. 8. Structure proposée avec numérotation des carbones du ligand H_2L^1

Dans les spectres RMN ^{13}C des ligands H_2L^1 et H_2L^2 , les atomes de carbone sp^3 sur les ponts toluène (C1) sont blindés et apparaissent, respectivement, à 21.31 et 21.4 ppm [23], **Figure II.9**. Les signaux des carbones aromatiques sp^2 (C2-C25) se situent entre 108 et 140 ppm. Les carbones des groupements hydroxyles (C26 et C27) sont fortement déblindés, apparaissant entre 168 et 172 ppm [24]. Par ailleurs, les carbones aromatiques fonctionnels portant les groupements imines (C28-C29) se manifestent sous forme de singulet aux environ de δ 155 ppm [23-24].

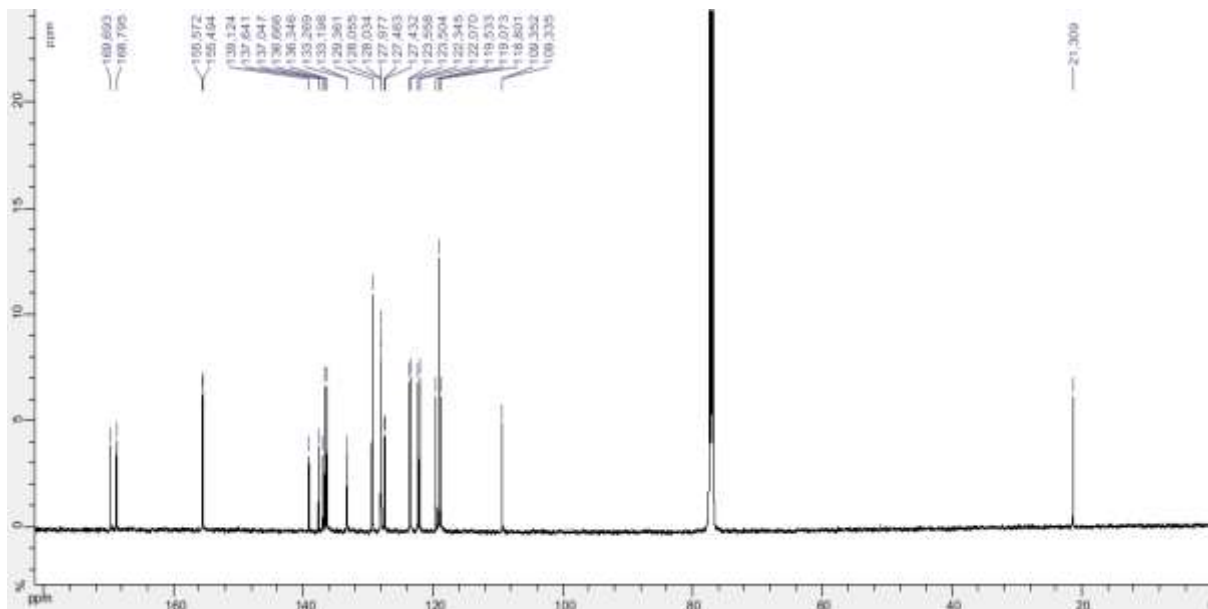


Figure II.9 Spectre RMN ^{13}C (500MHz) de H_2L^1 dans le $CDCl_3$

L'analyse RMN ^{13}C DEPT-135 permet d'identifier les types de carbones en affichant les signaux des CH et CH_3 , inversant ceux des CH_2 , et supprimant les résonances des carbones quaternaires. La **Figure II.10** présente un spectre RMN ^{13}C DEPT-135 du ligand H_2L^1 , illustrant la disparition des résonances des carbones quaternaires [24].

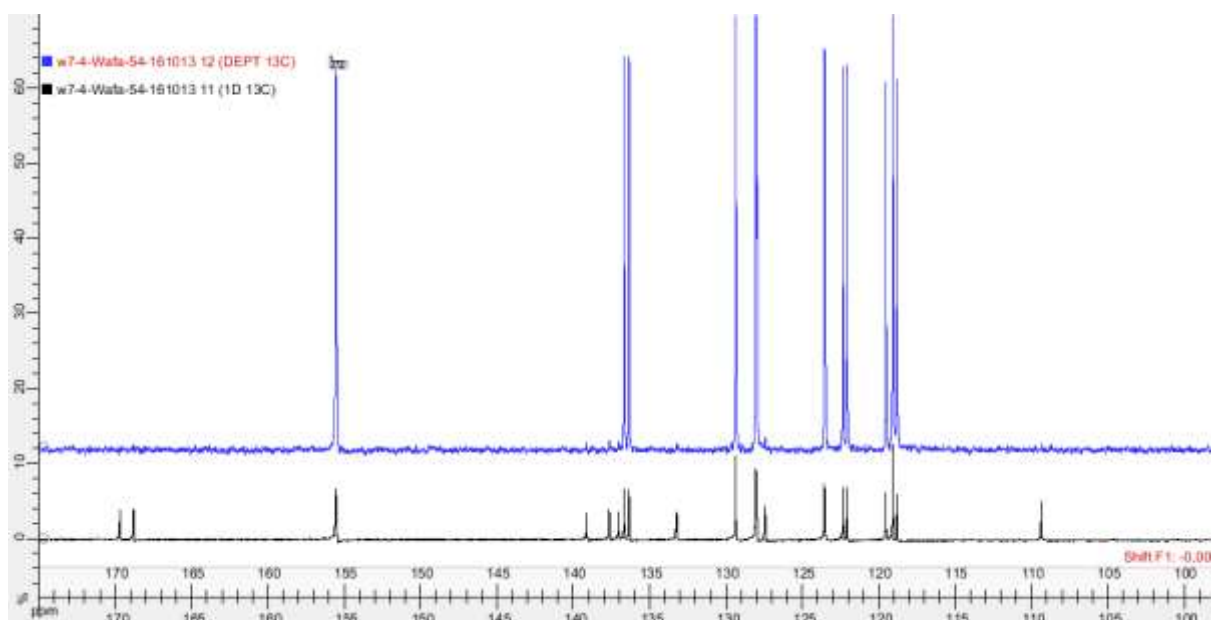


Figure II. 10. Superposition des spectres $RMN^{13}C$ et DEPT-135 du ligand H_2L^1 .

Tableau II.4. Déplacements chimiques (en ppm) des protons et des carbones 13 des ligands H_2L^1 et H_2L^2 dans $CDCl_3$ (Bruker 500MHz).

		H1-H3	H4-H18	H19-H20	H21-H22
RMN 1H	H_2L^1	2.39	7-8.5	15.068	9.47-9.49
	H_2L^2	2.32	6.9-8.5	15.072	9.43-9.46
		C1	C2-C25	C26-C27	C28-C29
RMN ^{13}C	H_2L^1	21.31	109-140	168-172	155.5
	H_2L^2	21.4	108-138	168-172	155.6

II.4.4. Microanalyse

L'analyse élémentaire **CHNSO**, aussi appelée analyse élémentaire organique ou microanalyse élémentaire, permet de déterminer la composition chimique centésimale de carbone, d'hydrogène, d'azote, de soufre et d'oxygène présentes dans un échantillon. un analyseur *Elementar Vario EL-III CHNSO* est utilisé pour effectuer les analyses élémentaires pour l'ensemble des complexes métalliques.

Les analyses élémentaires effectuées sur le carbone, l'hydrogène et l'azote (**CHN**) sont en adéquation avec les valeurs théoriques calculées en pourcentages. La microanalyse a révélé que les complexes présentent une stœchiométrie mononucléaire avec un rapport ligand/métal de 1:1 [6], comme indiqué dans le *Tableau II.5*.

Tableau II.5. Résultats de la microanalyse des complexes métalliques.

Composés	%C	%H	%N
	Calculé (trouvé)		
VOL¹	70.31 (70.68)	4.07 (3.72)	5.65 (5.95)
CuL¹	63.1 (63.85)	3.97 (4.42)	6.13 (5.88)
FeCIL¹	67.01 (66.83)	3.88 (4.22)	5.39 (5.34)
VOL²	70.31 (70.54)	4.07 (3.88)	5.65 (5.41)
CuL²	70.79 (71.08)	4.10 (4.19)	5.69 (6.00)
FeCIL²	67.01 (67.12)	3.88 (4.34)	5.39 (5.57)

II.4.5. Analyse thermogravimétrique (ATG) pour le complexe VOL¹

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique analytique permet mesurer les variations de masse d'un échantillon en fonction de la température ou du temps, lorsqu'il est soumis à un environnement contrôlé (généralement sous atmosphère d'air ou d'azote). Cette technique permet de déterminer plusieurs propriétés thermiques telles que : La stabilité thermique, les pertes de masse et la caractérisation des matériaux.

Le complexe d'oxovanadium **VOL¹** a été soumis à l'analyse thermogravimétrique (ATG) et l'analyse thermique différentielle (ATG) à l'aide d'un appareil thermogravimétrique **TA-60WS**. Les mesures ont été réalisées sous atmosphère d'azote, avec un taux de chauffage maintenu à **10 °C/min**. La température a été augmentée de la température ambiante jusqu'à **1200 °C**. Le thermogramme obtenu est présenté dans la *Figure II.11* suivante.

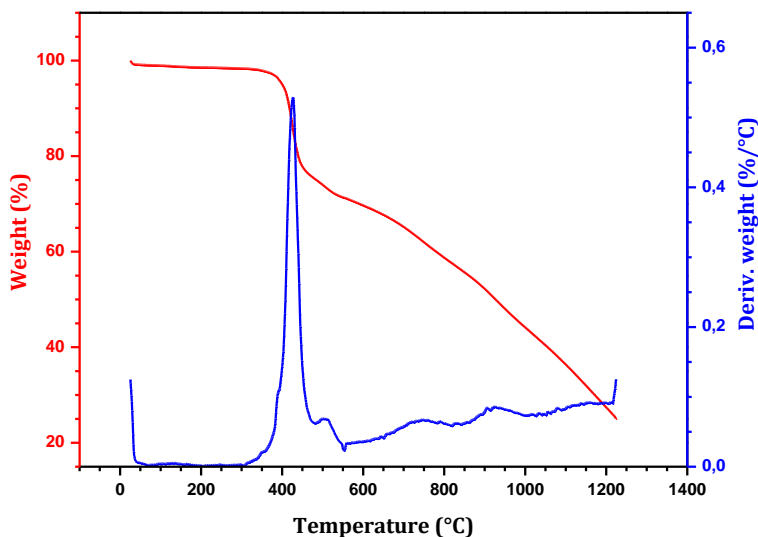


Figure II.11. Thermogrammes ATG et ATD du complexe VOL¹.

L'absence d'eau dans la structure cristalline a été confirmée par l'absence de perte de poids jusqu'à 100 °C [10]. Le complexe se décompose thermiquement en deux étapes. La première, qui se produit entre 360 et 514 °C, est endothermique et correspond à la libération de C₇H₆, entraînant une perte de masse de 19 % (valeur calculée à 18,18 %). La seconde étape, observée entre 528 et 1200 °C, entraîne une perte de 21 % de la masse (calculée à 21,01 %), liée à l'élimination d'un groupe C₇H₆N.

II.4.6. Détermination de la structure du complexe VOL¹ par DR-X sur monocristal

Les composés synthétisés ont été soumis à une série d'essais de cristallisation utilisant divers solvants, anti-solvants et techniques de cristallisation dans le but d'obtenir des monocristaux. Parmi toutes les tentatives, seul le complexe d'oxovanadium s'est cristallisé dans un mélange de DMSO/MeOH. Les cristaux ainsi obtenus pour le complexe VOL¹ ont permis d'analyser sa structure moléculaire par diffraction des rayons X (DR-X).

II.4.6.1. Collecte des données par rayons X et résolution de la structure

Les mesures sur monocristal ont été effectuées au Service de Cristallographie de l'Université de Strasbourg sur un diffractomètre Bruker PHOTON-III CPAD. La radiation utilisée était celle du cuivre Cu ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) à une température de 173 K. Les données ont été collectées à partir d'un cristal vert de dimensions 0.18x0.10x0.08mm³. La structure cristalline du complexe VOL¹ a été résolue par les méthodes directes avec le programme SHELXL-2014/7 [25]. Les différents paramètres structuraux ont été affinés l'aide des programmes SAINT et Multi-scan [26-27]. Les corrections d'absorption sont effectuées au

moyen du programme **SADABS** [26]. Les atomes d'hydrogène sont introduits dans les calculs des positions comme des atomes rigides, tous les autres atomes ont été affinés anisotropiquement. La qualité de la structure déterminée dépend des valeurs de divers paramètres, dont les critères d'appréciation sont résumés dans le **Tableau II.6**.

Tableau II. 6. Critères d'appréciation de la qualité de la structure d'un composé suite d'un affinement atomique.

Paramètres	Qualité de la structure			
	Bonne	Acceptable	Problématique	Très problématique
R₁	< 5%	< 7%	>10%	15%
wR₁	< 12%	< 20%	> 25%(ou >2R ₁)	> 35%
GOF	0.9-1.2	0.8-1.5	0.8 ou >2	<0.6 ou >4

L'affinement de la structure du complexe **VOL^I**, a conduit aux facteurs d'accord : **R₁ = 0.051%**, **wR₂ = 0.132 %** et **GOF= 1.06**, ces faibles valeurs reflètent la bonne qualité des données collectées.

Les conditions d'enregistrement, les paramètres de la maille, les principaux paramètres de la collecte et d'affinement sont reportés dans le **Tableau II.7**. Les illustrations graphiques ont été réalisées à l'aide des programmes **Mercury 3.1** [28] et **ORTEP3** [29].

Tableau II. 7. Paramètres structuraux et d'affinement du complexe **VOL^I**.

<i>Données cristallographiques</i>	
Formule chimique	C ₂₉ H ₂₀ N ₂ O ₃ V C ₂ H ₆ OS
Masse moléculaire	573.54
Température (K)	120
Radiation (λ)	Cu-Kα (1.54178)
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P2 ₁ /c
a, b, c (Å)	10.8714(4), 13.9467(6), 17.9133(7)
β°	102.946 (2)
V(Å ³)	2624.75 (18)
Z	4
Dimension du Cristal (mm ³)	0.12, 0.06, 0.04
Description Cristal	Aiguilles
Couleur du Cristal	Marron

Coefficient d'absorption	4.242
F(000)	1188
T _{min} , T _{max}	0.536, 0.753
N° de réflexions mesurées/ indépendantes	44806, 4626
N° de réflexions observées [I>2σ(I)]	3957
R _{int}	0.08
Diffractomètre	Bruker PHOTON-III CPAD
R [F ² >2σ(F ²)], wR ₂ (F ²)	0.051, 0.132
Goodness of fit on F ² (S)	1.06
No de réflexions	4626
No de paramètres	355
Δρ _{max} , Δρ _{min} (e Å ⁻³)	0.83, -0.35

$$R_1 = \frac{||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}, \quad wR_2 = \left[\frac{\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_0^2)^2} \right]^{1/2}$$

$$w = 1/[\sigma^2(F_0^2) + (0.0503P)^2 + 3.9513P] \quad \text{where } P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3.$$

II.4.6.2. Description de la structure du complexe VOL¹

Le complexe **VOL¹** a été obtenu par cristallisation à température ambiante via une diffusion lente de **DMSO** dans le méthanol (**DMSO/MeOH**) pendant une semaine. L'analyse cristallographique révèle que le complexe cristallise dans le système monoclinique avec le groupe d'espace **P2₁/c**. Les paramètres de maille sont **a = 10.7801 (4)**; **b = 13.9467 (6)**; **c = 17.9133 (7) Å**; **α = γ = 90°**; **β = 102.946° (2)**.

II.4.6.3. Unité asymétrique

La structure du complexe **VOL¹** se compose d'une unité asymétrique monomérique. Cette unité asymétrique est constituée d'un atome de vanadium lié axialement à un atome d'oxygène, et équatorialement à deux atomes d'azote et deux atomes d'oxygène provenant du ligand base de Schiff tétradentate. Il est important de noter que le métal occupe une position spéciale en tant que centre d'inversion. La **Figure II.12** illustre cette unité asymétrique en utilisant la représentation **ORTEP POV-Ray** du complexe **VOL¹**, où les ellipsoïdes d'agitation thermique sont affichés avec une probabilité de **50%**.

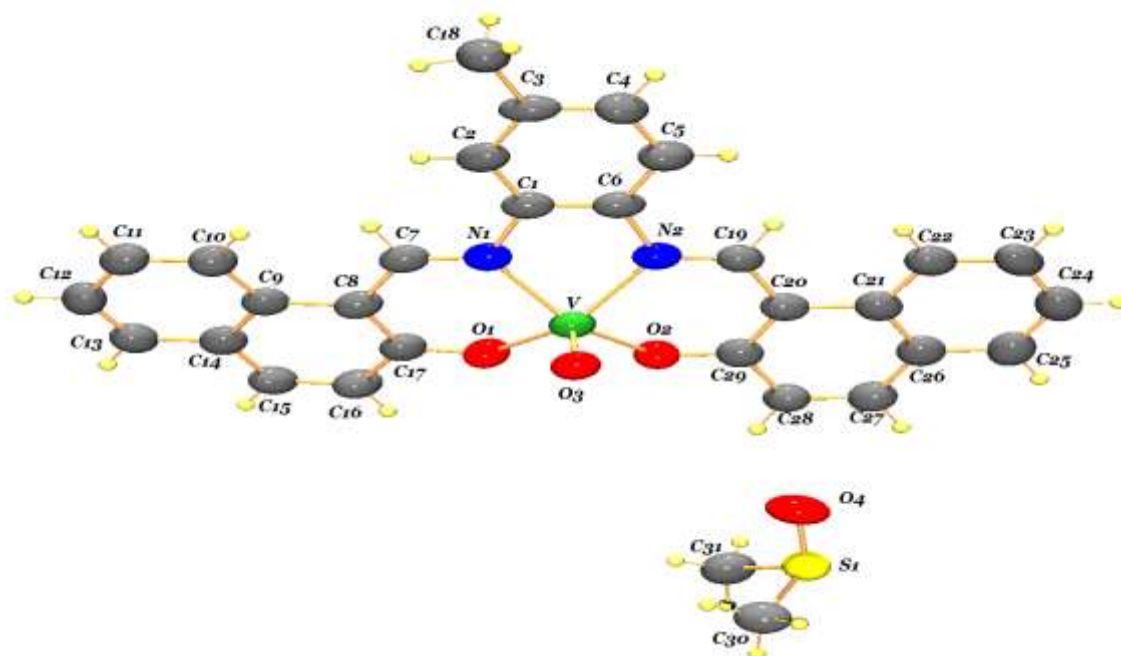


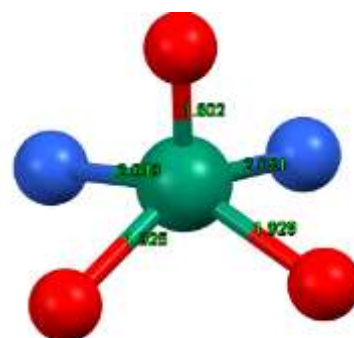
Figure II. 12. Représentation ORTEP-POV-Ray de la structure du complexe VOL¹.

II.4.6.4. Polyèdre de coordination de l'ion métallique

La structure du complexe VOL¹ montre que le vanadium adopte une coordination pentacoordonnée. Il est lié à deux atomes d'oxygène et deux atomes d'azote provenant de la base de Schiff tétradentate, formant ainsi le plan équatorial du polyèdre de coordination. De plus, un atome d'oxygène occupe une position axiale, conférant au vanadium une géométrie pyramidale à base carrée [6-10].

La géométrie de tout centre métallique pentacoordonné est généralement évaluée à l'aide de l'indice de géométrie τ_5 , défini par $\tau_5 = (\beta - \alpha)/60$, où α et β sont les deux plus grands angles de la sphère de coordination [30]. Pour le complexe VOL¹, la valeur de τ_5 est de 0,04, ce qui suggère une géométrie pyramidale à base carrée idéale. Le polyèdre de coordination de l'atome central vanadium est représenté par la Figure II.13.

Figure II. 13. Polyèdre de coordination du vanadyle.



Les angles impliquant l'atome de carbone **C18** se situent entre **108°** et **111°**, indiquant une hybridation **sp³** pour ce carbone. Les autres angles de la molécule avoisinent **120°**, témoignant d'une hybridation **sp²** pour les carbones restants de la structure.

Tous les atomes de coordination s'écartent légèrement du plan basal défini par les donneurs équatoriaux **N1**, **N2**, **O1** et **O2**, avec des déviations de **0,022** ou **0,023 Å**. Le centre de vanadium, presque parfaitement perpendiculaire à ce plan, est localisé à **0.602 Å** en dessus du plan défini par les atomes **N1/N2/O1/O2**. La longueur de la liaison **V=O**, mesurée à **1,602 (2) Å**, est typique des complexes d'oxovanadium penta- et hexacoordonnés [6-10]. Les distances de liaison **V—N** de **2,048 (3)** et **2,050 (3) Å**, ainsi que celles de **V—O**, de **1,925 (2)** et **1,928 (2) Å**, sont en accord avec les valeurs rapportées pour d'autres complexes similaires [6-10]. Les valeurs des longueurs de liaisons et celles des angles dans cette coordination sont résumées dans le *Tableau II.8*.

Tableau II.8 : Longueurs de liaisons et angles dans le polyèdre de coordination

Longueur de liaison (Å)		Angles (°)	
V1—N1	2.048 (3)	O1—V1—N1	86.40 (10)
V1—N2	2.050 (3)	O2—V1—N1	146.07 (10)
V1—O1	1.925 (2)	N1—V1—N2	78.78 (11)
V1—O2	1.928 (2)	O1—V1—N2	143.43 (10)
V1—O3	1.602 (2)	O2—V1—N2	86.34 (10)
		O1—V1—O2	87.83 (10)

II.4.6.5. Interactions intermoléculaires

Le réseau cristallin du complexe VOL¹ est renforcé par plusieurs liaisons hydrogène intermoléculaires faibles du type **C—H···O** et **C—H···π** avec des molécules voisines, comme illustré à la *Figure II.14*.

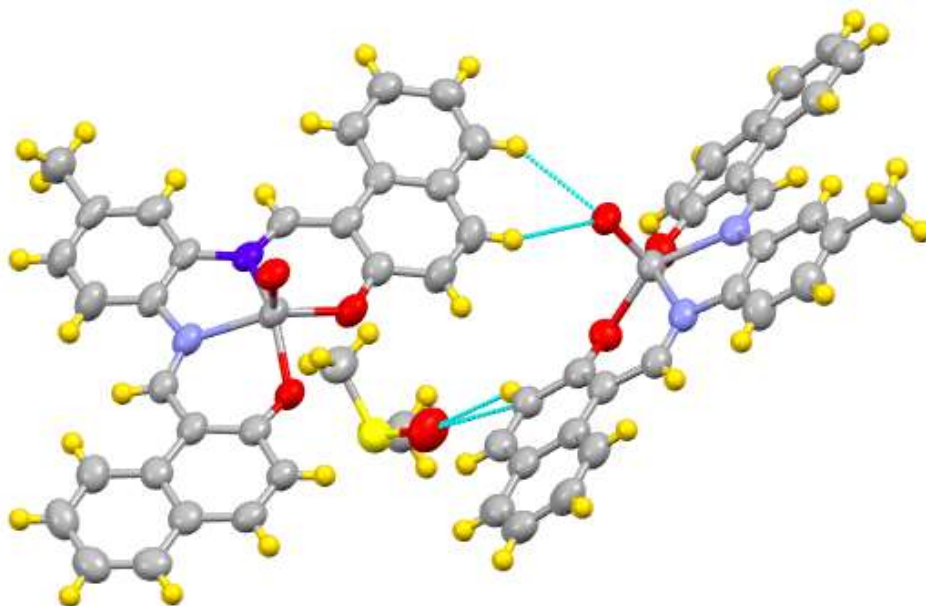


Figure. II.14. Représentation de l'interaction intermoléculaire par liaison d'hydrogène

$\text{C}-\text{H}\dots\text{O}$ et $\text{C}-\text{H}\dots\pi$ présente dans le cristal du complexe **VOL**²

II.5. Calculs théoriques

La théorie de la densité fonctionnelle (**DFT**, **Density Functional Theory**) est une méthode puissante utilisée principalement en chimie quantique pour étudier les propriétés électroniques des systèmes de plusieurs atomes, molécules ou solides. Elle permet de déterminer l'énergie d'un système quantique en fonction de sa densité électronique.

La théorie de la densité fonctionnelle (**DFT**) s'impose en chimie de coordination en permettant modéliser la géométrie, les liaisons métal-ligand ainsi les propriétés électroniques des complexes métalliques. Elle est utilisée aussi pour modéliser les mécanismes catalytiques, explorer l'activation de petites molécules et prédire les états d'oxydation et de spin. Elle permet également de calculer les spectres d'absorption, les énergies d'orbitales moléculaires, et d'analyser les interactions supramoléculaires ainsi que les propriétés magnétiques des complexes.

II.5.1. Choix des techniques de calcul par DFT

Les calculs DFT ont été réalisés avec le programme **Gaussian 16** [31], en utilisant la structure cristallographique par diffraction des rayons **X** du complexe **VOL**¹. Les géométries des complexes **VO^V**, **VO^{IV}** et **VO^{III}** ont été optimisées avec la fonctionnelle **ωB97XD**, utilisant des ensembles de bases **6-311G**** pour les atomes **H**, **N**, **C** et **O**, et un ensemble **SDD** pour l'atome de vanadium **V** [32-33]. Les effets relativistes scalaires ont été pris en compte avec des

potentiels effectifs en utilisant des *ECP* (*Effective Core Potentials*). Aucune contrainte de symétrie n'a été appliquée, et les fréquences des états fondamentaux étaient réelles. Les indices de réactivité, tels que la dureté chimique (η) et le potentiel chimique électronique (μ), ont été calculés pour les systèmes paramagnétiques.

Les indices de réactivité, à savoir la dureté chimique (η), le potentiel chimique électronique (μ) et l'électronégativité ($\mu = -\chi$) pour les systèmes paramagnétiques, ont été calculés à l'aide des équations 1 à 3 [34–38] :

$$\mu \approx \frac{1}{2} (\mu^+ + \mu^-) \approx -\chi \quad (1)$$

$$\eta \approx \frac{1}{2} (\mu^+ - \mu^-) \quad (2)$$

$$\mu^+ \approx \frac{1}{2} (\epsilon_L^\alpha + \epsilon_L^\beta) \quad \text{et} \quad \mu^- \approx \frac{1}{2} (\epsilon_H^\alpha + \epsilon_H^\beta) \quad (3)$$

Ici, ϵ_L^α , ϵ_L^β , ϵ_H^α et ϵ_H^β représentent les énergies des orbitales α et β des orbitales moléculaires les plus basses non occupées (**L**) et les plus hautes occupées (**H**), respectivement. Les valeurs de μ^+ et μ^- correspondent aux potentiels chimiques dans le sens de l'augmentation et de la diminution du nombre d'électrons, respectivement [38].

De plus, l'évaluation des propriétés optiques des complexes d'oxovanadium a été réalisée par des calculs de **DFT** dépendante du temps (**TD-DFT**). Les cartes de différence de densité électronique (*EDDM* : *Electron Density Difference Maps*) pour les états excités clés sont précisément déterminées à l'aide de la méthodologie suivante :

$$\Delta\rho(\mathbf{r}) = \rho_{\text{ex}}(\mathbf{r}) - \rho_{\text{GS}}(\mathbf{r})$$

$\rho_{\text{ex}}(\mathbf{r})$ et $\rho_{\text{GS}}(\mathbf{r})$ désignent les densités électroniques associées aux états excités et fondamental, respectivement. Conformément à la méthode initialement proposée par Bahers et al. [40], nous avons étudié les états excités pertinents en utilisant des indices de transfert de charge (**CT**), qui incluent la distance de transfert de charge (\mathbf{d}^{CT}). La variation du moment dipolaire entre les états fondamental et excité ($\Delta\mu_{0 \rightarrow n}$) peut être déterminée en multipliant la charge transférée q^{CT} par \mathbf{d}^{CT} .

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

$$S_r(\mathbf{r}) = \sqrt{\rho^{\text{hole}}(\mathbf{r})\rho^{\text{ele}}(\mathbf{r})}$$

Pour quantifier le degré de séparation entre le trou et l'électron le long de la direction de transfert de charge (CT), nous utilisons l'indice t ($t = \text{indice D} - \text{H}_{\text{CT}}$).

Dans cette étude, nous avons dérivé les fonctions d'onde des états excités essentiels en utilisant des orbitales de transition naturelles (NTOs : *Natural Transition Orbitals*), qui décrivent la transition de la "particule excitée" vers le "trou vide" dans la matrice de densité de transition électronique.

II.5.2. Optimisation de la géométrie moléculaire

Les paramètres structuraux calculés pertinents pour les complexes VO^{V} , VO^{IV} et VO^{III} sont énumérés dans le [Tableau II.9](#) ci-après :

Tableau II.9. Longueurs de liaisons (Å) angles (°) des complexes VO^{V} , VO^{IV} et VO^{III} obtenus avec des calculs DFT, les valeurs expérimentales sont entre parenthèses.

	VO^{V}	VO^{IV}	VO^{III}
V—N1	2.045	2.066 (2.049)	2.068
V—N2	2.052	2.065 (2.051)	2.071
V—O1	1.794	1.941 (1.925)	2.065
V—O2	1.791	1.939 (1.928)	2.064
V—O3	1.538	1.559 (1.602)	1.594
N1—N2	2.533	2.593 (2.601)	2.614
O1—V—O2	99	87 (87)	79
N1—V—N2	76	77 (78)	78

La géométrie optimisée de VO^{IV} en phase gazeuse montre un accord notable avec les données expérimentales, comme en témoigne la superposition entre la géométrie optimisée et la structure cristallographique aux rayons X du complexe VO^{IV} , comme illustré à la [Figure II.15](#). L'erreur quadratique moyenne (erreur RMS : *Root-Mean-Square Error*) est de $0,563\text{Å}$. La géométrie optimisée des différents complexes étudiés est illustrée par la [Figure II.16](#).

Pour le complexe VO^{IV} , les longueurs de liaison V—O1 et V—O2 sont légèrement plus longues que les distances cristallographiques par diffraction des rayons X , avec des écarts de $0,016$ et $0,011\text{Å}$. Les distances V—N1 et V—N2 présentent également des écarts similaires de $0,017$ et $0,014\text{Å}$. En revanche, les distances calculées V—O3 et N1—N2 sont légèrement plus courtes que les valeurs expérimentales, avec des écarts de $-0,043\text{Å}$ et $-0,008\text{Å}$, respectivement.

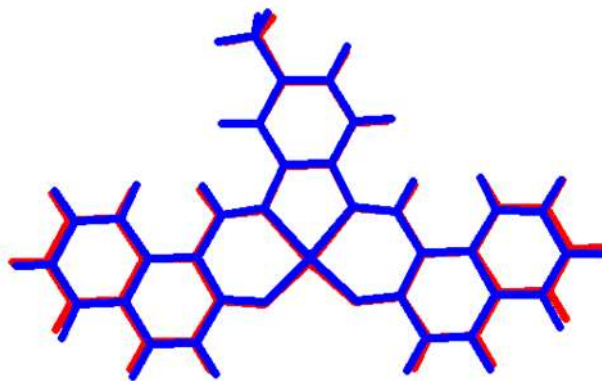


Figure II. 15. Superposition atome par atome de la structure aux rayons X (bleu) sur la géométrie calculée (rouge) pour VO^{IV} .

Notre analyse révèle des différences significatives dans les longueurs de liaison des complexes étudiés. Le complexe VO^{III} présente des liaisons $V-O1$ et $V-O2$ allongées de $0,125 \text{ \AA}$ par rapport à VO^{IV} , tandis que dans VO^V , ces liaisons sont réduites de $0,145 \text{ \AA}$ par rapport à VO^{IV} . Ces variations sont principalement dues aux changements de l'état d'oxydation du vanadium central, avec un effet plus marqué sur les liaisons $V-O1$ et $V-O2$, ce qui est conforme aux tendances en chimie de coordination.

En outre, les complexes VO^V et VO^{III} présentent une légère distorsion structurale, avec des angles de liaison $O1-V-O2$ de 99° et 79° , respectivement, rappelant la configuration pyramidale carrée du complexe VO^{IV} . Les moments dipolaires suivent un ordre décroissant : $VO^V < VO^{IV} < VO^{III}$, indiquant une diminution de la polarité de VO^V à VO^{IV} puis à VO^{III} .



Figure II.16. Géométrie optimisée des complexes étudiés

II.5.3. Indices de réactivité

Les indices de réactivité calculés, électronegativité (χ , eV), dureté chimique (η , eV), moment dipolaire (μ , D), et les paramètres thermodynamiques, enthalpie (H , u.a), énergie libre (G , a.u.), capacité calorifique (C_v , cal/mol.k) et entropie (S , cal/mol.k), sont regroupés dans le [Tableau II.10](#).

Tableau II.10. Indices de réactivité et paramètres thermodynamiques calculés pour les complexes VO^{V} , VO^{IV} et VO^{III} au niveau $\omega\text{B97XD/6-311G}^{**}/\text{SDD}$.

	VO^{V}	VO^{IV}	VO^{III}
η (eV)	3.029	3.421	2.199
χ (eV)	7.667	4.078	0.335
μ (D)	3.457	5.272	7.369
H (a.u.)	-1523.352	-1523.592	-1523.600
G (a.u.)	-1523.437	-1523.679	-1523.689
Cv (cal/mol.k)	109.357	110.514	112.098
S (cal/mol.k)	179.014	183.157	186.595

Les résultats révèlent que le complexe VO^{IV} présente une dureté chimique plus élevée que ces analogues VO^{V} et VO^{III} , indiquant qu'il est moins réactif et plus stable. En revanche, VO^{III} est plus susceptible à donner des électrons que VO^{IV} et VO^{V} , ce qui suggère un plus grand potentiel de donation d'électrons et une réactivité accrue dans les réactions de transfert d'électrons. De plus, VO^{III} présente également la valeur d'entropie la plus élevée, ce qui indique un degré de désordre moléculaire plus important par rapport à VO^{IV} et VO^{V} .

II.5.4. Propriétés Optiques

Des recherches antérieures soutiennent l'efficacité de la **TD-DFT**, qui a prouvé sa capacité à générer des spectres d'absorption en accord étroit avec les données expérimentales. De plus, la **TD-DFT** s'affirme comme un outil précieux pour calculer, explorer et comprendre les états d'excitation [8, 41-46].

Pour une compréhension approfondie des propriétés optiques des complexes d'oxovanadium, les spectres d'absorption électronique ont été soigneusement calculés en utilisant la méthode **TDA- $\omega\text{B97XD/6-311G}^{**}/\text{SDD}$** en phase gazeuse. Les résultats, comprenant des paramètres tels que l'énergie d'excitation (ΔE), la longueur d'onde (λ), la force d'oscillateur (f), les transferts de charge (q^{CT}), les distances de transfert de charge (d^{CT}), le moment dipolaire de transition ($\Delta\mu$), le chevauchement (s^{\mp}) et les indices t associés, sont présentés dans le **Tableau II.11**. Les spectres d'absorption **UV-Vis** simulés ainsi les cartes de différence de densité électronique (**EDDM**) pour tous les complexes sont illustrés dans les **Figures 17 à 20**.

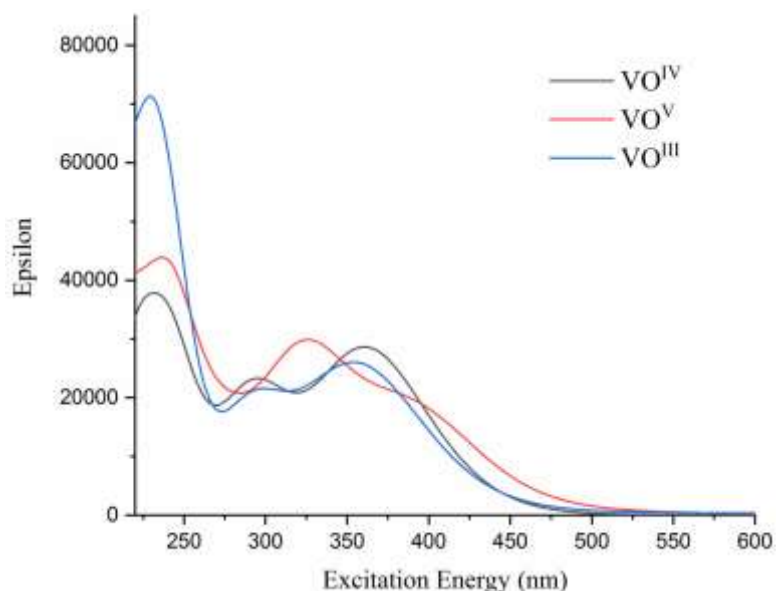


Figure II.17. Spectres d'absorption UV-Vis calculés des complexes étudiés

Les calculs **TD-DFT** révèlent que les complexes étudiés ont des spectres d'absorption presque identiques, indiquant que les variations des états d'oxydation n'affectent pas significativement leurs énergies d'absorption. Cependant, la longueur d'onde d'absorption calculée pour le complexe **VO^{IV}** montre un décalage vers le bleu par rapport aux données expérimentales. L'analyse souligne un bon accord entre les spectres d'absorption issus des calculs **TD-DFT** et ceux obtenus expérimentalement, comme précisé dans le [Tableau II.11](#).

L'analyse des résultats du [Tableau II.11](#) du **VO^{IV}** et des **EDDM**, présentés en [Figure II.18](#), révèle que la transition électronique dans ce complexe indique un transfert de charge intra-système (**ICT**), caractérisé par un chevauchement élevé ($s^{\mp} > 0,78$) et un indice t négatif. Les transitions de l'état fondamental **S₀** vers les états excités **S₁** et **S₅** présentent des valeurs de transfert de charge (q^{CT}) plus importantes et des moments dipolaires de transition plus élevés que celles menant aux états **S₁₁**, **S₁₉** et **S₃₉**.

Tableau II.11. Paramètres optiques calculés avec la méthode ω B97XD/6-311G**/SDD pour les complexes étudiés VO^V, VO^{IV} et VO^{III} (valeurs expérimentales entre parenthèses)

S0→Sn	E _{0→n}	λ _{0→n}	f _{0→n}	q ^{CT}	d ^{CT}	Δμ	s [±]	t	Transition
VO^{IV}									
S1	2.260	548 (500)	0.001	0.683	1.787	5.860	0.844	-0.456	αH-2→αL+7
S5	2.691	461 (445)	0.001	0.758	1.793	6.530	0.786	-0.462	αH-2→αL+15
S8	3.260	380 (422)	0.314	0.384	0.521	0.961	0.990	-3.003	αH→αL, βH→βL
S11	3.514	352 (348)	0.419	0.358	1.342	2.479	0.981	-2.385	αH→αL+1 ; βH-1→βL+1
S19	4.167	298 (272)	0.42	0.382	1.160	2.126	0.977	-2.217	αH-1→αL+1, βH→βL+1
S39	5.020	247	0.136	0.292	1.317	1.849	0.914	3.641	βH-1→βL+5
VO^V									
S1	2.363	525	0.006	0.874	2.042	8.577	0.233	0.511	H→L
S4	3.165	392	0.192	0.945	0.971	4.381	0.880	-0.922	H→L+1
S9	3.843	323	0.297	0.670	1.693	5.450	0.580	0.283	H→L+3
S17	4.478	277	0.126	0.640	1.745	5.368	0.365	0.607	H-5→L
S25	5.044	246	0.117	0.660	1.896	6.014	0.385	0.638	H-5→L+3
VO^{III}									
S7	2.554	485	0.005	0.830	2.338	9.325	0.212	0.519	H→L
S11	3.239	383	0.187	0.533	1.310	3.352	0.589	0.284	H-1→L
S15	3.603	344	0.398	0.513	0.704	1.737	0.774	-0.549	H-2→L
S20	4.222	294	0.385	0.453	1.176	2.559	0.830	-1.434	H-2→L+1
S34	5.197	238	0.453	0.495	1.669	3.933	0.718	1.670	H-5→L
S45	5.571	222	0.645	0.366	1.656	2.912	0.754	-0.262	H-3→L+4

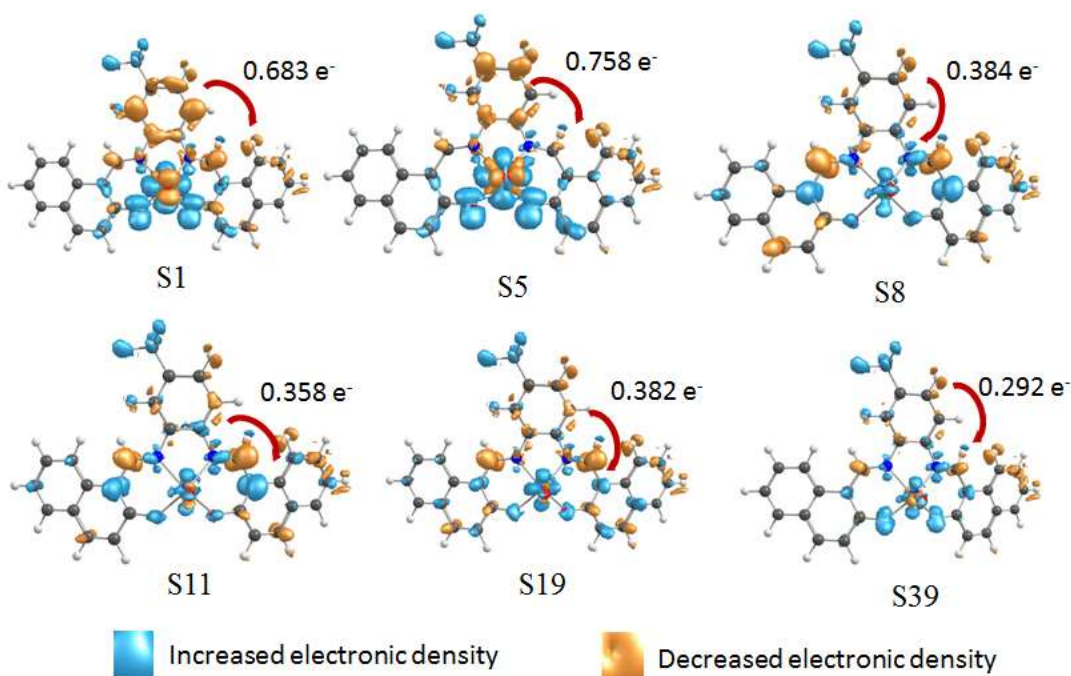


Figure II.18. Cartes de différence de densité électronique du complexe VO^{IV} de l'état fondamental (S_0) à l'état excité crucial S_n ($n=1,5,8,11,19$ et 39).

Dans le complexe VO^V , la bande d'absorption à **392 nm**, avec une force d'oscillation de **0.192**, est principalement due à la transition $H \rightarrow L+1$ dans l'état excité S_4 , caractérisée par un transfert de charge intra-système (ICT) mixte et une transition $\pi \rightarrow \pi^*$ mineure dans le ligand, **Figure II.19**.

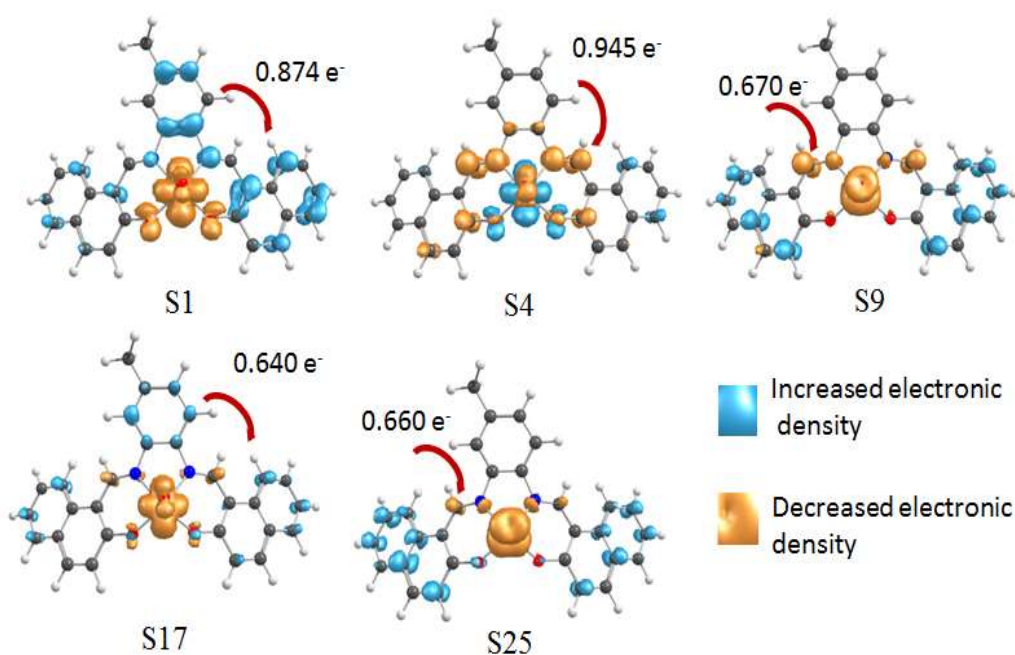


Figure II. 19. Cartes de différence de densité électronique du complexe VO^V de l'état fondamental (S_0) à l'état excité crucial S_n ($n=1, 4, 9, 17$ et 25).

Le chevauchement élevé ($s^{\mp}=0.88$), la distance de transfert de charge ($d^{CT}=0.945 \text{ \AA}$) et l'indice t confirment la nature locale de la transition observée dans le complexe VO^V , comme indiqué dans le *Tableau II.11*. Les états d'excitation S_9 , S_{17} et S_{25} (à 323, 277 et 246 nm) correspondent à des transitions locales de type $d \rightarrow d^*$ au sein de l'atome de vanadium. En revanche, le premier état excité (S_1) représente une transition du métal vers le ligand (MLCT) avec une importante distance de transfert de charge ($d^{CT}=2.042 \text{ \AA}$) et un grand moment dipolaire ($\Delta\mu=8.577 \text{ D}$), indiquant une redistribution significative de la charge dans le système.

Dans le cas complexe du VO^{III} , plusieurs transitions électroniques se distinguent. La transition à 485 nm ($S_0 \rightarrow S_7$) indique un transfert de charge LMCT (ligand-métal) avec un chevauchement faible ($s^{\mp}=0.212$) avec une distance de transfert de charge de 2.338 Å et un indice t de 0.519. Les transitions à 344, 294 et 645 nm (S_{15} , S_{20} et S_{45}) sont des transitions locales de type $d \rightarrow d^*$ au sein de l'atome de vanadium, avec des transferts de charge et des moments dipolaires plus petits. Enfin, la transition à 383 nm (HOMO-1 \rightarrow LUMO) combine LMCT et ICT, *Figure II.20*, avec un $s^{\mp}=0.589$, $d^{CT}=3.352 \text{ \AA}$ et $t=0.284$.

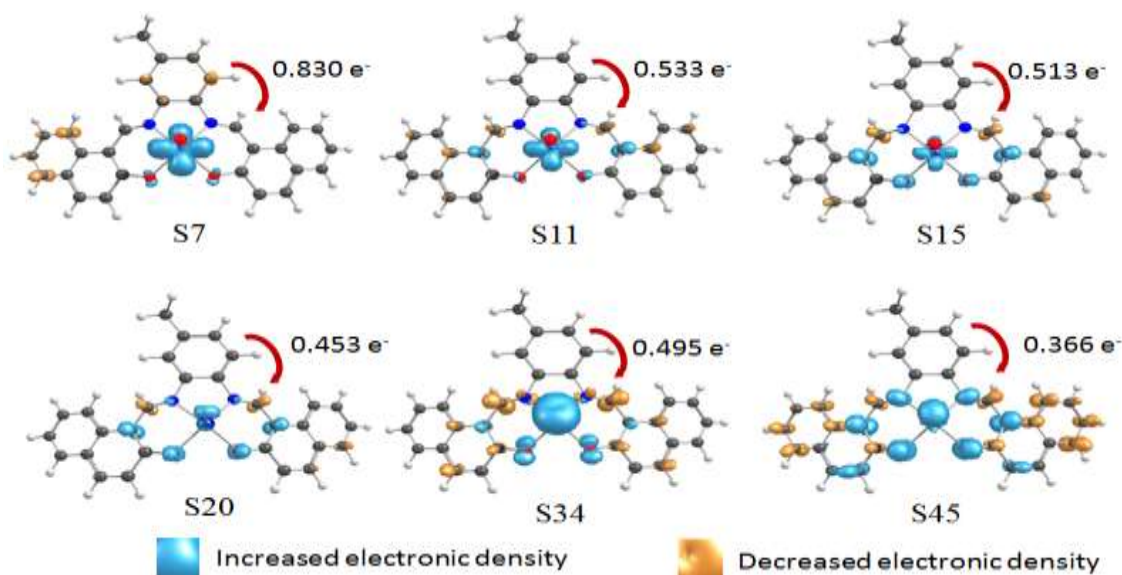


Figure II.20. Cartes de différence de densité électronique du complexe VO^{III} de l'état fondamental (S_0) à l'état excité crucial S_n ($n=1, 4, 9, 17$ et 25).

II.6. Conclusion

Au cours de ce travail, nous avons mis au point la synthèse de deux ligands base de Schiff tétradentates non symétriques et des complexes d'oxovanadium, de fer et de cuivre correspondants, avec de bons rendements.

Les structures proposés des composés préparés ont été identifiées et caractérisées par différentes méthodes spectrales telles que la microanalyse, l'UV-Visible, l'Infrarouge, la RMN du proton et du carbone **13** ainsi l'analyse thermogravimétrique et thermo différentielle. La caractérisation radio cristallographique du complexe d'oxovanadium **VOL**¹ monocristallisé a été aussi décrite. La géométrie du centre métallique vanadium est pyramidale à base carrée; les atomes d'azote et d'oxygène du ligand tétradentate constituent la base équatoriale et l'atome d'oxygène en position axiale placé sommet de la pyramide. L'analyse structurale du complexe **VOL**¹ a été confirmée par des calculs théoriques basés sur la **DFT** et, montrant une excellente concordance avec des analyses **DR-X**.

Après l'identification des structures proposées des ligands base de Schiff et des complexes métalliques correspondants, nous avons procédé d'étudier les propriétés redox des différents composés ainsi les performances catalytiques des complexes dans la réaction de bromation oxydante du rouge de phénol comme substrat en présence du peroxyde d'hydrogène comme agent oxydant. Cette étude fera l'objet des chapitres suivants.

II.7. Références bibliographiques

- [1] P. Pfeiffer, E. Breith, E. Lübbecke, T. Tsumaki, *Liebigs Ann. Chem.*, **503** (1933) 84 <https://doi.org/10.1002/jlac.19335030106>.
- [2] P. Srinivasan, P. Michaud, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, **108** (1986) 2309 <https://doi.org/10.1021/ja00269a029>.
- [3] A.M. Ajlouni, Z.A. Taha, W. Momani, A.K. Hijazi, M. Ebqa' ai, *Inorg. Chim. Acta*, **388** (2012) 120 <https://doi.org/10.1016/j.ica.2012.03.029>.
- [4] G. Grivani, S. Delkhosh, K. Fejfarová, M. Dušek, A.D. Khalaji, *Inorg. Chem. Commun.*, **27** (2013) 82 <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2012.10.029>.
- [5] W. Benabid, K. Ouari, S. Bendia, R. Bourzami, M. Ait-Ali, *J. Mol. Struct.*, **2860** (2019) 127313 <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.127313>.
- [6] M. Merzougui, K. Ouari, *Desalination and water treatment*, **83** (2017) 306 <https://doi.org/10.5004/dwt.2017.21013>.
- [7] S. Bendia, W. Benabid, R. Bourzami, K. Ouari, *J. Mol. Struct.*, **1281** (2023) 135131 <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.135131>.
- [8] D. Boucherabine, M. Merzougui, D. Hannachi, M. Melchiorre, G. Pinto, K. Ouari, *J. Mol. Struct.* **1291** (2023) 136053. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.136053>
- [9] S. Dekar, K. Ouari, S. Bendia, D. Hannachi, J. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, **866** (2018) 165. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2018.04.015>
- [10] S. Dekar, M. Merzougui, J. Weiss, K. Ouari, *J. Mol. Struct.* **1261** (2022) 132888. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.132888>
- [11] M. Sedighipoor, A.H. Kianfar, W.A.K. Mahmood, M.H. Azarian, *Inorg. Chim. Acta*, **457** (2017) 116. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2016.12.018>
- [12] T.H. Sanatkar, A. Khorshidi, E. Sohoul, J. Janczak, *Inorg. Chim. Acta*, **506** (2020), 119537 <https://doi.org/10.1016/j.ica.2020.119537>.
- [13] M. Sarigul, P. Deveci, M. Kose, U. Arslan, H. T. Dagi, M. Kurtoglu, *J. Mol. Struct.*, **1096** (2015) 64. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2015.04.043>
- [14] J. Cisterna, V. Artigas, M. Fuentealba, P. Hamon, C. Manzur, V. Dorcet, J-R. Hamon, D. Carrillo, *Inorg. Chim. Acta*, **462** (2017) 266 <https://doi.org/10.1016/j.ica.2017.04.001>.

- [15] M. Lashanizadegan, E. Parvizi, *Synth. React. Inorg. Metal-Organ., Nano-Metal Chem*, **45** (2015) 1154.
- [16] C. R. Bhattacharjee, P. Goswami, P. Mondal, *Inorg. Chim. Acta*, **387** (2012) 86.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2011.12.056>
- [17] H.H. Monfared, S. Kheirabadi, N.A. Lalami, P. Mayer, *Polyhedron* **30** (2011) 1375.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2011.02.005>
- [18] M. Sutradhar, T.R. Barman, S. Ghosh, M.G.B. Drew, *J. Mol. Struct.*, **1037** (2013) 276.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2013.01.007>
- [19] Z.A. Taha, A.M. Ajlouni, W. AlMomani, *J. Lumines.* **132** (2012) 2832.
- [20] V.T. Kasumov, F. Koksai, M. Aslanoglu, Y. Yerli, *Spectrochim. Acta Part A* **77** (2010) 630. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2010.06.040>
- [21] N.K. Gondia, S.K. Sharma, *Mat. Chem. Phys*, **224** (2018) 314.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.12.014>
- [22] G. R. Fulmer, A.J.M. Miller, N. H. Sherden, H.E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J.E. Bercaw, K.I. Goldberg, *Organomet.*, **29** (2010) 2176. <https://doi.org/10.1021/om100106e>
- [23] C. S. enol, Z. Hayvali, H. Dal, T. Hökelek, *J. Mol. Struct.* **997** (2011) 53.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2011.04.037>
- [24] K. Ouari, S. Bendia, J. Weiss, C. Bailly, *Spectrochim. Acta Part A*, **135** (2015) 624.
<https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.07.034>
- [25] G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sec C: Struct. Chem.* **C71** (2015) 3.
- [26] G.M. Sheldrick, SHELXT, *Acta Crystallogr. Sec A: Found. adv.* **A71** (2015) 3.
- [27] Bruker (2008). APEX2, SADABS and SAINT. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA. <https://doi.org/10.1107/S1600536811016667>
- [28] C.F. Macrae, I. J. Bruno, J.A. Chisholm, P.R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. R-Monge, R. Taylor, J. Streek, P.A. Wood, *J. Appl. Cryst.*, **41** (2008) 466.
<https://doi.org/10.1107/S0021889807067908>
- [29] L.J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.*, **30** (1997) 565.
<https://doi.org/10.1107/S0021889897003117>

- [30] A.W. Addison, N.T. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G.C. Verschoor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **7** (1984) 1349. DOI <https://doi.org/10.1039/DT9840001349>
- [31] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [32] J. Da Chai, M. Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10** (2008) 6615.
- [33] J. Da Chai, M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.* **128** (2008) 084106.
<https://doi.org/10.1063/1.2834918>
- [34] M. Galván, A. Vela, J.L. Gázquez, *J. Phys. Chem.* **92** (1988) 6470.
<https://doi.org/10.1021/j100333a056>
- [35] T.K. Ghanty, S.K. Ghosh, *J. Am. Chem. Soc.* **116** (1994) 3943.
<https://doi.org/10.1021/ja00088a033>
- [36] P. Pérez, E. Chamorro, P.W. Ayers, *J. Chem. Phys.* **128** (2008) 204108.
<https://doi.org/10.1063/1.2916714>
- [37] K.G. Dyall, *Theor. Chem. Acc.* **115** (2006) 441.
- [38] X. Zarate, E. Schott, R. Arratia-Pérez, *Polyhedron* **50** (2013) 131.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2012.10.041>
- [39] T. Le Bahers, C. Adamo, I. Ciofini, *J. Chem. Theory Comput.* **7** (2011) 2498.
<https://doi.org/10.1021/ct200308m>
- [40] A. Thirugnanasundar, M-P. Kesavan, Sh.M. Kumar, L. Ravi, R. Bhaskar, G. Rajagopal, J. Rajesh, *Inorg. Chim. Acta* **526** (2021) 120543. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2021.120543>

[41] N. Ghichi, A. Djedouani, D. Hannachi, C. Bensouici, A. Benboudiaf, H. Merazig, H. Stoeckli-Evans, *J. Mol. Struct.* **1271** (2023) 134014.

<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.134014>

[42] M. Zaidi, D. Hannachi, H. Chermette, *Inorg. Chem.* **60** (2021) 6616.

<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c00412>

[43] Z. Fellahi , H. Ait youcef , D. Hannachi , A. Djedouani , L. Ouksel , M. François , S. Fleutot, *J. Mol. Struct.* **1244** (2021) 130955. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130955>

[44] A.A. Yahiaoui, N. Ghichi, D. Hannachi, A. Djedouani, S. Meskaldji, H. Merazig, D. Harakat, *J. Mol. Struct.* **1263** (2022) 133161. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.133161>

[45] D. Hannachi, N. Khelfaoui, M. Zaidi, D. Yahiaoui, S. Lakehal, C. Morell, H. Chermette, *New J. Chem.* **47** (2023) 18359. DOI: [10.1039/D3NJ02848H](https://doi.org/10.1039/D3NJ02848H)

[46] K. Bencheikh, *J. Phys. A. Math. Gen.* **36** (2003) 11929.

DOI [10.1088/0305-4470/36/48/002](https://doi.org/10.1088/0305-4470/36/48/002)

III. Investigation électrochimique des complexes métalliques

III.1. Introduction

L'électrochimie est une discipline dédiée à l'exploration des réactions impliquant des échanges d'électrons. Elle offre la possibilité de générer des espèces oxydées ou réduites sans recourir à des agents oxydants ou réducteurs externes.

Au **XIX^e** siècle, l'électrochimie a marqué une révolution chimique majeure, inaugurant l'ère de la chimie moderne. Durant cette période, elle a permis l'établissement de procédés électrolytiques industriels. Les avancées théoriques se sont principalement produites dans la seconde moitié du siècle, avec le développement de la théorie de la cinétique électrochimique au début du **XX^e** siècle. Cette théorie a engendré de nombreuses recherches, aboutissant à notre compréhension actuelle des processus électrochimiques. L'électrochimie explore les liens entre la chimie et l'électricité, en mettant l'accent sur les réactions qui impliquent un ou plusieurs électrons, en particulier les réactions d'oxydoréduction dans des environnements aqueux ou organiques.

Le présent chapitre est consacré à l'étude électrochimique par voltampérométrie cyclique des différents composés préparés en milieu organique en utilisant une électrode de carbone vitreux comme électrode de travail.

III.2. Description des conditions opératoires

III.2.1. Équipements expérimentaux

L'équipement électrochimique utilisé pour l'analyse par voltammétrie cyclique sur une électrode en carbone vitreux (**CV**) comprend un potentiostat **PGZ 301**, qui est connecté à un ordinateur fonctionnant avec le logiciel Voltmaster **4**. Un dispositif classique constitué d'une cellule à trois électrodes est utilisé pour la collecte des courbes voltampérométriques.

- Une électrode de carbone vitreux, d'un diamètre de **3 mm**, est utilisée comme électrode de travail (**ET**).
- Les potentiels sont mesurés par rapport à l'électrode de référence (**ER**) au calomel saturé en **KCl (ECS)**.
- L'électrode auxiliaire (**EA**) est composée d'un fil de platine plongé dans la solution.

III.2.2. Conditions opératoires générales

Les mesures électrochimiques ont été réalisées à température ambiante dans un solvant organique, le diméthylformamide (**DMF**). Avant l'analyse, la solution a été dégazée pendant 15 minutes en la soumettant à un courant d'azote. Pour prévenir toute contamination par l'air durant l'expérience, un léger jet d'azote a été continuellement dirigé sur la surface de la solution.

Les solutions d'étude ont été préparées en dissolvant les ligands ou les complexes dans **5 mL** de **DMF**, avec une concentration constante de 10^{-3} **M** pour les espèces électroactives. De plus, dans toutes nos expériences, la concentration du sel de support **LiClO₄** était fixée à **0,1 M**. Le domaine d'électroactivité du milieu s'étend de **-2200 mV** à **+1600 mV** en englobant à la fois des valeurs très négatives, où des réactions de réduction se produisent, et des valeurs positives, où des réactions d'oxydation ont lieu. Cela permet d'étudier les propriétés redox des complexes de bases de Schiff et d'autres espèces électroactives.

III.2.3. Voltamétrie cyclique

La voltamétrie cyclique représente une méthode d'analyse largement adoptée pour explorer les espèces électroactives. Son attrait réside dans sa capacité à fournir rapidement des données sur la thermodynamique des processus redox, la cinétique des réactions hétérogènes de transfert d'électrons, les réactions chimiques couplées et les processus d'adsorption.

Cette approche électrochimique permet d'évaluer le potentiel redox des espèces électroactives, ainsi que l'impact du milieu sur les processus redox dans un système donné. De plus, elle est couramment utilisée pour caractériser de nouveaux systèmes et étudier des réactions complexes. La méthode implique l'application d'un balayage triangulaire de potentiel jusqu'à une borne supérieure (balayage aller), suivi d'une inversion du balayage tout en conservant la même vitesse jusqu'à une borne inférieure de potentiel (balayage retour), comme illustré dans la **Figure III.1**.

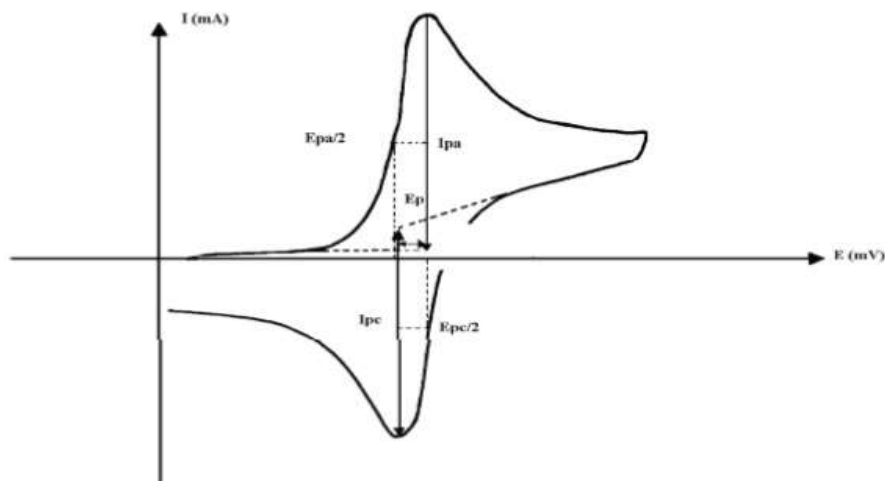


Figure III. 1. Allure générale d'une courbe de voltampérométrie cyclique et ces grandeurs caractéristiques.

Les principales grandeurs d'un voltampérogramme cyclique sont :

- **Ipa, Ipc** : Courants de pic anodique et cathodique
- **Epa, Epc** : Potentiels de pic anodique et cathodique
- **E_{1/2}, E_{1/2}** : Les potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodiques
- **ΔEp** : Différence de potentiel entre Epa et Epc

III.3. Investigation électrochimique par voltampérométrie cyclique

L'ensemble des produits préparés sont soumis à une investigation électrochimique en utilisant la voltamétrie cyclique qui permet d'acquérir une compréhension approfondie de leur comportement redox, leur stabilité, et leur potentiel d'application dans divers domaines scientifiques et technologiques.

III.3.1. Comportement électrochimique des ligands

L'enregistrement des voltampérogrammes cycliques des ligands **H₂L¹** et **H₂L²** a été réalisé entre **-2200 à +1600 mV**, **Figure III.2** et **III.3**.

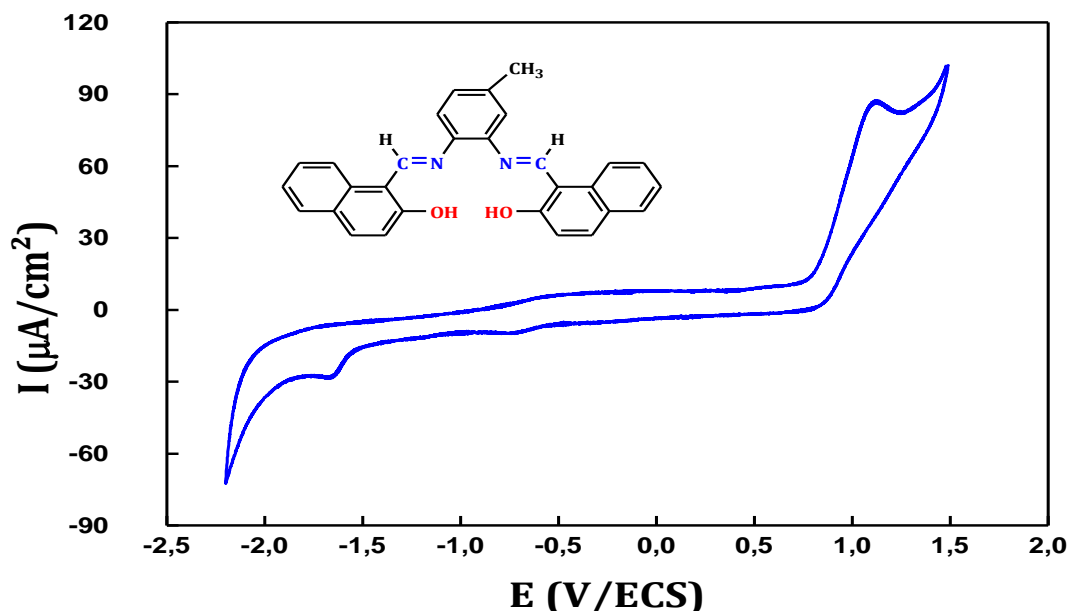


Figure III. 2. Voltammogramme cyclique du ligand $H_2L^1(10^{-3} M)$ dans $DMF/LiClO_4(10^{-1} M)$, sous azote à $100 mV/s$.

Au cours du balayage aller, une vague anodique est observée, localisée à $E_{pa} = +1124$ et $+1134 mV/ECS$, respectivement pour les ligands H_2L^1 et H_2L^2 . Ces vagues d'oxydation correspondent à des systèmes rédox irréversibles et sont généralement associées à l'oxydation des groupements hydroxyles [1]. Lors du balayage de retour, on observe une vague irréversible de réduction, localisée à $E_{pc} = -1660 mV/ECS$ pour les deux ligands, est attribuée à la réduction des groupements imines [2].

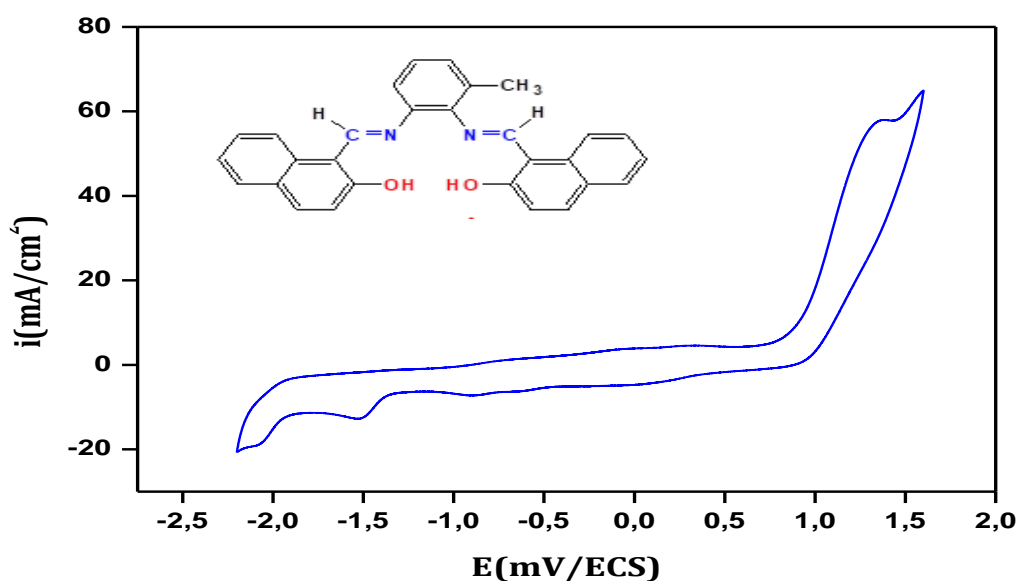


Figure III. 3: Voltammogramme cyclique du ligand $H_2L^2(10^{-3} M)$ dans $DMF/LiClO_4(10^{-1} M)$, sous azote.

III.3.2. Comportement des complexes

III.3.2.1. Complexes d'oxovanadium VOL¹ et VOL²

Les complexes base de Schiff tétradentates contenant un cœur oxovanadium(IV), ont été largement développés au cours des dernières décennies. Il est connu que l'étude électrochimique de ces complexes est centrée sur le métal. Cependant, ces composés montrent typiquement des couples redox liés à la réduction de l'oxovanadium (V) à l'oxovanadium (IV), souvent observés par voltampérométrie cyclique. Ce processus est essentiel pour comprendre leur réactivité et leur comportement dans des environnements biologiques ou catalytiques.

Concernant le complexe VOL¹ : Le Voltamogramme cyclique obtenu dans la plage de -2200 à +1600 mV/ECS est illustré dans la **Figure III.4.** présente trois vagues d'oxydation à et **E_{pa1} = -1154 E_{pa2} = +1130, E_{pa3} = +582 mV** La première vague est irréversible et attribué à l'oxydation du ligand [3]. La seconde et la troisième vagues sont quasi-réversibles montrant des potentiels de demi-vagues à **E_{1/2} = +547,5** et **E_{1/2} = -1180 mV/ECS** et représentent l'oxydation de VO(IV) en VO(V) et de VO(III) en VO(VI), respectivement [4-7]. La différence des potentiels de pic à pic **|ΔE¹|** et **|ΔE²|** à la vitesse de **100 mV/s**, sont de l'ordre de **69** et **54 mV**, respectivement. Au côté cathodique, nous avons observé une vague de réduction irréversible à **E_{pc} = -1734 mV/ECS**, attribuable à la réduction des groupements azométhines [8].

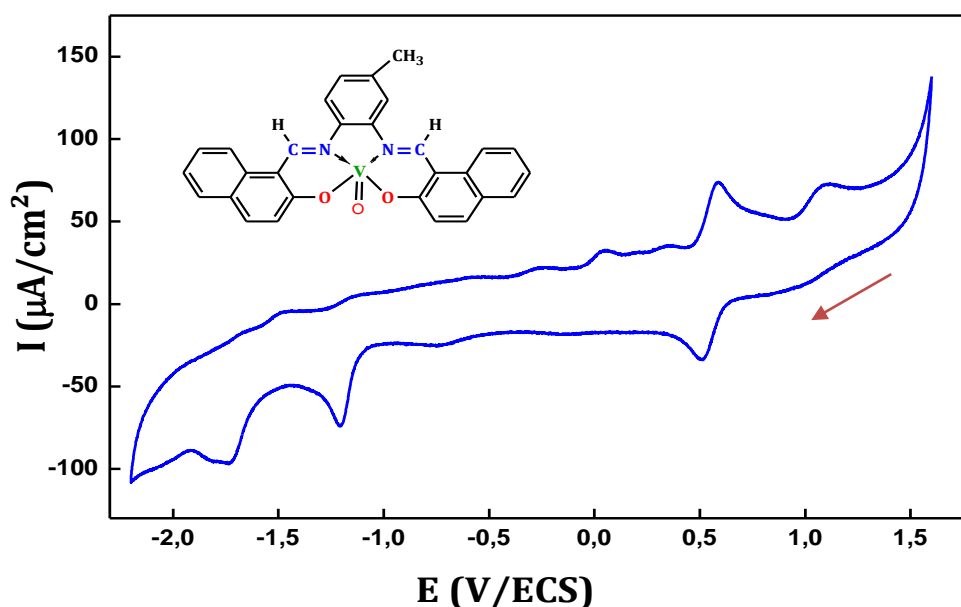


Figure III. 2. Voltamogramme cyclique du complexe VOL¹ (10^{-3} M) dans DMF/ LiClO₄ (10^{-1} M), sous azote à 100 mV/s.

S'agissant du complexe VOL^2 : Le voltamogramme cyclique de ce complexe, illustré par la **Figure III.5**, présente un comportement électrochimique similaire à celui du complexe analogue VOL^1 . Le voltamogramme cyclique montre au côté anodique, trois vagues d'oxydation $E_{pa1} = -1210$, $E_{pa2} = 514$ et $E_{pa3} = +1010$ mV/ECS. La première vague est quasi-réversible elle est due à l'oxydation de $VO(III)/VO(IV)$ [4-7], quant à la deuxième vague, elle est réversible est attribuée à l'oxydation du $VO(IV)/VO(V)$ [4-7]. La troisième vague est aussi irréversible et attribuée à l'oxydation de la fonction hydroxyle dans le ligand tétradentates [3]. Pendant le balayage de retour, on observe trois pics de réduction $E_{pc1} = 442$, $E_{pc2} = -1266$ et $E_{pc3} = -1815$ mV/ECS. Les deux premiers pics sont dues à la réduction de $VO(V)/VO(IV)$ et $VO(IV)/VO(III)$, respectivement. Tandis que le dernier pic irréversible est attribué à la réduction de la fonction imine ($C=N$) [8].

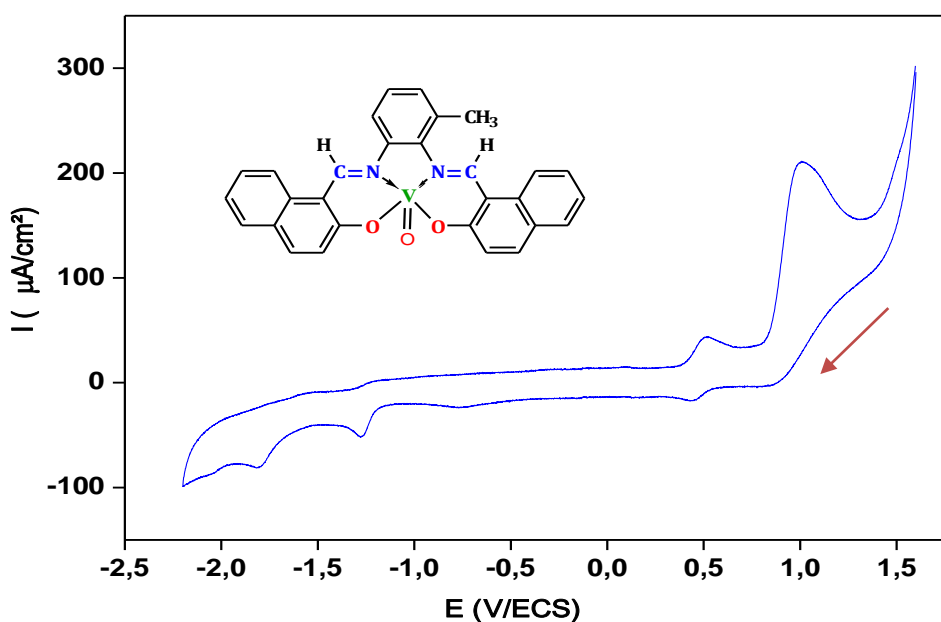


Figure III.5: Voltamogramme cyclique du complexe VOL^2 (10^{-3} M) dans $DMF/LiClO_4$ (10^{-1} M), sous azote à 100 mV/s.

Après avoir cerné le système rédox du centre métallique $VO(IV)/VO(V)$ à $E_{1/2} = 547,5$ et à 477 mV/ECS, respectivement pour VOL^1 et VOL^2 , nous avons observé l'évolution des potentiels et des rapports des courants anodiques et cathodiques en fonction des vitesses de balayage. La **Figure III.6** suivante montre l'évolution des voltamogrammes cycliques des complexes VOL^1 et VOL^2 entre 200 et 800 mV en fonction des vitesses de balayage de 25 à 200 mV/s sous atmosphère d'azote.

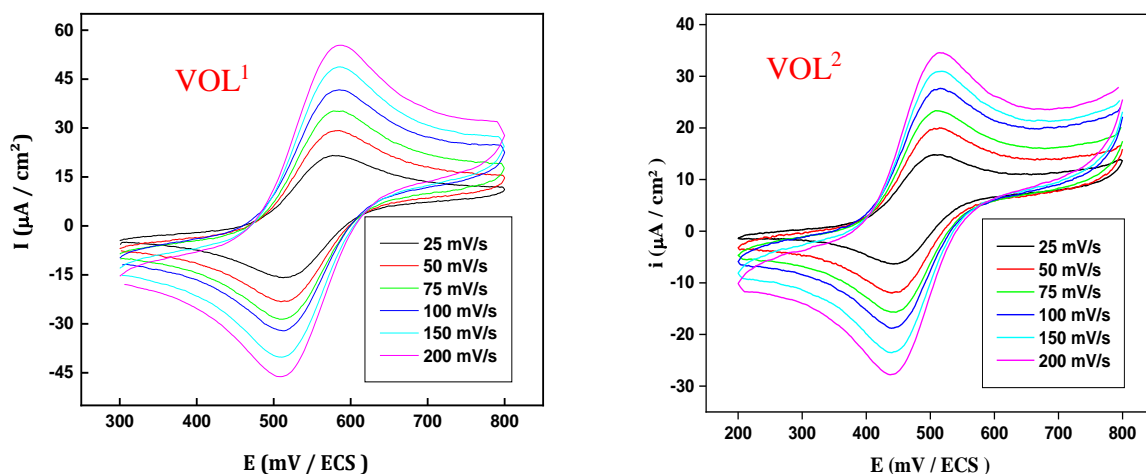


Figure III. 6. Voltammogrammes cycliques des complexes VOL^1 et VOL^2 (10^{-3}) sous azote à différentes vitesses de balayage.

Le **Tableau III.1** ci-après rassemble les différentes caractéristiques électrochimiques des complexes d'oxovanadium VOL^1 et VOL^2 à différentes vitesses de balayage.

La différence de potentiel de pic anodique et cathodique $|\Delta E_p|$ est égale au environ de **70 mV** à la vitesse de **100 mV/ECS**, cette valeur est peu supérieure à la valeur idéale de **60 mV** pour un processus mono électronique et réversible. Cette différence peut être attribuée à la résistance non compensée de la solution de **DMF [9]**.

Tableau III.1. Caractéristiques électrochimiques des complexes d'oxovanadium VOL^1 et VOL^2 à différentes vitesses de balayage sous azote.

	v(mV/s)	I_{pa}	$-I_{pc}$	I_{pa}/I_{pc}	E_{pa}	E_{pc}	ΔE	$E_{1/2}$
VOL^1	25	18.5	18.5	1	580	514	66	547
	50	25.3	25	1.01	581	513	68	547
	75	32.5	32.5	1	581	513	68	547
	100	35.5	36	0.99	582	513	69	547.5
	150	44	44	1	582	512	70	547
	200	52	50	1.04	584	510	74	547
VOL^2	25	11.2	11	1.02	509	443	66	476

50	15.5	15	1.03	511	441	70	476
75	20	18	1.1	511	441	70	476
100	23.5	21	1.2	512	442	70	477
150	26	24	1.08	511	441	70	476
200	30	28	1.07	512	442	70	477

a) Effet de la vitesse de balayage sur le potentiel

Le centre métallique vanadium dans les deux complexes VOL^1 et VOL^2 fournit un couple rédox dont le potentiel de demi vague $E_{1/2} = 547$ et 476 mV/ECS, respectivement. Ce potentiel est invariable en fonction de la vitesse de balayage, *Figure III.7*. On note aussi que la différence des potentiels de pic à pic $|\Delta E| = |E_{pc} - E_{pa}|$ varie légèrement au fur et à mesure que la vitesse de balayage augmente de **25 à 200 mV/s** pour le complexe VOL^1 , et reste stable pour le complexe VOL^2 . Ce qui fait converger les systèmes vers un couple rédox quasi-réversible [6].

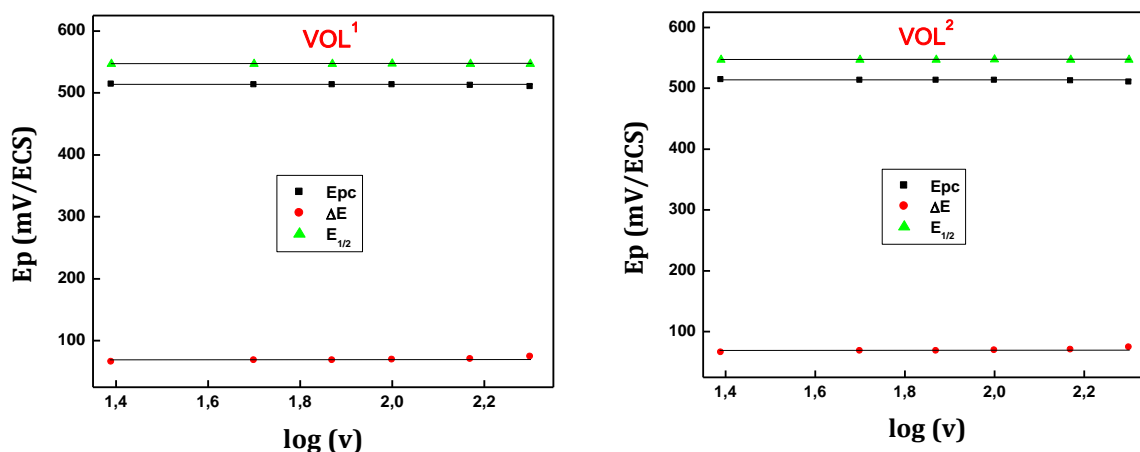


Figure III. 7: Evolution des potentiels E_{pc} de et $E_{1/2}$ des complexes VOL^1 et VOL^2 en fonction de la vitesse de balayage

b) Effet de la vitesse de balayage sur les intensités des courants

Le courant de pic cathodique montre une évolution linéaire en fonction de la racine carrée des vitesses de balayage. Les rapports des courants anodiques et cathodiques (I_{pa}/I_{pc}) tendent vers l'unité. Ces observations suggèrent que les réactions électrochimiques à l'interface électrode-électrolyte sont contrôlées par la diffusion des espèces électroactives [10-

11], comme illustré dans la *Figure III.8* ci-dessous.

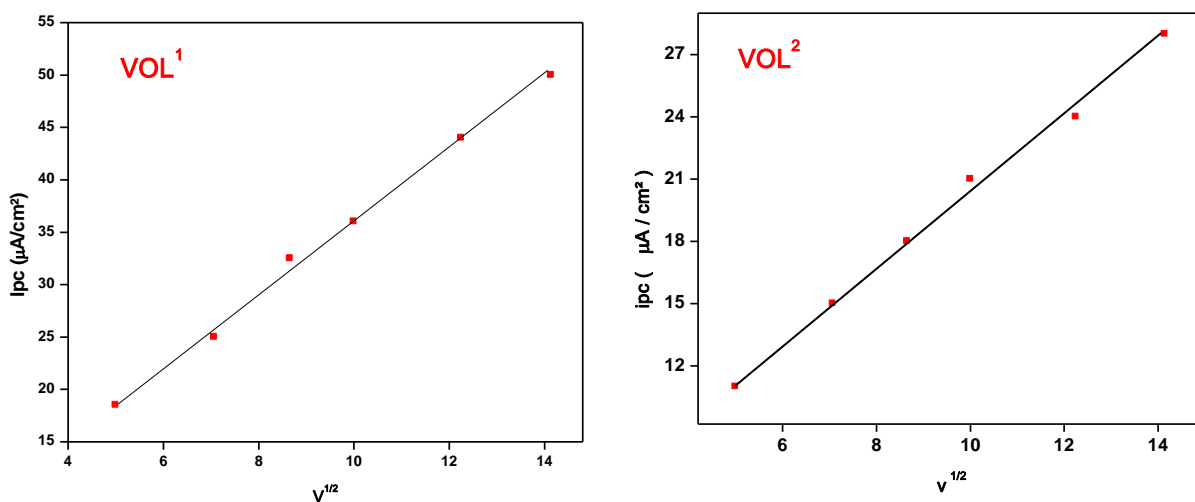


Figure III. 8. Evolution du courant I_{pc} des complexes VOL^1 et VOL^2 en fonction de la vitesse de balayage.

III.3.2.2. Complexes de fer $FeCIL^1$ et $FeCIL^2$

Les complexes de fer à base de Schiff possèdent des propriétés redox distinctes, principalement centrées sur l'atome de fer. Ces complexes fournissent des couples redox **Fe(III)/Fe(II)** qui se situent souvent à proximité du potentiel zéro, ce qui les rend particulièrement intéressants pour des applications électrochimiques. Cette proximité du potentiel zéro indique une faible énergie d'activation pour le transfert d'électrons entre les états d'oxydation, facilitant ainsi les réactions redox. La structure du ligand base de Schiff, qui encadre le métal, joue un rôle crucial en stabilisant les différents états d'oxydation et en influençant les potentiels redox observés.

Les voltammogrammes cycliques, enregistrés à la vitesse de **100 mV/s**, des complexes de fer $FeCIL^1$ et $FeCIL^2$, *Figure III.9*, présentent des systèmes redox quasi-réversibles localisés à **-306** et **-301 mV/ECS**, respectivement. Ces systèmes correspondent aux couples redox **Fe(II)/Fe(III)** [8, 12-14]. La vague d'oxydation irréversible des groupements hydroxyles dans le complexe $FeCIL^1$ est déplacée positivement de **1018** à **1060 mV/ECS** dans l'analogue $FeCIL^2$. En revanche, la réduction des groupes imines dans le complexe $FeCIL^2$ est observée à un potentiel plus négatif que celui observé pour le complexe $FeCIL^1$.

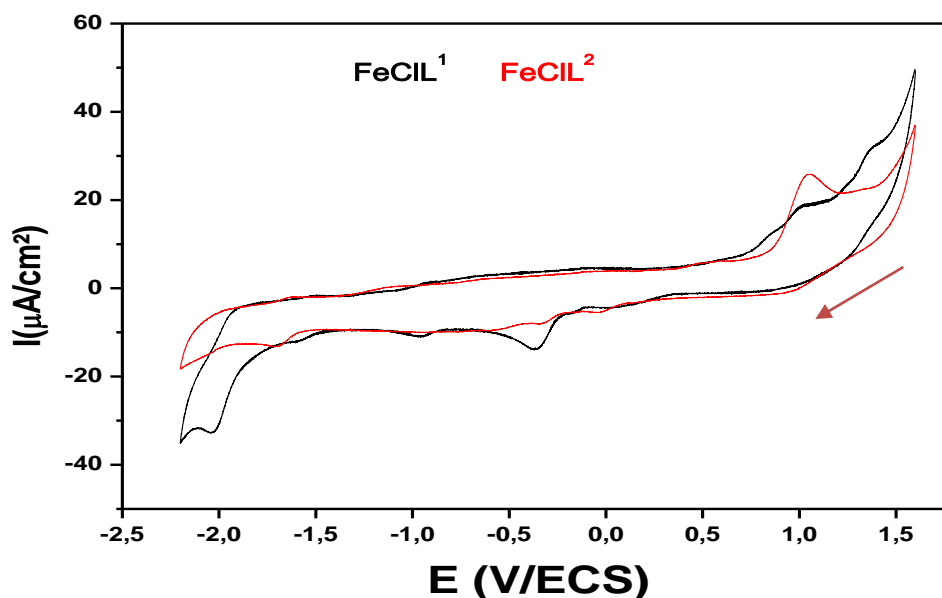


Figure III.9: Voltammogrammes cycliques des complexes $FeCIL^1$ et $FeCIL^2$ (10^{-3} M) dans DMF/ $LiClO_4$ (10^{-1} M), sous azote à 100 mV/s.

Nous avons ensuite examiné les systèmes redox du centre métallique $Fe(II)/Fe(III)$, avec des potentiels $E_{1/2}$ de -306 pour $FeCIL^1$ et -301 mV pour $FeCIL^2$, en analysant l'évolution des potentiels et des rapports des courants anodiques et cathodiques selon les vitesses de balayage. L'évolution du système rédox entre -750 et 100 mV du site actif, centre métallique des complexes de fer, est donné dans la [Figure III.10](#).

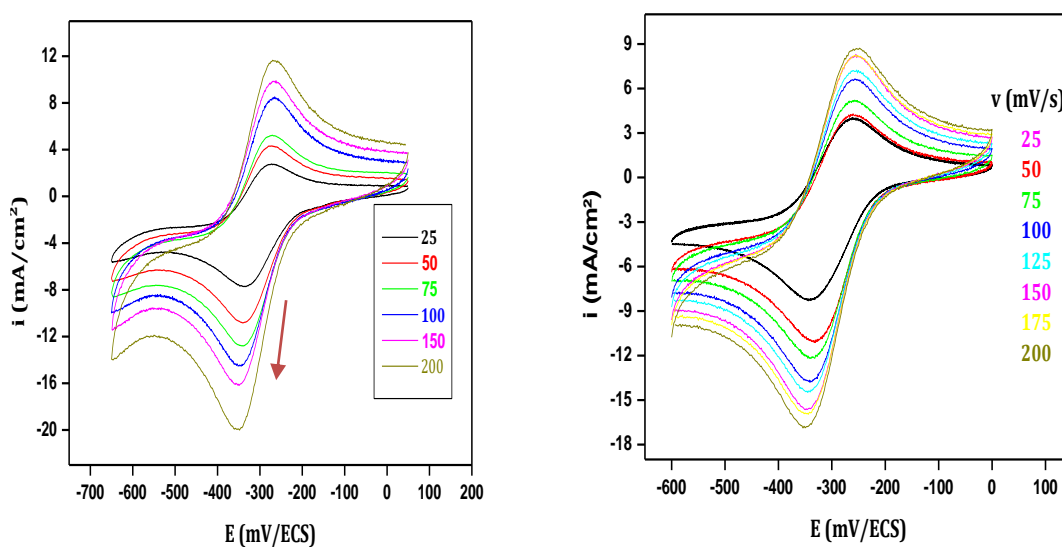


Figure III.10. Voltammogrammes cycliques des complexes $FeCIL^1$ et $FeCIL^2$ (10^{-3}) sous azote à différentes vitesses de balayage.

Le [Tableau III.2](#) suivant rassemble les différentes caractéristiques électrochimiques des complexes de fer étudiés à différentes vitesses de balayage.

Tableau III.2. Caractéristiques électrochimiques des complexes de fer $FeCIL^1$ et $FeCIL^2$ à différentes vitesses de balayage sous azote

	V(mV/s)	I_{pa}	I_{pc}	I_{pa}/I_{pc}	E_{pa}	E_{pc}	ΔE	$E_{1/2}$
FeCIL¹	25	4.6	6.8	0.67	-277	-335	58	-306
	50	6.4	8.3	0.77	-274	-338	64	-306
	75	7.1	10	0.71	-272	-340	68	-306
	100	7.3	11	0.66	-268	-344	76	-306
	150	8	13	0.61	-266	-350	84	-308
	200	10	16	0.62	-262	-354	88	-307
FeCIL²	25	5.8	6.8	0.85	-262	-340	78	-301
	50	5.7	6.8	0.83	-263	-333	70	-298
	75	6.5	7.8	0.83	-258	-334	76	-296
	100	7.1	9.2	0.77	-260	-342	82	-301
	150	9.1	11	0.82	-256	-347	91	-301.5
	200	9.9	11.8	0.83	-258	-349	90	-304

a) Effet de la vitesse de balayage sur le potentiel

Les potentiels de demi-vague dans le cas des deux complexes de fer sont invariables en fonction de la vitesse de balayage, *Figure III.11*. Quant aux différences de potentiels, on note une légère augmentation progressivement avec la vitesse de balayage de **25 à 100 mV/s**, ces observations impliquent la convergence des systèmes vers des couples rédox quasi-réversibles **[10]**.

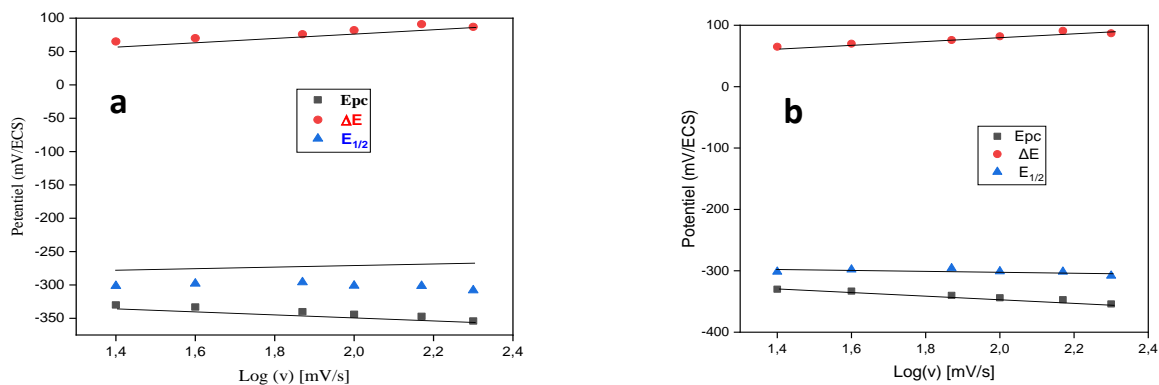


Figure III. 11: Evolution des potentiels E_{pc} de et $E_{1/2}$ des complexes (a) VOL^1 et (b) VOL^2 en fonction de la vitesse de balayage

b) Effet de la vitesse de balayage sur les intensités de courant

La **Figure III.12** suivante représente l'évolution des courants cathodiques en fonction de la vitesse de balayage des complexes de fer étudiés.

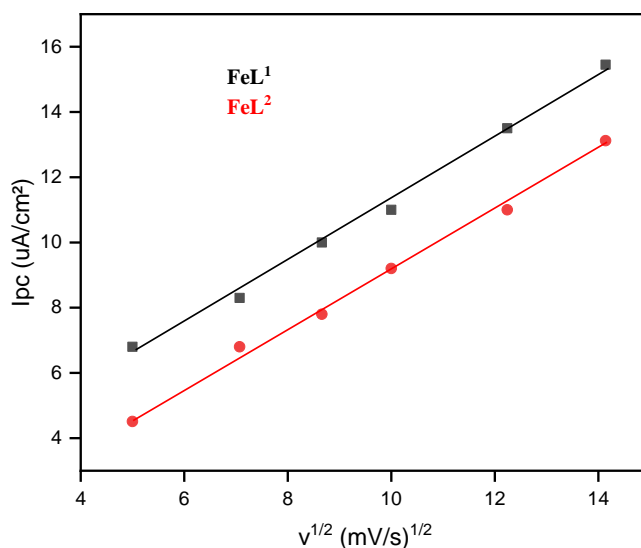


Figure III. 12. Evolution des courants cathodiques I_{pc} des complexes $FeCIL^1$ et $FeCIL^2$ en fonction des vitesses de balayage.

Les courants de pics cathodiques évoluent de façon linéaire en fonction des racines carrées de vitesses de balayage, ainsi les rapports des courants anodiques et cathodiques I_{pa}/I_{pc} se rapprochent de l'unité à faibles vitesses de balayage, en effet, on observe une légère variation dans ces rapports en augmentant la vitesse de balayage. Ces résultats montrent la convergence vers des systèmes quasi-réversibles des couples redox [15-16].

III.3.2.3. Complexes de cuivre CuL^1 et CuL^2

Les complexes de cuivre à base de Schiff se distinguent par leurs remarquables propriétés redox, attribuables à la combinaison des caractéristiques du cuivre et des ligands de type base de Schiff. Ces ligands, grâce à leurs atomes donneurs tels que l'azote et l'oxygène, stabilisent efficacement les deux principaux états d'oxydation du cuivre, à savoir **Cu(I)** et **Cu(II)**. Ces complexes trouvent des applications variées, notamment en catalyse, en électrochimie et dans le domaine biologique, en raison de leur flexibilité et de leurs propriétés redox modulables.

La voltamétrie cyclique des complexes CuL^1 et CuL^2 dans *DMF* présente des couples redox quasi-réversibles à $E_{1/2} = -14$ et 6 mV, respectivement. Ces couples sont attribués au passage **Cu(I)** en **Cu(II)** [17]. La différence de potentiel de pic à pic $|\Delta E|$ à la vitesse de 100 mV/s, est de 114 et 92 mV, respectivement. L'évolution des voltamogrammes cycliques entre -250 et $+250$ mV en fonction des vitesses de balayage de 25 à 200 mV/s sous atmosphère d'azote est donnée par la *Figure III.13*.

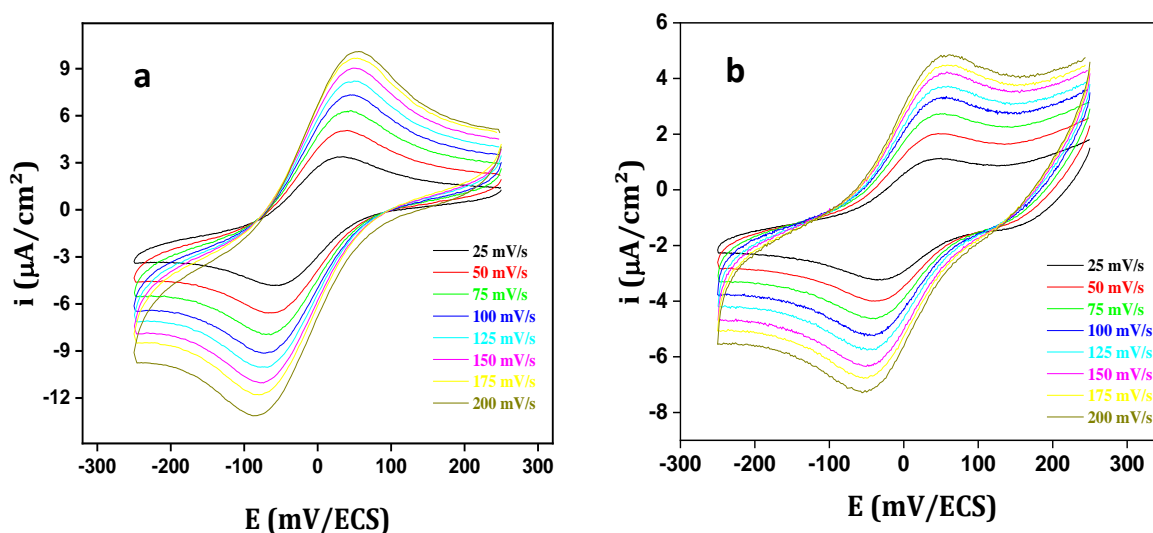


Figure III.13. Voltamogrammes cycliques des complexes (a) CuL^1 et (b) CuL^2 (10^{-3}) sous azote à différentes vitesses de balayage.

Le *Tableau III.3* suivant rassemble les différentes caractéristiques électrochimiques des complexes de fer étudiés à différentes vitesses de balayage.

Tableau III.3. Caractéristiques électrochimiques des complexes de cuivre CuL^1 et CuL^2 à différentes vitesses de balayage sous azote

	v(mV/s)	I _{pa}	I _{pc}	I _{pa} /I _{pc}	E _{pa}	-E _{pc}	ΔE	E _{1/2}
CuL¹	25	11.2	11	1.12	31	55	86	-12
	50	15.5	15	1.17	37	62	99	-13
	75	20	18	1.10	40	66	106	-13
	100	23.5	21	1.19	43	71	114	-14
	150	26	24	1.24	51	77	128	-13
	200	30	28	1.16	54	80	134	-13
CuL²	25	0.94	1.11	0.85	43	31	74	6
	50	1.30	1.6	0.81	46	36	82	5
	75	1.50	1.85	0.81	47	39	86	4
	100	1.56	2	0.78	51	41	92	5
	125	1.87	2.37	0.79	53	43	96	5
	150	2.06	2.57	0.80	55	45	100	5
	200	2.14	2.67	0.80	57	49	106	4

Les caractéristiques électrochimiques des complexes de cuivre **CuL¹** et **CuL²** à différentes vitesses de balayage nous ont permis de tracer l'évolution des potentiels et des rapports des courants anodiques et cathodiques en fonction des vitesses de balayage.

a) Effet de la vitesse de balayage sur le potentiel

La **Figure III.14** suivante montre l'évolution des potentiels caractéristiques des complexes **CuL¹** et **CuL²** en fonction de la vitesse de balayage. Le centre métallique cuivre fournit un couple rédox dont le potentiel de demi vague est **E_{1/2} = -14 mV/ECS** pour **CuL¹** et **6 mV/ECS** pour **CuL²**. Ce potentiel est presque invariable en fonction de la vitesse de balayage allant de **25** à **200 mV/s**. On note aussi que les potentiels cathodiques est la différence des potentiels de pic à pic $|\Delta E| = |E_{pc} - E_{pa}|$ augmentent en fonction de la vitesse de balayage, dans le cas des deux complexes étudiés. Ceci fait converger les systèmes vers des systèmes rédox quasi-réversible [17].

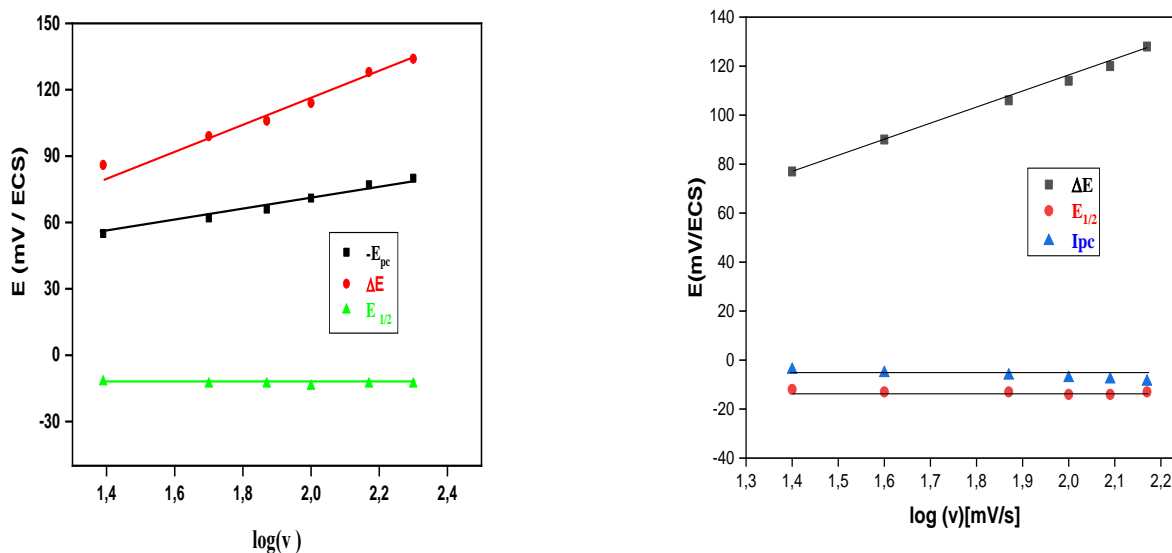


Figure III. 14: Evolution des potentiels E_{pc} , ΔE et $E_{1/2}$ des complexes CuL^1 et CuL^2 en fonction de la vitesse de balayage.

b) Effet de la vitesse de balayage sur les intensités des courants

Les courants des pics cathodiques des complexes CuL^1 et CuL^2 évoluent de façon linéaire en fonction de la racine carrée des vitesses de balayages ce qui montre que les réactions électrochimiques à l'interface électrode-électrolyte sont contrôlées par la diffusion des espèces électroactives [18], comme le montre la Figure III.15 ci-dessous.

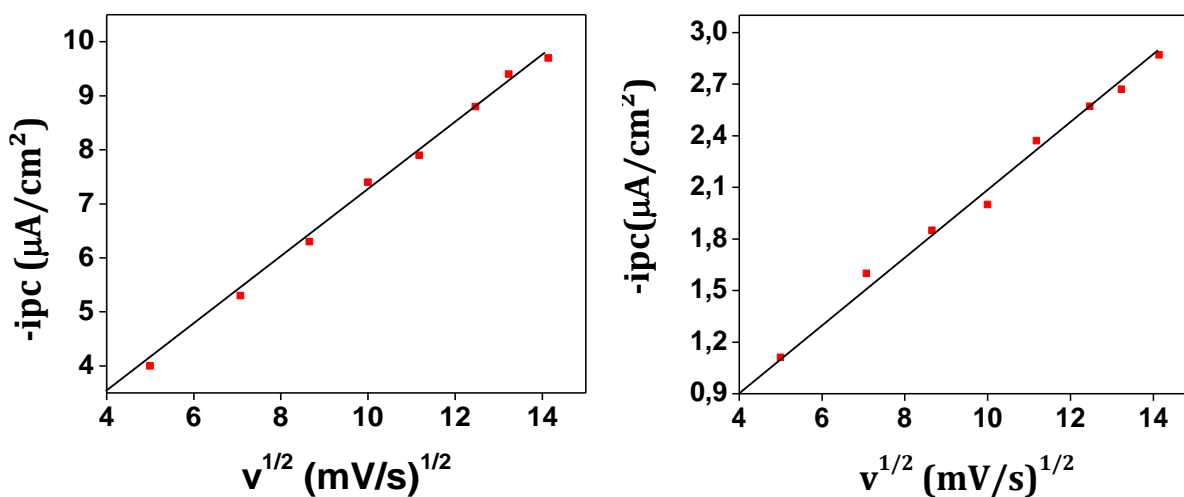


Figure III. 14. Evolution des courants cathodiques I_{pc} pour les complexes CuL^1 et CuL^2 en fonction des vitesses de balayage.

III.4. Conclusion

En conclusion de ce chapitre, l'étude des courbes et des données électrochimiques des complexes d'oxovanadium, de fer et de cuivre, réalisée par voltampérométrie cyclique sur électrode de carbone vitreux, a clairement mis en évidence un couple rédox bien défini. Cette approche expérimentale a fourni des informations cruciales sur la réactivité des complexes de bases de Schiff comportant différents métaux de transition.

Les potentiels anodiques et cathodiques, ainsi que les différences de potentiel anodiques/cathodiques, présentent de légères variations à mesure que la vitesse de balayage augmente. Malgré ces fluctuations, les rapports de courants anodiques et cathodiques restent proches de l'unité pour tous les complexes étudiés. Cela suggère un comportement quasi-réversible des différentes vagues rédox, témoignant d'une cinétique électrochimique stable malgré l'influence de la vitesse de balayage.

Les courants des pics cathodiques évoluent de manière linéaire en fonction des vitesses de balayage, ce qui indique que les réactions électrochimiques à l'interface électrode-électrolyte sont principalement contrôlées par un mécanisme de diffusion des espèces électroactives. Ce comportement suggère que la vitesse de la réaction n'est pas limitée par des processus de transfert de charge, mais plutôt par la capacité des espèces électroactives à diffuser vers la surface de l'électrode. Ainsi, plus la vitesse de balayage est élevée, plus le gradient de concentration des espèces électroactives devient prononcé, ce qui se traduit par une augmentation proportionnelle du courant observé aux pics cathodiques.

III.5. Références bibliographique

- [1] M. Sarıgül, S.E. Kariper, P. Deveci, H. Atabey, D. Karakaş, M. Kurtoglu, *J. Mol. Struct.* 1149 (2017) 520. DOI: [10.1016/j.molstruc.2017.07.070](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.07.070)
- [2] R. Benramdane, F. Benghanem, A. Ourari, S. Keraghel, G. Bouet, *J. Coord. Chem.* 68 (2015) 560. DOI: [10.1080/00958972.2014.1003761](https://doi.org/10.1080/00958972.2014.1003761)
- [3] V.T. Kasumov, F. Koksall, M. Aslanoglu, Y. Yerli, *Spectrochim. Acta, A*, 77 (2010) 630. DOI: [10.1016/j.saa.2010.07.009](https://doi.org/10.1016/j.saa.2010.07.009)
- [4] P. Galloni, A. Coletti, B. Floris, V. Conte, *Inorg. Chim. Acta*, 420 (2014) 144. DOI: [10.1016/j.ica.2014.05.008](https://doi.org/10.1016/j.ica.2014.05.008)
- [5] B.I. Ceylan, *Inorg. Chim. Acta*, 517 (2021) 120186. DOI: [10.1016/j.ica.2021.120186](https://doi.org/10.1016/j.ica.2021.120186)
- [6] S. Dekar, M. Merzougui, J. Weiss, K. Ouari, *J. Mol. Struct.* 1261 (2022) 132888. DOI: [10.1016/j.molstruc.2022.132888](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.132888)
- [7] D. Boucherabine, M. Merzougui, D. Hannachi, M. Melchiorre, G. Pinto, K. Ouari, *J. Mol. Struct.* 1291 (2023) 136053. DOI: [10.1016/j.molstruc.2023.136053](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.136053)
- [8] M. Merzougui, K. Ouari, *Desalin. Water Treat.*, 83 (2017) 306. DOI: [10.5004/dwt.2017.20860](https://doi.org/10.5004/dwt.2017.20860)
- [9] C.C.G. Scully, P.J. Rutledge, *Tetrahedron*, 66 (2010) 5653-5659. DOI: [10.1016/j.tet.2010.05.065](https://doi.org/10.1016/j.tet.2010.05.065)
- [10] J. Losada, I. del Peso, L. Beyer, *Inorg. Chim. Acta*, 321 (2001) 107. DOI: [10.1016/S0020-1693\(01\)00513-5](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(01)00513-5)
- [11] S. Bendia, W. Benabid, R. Bourzami, K. Ouari, *J. Mol. Struct.*, 1281 (2023) 135131. DOI: [10.1016/j.molstruc.2023.135131](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.135131)
- [12] C.R. Bhattacharjee, P. Goswami, H.A.R. Pramanik, P.C. Paul, P. Mondal, *Spectrochim. Acta A*, 78 (2011) 1408. DOI: [10.1016/j.saa.2011.01.027](https://doi.org/10.1016/j.saa.2011.01.027)
- [13] S. Majumder, S. Dutta, L.M. Carrella, E. Rentschler, S. Mohanta, *J. Mol. Struct.*, 1006 (2011) 216. DOI: [10.1016/j.molstruc.2011.09.004](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2011.09.004)
- [14] S. Bendia, R. Bourzami, J. Weiss, K. Ouari, *Polyhedron*, 202 (2021) 115206. DOI: [10.1016/j.poly.2021.115206](https://doi.org/10.1016/j.poly.2021.115206)
- [15] Z. Shaghghi, R. Bikas, H. Tajdar, A. Kozakiewicz, *J. Mol. Struct.* 1217 (2020) 128431. DOI: [10.1016/j.molstruc.2020.128431](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128431)
- [16] T. Ueda, N. Inazuma, D. Kumatsu, H. Yasuzawa, A. Onda, S.X. Guo, A.M. Bond, *Dalton Trans.* 42 (2013) 11146. DOI: [10.1039/c3dt51153a](https://doi.org/10.1039/c3dt51153a)

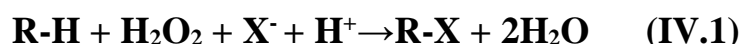
[17] M. Puchoňová, S. Matejová, V. Jorík, I. Šalitraš, E. Švorc, M. Mazúr, J. Moncol, D. Valigura, *Polyhedron*, 151 (2018) 152. DOI: [10.1016/j.poly.2018.04.050](https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.04.050)

[18] M. Shabbir, Z. Akhter, I. Ahmad, S. Ahmed, V. McKee, H. Ismail, B. Mirza, *Polyhedron*, 124 (2017) 117. DOI: [10.1016/j.poly.2016.11.027](https://doi.org/10.1016/j.poly.2016.11.027)

IV. Bromation oxydante du rouge de phénol catalysée par les complexes VOL et CuL

IV.1. Introduction

Les halopéroxydases de vanadium (**V-HPOs**), principalement présentes chez les algues marines, accélèrent l'halogénéation oxydante des composés organiques en présence de peroxyde d'hydrogène, d'hydroperoxydes organiques ou d'oxygène moléculaire. Ces enzymes sont reconnues pour leur capacité à oxyder les halogénures en acides hypohaleux, ce qui permet l'halogénéation de certains substrats organiques selon la réaction suivante :



Bien qu'elles soient essentielles dans les processus naturels, leur exploitation dans les réactions de bromation catalytique à l'échelle industrielle est limitée par des difficultés d'extraction, une faible stabilité et une activité catalytique réduite. De plus, le mécanisme de leur action reste mal compris, ce qui freine leur adoption. Cela a conduit à la conception de modèles biomimétiques pour reproduire leurs caractéristiques. Alors que des recherches approfondies ont été menées sur les complexes d'oxovanadium, les études sur les modèles d'halopéroxydases à base de cuivre sont encore rares et nécessitent une exploration plus poussée. En tenant compte des points évoqués ci-dessus, nous avons tenté d'évaluer et de comparer les performances catalytiques des complexes d'oxovanadium et de cuivre dans la catalyse de bromation oxydante du rouge de phénol comme substrat organique.

IV.2. Évaluation des performances catalytiques des complexes préparés

La bromation oxydante du rouge de phénol, catalysée par des complexes d'oxovanadium, représente une approche innovante pour la modification des composés organiques. Dans ce processus, les complexes d'oxovanadium et de cuivre agissent comme catalyseurs pour favoriser l'halogénéation ce substrat en présence de peroxyde d'hydrogène et d'ions bromure. Ce mécanisme de réaction permet de convertir efficacement le rouge de phénol en un dérivé bromé, **Figure IV.1**.

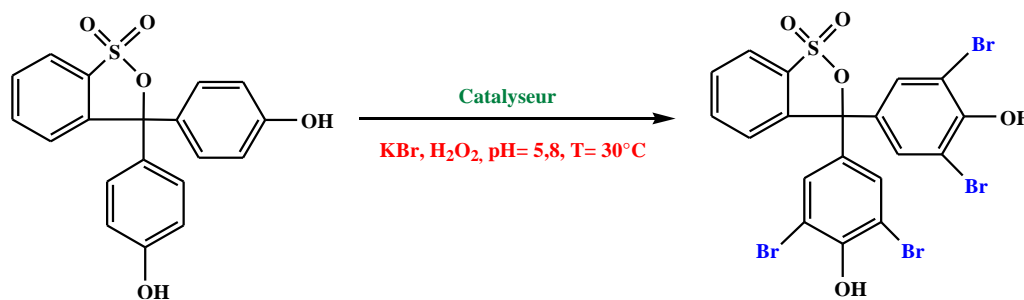


Figure IV.1. Catalyse de bromation oxydante du rouge de phénol par des complexes de d'oxovanadium.

Par la suite, nous décrirons les méthodes expérimentales utilisées pour évaluer les performances catalytiques de ces complexes, avant de discuter les résultats obtenus et leur signification dans le cadre de la chimie durable.

IV.2.1. Choix des conditions expérimentales

Les conditions expérimentales adoptées reposent sur les protocoles développés par plusieurs auteurs [1-2]. Basées sur des études menées dans le domaine de la catalyse de la bromation du rouge de phénol dans divers milieux, il a été démontré que le mélange **DMF/H₂O** (2/23 : v/v) offre des performances catalytiques optimales avec différents systèmes catalytiques à base d'oxovanadium [3-4]. Cette réaction a également été examinée en utilisant des solutions à **pH 5,8** en présence de peroxyde d'hydrogène (**H₂O₂**), considéré comme l'oxydant le plus avantageux en raison de sa teneur élevée en oxygène actif, de son coût modique et de son faible impact environnemental [1-4].

Deux principales raisons environnementales justifient l'utilisation du peroxyde d'hydrogène. D'une part, après oxydation, le seul sous-produit généré est de l'eau **H₂O**. D'autre part, aucun résidu chloré ne se forme au cours de ces processus d'oxydation, ce qui confère au peroxyde d'hydrogène **H₂O₂** la réputation d'être un agent oxydant "propre". De plus, il est disponible sous diverses formes commerciales, parmi les moins coûteuses du marché, tout en étant relativement stable.

IV.2.2. Etude préliminaire

Avant d'aborder l'étude des performances catalytiques des complexes d'oxovanadium et de cuivre, nous avons d'abord vérifié la faisabilité de la réaction en l'absence de catalyseur. Ce test témoin, réalisé avec du peroxyde d'hydrogène **H₂O₂** à **30 %** pendant **1** heure sans catalyseur, n'a donné aucun résultat. De même, la réaction effectuée en présence du catalyseur

mais sans l'oxydant, dans des conditions aérobiques durant 1 heure, n'a produit aucun résultat significatif. Des réactions ont été menées avec Les complexes de fer FeL^1 et FeL^2 en tant que catalyseurs, mais les résultats ont indiqué qu'ils n'avaient pas d'activité catalytique significative pour la bromation oxydante. Des études effectués par le groupe de Ren [4] ont aussi montré que des complexes à base de **Ni**, **Co** et **Zn** ne catalysent pas ce type de réaction.

En se basant sur les données de la littérature [1-2], nous avons décidé de mener cette étude en adoptant les conditions opératoires suivantes :

- Solvant : mélange de 2 mL de DMF et 23 mL d'eau distillée H_2O ;
- Catalyseur : complexe CuL et/ou VOL à une concentration de 2 $\mu\text{mol/L}$;
- Oxydant : peroxyde d'hydrogène H_2O_2 , 30% avec une concentration de 1 mol/L ;
- Substrat : rouge de phénol à une concentration de 10^{-4} mol/L ;
- Source d'halogénure : KBr 0,4 mol/L ;
- Durée de la réaction : 1 heure sous agitation en milieu ouvert ;
- Température : 30°C.

Par ailleurs, Une solution de rouge de phénol de concentration 10^{-4} mol/L a été analysée par spectrophotométrie UV-Vis, révélant une absorption à 433 nm. De même, une solution de bleu de bromophénol (10^{-4} mol/L) a été préparée et montre une absorption à 592 nm. La Figure IV.2 suivante montre les spectres électroniques obtenus.

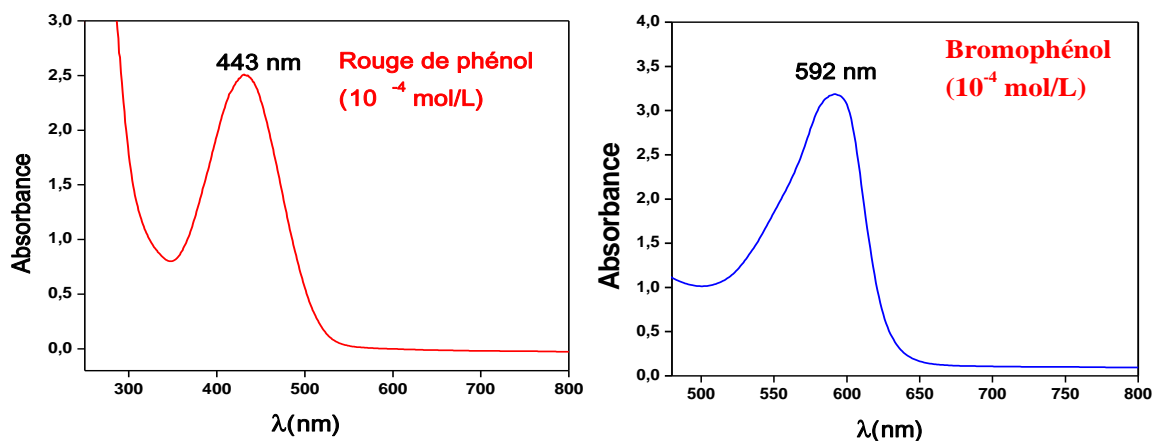


Figure IV.2. Spectres électroniques du rouge de phénol et du bleu de bromophénol dans $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$

IV.3. Exploration des propriétés catalytiques des catalyseurs VOL et CuL

Dans une éprouvette de **10 mL**, **2 mL** d'un mélange **H₂O/DMF** ont été combinés avec **1 mL** de solution de rouge de phénol, **1,02 mL** de peroxyde d'hydrogène (**H₂O₂, 30%**), **2 μL** de solution de catalyseur **VOL¹, CuL¹, VOL², CuL²**, et **0,476 g** de **KBr**. La concentration en ions **H⁺** a été stabilisée à l'aide d'une solution tampon **NaH₂PO₄-Na₂HPO₄** à **pH= 5,8**. Le volume total a ensuite été ajusté à **10 mL**.

Les mélanges de couleur jaune sont ensuite transférés dans des béchers et maintenus sous agitation magnétique à température contrôlée de **30°C**. La réaction de bromation oxydante du rouge de phénol en bleu de bromophénol est suivie par spectrophotométrie **UV-Vis**, en surveillant l'augmentation de l'absorbance à **593 nm**. Les variations spectrales ont été enregistrées à des intervalles de **10** minutes, les spectres électroniques enregistrés sont représentés dans la **Figures IV.3**.

L'ajout d'une solution du catalyseur d'oxovanadium **VOL¹** ou de cuivre **CuL²** au mélange réactionnel contenant le bromure, dans un tampon phosphate et avec le rouge de phénol comme piège du brome oxydé, provoque un changement de couleur de la solution, passant du jaune au bleu. Comme l'indique la **Figure IV.3**, on observe une diminution de l'absorbance du pic à **433 nm**, ce qui reflète la perte du rouge de phénol, accompagnée d'une augmentation de l'absorbance à **592 nm**, caractéristique du bleu de bromophénol formé en présence des catalyseurs d'oxovanadium et de cuivre après une heure de réaction. L'observation de ces variations d'absorbance au cours du temps permet d'évaluer l'efficacité des catalyseurs. Les mesures effectuées à intervalles réguliers révèlent que le rouge de phénol disparaît progressivement, tandis que le bleu de bromophénol s'accumule, ce qui est un indicateur clair du bon déroulement de la réaction de bromation oxydante.

Il est à noter que cette réaction est complète après **8** heures sous des conditions douces **[3]**. Cela montre non seulement la robustesse du système catalytique utilisé, mais aussi la possibilité d'optimiser les conditions de réaction pour atteindre des rendements élevés tout en minimisant les temps de réaction. Ces résultats soulignent l'importance des catalyseurs d'oxovanadium et de cuivre dans les processus de bromation.

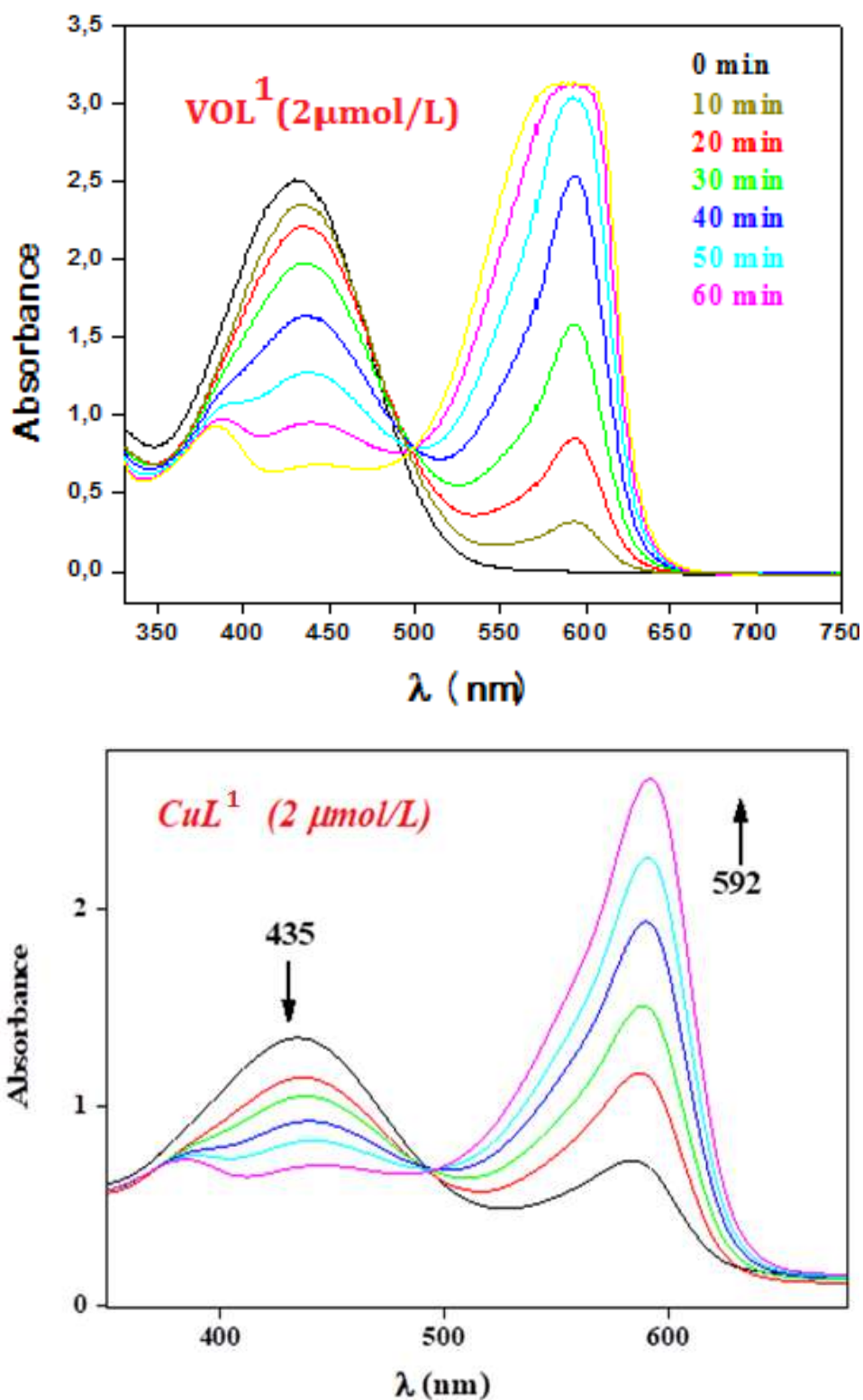


Figure IV.3. Bromation oxydante du rouge de phénol (10^{-4} mol/L) catalysée par VOL¹ et CuL¹, Conditions de réaction : tampon phosphate (pH 5,8), KBr (0,4 mol/L) et H₂O₂ (30%, 1mol/L)

De plus, des résultats similaires ont été observés avec les complexes analogues CuL^2 et VOL^2 , ce qui indique une certaine cohérence dans le comportement catalytique des différents complexes, les enregistrements spectraux sont donnés par la **Figure IV.4**.

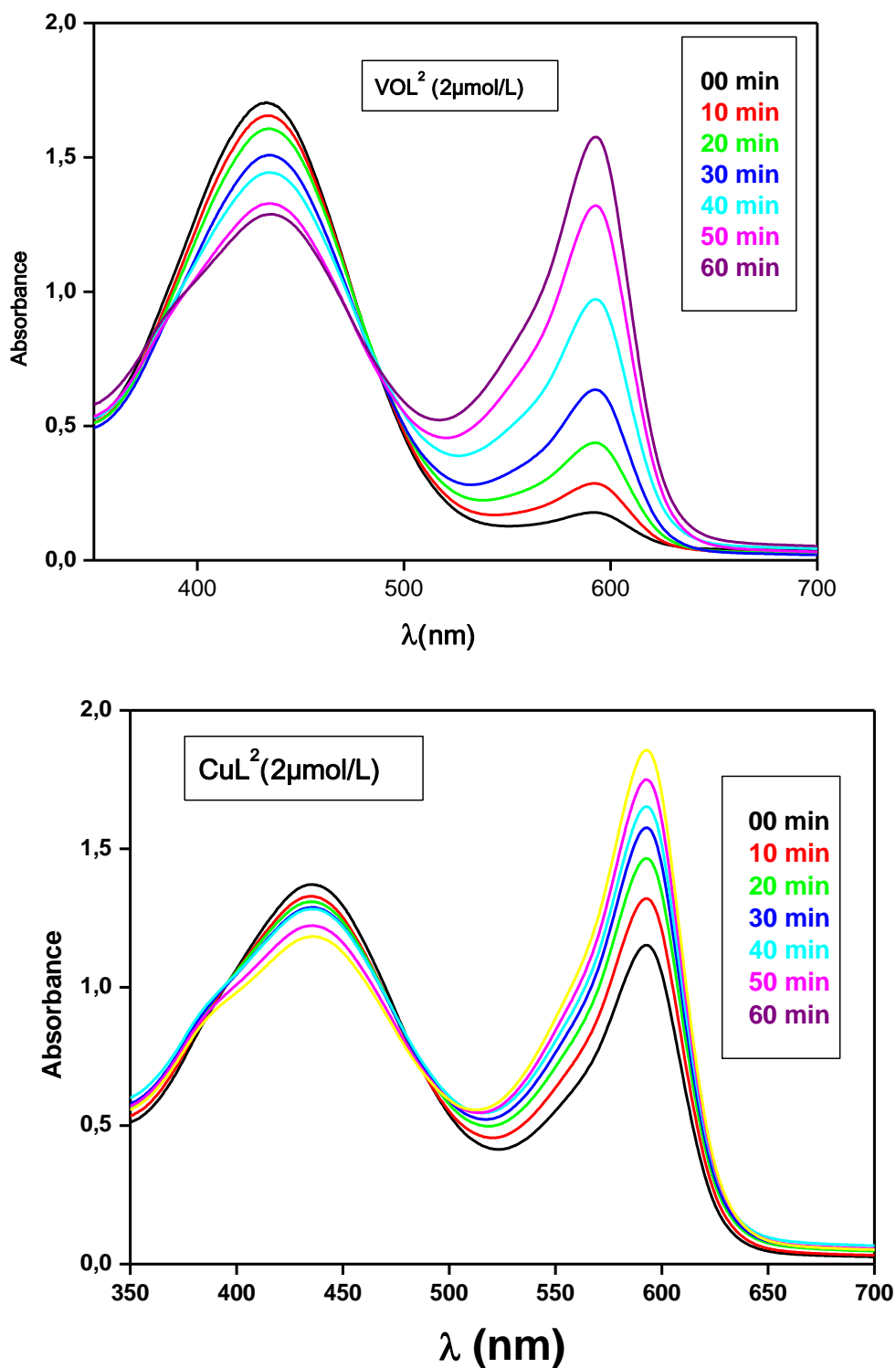


Figure IV.4. Bromation oxydante du rouge de phénol (10^{-4} mol/L) catalysée par VOL^2 et CuL^2 , Conditions de réaction : tampon phosphate (pH 5,8), KBr (0,4 mol/L) et H_2O_2 (30%, 1mol/L).

IV.4. Étude cinétique de la bromation oxydante du rouge de phénol

Pour mener à bien l'étude cinétique de cette réaction, nous avons préparé cinq concentrations différentes du catalyseur VOL^1 : **0.2**, **0.4**, **0.6**, **0.8** et **1 $\mu\text{mol/L}$** . Les dernières solutions ont été placées dans cinq cuvettes différentes placées dans un bain-marie à température constante (**30°C** pendant **10 minutes**). Les variations spectrales ont été mesurées tous les **10 minutes**. Il est important de souligner que l'augmentation de la concentration du catalyseur entraîne une accélération de la conversion du rouge de phénol en bleu de bromophénol, comme le montre la **Figure IV.5** relative au complexe VOL^1 . Des résultats similaires ont également été observés avec les catalyseurs VOL^2 , CuL^1 et CuL^2 .

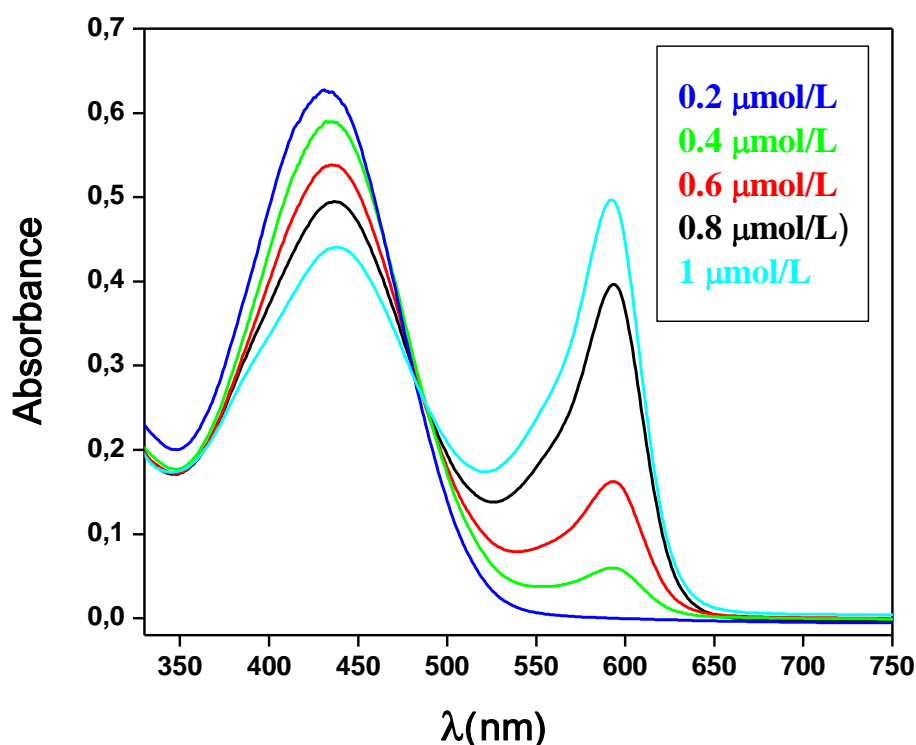


Figure IV.5. Effet de la concentration du catalyseur VOL^1 sur la conversion du rouge de phénol. Conditions de réaction : Rouge de phénol (10^{-4} mol/L), tampon phosphate (pH 5,8), KBr (0,4 mol/L) et H_2O_2 (30%, 1mol/L)

Pour les différentes concentrations du catalyseur VOL^1 , nous avons mesuré les absorbances du bleu de bromophénol en fonction du temps. Les résultats de ces mesures sont illustrés dans la **Figure IV.6**.

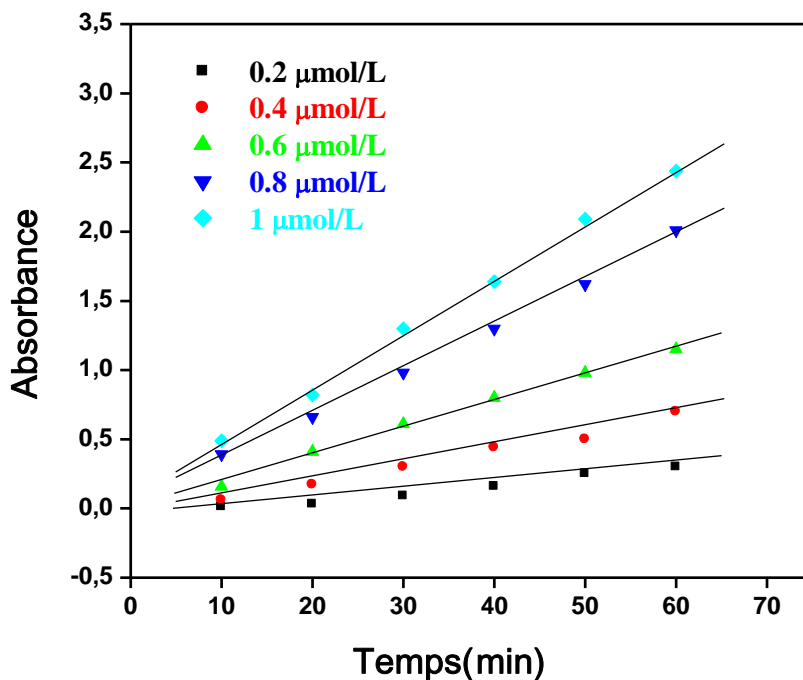


Figure IV.6. Dépendance de l'absorbance mesurée en fonction du temps pour différentes concentrations du catalyseur VOL^I

A partir des paramètres tirés des figures précédentes, les courbe $-\log(dC/dt) = f(-\log(C))$, ou C est la concentration du catalyseur, sont tracées et représentées dans la [Figure IV.7](#) suivante :

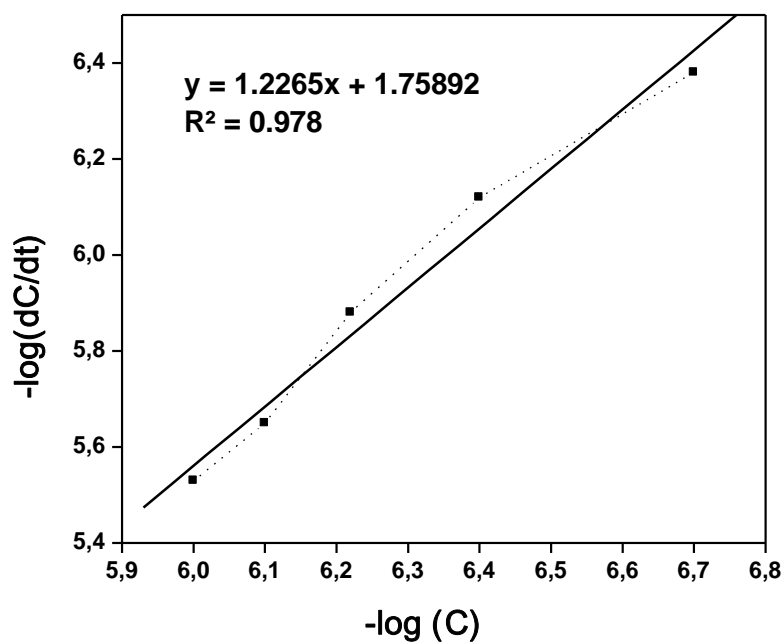


Figure IV.7. Dépendance $-\log(dC/dt)$ en fonction de $(-\log(C))$ pour différentes concentrations du catalyseur VOL^I dans les mêmes conditions précédentes.

IV.4.1. Évaluation de la constante de vitesse pour la réaction étudiée

La vitesse de la réaction de bromation oxydante est largement décrite dans la littérature [3], elle est donnée par l'équation (IV.2) :

$$dC/dt = k C_1^x \cdot C_2^y \cdot C_3^z \quad (IV.2)$$

A partir de l'équation (I) on obtient :

$$\log dC/dt = \log k + x \log C_1 + y \log C_2 + z \log C_3 \quad (IV.3)$$

Ce qui correspond à l'équation (III) :

$$-\log dC/dt = -\log k - x \log C_1 - y \log C_2 - z \log C_3 \quad (IV.4)$$

Si on suppose que $b = \log k + y \log C_2 + z \log C_3$

On obtient :

$$-\text{Log } dC/dt = -x \log C_1 - b \quad (IV.5)$$

Avec :

k: Constant de la réaction (constante de vitesse de la réaction) ;

C₁, C₂ et C₃: Concentrations du complexe- catalyseur ; du **KBr** et du rouge de phénol respectivement ;

x, y, z : sont les ordres de réaction correspondant.

D'autre part ; selon la loi de **Lambert- Beer** l'absorbance est proportionnelle à la concentration :

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C \quad (IV.6)$$

La différentielle de l'équation (V) est :

$$dA/dt = \varepsilon l dC/dt \quad (IV.7)$$

Avec :

A : Absorbance du produit résultant ;

ε : Coefficient d'absorption molaire ; qui est mesuré pour le bleu de bromophénol à **592 nm** ($\varepsilon = 14500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) ;

l : Largeur de la cuve utilisée pour les mesures spectrophotométrique (**l = 1 cm**).

Lorsqu'on trace l'absorbance mesurée pour une concentration donnée en fonction du temps, on obtient une droite linéaire, la vitesse de la réaction (**dA/dt**) sera donc donnée par la

penne de la droite linéaire en variant la concentration du complexe d'oxovanadium dans le système réactionnel, une série de données $\frac{dA}{dt}$ peut être obtenue.

La constante de la vitesse de la réaction (k) peut être calculée à partir du tracé $-\log C_t = -\log C_1$.

On utilisant l'option «fitting» sur le logiciel «origine» on génère un «fitting» par la méthode des moindres carrées à une équation générale de la forme « $y = ax - b$ » dans laquelle $a = 1.2265$ est l'ordre du complexe d'oxovanadium VOL^1 dans cette réaction et $b = -1.75892$ est l'ordonnée à l'origine, pour le même complexe.

Dans cette expérience ; on considère que les ordres de réaction du KBr et du rouge de phénol (y et z) sont égaux à 1 , selon la littérature [3], les concentrations C_2, C_3 sont $0,4$ et 10^{-4} mol/L respectivement

En se basant sur l'équation : $b = \log k + y \log C_2 + z \log C_3$ la constante de la vitesse de la réaction de bromation du rouge de phénol catalysée par le complexe de d'oxovanadium peut être calculée, elle est de $4,35 \cdot 10^2 \text{ (mol/L)}^{-2}\text{s}^{-1}$.

Pour les catalyseurs VOL^2, CuL^1 et CuL^2 , qui sont générés de manière similaire, les courbes de l'étude cinétique nous permettent de déterminer les valeurs de la pente m , de l'intercepte b et de la constante de vitesse de réaction k ont été rassemblées dans **Tableau IV.1**.

Tableau IV.1. Données cinétiques pour les catalyseurs au d'oxovanadium et de cuivre dans la réaction de bromation du rouge de phénol.

Catalyseur	a	b	k
VOL^1	1.2265	-1.756	$4.35 \cdot 10^2$
VOL^2	1.0884	-2.045	$2.28 \cdot 10^2$
CuL^1	1.1136	-1.892	$3.18 \cdot 10^2$
CuL^2	1.1462	-2.061	$2.14 \cdot 10^2$

D'après les résultats du **Tableau IV.1**, les ordres de réaction des différents catalyseurs dans la réaction de bromation sont tous proches de 1 , confirmant la dépendance de premier ordre vis-à-vis au centre métallique.

Les catalyseurs d'oxovanadium VOL^1 et VOL^2 présentent des constantes de vitesse plus élevées ($4.35 \cdot 10^2$ et $2.28 \cdot 10^2$) par rapport aux catalyseurs de cuivre ($3.18 \cdot 10^2$ et $2.14 \cdot 10^2$), ce qui suggère que le vanadium favorise une réaction plus rapide dans ce système catalytique. En

effet, l'oxovanadium(V) possède une forte capacité à agir comme un centre oxydant, facilitant l'activation du brome (Br_2) pour une attaque électrophile plus rapide sur le rouge de phénol. La présence du doublet non liant de l'oxygène ($\text{O}=\text{V}$) renforce la réactivité redox du complexe. Par ailleurs, le centre métallique cuivre(II), bien qu'ayant aussi une activité catalytique notable est moins oxydant que l'oxovanadium(V), entraîne une activation du brome un peu plus lente. Cela reflète la cohérence avec les constantes de vitesse inférieures observées pour les complexes de cuivre CuL^1 et CuL^2 .

Les complexes VOL^1 et CuL^1 , dérivé du ligand à base de **3,4-diaminotoluène**, sont plus réactifs dans la réaction étudiée en raison d'un encombrement stérique probablement moindre et d'une meilleure disponibilité des sites réactifs, par rapport aux catalyseurs VOL^2 et CuL^2 dérivé du ligand à base de **2,3-diaminotoluène**, qui pourraient présenter des contraintes stériques plus élevées. Le pont **2,3-diaminotoluène** peut induire un encombrement plus important que son analogue **3,4-diaminotoluène** rendant certains sites moins accessibles aux réactifs et diminuant ainsi la réactivité.

IV.4.2. Mécanisme catalytique proposé

Les mécanismes de réaction catalytique des catalyseurs évalués sont similaires à ceux décrits dans la littérature [5]. Pendant le processus catalytique, les complexes ML sont oxydés par H_2O_2 pour former des intermédiaires peroxy $[\text{M}-\text{O}-\text{O}-\text{L}]$. Le site actif dans cet intermédiaire est presque équivalent à celui de l'enzyme **V-HPO**. Cette première étape est essentielle pour son rôle biomimétique dans les processus catalytiques, **Figure IV.8**. Ces produits de transition oxydent l'ion bromure Br^- pour former l'ion **bromonium** Br^+ , qui existe dans le milieu réactionnel sous forme de Br^{3+} , Br_2 ou **OHB**. L'ion bromonium généré in situ réagit avec le rouge de phénol pour former le dérivé bromé correspondant, bleu de bromophénol.

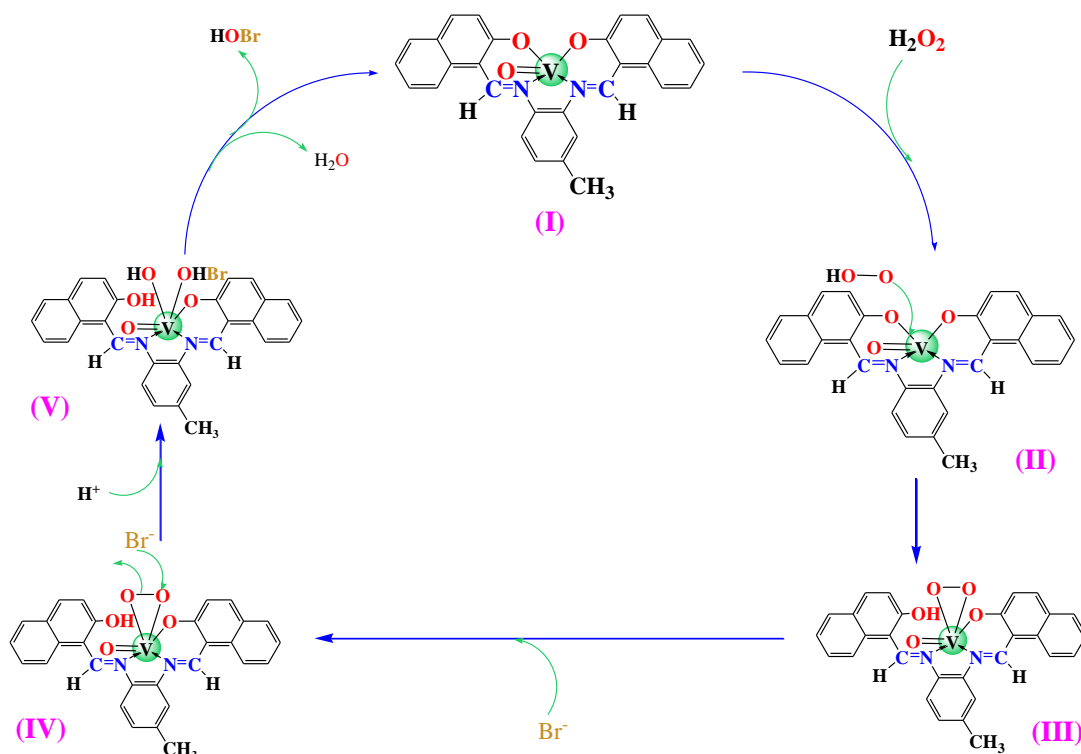


Figure IV.8. Cycle catalytique proposé du mécanisme de bromation oxydative du rouge de phénol par les catalyseurs d'oxovanadium .

IV.5. Évaluation de l'activité antibactérienne du Ligand H_2L^1 et du complexe VOL^1

L'activité antibactérienne du ligand H_2L^1 et de son complexe correspondant VOL^1 a été évaluée à l'aide de la technique de diffusion sur disque [6], à 37 °C, contre diverses bactéries Gram positives telles que *Staphylococcus aureus* et *Streptococcus pyogenes*, ainsi que des bactéries Gram négatives comme *Escherichia coli*, *Proteus mirabilis* et *Klebsiella pneumoniae*. Des disques de papier filtre stérilisés de **Whatman N°1**, de **6 mm** de diamètre, ont été imprégnés de solutions des composés dissous dans du **DMSO (500 µg/mL)** et placés sur des plaques de milieu Muller Hinton Agar (**MHA**). Les zones d'inhibition ont été observées après **24 heures**. Le solvant (**DMSO**) est utilisé comme témoin négatif pour toutes les souches, tandis que l'Amoxicilline et la Gentamicine ont été utilisées comme antibiotiques de référence.

Les résultats des évaluations antibactériennes, présentés dans le **Tableau IV.2**, ont montré que le complexe VOL^1 était plus actif que le ligand libre H_2L^1 (comme il est montré dans la **Figure IV.9**). Il est évident que la coordination rend le complexe un agent antibactérien plus puissant et inhibe la croissance des bactéries plus que le ligand [7].

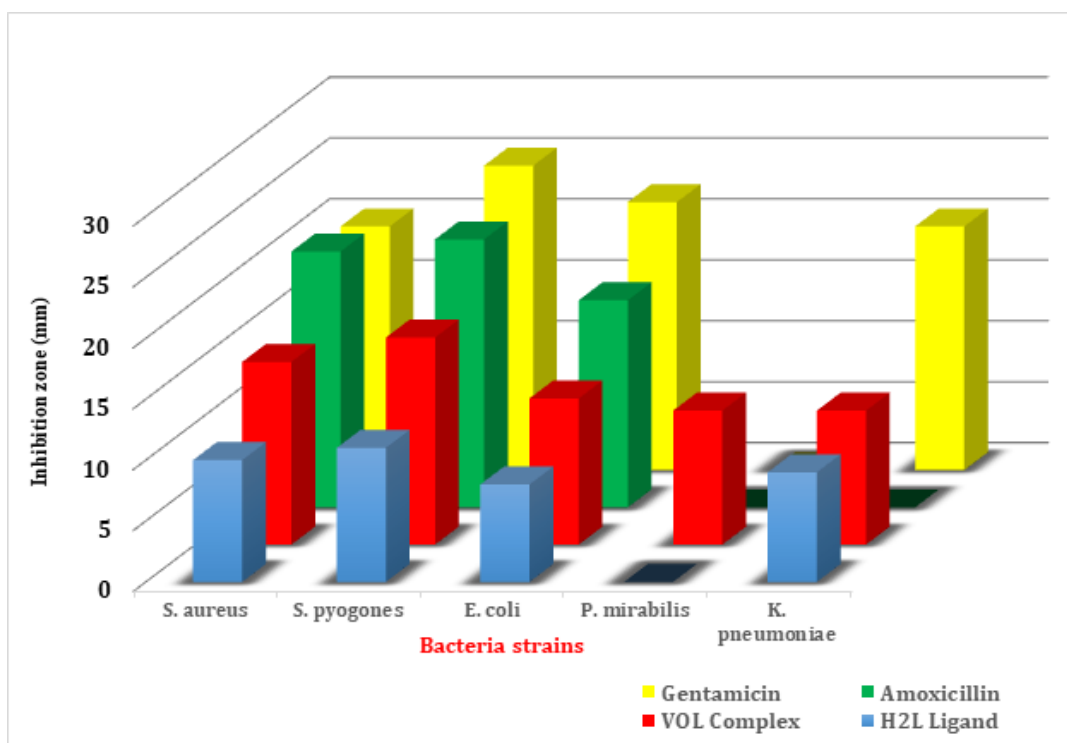


Figure. IV.9. Zones d'inhibition (en mm) des composés rapportés et des antibiotiques contre les souches de bactéries Gram (+) et Gram (-)

L'activité antibactérienne du complexe d'oxovanadium **VOL¹** s'explique par le principe d'Overtone et la théorie de la chélation de Tweedy. D'après cette théorie, les substances liposolubles traversent facilement la membrane cellulaire des bactéries en passant à travers la couche lipidique qui l'entoure. Ce phénomène, connu sous le nom de lipophilicité, est un facteur clé dans l'efficacité des agents antibactériens [6]. Lors de la formation du complexe chélaté, la lipophilicité du complexe d'oxovanadium **VOL¹** est accrue, facilitant ainsi la pénétration du complexe à travers la membrane lipidique [8]. Une fois à l'intérieur, ce complexe métallique perturbe la respiration cellulaire et la synthèse des protéines, ce qui empêche les bactéries de se reproduire [9].

De plus, Le ligand **H₂L¹** ainsi que le complexe d'oxovanadium **VOL¹** ont démontré une activité antibactérienne plus marquée contre les bactéries à Gram positif, tandis que l'inhibition la plus faible a été observée pour les bactéries à Gram négatif. En recherche antibactérienne, il existe une différence notable entre la sensibilité des bactéries Gram positif et Gram négatif, ces dernières étant généralement moins sensibles. Cela s'explique par la présence d'une membrane externe et d'un espace périplasmique hydrophile chez les bactéries Gram négatif. La perméabilité de cette barrière joue un rôle crucial dans la résistance de ces microorganismes aux antibiotiques [10].

Tableau IV.2. Données de l'activité antibactérienne du ligand H_2L^1 et du complexe VOL^1 .

Compounds	Diameter of inhibition zone (mm)				
	Gram-positive			Gram-negative	
	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Streptococcus pyogenes</i>	<i>Escherichia coli</i>	<i>Proteus mirabilis</i>	<i>Klebsella pneumoniae</i>
H_2L^1	10	11	8	/	9
VOL^1	15	17	12	11	11
Amoxicillin	21	22	17	/	/
Gentamicin	20	25	22	/	20

IV.6. Conclusion

L'activité catalytique des complexes préparés est évaluée dans la réaction de bromation oxydante du rouge de phénol en présence de l'oxydant H_2O_2 . Ces systèmes catalytiques sont actifs dans les conditions étudiés, la vitesse de la réaction catalytique est déterminée par l'étude cinétique.

Les résultats montrent clairement que la réactivité des complexes dans la bromation oxydative dépend à la fois de la nature du métal central et de la structure du ligand. Les complexes d'oxovanadium, grâce à leur pouvoir oxydant supérieur, sont plus efficaces que ceux de cuivre. De plus, les ligands dérivés de la 3,4-diaminotoluène favorisent une plus grande réactivité en raison de leur moindre encombrement stérique et de leur meilleure conjugaison électronique, offrant des sites catalytiques plus accessibles. Ces observations sont cohérentes avec la tendance des constantes de vitesse obtenues dans cette étude. Les catalyseurs étudiés peuvent être considérés comme des modèles fonctionnels potentiels des halopéroxydases dépendantes du vanadium.

L'évaluation de l'activité antibactérienne in vitro du complexe VOL^1 montre une bonne efficacité contre les micro-organismes pathogènes testés. Le complexe présente une activité notable, avec des zones d'inhibition de **17 mm** pour *Streptococcus pyogenes* et de **15 mm** pour *Staphylococcus aureus*, surpassant ainsi l'activité du ligand libre correspondant.

IV.7. Références bibliographiques

- [1] X.D. Feng, X.X. Zhang, Z.N. Wang, J. Song, Y.H. Xing, F.Y. Bai, *New J. Chem.*, 40 (2016) 1222. DOI: [10.1039/C5NJ03025E](https://doi.org/10.1039/C5NJ03025E)
- [2] U. Saha, K. Mukherjea, *RSC Advances*, 5 (2015) 94462. DOI: [10.1039/C5RA17979A](https://doi.org/10.1039/C5RA17979A)
- [3] C. Chen, Q. Sun, D.X. Ren, R. Zhang, F.Y. Bai, Y.H. Xing, Z. Shi, *CrystEngComm*, 15 (2013) 5561. DOI: [10.1039/C3CE40259H](https://doi.org/10.1039/C3CE40259H)
- [4] D.X. Ren, N. Xing, H. Shan, C. Chen, Y.Z. Cao, Y.H. Xing, *Dalton Trans.*, 42 (2013) 5379. DOI: [10.1039/C3DT50426D](https://doi.org/10.1039/C3DT50426D)
- [5] U. Saha, T.K. Si, P.K. Nandi, K.K. Mukherjea, *Inorg. Chem. Commun.*, 38 (2013) 43. DOI: [10.1016/j.inoche.2013.01.030](https://doi.org/10.1016/j.inoche.2013.01.030)
- [6] A. Thirugnanasundar, M.-P. Kesavan, Sh.M. Kumar, L. Ravi, R. Bhaskar, G. Rajagopal, J. Rajesh, *Inorg. Chim. Acta*, 526 (2021) 120543. DOI: [10.1016/j.ica.2021.120543](https://doi.org/10.1016/j.ica.2021.120543)
- [7] W. Benabid, K. Ouari, S. Bendia, R. Bourzami, M. Ait Ali, *J. Mol. Struct.*, 1203 (2020) 127313. DOI: [10.1016/j.molstruc.2019.127313](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.127313)
- [8] H.-A. Guadouri, M. Merzougui, D. Hannachi, M. Ait-Ali, K. Ouari, *J. Mol. Struct.*, 1242 (2021) 130809. DOI: [10.1016/j.molstruc.2021.130809](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130809)
- [9] A.B. Gündüzalp, I. Ozsen, H. Alyar, S. Alyar, N. Ozbek, *J. Mol. Struct.*, 1120 (2016) 259. DOI: [10.1016/j.molstruc.2016.05.021](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.05.021)
- [10] G.G. Mohamed, W.H. Mahmoud, M.A. Diab, A.Z. El-Sonbati, S.Y. Abbas, *J. Mol. Struct.*, 1181 (2019) 645. DOI: [10.1016/j.molstruc.2018.12.063](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.12.063)

Conclusion générale

La présente recherche a considérablement fait progresser notre compréhension des mécanismes de catalyse dans le processus de bromation oxydante du rouge de phénol. Elle a notamment permis d'éclaircir les liens structure/réactivité des complexes métalliques, en particulier ceux du vanadium et du cuivre. Ces avancées ont eu un impact significatif sur l'optimisation des procédés catalytiques dans ce domaine.

Les ligands et complexes synthétisés démontrent une pureté relativement élevée. En ce qui concerne les rendements molaires des complexes métalliques, on observe une variation selon la diamine utilisée. Les rendements molaires se situent entre 68 - 78% pour les complexes issus du 3,4-diamino-toluène. Pour les analogues dérivés du 2,3-diaminotoluène, les rendements molaires sont plus faibles, ils sont de 48 - 62%.

Cette différence de rendement s'explique par la structure moléculaire du 2,3-diaminotoluène. Son encombrement stérique, supérieur à celui du 3,4-diaminotoluène, diminue sa réactivité vis-à-vis de l'aldéhyde, ce qui se traduit par des rendements de réaction inférieurs.

Les composés synthétisés présentent une remarquable stabilité thermique, avec des points de fusion supérieurs à 270°C. Cette propriété témoigne de la robustesse du réseau moléculaire formé par les ligands et les complexes à l'état solide.

Les analyses spectroscopiques ont corroboré les structures proposées pour l'ensemble des ligands préparés. Plus précisément, la RMN ^1H et ^{13}C a permis de confirmer la structure des ligands synthétisés.

En ce qui concerne le complexe de vanadium, l'analyse par diffraction RX effectuée sur le monocristal VOL1 a révélé une géométrie pyramidale à base carrée autour de l'atome central de vanadium.

Le comportement redox des complexes métalliques étudié par voltamétrie cyclique, basé sur le centre métallique, indique que les processus redox des sites actifs sont mono-électroniques quasi-réversibles. Les potentiels des pics anodiques et cathodiques varient entre **70 et 120 mV**. Les tracés $I_p = f(v^{1/2})$ montrent une relation linéaire, ce qui indique que les processus redox des couples **$\text{VO}^{\text{IV}}/\text{VO}^{\text{V}}$ et $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$** sont contrôlés par diffusion.

L'interaction des complexes de cuivre et d'oxovanadium testés comme catalyseurs en

présence de H_2O_2 conduit à la formation d'intermédiaires métal-peroxo facilitant la bromation oxydante du rouge de phénol, générant ainsi le bromophénol bleu halogéné. Cette activité bromopéroxydase indique que les complexes testés reproduisent efficacement le fonctionnement des enzymes vanadium halopéroxydases **V-HPOs**.

Enfin, l'évaluation in vitro de l'activité antibactérienne du complexe **VOL**¹ a révélé une efficacité prometteuse contre certains micro-organismes pathogènes, ce qui ouvre des perspectives intéressantes pour des applications biologiques futures.

Comme perspectives à ce travail

Hydrosolubilité : L'obtention de complexes hydrosolubles est effectivement une avancée majeure, car elle permet d'élargir les applications en évitant l'utilisation de solvants organiques nocifs.

Ponts malléables : La présence de ponts malléables peut faciliter l'accès au site métallique et ainsi améliorer la réactivité des complexes, notamment vis-à-vis de l'oxygène moléculaire.

Catalyse hétérogène : Le développement de catalyseurs hétérogènes à base de complexes bases de Schiff est très prometteur.

Capteurs électrochimiques : Les complexes bases de Schiff présentent un grand potentiel pour la conception de capteurs électrochimiques sensibles et sélectifs, notamment dans la détection de polluants.

Activités biologiques : Les tests biologiques sont essentiels pour évaluer le potentiel thérapeutique des complexes bases de Schiff. Leur capacité à inhiber la croissance bactérienne ou fongique est particulièrement intéressante.

Luminescence : Les complexes à base de terres rares sont connus pour leurs propriétés de luminescence. L'utilisation de complexes bases de Schiff pourrait permettre de moduler ces propriétés et d'ouvrir de nouvelles perspectives dans le domaine des matériaux luminescents.

Résumé

Deux nouveaux ligands base de Schiff tétradentates non symétriques et leurs complexes d'oxovanadium, de cuivre et de fer correspondants ont été synthétisés et caractérisés par différentes méthodes spectrales telles que l'**IR**, l'**UV-Vis** et la **RMN**. La structure monocristalline d'un des complexes d'oxovanadium a été identifiée par **DRX** est comparée à celle optimisée par **DFT**. Les propriétés électrochimiques des composés préparés ont été menées par voltamétrie cyclique dans le **DMF** sur une électrode de carbone vitreux (**CV**) sous atmosphère d'azote en fournissant des couples redox quasi-réversibles. L'activité catalytique des complexes d'oxovanadium et de cuivre a été exploitée dans la réaction de bromation oxydative du rouge de phénol en présence du peroxyde d'hydrogène. L'évaluation antibactérienne du complexe VOL démontre une prévention acceptable contre les micro-organismes pathogènes testés.

Mots clés : Bases de Schiff, Complexes, Voltamétrie cyclique, Catalyse, bromation oxydative, activité antibactérienne.

Abstract

Two new non-symmetrical tetradentate Schiff base ligands and their corresponding oxovanadium, copper, and iron complexes were synthesized and characterized by various spectral methods such as **IR**, **UV-Vis**, and **NMR**. The single-crystal structure of one of the oxovanadium complexes was identified by X-ray diffraction (**XR**) and compared to the one optimized by **DFT**. The electrochemical properties of the prepared compounds were investigated by cyclic voltammetry in **DMF** on a glassy carbon electrode (**CV**) under a nitrogen atmosphere, revealing quasi-reversible redox couples. The catalytic activity of the oxovanadium and copper complexes was explored in the oxidative bromination reaction of phenol red in the presence of hydrogen peroxide. The antibacterial evaluation of the **VOL** complex demonstrates acceptable prevention against the tested pathogenic microorganisms.

Key words: Schiff bases, oxovanadium, spectroscopy, cyclic voltametry, catalysis, oxidative bromination.

ملخص

تم تحضير مركبات جديدة باستعمال قواعد شيفف المتماثلة ومعقداتها غير المتناظرة من أكسيد الفاناديوم والنحاس والحديد وتوصيفها بواسطة طرق طيفية مختلفة مثل الأشعة تحت الحمراء والأشعة فوق البنفسجية المرئية والرنين النووي المغناطيسي. تم تحديد الهيكل

البلوري الفردي لأحد معقدات أكسيد الفاناديوم باستخدام تشتيت الأشعة السينية. تمت دراسة الخصائص الكهروكيميائية للمركبات تحت جو من النيتروجين، مما يكشف عن أزواج (**CV**) المحضرة بواسطة التحليل الكهربائي الدوري على قطب الكربون الزجاجي تأكسدية شبه قابلة للعكس. تم استكشاف النشاط الحفازي لمعقدات أكسيد الفاناديوم والنحاس في رد البرومة التأكسدية للأحمر الفينول..وقاية مقبولة ضد الكائنات الدقيقة الممرضة المختبرة بوجود بيروكسيد الهيدروجين. تظهر التقييمات الجرثومية لمركب الفاناديوم.

الكلمات المفتاحية: قاعدة شيفف، معقدات، التحليل الطيفي، التحفيز، المعالجة بالبروم المؤكسدة الخصائص البيولوجية